

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -  
PPGEM

**PRODUÇÃO DE SULFATO FERROSO A PARTIR DE REJEITOS DE CARVÃO**

Eunice Maria Vigânico

Dissertação para a obtenção do título de  
Mestre em Engenharia

Porto Alegre, Julho de 2009.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -  
PPGEM

**PRODUÇÃO DE SULFATO FERROSO A PARTIR DE REJEITOS DE CARVÃO**

**Eunice Maria Vigânico**

**Química Industrial**

Trabalho realizado no Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia (LEAMET) da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa

Porto Alegre, 2009.

Esse trabalho foi julgado adequado como dissertação de mestrado 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. Elvis Carissimi - ULBRA

Prof. Dr. Ênio Leandro Machado - UNISC

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

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann  
Coordenador do PPGEM

**"A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada."**

**Albert Einstein**

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

**\* Aos meus queridos e amados pais, Nadir e Ledir (in memoria), que sempre me indicaram o caminho do bem, do amor e da verdade. \***

**\* Ao meu amor Cristiano, pela paciência, apoio e companheirismo. \***

**\* Aos meus irmãos Daniela e Thiago, pela amizade e carinho. \***

## **AGRADECIMENTOS**

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

A paciência de todas as pessoas que fazem parte da minha vida, por tantos momentos em que estive ausente.

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.

À Deus, por guiar meu caminho constantemente.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rejeitos do processamento do carvão contendo pirita e DAM gerada (Treviso – SC) .....	18
Figura 2. Cristais de Pirita ( $\text{FeS}_2$ ) .....	20
Figura 3. Espectro eletromagnético e seus comprimentos de onda .....	25
Figura 4. Sulfato ferroso heptaidratado .....	28
Figura 5. Representação esquemática do planejamento experimental .....	34
Figura 6. Esquema demonstrando o reator de lixiviação com recirculação do material lixiviado .....	35
Figura 7. Foto do reator de lixiviação no LEA <sub>MET</sub> - UFRGS .....	35
Figura 8. Montagem inicial do experimento – 6 colunas de lixiviação, LEA <sub>MET</sub> - UFRGS ....	36
Figura 9. Reator de radiação ultravioleta com 10 lâmpadas UV, LEA <sub>MET</sub> - UFRGS .....	37
Figura 10. Montagem da segunda etapa experimental no LEA <sub>MET</sub> - UFRGS .....	38
Figura 11. Sulfato ferroso cristalizado no fundo do béquer (estágio inicial) .....	39
Figura 12. Sulfato ferroso cristalizado no fundo do béquer (estágio final) .....	39
Figura 13. Difração de Raios X da amostra do rejeito de carvão .....	42
Figura 14. Imagem obtida em microscopia eletrônica de varredura de um grão de rejeito de carvão .....	42
Figura 15. Concentração de Ferro Total (g/L) do lixiviado produzido nas seis colunas em função do tempo de lixiviação .....	43
Figura 16. Concentração de $\text{Fe}^{2+}$ (g/L) do lixiviado produzido nas seis colunas em função do tempo de lixiviação .....	43
Figura 17. Concentração de $\text{Fe}^{3+}$ (g/L) do lixiviado produzido nas seis colunas em função do tempo de lixiviação .....	44
Figura 18. Variação do pH do lixiviado produzido nas seis colunas em função do tempo .....	45
Figura 19. Variação do Eh(mV) do lixiviado produzido nas seis colunas em função do tempo .....	45

Figura 20. Aspectos do meio de cultura sem a presença de bactéria (tubo de ensaio à esquerda – lixiviados das colunas) e com a presença de bactéria (tubo de ensaio à direita – DAM utilizada para inocular colunas de lixiviação) .....	<b>47</b>
Figura 21. Concentração de $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$ no lixiviado em função do tempo na coluna 1 ....	<b>47</b>
Figura 22. Percentual de conversão de $Fe^{2+}$ em $Fe^{3+}$ na coluna 1 .....	<b>47</b>
Figura 23. Concentração de $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$ no lixiviado em função do tempo na coluna 2 .....	<b>48</b>
Figura 24. Percentual de conversão de $Fe^{2+}$ em $Fe^{3+}$ na coluna 2 .....	<b>48</b>
Figura 25. Concentração de $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$ no lixiviado em função do tempo na coluna 3 .....	<b>48</b>
Figura 26. Percentual de conversão de $Fe^{2+}$ em $Fe^{3+}$ na coluna 3 .....	<b>48</b>
Figura 27. Concentração de $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$ no lixiviado em função do tempo na coluna 4 .....	<b>48</b>
Figura 28. Percentual de conversão de $Fe^{2+}$ em $Fe^{3+}$ na coluna 4 .....	<b>48</b>
Figura 29. Concentração de $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$ no lixiviado em função do tempo na coluna 5 .....	<b>49</b>
Figura 30. Percentual de conversão de $Fe^{2+}$ em $Fe^{3+}$ na coluna 5 .....	<b>49</b>
Figura 31. Concentração de $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$ no lixiviado em função do tempo na coluna 6 .....	<b>49</b>
Figura 32. Percentual de conversão de $Fe^{2+}$ em $Fe^{3+}$ na coluna 6 .....	<b>49</b>
Figura 33. Diagrama pH – Eh para o sistema água, ferro, sulfato e oxigênio a 25°C de temperatura e pressão 1 atm, definindo o campo de estabilidade da fase mineral melanterita .....	<b>53</b>
Figura 34. Sulfato ferroso heptaidratado cristalizado no fundo do béquer .....	<b>54</b>
Figuras 35. Sulfato ferroso produzido a partir de rejeitos de carvão, cristalizado no fundo do béquer dos experimentos com reatores de radiação UV e purificado com álcool etílico .....	<b>55</b>
Figura 36. Composto formado nas paredes das colunas, junto ao leito de pirita do reator de radiação UV .....	<b>55</b>
Figura 37. Difratoograma da amostra de sulfato ferroso cristalizado no béquer da coluna 3 ( $H_2O_2$ 1,5%, UV-3L) .....	<b>56</b>
Figura 38. Difratoograma da amostra de sulfato ferroso cristalizado no béquer da coluna 4 (UV – 3L) .....	<b>56</b>
Figura 39. Difratoograma da amostra de sulfato ferroso cristalizado no béquer da coluna 5 (UV – 10L) .....	<b>57</b>
Figura 40. Difratoograma da amostra de sulfato ferroso cristalizado no béquer da coluna 6 ( $H_2O_2$ 1,5%, UV-10L) .....	<b>57</b>

Figura 41. Difratoograma da amostra do produto formado incrustado na coluna 3 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,5%, UV-3L) .....	<b>58</b>
Figura 42. Difratoograma da amostra do produto formado incrustado na coluna 4 (UV-3L) .....	<b>59</b>
Figura 43. Difratoograma da amostra do produto formado incrustado na coluna 5 (UV-10L) .....	<b>59</b>
Figura 44. Difratoograma da amostra do produto formado incrustado na coluna 6 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,5%, UV-10L) .....	<b>60</b>
Figura 45. Imagens de MEV do sulfato ferroso heptaidratado (a), (c) e (e) e seus espectros de EDS (b), (d) e (f) .....	<b>61</b>



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição das Reservas Brasileiras de Carvão Mineral no Ano de 2006, em toneladas .....	18
Tabela 2. Formas químicas de sulfato ferroso : Características, propriedades e aplicações .....	29
Tabela 3. Equipamentos empregados no estudo experimental .....	32
Tabela 4. Métodos de análises, número do procedimento no “ <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i> ” (SM) e limite de detecção .....	39
Tabela 5. Características do rejeito de carvão .....	41
Tabela 6. Concentração de Fe total, Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Al, Mn, Zn e Ca do lixiviado produzido nas seis colunas ao final de 11 semanas .....	46
Tabela 7. Valores de pH, Eh(mV) e temperatura (°C) do lixiviado produzido estudo de conversão do Fe <sup>3+</sup> para Fe <sup>2+</sup> .....	52
Tabela 8. Massa de cristais de melanterita e szomolkonita/romboclásio obtidas nos reatores .....	54
Tabela 9. Valores de recuperação de melanterita no processo .....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS

APHA - *American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*

DAM – Drenagem ácida de mina

DRX – Difração de raios X

EDS – Espectroscopia por dispersão de energia

Eh – Potencial redox

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NMP - Número mais provável

pH – Potencial hidrogeniônico

POA – Processo oxidativo avançado

PVC – Poli cloreto de vinilo

RC – Rejeito de carvão

ROM - *Run-of-mine*

UV – Ultravioleta

## RESUMO

A mineração de carvão gera grandes volumes de rejeitos que podem ser responsáveis por graves danos ambientais. A oxidação da pirita ( $\text{FeS}_2$ ), na presença de ar e água, promove a formação da drenagem ácida de mina (DAM), uma solução aquosa fortemente ácida e rica em sulfato e ferro (nas formas  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), além de outros metais associados. Atualmente, poucos estudos têm considerado a possibilidade da produção de materiais de valor econômico agregado a partir da água de percolação em rejeitos de carvão. Neste trabalho, o objetivo foi o desenvolvimento de uma rota hidrometalúrgica para a produção de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ). O trabalho experimental consistiu inicialmente na coleta de amostra de rejeitos de carvão rico em pirita e a sua caracterização. Realizou-se, em laboratório, a lixiviação do material em colunas de percolação em ambiente oxidante, adequado para proporcionar a oxidação da pirita em meio aquoso. A recirculação da lixívia permitiu a obtenção de um extrato rico em ferro. A seguir, procedeu-se a conversão do  $\text{Fe}^{3+}$  em  $\text{Fe}^{2+}$  para obtenção do sulfato ferroso, utilizando-se radiação ultravioleta. O lixiviado, rico em  $\text{Fe}^{+2}$ , foi evaporado para cristalização do sulfato ferroso e purificado com álcool etílico. Os cristais foram caracterizados por análise química elementar, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. A recuperação de Fe na forma melanterita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) em relação ao Fe pirítico existente na coluna (0,30 kg de Fe pirítico por kg de rejeito de carvão) variou de 7,5 a 9,0 %. Os resultados demonstraram que é possível produzir sulfato ferroso n-hidratado tendo como matéria-prima o rejeito rico em pirita resultante da mineração de carvão mineral.

**PALAVRAS-CHAVE:** pirita, drenagem ácida de minas, sulfato ferroso.

## ABSTRACT

The coal mining generates large volumes of tailings that may be responsible for serious environmental damages. The oxidation of pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), in the presence of air and water, promotes the formation of acid mine drainage (AMD), an aqueous and highly acid solution rich in sulfate and iron (in the form  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$ ), along with other associated metals. Currently, few studies have considered the possibility of production of materials with aggregated economic value from the percolation of water in coal mining tailings. In this study, the objective was the development of a hydrometallurgical route for its production. The experimental work consisted initially in the collection of samples of coal waste rich in pyrite and its characterization. In the laboratory was performed the leaching of the material in percolation columns in an oxidizing environment, appropriate to provide the pyrite oxidation in aqueous medium. The recirculation of liquor allowed to obtain an extract rich in the iron. Then, the conversion of  $\text{Fe}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{2+}$  for obtaining ferrous sulfate was performed using ultraviolet irradiation. The leached liquor, rich in  $\text{Fe}^{2+}$ , was evaporated for ferrous sulphate crystallization and purified with ethanol. The ferrous sulphate crystals were characterized by x ray diffraction and scanning electron microscopy. The recovery of Fe in the form melanterite ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) on pyrite Fe existing in the column (0,30 kg of Fe per kg of pyrite tailings and coal) ranged from 7,5 to 9,0 %. The results demonstrated that it is possible to produce n-hydrated iron sulfate having as a raw material the waste rich in pyrite produced from the coal mining.

**KEY WORDS:** pyrite, acid mine drainage, ferrous sulphate.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1. O Carvão Mineral e Seu Impacto Ambiental .....</b>	<b>17</b>
<b>2.2. Oxidação Natural da Pirita .....</b>	<b>20</b>
<b>2.3. Oxidação da Pirita com Peróxido de Hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) .....</b>	<b>22</b>
<b>2.4. Radiação Ultravioleta (UV) .....</b>	<b>24</b>
<b>2.5. Produção e Aplicação do Sulfato Ferroso (FeSO<sub>4</sub>) .....</b>	<b>28</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>32</b>
<b>3.1. MATERIAIS .....</b>	<b>32</b>
<b>3.1.1. Rejeitos de Carvão .....</b>	<b>32</b>
<b>3.1.2. Equipamentos .....</b>	<b>32</b>
<b>3.1.3. Água e Reagentes e Inóculo Bacteriano .....</b>	<b>33</b>
<b>3.2. MÉTODOS .....</b>	<b>33</b>
<b>3.2.1. Caracterização do Rejeito de Carvão .....</b>	<b>34</b>
<b>3.2.2. Lixiviação dos Rejeitos de Carvão .....</b>	<b>34</b>
<b>3.2.3 Conversão do Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> .....</b>	<b>36</b>
<b>3.2.4. Cristalização do Sulfato Ferroso .....</b>	<b>38</b>
<b>3.2.5. Análises Químicas .....</b>	<b>39</b>
<b>3.2.6. Análise Microbiológica .....</b>	<b>39</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>41</b>
<b>4.1. Caracterização do Rejeito de Carvão .....</b>	<b>45</b>

<b>4.2. Lixiviação dos Rejeitos de Carvão .....</b>	<b>43</b>
<b>4.3. Estudos de Conversão do Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup> .....</b>	<b>47</b>
<b>4.4. Cristalização e Caracterização do Sulfato Ferroso .....</b>	<b>53</b>
<b>4.5. Avaliação Global do Processo .....</b>	<b>62</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>64</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>65</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>66</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O carvão mineral é uma das fontes de energia não renovável mais abundante do país. As reservas brasileiras de carvão estão localizadas nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná com 28,8 bilhões, 3,4 bilhões e 100 milhões de toneladas, respectivamente (Nascimento *et al.*, 2002).

Os principais impactos ambientais produzidos durante as etapas de lavra e beneficiamento do carvão decorrem da disposição de rejeitos sólidos, constituídos basicamente por materiais carbonosos, silicatos e minerais sulfetados sem valor comercial, que são depositados em áreas próximas ao local de mineração (Fungaro e Izidoro, 2006).

Esses rejeitos contêm níveis variados de pirita ( $\text{FeS}_2$ ). A pirita se oxida na presença de oxigênio e água, gerando um efluente com baixo pH, altas concentrações de ferro (nas formas  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e outros metais presentes na matéria mineral, como alumínio, manganês, zinco, entre outros, dissolvidos pela presença de alta acidez. Esse fluxo aquoso é conhecido como a drenagem ácida de mina (DAM), considerada um problema grave pela sua natureza, amplitude e dificuldade de resolução do problema (Kontopoulos, 1998; Skousen *et al.*, 1998)

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. É necessário desenvolver novas tecnologias que visem o reaproveitamento destes materiais, utilizando resíduos sólidos e líquidos gerados na extração do carvão (Magená, 2004).

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

Em estudo anterior, Menezes e Schneider (2007) desenvolveram uma rota hidrometalúrgica para a produção de uma solução concentrada de sulfato férrico a partir de rejeitos de carvão. O processo consistiu na recirculação de água em uma coluna de leito empacotado preenchida com rejeito de carvão, em circuito fechado, sob condições oxidantes e

presença de bactérias acidofílicas. O resultado foi a obtenção de um extrato rico em sulfato férrico, sulfato de alumínio e algumas impurezas. O lixiviado foi aplicado como coagulante no tratamento de esgoto, com resultados equivalentes aos coagulantes comerciais.

Neste trabalho, investigou-se uma alternativa, a produção de cristais de sulfato ferroso n-hidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) a partir de rejeitos de carvão. O estudo envolveu a metodologia de lixiviação e pirita, porém aplicou-se técnicas hidrometalúrgicas e fotoquímicas para a conversão do ferro na forma  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ , seguido de um processo de cristalização. A rota estudada é inovadora e possibilita a produção de um subproduto comercializável na mineração de carvão, minimizando o impacto ambiental.

Portanto, o objetivo geral do presente trabalho foi estudar uma rota para produção de sulfato ferroso n-hidratado, tendo como matéria-prima o rejeito rico em pirita, resultante da mineração de carvão mineral da região norte do estado do Paraná.

Os objetivos específicos foram:

- a) caracterizar o rejeito piritoso gerado por uma mineração de carvão;
- b) realizar em laboratório a lixiviação do rejeito piritoso em colunas de leito empacotado, a fim de se obter um extrato rico em ferro;
- c) estudar a conversão do  $\text{Fe}^{3+}$  em  $\text{Fe}^{2+}$  pela percolação do lixiviado em colunas, avaliando-se a ação bactericida do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e níveis diferentes de intensidade de radiação ultravioleta (UV);
- d) produzir cristais de sulfato ferroso n-hidratado a partir dos lixiviados obtidos nas etapas anteriores.



## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. O Carvão Mineral e Seu Impacto Ambiental**

O carvão é um combustível fóssil que teve origem a partir da acumulação de restos de plantas em ambiente aquático, que impediu sua oxidação. Com o passar do tempo, esses depósitos foram sendo soterrados por matéria mineral (areia 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 e, de um modo geral, tem qualidade inferior, pois 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 (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 menor teor de enxofre e maior conteúdo da matéria inorgânica, do norte para o sul. Assim sendo, no carvão do estado do Paraná o teor médio de enxofre é 10%, enquanto que o teor de matéria inorgânica é 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%. Todos esses teores 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 degradam a qualidade ambiental de diversos modos, sendo que os recursos hídricos, o solo e a qualidade do ar sofrem influência direta das atividades, contribuindo intensamente para o desaparecimento da fauna e flora regionais (Bortot e Zim-Alexandre, 1995).

O beneficiamento do carvão gera danos ambientais, principalmente pela exposição dos sulfetos contidos no carvão a agentes oxidantes. Esses resíduos contêm minerais sulfetados que 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 ( $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ , respectivamente) (Figura 1).



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

Fonte: Arquivo do Professor Oswaldo Sevá, 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, argilas, arenitos e folhelhos. A pirita ( $\text{FeS}_2$ ), 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 10 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  $\text{CaCO}_3/\text{t}$  (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 desastre ambiental. Não houve praticamente nenhuma recuperação das áreas já mineradas, o que tornou totalmente imprestável mais de 3000 hectares de terras férteis (Peterson, 2008). Estima-se que haja na região carbonífera catarinense um passivo ambiental envolvendo cerca de 200 milhões de toneladas de rejeito de carvão. Além do impacto físico decorrente do grande volume de material, esse material é responsável pela geração de 300.000  $\text{m}^3$  diários de águas ácidas que são jogados nos mananciais hídricos (Volpato, 2001).

Assim, depósitos de rejeito de carvão resultam em sérios danos ao meio ambiente. A metodologia a ser desenvolvida no presente 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

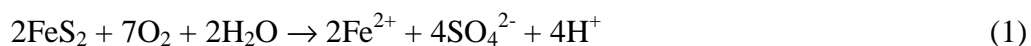
A pirita e a marcassita (ambos  $\text{FeS}_2$ , porém em formas cristalinas distintas) são os principais minerais responsáveis pela geração da drenagem ácida de minas na mineração de carvão (Wang et al, 2007). A Figura 1 ilustra cristais de pirita, principal mineral responsável pela geração da DAM na mineração de carvão do Brasil.



Figura 2. Cristais de Pirita ( $\text{FeS}_2$ ).

Fonte: <http://pt.wikipedia.org>

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



A reação (1) produz acidez,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Se o potencial de oxidação for mantido, a oxidação do íon  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  ocorrerá, consumindo parte da acidez da pirita pelos íons  $\text{H}^+$ :

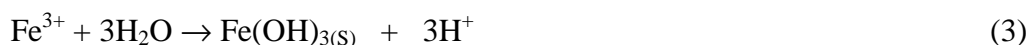


Esta reação ocorre abioticamente em valores de pH mais elevados (acima de 4,5) e diminui à medida que o pH decresce. Em valores de pH menores que 3,5, a oxidação do íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) somente em presença de oxigênio, passa a ser muito baixa.

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

ativos em pH 1,4 a 4,0 e temperaturas entre 5 e 35°C, sendo que as condições ótimas estão em pH 2,0 e temperatura entre 30 e 35°C.

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



A outra possibilidade é que o Fe<sup>3+</sup> gerado na reação (2) oxide a pirita (FeS<sub>2</sub>) pela seguinte reação:

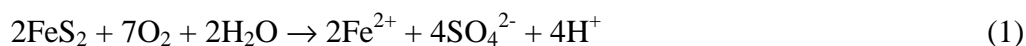


O Fe<sup>2+</sup> resultante da reação será oxidado para Fe<sup>3+</sup> pela reação (2) e estará novamente disponível para oxidar a pirita, entrando o fenômeno em um ciclo crescente conhecido como autocatálise. O ciclo permanece até que toda pirita acessível aos agentes de reação tenha sido consumida.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

Assim, resumidamente, a geração de drenagem ácida pode ser dividida em três etapas:

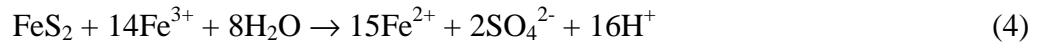
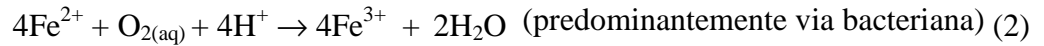
**- Estágio 1 - pH neutro até pH 4,5**

A oxidação da pirita ocorre abioticamente. Por causa da baixa concentração de Fe<sup>3+</sup>, 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**

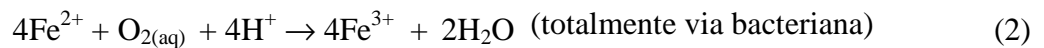
Como a oxidação abiótica diminui ao final do estágio (1), a oxidação bacteriana pelo *Thiobacillus ferrooxidans* (entre outras bactérias) se torna dominante, permitindo que as seguintes reações ocorram a alta velocidade:



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  $\text{Fe}^{3+}$ , resultando na diminuição da precipitação do hidróxido férrico. Porém, ocorre um aumento na atividade do  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  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).

## 2.3. Oxidação da Pirita com Peróxido de Hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

O peróxido de hidrogênio  $\text{H}_2\text{O}_2$  é um dos oxidantes mais versáteis. Quando utilizado em conjunto com agentes catalíticos (compostos de ferro, luz ultravioleta, semicondutores, etc.) pode ser convertido em radicais hidroxila ( $\text{HO}^\cdot$ ), que tem alto poder de oxidação (Nogueira e Guimarães, 1998).

O uso de peróxido de hidrogênio em aplicações ambientais começou na década de 70 nas estações de tratamento de esgotos municipais. A partir dos anos 80, a utilização para o

tratamento de efluentes industriais começou a ter importância e, mais recentemente, na década de 90, no tratamento de correntes gasosas contaminadas (Mattos *et al.*, 2003).

A ação oxidativa de peróxido de hidrogênio em soluções ácidas é baseada na sua redução de acordo com a reação (5) (Dimitrijevic *et al.*, 1996):



Peróxido de hidrogênio também pode atuar como um agente redutor, e sofrer oxidação:



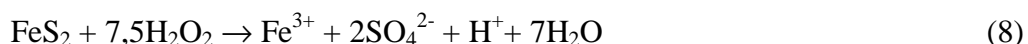
O peróxido de hidrogênio é conhecido por ser um composto relativamente instável, cuja decomposição pode ser catalisada pelo íon  $\text{Fe}^{3+}$ , superfícies metálicas, poeira, entre outros. Os produtos da sua decomposição são o oxigênio e água:



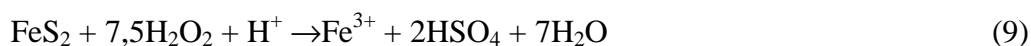
Esta equação é a soma das reações (5) e (6).

A utilização de peróxido de hidrogênio como oxidante para processos hidrometalúrgicos tem sido cada vez mais estudada. Dimitrijevic *et al.* (1995) realizaram testes para determinar dissolução da pirita presente em carvão em um meio aquoso, utilizando ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio como oxidante.

A dissolução da pirita pelo peróxido de hidrogênio em solução ácida é caracterizada pela reação (8):



O peróxido de hidrogênio oxida a pirita e catalisa a formação de íons férricos  $\text{Fe}^{3+}$ , que também são agentes oxidantes e podem tomar parte da reação de oxidação da espécie mineralógica, a pirita. Durante a oxidação da pirita com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , além da formação dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , o sulfato é igualmente formado, em soluções altamente ácidas, pela reação (9):



Os produtos de ambas as reações (8) e (9) são solúveis.

Afirma-se, então, que as reações, devido à reação entre a pirita e o peróxido, seguem as equações gerais (8) e (9), envolvem etapas que iniciam, com a dissolução da pirita e a liberação de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , rapidamente. Esses íons, baseados em um pH de 0,6, são em grande

parte transformados para íons  $\text{Fe}^{3+}$ , contribuindo assim para o consumo de peróxido de hidrogênio.

O ferro presente na pirita, que está na forma  $\text{Fe}^{2+}$  (estado divalente), e o  $\text{Fe}^{2+}$  dissolvido em meio aquoso podem também catalisar a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante a lixiviação. O agente oxidante reage em fases sucessivas de oxidação e redução, e forma radicais livres  $\cdot\text{OH}$  e  $\text{HO}_2\cdot$  baseados na Reação de Fenton. Assim, as seguintes reações ocorrem (Borah et al., 2004):



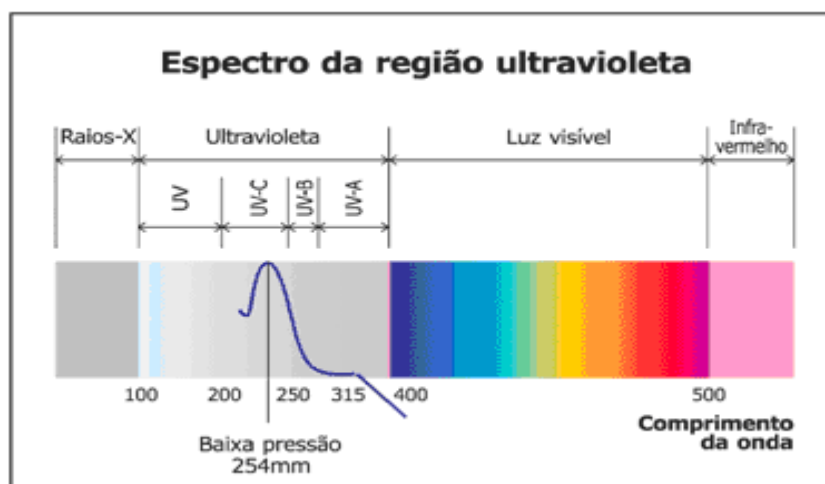
Em resumo, o íon ferroso reage com peróxido de acordo com a Reação de Fenton (10), que resulta na produção de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{HO}\cdot$ . Os radicais livres  $\text{OH}\cdot$  e  $\text{HO}_2\cdot$  produzidos pela decomposição catalítica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pelos íons metálicos  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , também são vigorosos agentes oxidantes. Assim, o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , juntamente com os produtos de sua decomposição, apresentam, além da ação oxidante, alto efeito bactericida.

Esse efeito será estudado na parte experimental do presente trabalho, a fim de quebrar o ciclo autocatalítico de oxidação da pirita e propiciar condições de produção de uma lixívia rica em  $\text{Fe}^{2+}$ .

#### 2.4. Radiação Ultravioleta (UV)

A radiação UV é um componente invisível da radiação solar. No espectro eletromagnético situa-se entre a luz visível e os raios-X. Encontra-se na faixa de comprimento de onda de 100 e 400 nanômetros (nm). É semelhante à luz visível e abrange as faixas: UV-A, UV-B e UV-C germicida, expostas na Figura 3 (Daniel, 1993):





**Figura 3. Espectro eletromagnético e seus comprimentos de onda.**  
 Fonte: [http://www.snatural.com.br/Manual\\_Ultravioleta.pdf](http://www.snatural.com.br/Manual_Ultravioleta.pdf)

A UV-A ou "UV de onda longa", ou "luz negra", representa a maior parte dos raios UV emitidos e é responsável pelo bronzeamento da pele. Não é prejudicial e pode ser usada em tratamentos médicos. Ao contrário, a exposição à UV-B é perigosa sendo, porém, em maior parte, absorvida pela camada de ozônio. A exposição prolongada resulta em alguns tipos de câncer e envelhecimento de pele. A UV-C, pode causar irritação de pele, olhos e queimaduras de terceiro grau, mas não causa câncer de pele, nem catarata nos olhos.

A lâmpada de UV tem um pico de produção de comprimento de onda de 253,7 nanômetros (UV-C) e é conhecida por sua habilidade de destruir microrganismos como vírus, bactérias, fungos, levedos e mofos além de algas e protozoários. O alvo principal da desinfecção é o material genético (ácidos nucleicos). A absorção da luz ultravioleta pelo ácido nucleico provoca alterações da informação genética que incapacita de reprodução da célula (König, 2001).

A radiação UV é utilizada com segurança em hospitais, clínicas, laboratórios e nas indústrias alimentícias, farmacêuticas, cosméticas, laticínios e outras, como alternativa para desinfecção e também em tratamentos de esgotos e efluentes.

Segundo Gonçalves (2003), a radiação ultravioleta tem se mostrado como a forma mais rápida, confiável, efetiva, econômica e ambientalmente segura no tratamento de superfícies e líquidos. Além disso, o uso combinado da radiação ultravioleta e dos desinfetantes químicos tem apresentado um efeito sinérgico no controle de microrganismos, especialmente em casos onde o residual do agente químico deve ser controlado em taxas mínimas, ou estar ausente.

Daniel *et al.* (2000) afirmaram que a radiação ultravioleta é uma forma estabelecida, bastante estudada e utilizada e de crescente aplicação como alternativa aos agentes químicos tradicionais usados no processo de desinfecção de águas residuárias.

As lâmpadas que emitem luz ultravioleta são muitas vezes utilizadas em reatores fotoquímicos, que permitem a aplicação dos processos oxidativos avançados (POA's). Os chamados processos oxidativos avançados (POA's) surgiram como uma alternativa para a degradação de substâncias orgânicas tóxicas não biodegradáveis. Estes processos são baseados na geração de radicais hidroxila, substâncias altamente reativas, capazes de degradar praticamente todas as classes de compostos orgânicos. A principal vantagem deste processo é a completa destruição dos contaminantes e/ou a conversão em produtos não agressivos e biodegradáveis, como CO<sub>2</sub>, água e sais inorgânicos.

Os radicais hidroxila podem ser obtidos a partir do uso de peróxido de hidrogênio e luz ultravioleta (UV), ozônio e luz UV, fotocatalise com TiO<sub>2</sub> ou fotólise de água com luz UV. Além de seu extraordinário poder oxidativo, eles são também caracterizados pela não seletividade do ataque, o que é um atributo útil para um agente oxidante usado em tratamentos de efluentes aquosos (Malato *et al.*, 2002).

No processo utilizando luz UV e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), a luz UV tem a função de dissociar o peróxido de hidrogênio em dois radicais.

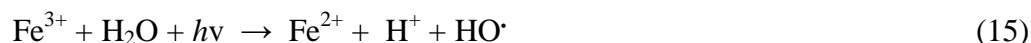


O processo foto-Fenton consiste na combinação de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos, na presença de luz UV-vísivel. Seu mecanismo reacional consiste na decomposição do peróxido de hidrogênio, em meio ácido, na presença de íons ferrosos, levando à formação de radicais hidroxila. A função da luz consiste em regenerar os íons ferrosos que são convertidos a íons férricos ao final da reação de Fenton (Gogate e Pandit, 2004).

Henle *et al.* (1996) mostraram que no mecanismo reacional, a primeira etapa deste processo, a reação de Fenton (10), consiste na decomposição de peróxido de hidrogênio em meio ácido na presença de íons Fe<sup>2+</sup>, levando à formação de radicais hidroxila.



Os íons Fe<sup>3+</sup> sofrem fotólise (15), pela ação da radiação UV/Visível, reduzindo-se ao número de oxidação inicial, os quais reagem novamente com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, conforme a reação (10), promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila:



Kiwi *et al.* (2000) e Zhao (2004) mostraram alguns estudos em que o  $\text{Fe}^{3+}$  sofre redução passando a  $\text{Fe}^{2+}$  a partir de complexos formados com a água (16) e (17), uma vez que o mesmo em estado não complexado, não sofre fotólise.



em que,



Estes complexos por sua vez sofrem fotólise resultando em íons  $\text{Fe}^{2+}$  e liberando um radical hidroxila (19) e (20).



Os radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) são formados pelo ciclo fotocatalítico do sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . O peróxido de hidrogênio é consumido durante o processo.

Segundo Malik e Saha (2003), os íons ferrosos e os radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) também podem ser formados a partir das reações (21) e (22). Entretanto, a taxa reacional da reação (22) é muito mais lenta do que a reação (10). Este comportamento deve-se aos íons ferrosos serem consumidos rapidamente, mas produzidos devagar. Por conseguinte, a taxa de oxidação dos compostos orgânicos é mais rápida quanto maior for a quantidade de íons ferrosos presentes no meio, pois maior será a quantidade de radicais hidroxila produzidos. Contudo, a velocidade da reação de Fenton pode ser reduzida devido à baixa produção de íons ferrosos.



## 2.5. Produção e Aplicação do Sulfato Ferroso ( $\text{FeSO}_4$ )

O sulfato ferroso é um sal inorgânico, podendo ser encontrado em vários estados de hidratação, muitos dos quais presentes na natureza. O grau de hidratação pode ser de 1, 4, 5 ou 7 moléculas de água, respectivamente, chamados de mono, tetra, penta ou hepta hidratados.

- ▶  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (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 heptaidratada, de cor verde-azulada, como mostra a Figura 4.



**Figura 4. Sulfato ferroso heptaidratado.**

Fonte: [http://pt.wikipedia.org/wiki/Sulfato\\_de\\_ferro\\_\(II\)](http://pt.wikipedia.org/wiki/Sulfato_de_ferro_(II))

Segundo CETESB – 2008, a solubilidade em água do sulfato ferroso heptaidratado é de 32g/100mL de água a 29,5°C.

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

Atualmente, é um dos sais de ferro mais utilizados nas formulações de medicamentos empregados no tratamento de anemias e outras enfermidades onde haja deficiência nutricional do elemento ferro. Anemia é definida pela Organização Mundial de Saúde (OMS) como a condição na qual o conteúdo de hemoglobina no sangue está abaixo do normal como resultado da carência de um ou mais nutrientes essenciais, seja qual for a causa dessa

deficiência. Segundo a OMS, 30% da população mundial é anêmica, sendo que sua prevalência entre as crianças menores de 2 anos chega a quase 50%. São várias as causas de anemia, sendo a anemia por deficiência de ferro a mais prevalente em todo o mundo, responsável por cerca de 90% dos casos (Torres *et al.*, 1994; Duncan, 2004; Nabeshima *et al.*, 2005). 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 <sub>2</sub> O	Teor de Fe	Formas farmacêuticas Aplicáveis
Sulfato ferroso anidro	FeSO <sub>4</sub>	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 monoidratado	FeSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> 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 <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> 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.

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 na quantidade e qualidade dos ovos. É empregado na agricultura, ajudando na prevenção de doenças do trigo e de frutas, e como fertilizante, sendo considerado um micro nutriente (Malavolta, 1975; Azevedo, 2006).

O sulfato ferroso também pode ser usado como coagulante no tratamento da água e efluentes, substituindo o sal de alumínio. Ainda, é um dos reagentes da Reação de Fenton, um processo oxidativo avançado (POA), com aplicação no tratamento de efluentes com componentes orgânicos (Metcalf e Eddy, 2003).

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. O ataque por

ácido sulfúrico à rocha de ilmenita ( $\text{FeTiO}_2$ ), produz um líquido concentrado em sulfato ferroso que após resfriamento cristaliza na forma de sulfato ferroso heptaidratado (Peterson, 2008).

Segundo Martins e Almeida (1999), o líquido apresenta, inicialmente, uma alta concentração de ferro na forma de  $\text{Fe}^{3+}$  podendo, de forma indesejável, precipitar com o dióxido de titânio, levando à produção de um pigmento fora do padrão. Portanto, para evitar estes problemas, este íon de ferro é convertido através de uma reação de redução onde se obtém  $\text{Fe}^{2+}$ , sendo esta forma retirada do processo através da cristalização.

A reação química ocorre através da reação de ferro metálico com o licor ácido conforme mostra a reação (23):



Observa-se que a reação global é a do sulfato férrico com o ferro metálico produzindo o sulfato ferroso. No entanto, ela ocorre em duas etapas: na primeira, ocorre a liberação do íon  $\text{H}^+$ , que em contato com o sulfato férrico, o reduz produzindo o sulfato ferroso. Nesta etapa também ocorre a reação entre os íons  $\text{H}^+$  produzindo hidrogênio  $\text{H}_2$ , diminuindo, assim, a eficiência da reação (Martins e Almeida, 1999).

A partir do sulfato ferroso heptaidratado pode-se produzir o sulfato ferroso monoidratado e o sulfato anidro (sem água de hidratação). A  $90^\circ\text{C}$ , o heptaidratado perde água da hidratação, de maneira a formar um monoidrato incolor, que também é chamado de "vitriolo verde", por sua relação histórica com a produção do ácido sulfúrico.

Alguns trabalhos também sugerem a produção do sulfato ferroso a partir da pirita por processos pirometalúrgicos. Ferrow *et al.* (2005) publicaram um estudo sobre a cinética de transformação da pirita em sulfato ferroso. A investigação foi conduzida com pirita presente em rejeitos de uma mineração de metais preciosos. Os autores realizaram os experimentos em atmosfera normal (ar) e com tempos de reação de até 256 h. A temperatura utilizada foi em torno de  $300^\circ\text{C}$ .

A reação estudada foi a seguinte:



Os autores conseguiram resultados de conversão da pirita a sulfato ferroso na ordem de 50% para um tempo 166 h. A partir deste instante a reação deixa de acontecer.

Peterson (2008), por sua vez, estudou a oxidação térmica da pirita e apresentou um novo processo de produção do sulfato ferroso n-hidratado, baseado na moagem da pirita e seu processamento térmico em forno com atmosfera controlada com lixívia e filtragem, para posterior cristalização do sulfato ferroso. Foram utilizadas duas atmosferas para a ustulação da pirita, SO<sub>2</sub> e ar sintético. A conversão máxima a sulfato ferroso do mineral pirita foi de 5,73 % em massa, atingida com tempo de 5 horas, 50 % de SO<sub>2</sub> e temperatura de 300 °C.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. MATERIAIS

##### 3.1.1. Rejeitos de Carvão

A matéria-prima utilizada para o desenvolvimento deste trabalho foi um concentrado de pirita oriundo do beneficiamento de rejeitos de carvão, fornecido por uma empresa de mineração localizada no estado do Paraná. Esse material foi concentrado em um Jigue Yuba com o intuito de recuperar a pirita presente no rejeito de carvão. O material foi britado e peneirado para a obtenção de uma granulometria entre 2 mm e 6 mm e ainda recebeu uma lavagem prévia com água, para retirar os finos de carvão.

##### 3.1.2. Equipamentos

Os equipamentos empregados no presente trabalho estão descritos na tabela 3:

**Tabela 3. Equipamentos empregados no estudo experimental.**

<b>Equipamento</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
Reator de lixiviação de bancada	-	-
Reator de radiação UV	-	-
Analizador de Enxofre	Leco	SC 457
pH-metro	Digimed	DMPH-2
Espectrofotômetro de absorção atômica	Varian	AA240 FS
Condutivímetro	Analion	C 702
Balança analítica	Leco	Leco-250
Bomba Peristáltica Submersa	Sarlo Better	300
Medidor de potencial redox	Digimed	DMPH-2
Termômetro de mercúrio	Incoterm	5003
Medidor de Ultra-Violeta	Icel Manaus	UV-400
Chapa de aquecimento	Jung	400
Forno-Mufla	Quimis	-
Difratômetro de raios X	Siemens	D5000
Microscópio eletrônico de varredura	Jeol	5800



### 3.1.3. Água, Reagentes e Inóculo Bacteriano

A água empregada no presente trabalho foi oriunda do abastecimento público de Porto Alegre, sendo ainda, destilada e deionizada.

Os reagentes empregados no presente trabalho 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 *Reagem*;
- f) dicromato de potássio, marca *Merck*;
- g) difenilaminosulfonato de sódio, marca *Reagen*;
- h) cloreto estanoso, marca *Merck*;
- i) clorato de sódio, marca *Nuclear*;
- j) álcool etílico, marca *Reagen*.

O inóculo de bactérias acidofílicas foi proveniente de uma amostra de DAM, fornecida por uma empresa de mineração localizada no estado de Santa Catarina.

## 3.2. MÉTODOS

A abordagem metodológica deste trabalho foi dividida em quatro etapas: (a) caracterização do rejeito de carvão; (b) produção de lixiviado ricos em ferro e sulfato; (c) redução do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ ; (d) produção dos cristais de sulfato ferroso. A Figura 5 ilustra de forma esquemática o planejamento experimental:

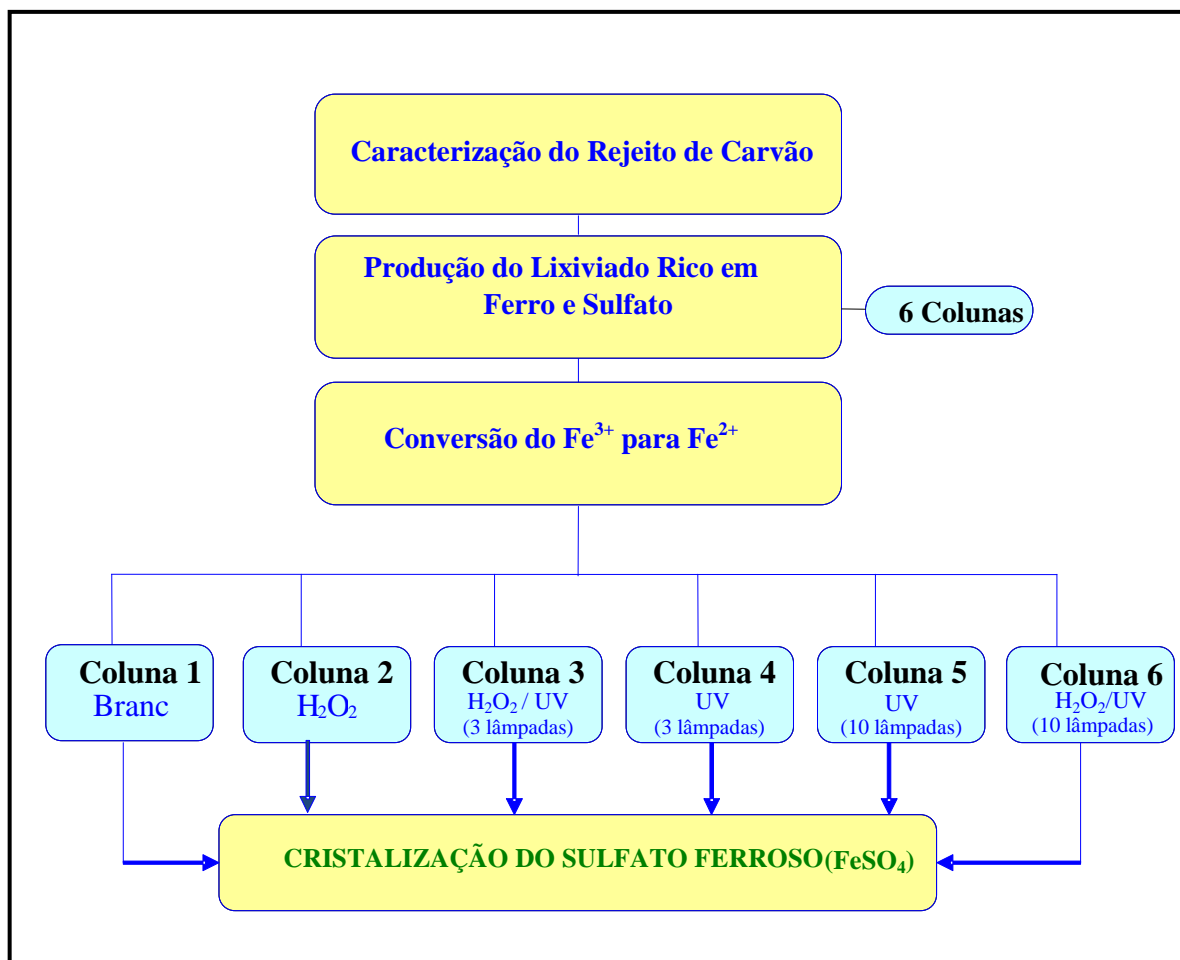


Figura 5. Representação esquemática do planejamento experimental.

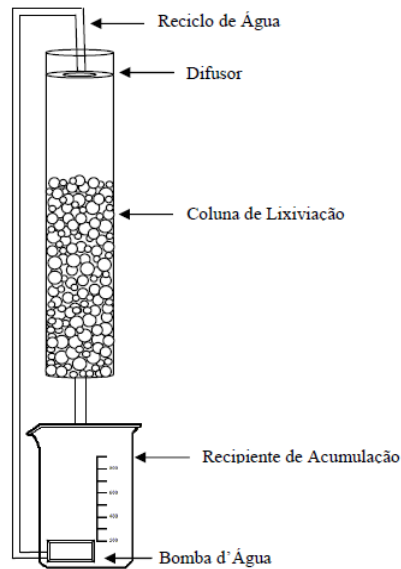
### 3.2.1. Caracterização do Rejeito de Carvão

O rejeito de carvão foi inicialmente caracterizado em termos do teor de cinzas, matéria volátil e carbono fixo. Os teores de enxofres total, pirítico e sulfático foram analisados pelos métodos descritos na norma ISO 157 (ISO, 1996). O enxofre orgânico foi determinado pela diferença entre o enxofre total do enxofre pirítico e sulfático. A análise mineralógica foi realizada por difração de raios X. Também foi realizada análise por microscopia eletrônica de varredura.

### 3.2.2. Lixiviação dos Rejeitos de Carvão

Em laboratório, construíram-se seis reatores de lixiviação (Figura 8) com recirculação do lixiviado, para proporcionar a oxidação da pirita em meio aquoso e obtenção de uma lixívia rica em ferro.

Os reatores foram confeccionados em vidro pirex cilíndricos, com altura igual a 30 cm e diâmetro de 7 cm. Na coluna foram colocados 1 kg de rejeito de carvão. A recirculação na coluna lixiviante foi realizada por uma bomba peristáltica submersa, marca Sarlo Better 300, e mangueiras flexíveis de látex resistentes à acidez (Figuras 6 e 7).



**Figura 6. Esquema demonstrando o reator de lixiviação com recirculação do material lixiviado.**



**Figura 7. Foto do reator de lixiviação no LEA<sub>MET</sub> - UFRGS.**

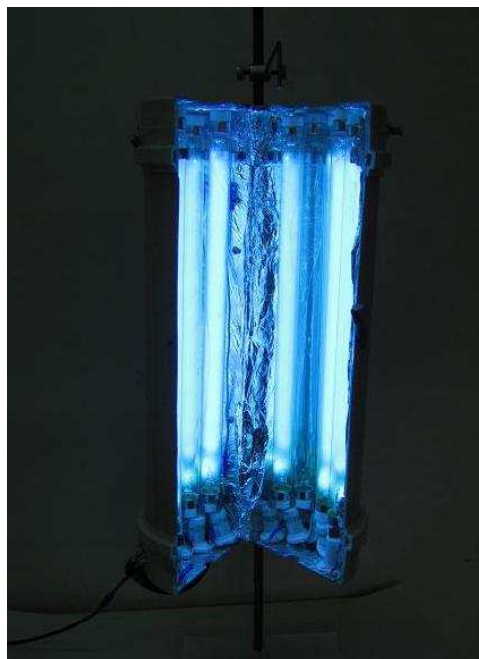
Após a montagem completa do experimento, colocou-se 1 litro de água destilada / deionizada no béquer, como água de recirculação, que foi percolada em circuito fechado pelo leito de rejeito de carvão. Em cada um deles, foram adicionados 10 mL de drenagem ácida de mina (DAM), contendo  $6,8 \times 10^5$  células por mL de *Thiobacillus ferrooxidans*, determinada como no item 3.2.6. A Figura 8 mostra o conjunto de 6 células em operação.



**Figura 8. Montagem inicial do experimento – 6 colunas de lixiviação, LEAMET - UFRGS.**

### **3.2.3 Conversão do $Fe^{3+}$ a $Fe^{2+}$**

Para a segunda etapa experimental foram desenvolvidos quatro reatores de radiação ultravioleta (UV) de escala de bancada. Dois deles possuíam três lâmpadas UV e os outros dois 10 lâmpadas UV (Figura 9). Estes reatores foram acoplados nas colunas de lixiviação dos sistemas construídos anteriormente. A Figura 10 apresenta os quatro reatores montados. Os reatores consistem de um cilindro em material PVC, com o seu interior revestido com papel alumínio, visando um maior aproveitamento da radiação UV a partir da reflexão da luz. Cada lâmpada empregada emite radiação UV com comprimento de onda de 253,7 nm, possui potência de 15W, tensão de 51V e tamanho de 45cm. A intensidade de radiação UV medida nos reatores de 3 lâmpadas foi  $77,7 \text{ mW/cm}^2$  e nos de 10 lâmpadas foi  $259,0 \text{ mW/cm}^2$ .



**Figura 9. Reator de radiação ultravioleta com 10 lâmpadas UV, LEA<sub>MET</sub> - UFRGS.**

Nesta segunda etapa experimental, seguiu-se o processo de lixiviação através do reator de lixiviação e procedeu-se a inativação da ação bacteriana através de duas alternativas: adição de peróxido de hidrogênio e/ou radiação UV, com o objetivo de converter o  $\text{Fe}^{3+}$  em  $\text{Fe}^{2+}$ , para obtenção do sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ).

As 6 colunas de lixiviação foram organizadas da seguinte forma (Figura 10):

COLUNA 1: esta foi utilizada como referência (branco) para o comparativo com as outras colunas. Não foi realizado nenhum procedimento, ela continuou a lixiviação como foi na primeira etapa.

COLUNA 2: adicionou-se peróxido de hidrogênio 1,5 % (V/V).

COLUNA 3: utilizou-se a combinação, peróxido de hidrogênio 1,5% e radiação ultravioleta, com reator contendo 3 lâmpadas.

COLUNA 4: utilizou-se somente radiação ultravioleta com reator contendo 3 lâmpadas.

COLUNA 5: utilizou-se somente radiação ultravioleta com reator contendo 10 lâmpadas.

COLUNA 6: utilizou-se a combinação, peróxido de hidrogênio 1,5% e radiação ultravioleta, com reator contendo 10 lâmpadas.



**Figura 10. Montagem da segunda etapa experimental no LEA<sub>MET</sub> - UFRGS.**

Experimentalmente, em cada coluna manteve-se a recirculação de água. Procedeu-se o acompanhamento cinético da reação de conversão de  $\text{Fe}^{3+}$  em  $\text{Fe}^{2+}$ , monitorando-se os valores para  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , Fe total, pH, Eh e temperatura. A cada coleta de amostra, completou-se o volume da solução lixiviante até um litro com água destilada. Essa adição de água destilada ocorreu até se atingir o equilíbrio químico na conversão do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ . Após, deixou-se o processo ocorrer sem adição de água, proporcionando a evaporação do lixiviado nas condições de temperatura gerada em cada sistema. No caso dos reatores sem radiação ultravioleta, a temperatura ambiente média do lixiviado foi mantida em  $25^{\circ}\text{C}$  tanto no béquer como na coluna. Nos reatores de 3 lâmpadas UV, a temperatura média atingida no béquer foi  $35^{\circ}\text{C}$  e na coluna que estava próxima as lâmpadas, a temperatura média foi  $44^{\circ}\text{C}$ . Para os reatores de 10 lâmpadas a temperatura média no béquer foi  $46^{\circ}\text{C}$  e na coluna foi  $67^{\circ}\text{C}$ . Com a redução de volume, o processo de cristalização teve início.

### **3.2.4. Cristalização do Sulfato Ferroso**

Os cristais de sulfato ferroso foram coletados no fundo do béquer situado na base do experimento (Figuras 11 e 12) e nas paredes das colunas de lixiviação.

O material cristalizado no fundo do béquer foi purificado com álcool etílico e caracterizado por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de dispersão de energia (EDS). O material retirado das paredes das colunas foi caracterizado somente por difração de raios X (DRX). Estas análises tiveram por objetivo avaliar a qualidade do sulfato ferroso obtido e verificar o seu grau de hidratação.



Figura 11. Sulfato ferroso cristalizado no fundo do béquer (estágio inicial).



Figura 12. Sulfato ferroso cristalizado no fundo do béquer (estágio final).

### 3.2.5. Análises Químicas

A Tabela 4 resume as análises químicas realizadas para caracterização do material lixiviado. As análises de Ferro total,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  foram realizadas por ensaios titulométricos segundo metodologia do Vogel. Todas as outras análises seguiram os procedimentos descritos no “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA, 2005).

Tabela 4. Métodos de análises, número do procedimento no “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (SM) e limite de detecção.

Análise	Método	Nº do Procedimento	Limite de Detecção
pH	potenciométrico	-	0,1
Eh	potenciométrico	-	-
Alumínio	absorção atômica	SM 3111 D	0,4 mg/L
Ferro total, $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$	titulometria	-	-
Zinco	absorção atômica	SM 3111 B	0,02 mg/L
Cálcio	absorção atômica	SM 3111 B	0,1 mg/L
Chumbo	absorção atômica	SM 3111 B	0,03 mg/L
Manganês	absorção atômica	SM 3111 B	0,02 mg/L

### 3.2.6. Análise Microbiológica

Para a realização da contagem das bactérias *Thiobacillus ferrooxidans* foi utilizado o método de tubos múltiplos, seguindo a metodologia SM 9221C (APHA, 2005).

Para tal, empregou-se o meio “9K”, um meio específico para a contagem das bactérias *Thiobacillus ferrooxidans*. O meio foi formulado com a seguinte composição: Solução A:

3,0 g (NH<sub>4</sub>)SO<sub>4</sub>; 0,5 g K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; 0,5 g MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O; 0,1 g KCl. O pH da solução foi ajustado a 2,8 com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e em seguida foi esterilizada em autoclave durante 20 minutos a 120°C. A solução B foi composta de 44,8 g FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O. 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 *Thiobacillus 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 Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização do Rejeito de Carvão

As características do rejeito de carvão empregado no presente trabalho encontram-se na Tabela 5. O material apresenta um teor de pirita de 64,9 %. Assim, o concentrado possui aproximadamente 0,30 kg de ferro pirítico por kg de rejeito de carvão, com potencial de gerar até 1,50 kg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (melanterita) por kg de rejeito de carvão.

**Tabela 5. Características do rejeito de carvão.**

<b>Parâmetro</b>	<b>Concentração (%) m/m</b>
Carbono fixo	37,99
Matéria volátil	24,65
Cinzas	37,36
Enxofre total	40,50
Enxofre pirítico	34,91
Enxofre sulfático	2,49
Enxofre orgânico	3,10
Teor pirita	64,9

O resultado obtido na análise realizada por difração de raios X (Figura 13) demonstrou a presença predominante de fases cristalinas relativas aos minerais pirita ( $\text{FeS}_2$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), fosfato de alumínio hidratado ( $\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), barita ( $\text{BaSO}_4$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). A pirita é o mineral majoritário.

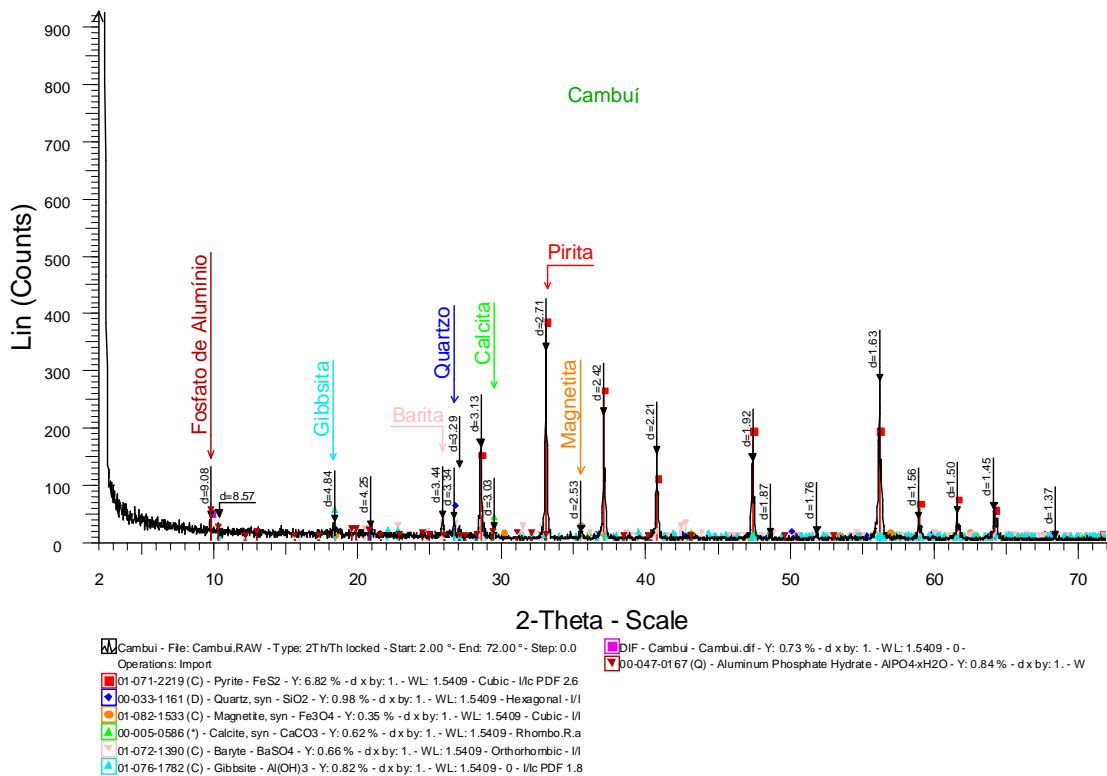


Figura 13. Difração de Raios X da amostra do rejeito de carvão.

A Figura 14 mostra a imagem de um grão de amostra do rejeito piritoso, realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta imagem ilustra a possível presença de algumas poucas bactérias do gênero *Thiobacillus*, aderidas ao rejeito de carvão, identificadas por setas amarelas.

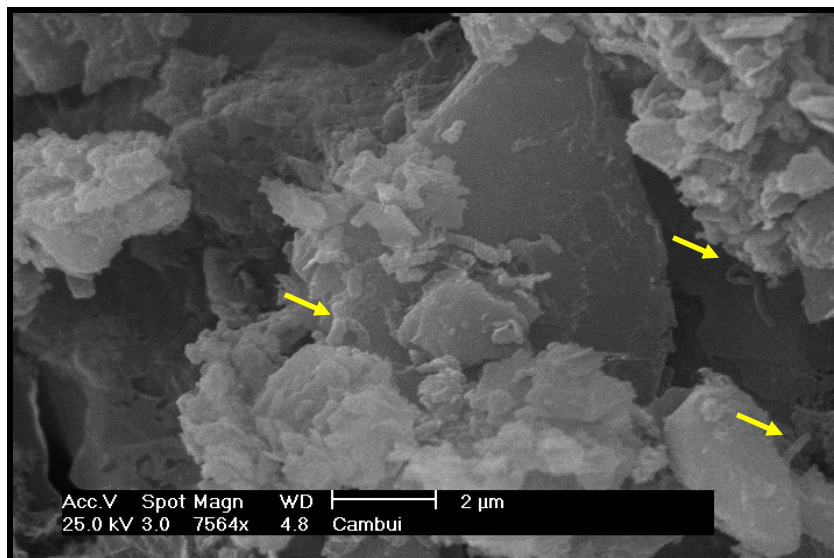


Figura 14. Imagem obtida em microscopia eletrônica de varredura de um grão de rejeito de carvão.

## 4.2. Lixiviação dos Rejeitos de Carvão

As Figuras 15, 16 e 17 mostram os resultados obtidos na água de lixiviação das seis colunas, ao longo das 11 semanas, durante primeira etapa do experimento, cujo objetivo principal era oxidar ao máximo a pirita. Durante o processo monitoraram-se as concentrações do ferro total, ferro divalente ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e ferro trivalente ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

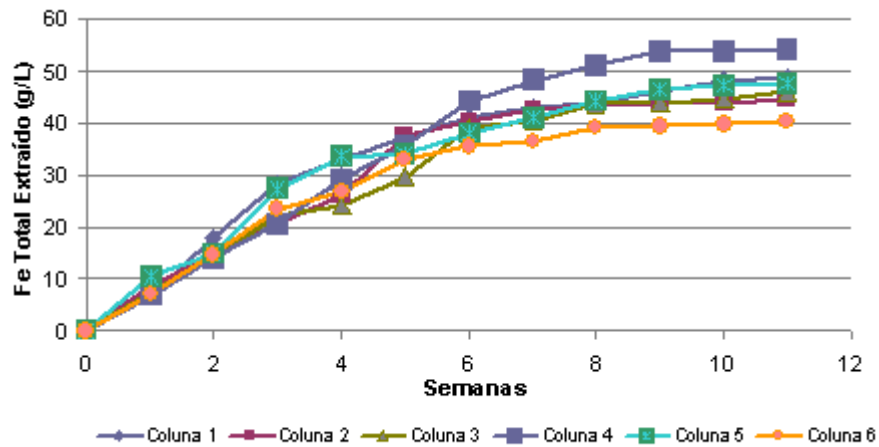


Figura 15. Concentração de Ferro Total do lixiviado produzido nas seis colunas em função do tempo.

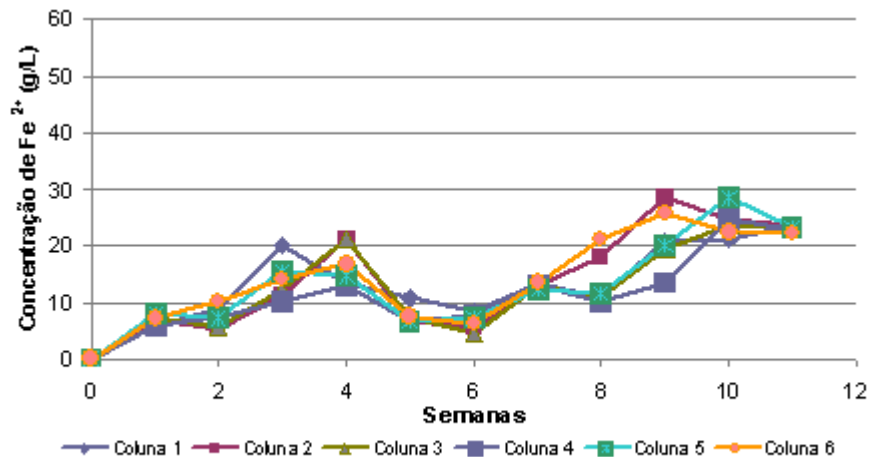
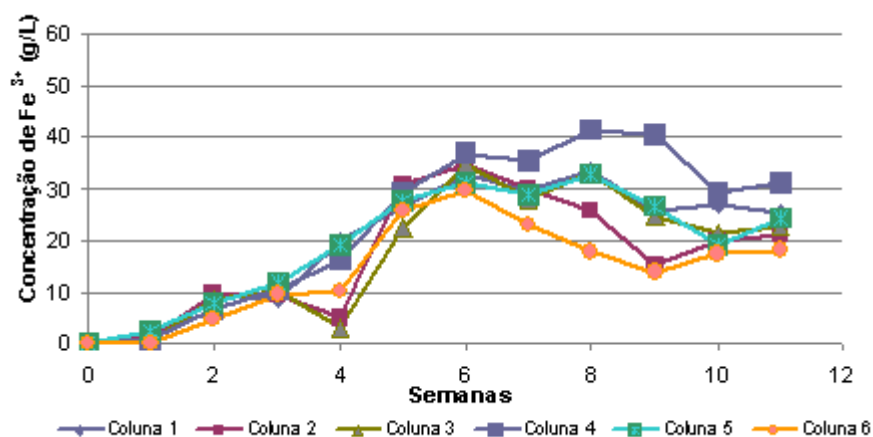


Figura 16. Concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  do lixiviado produzido nas seis colunas em função do tempo.



**Figura 17. Concentração de Fe<sup>3+</sup> do lixiviado produzido nas seis colunas em função do tempo.**

Verifica-se, na Figura 15, que o comportamento do lixiviado para todas as colunas segue a mesma tendência, aumentando gradualmente a concentração de ferro total com o passar do tempo, sendo que a partir da nona semana a concentração de ferro extraído tende a ser constante.

Nas Figuras 16 e 17 pode-se observar o comportamento em relação ao Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, respectivamente. Repara-se que até a terceira semana, há um predomínio do ferro na forma Fe<sup>2+</sup>, sendo que a partir de então passa a ser convertido gradualmente para a forma Fe<sup>3+</sup>. Após a sexta semana de lixiviação, a forma Fe<sup>2+</sup> voltou a predominar, permanecendo este crescimento até a nona semana. Ao final das 11 semanas desta etapa, observou-se que se estabelece um equilíbrio entre as concentrações de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> nos lixiviados em cada coluna, cada qual participando com aproximadamente a metade da concentração total de ferro.

Outros parâmetros do material lixiviado também foram analisados semanalmente, como pH e Eh. Os resultados destas análises estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 18 e 19.

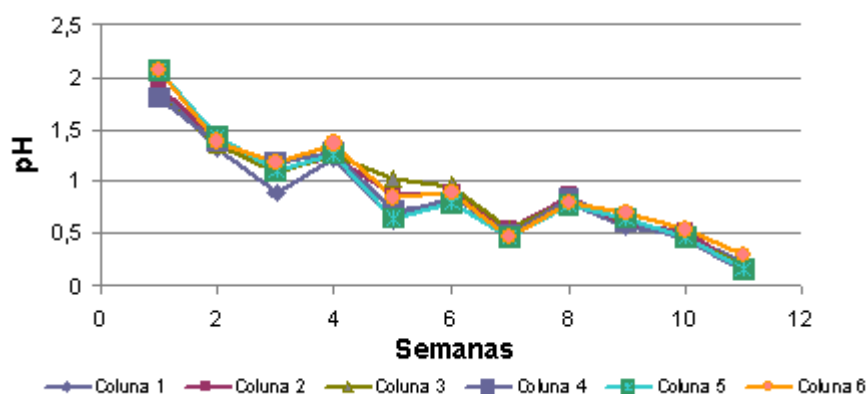


Figura 18. Variação do pH do lixiviado produzido nas seis colunas em função do tempo.

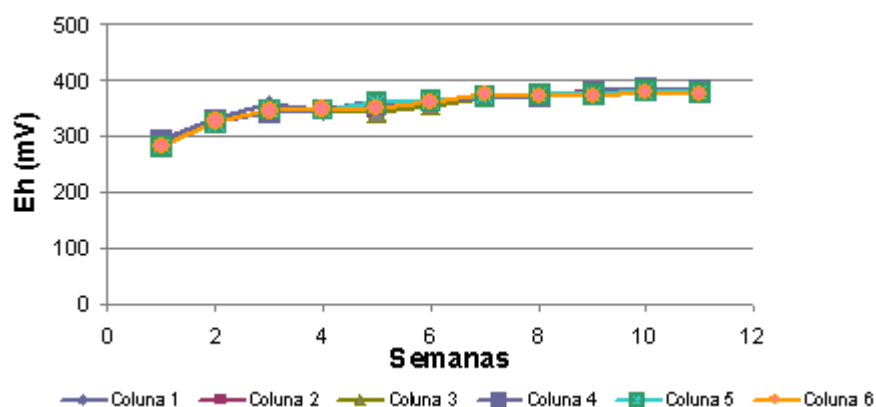


Figura 19. Variação do Eh(mV) do lixiviado produzido nas seis colunas em função do tempo.

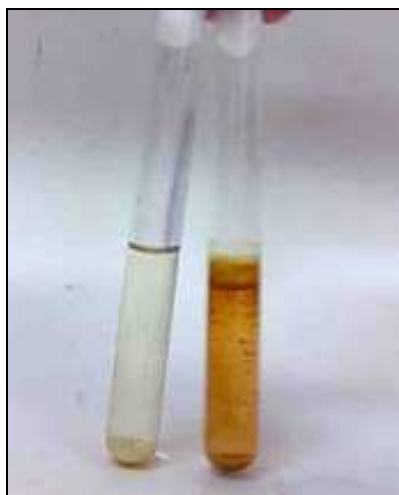
A Figura 18 mostra que os valores encontrados para o pH do meio em cada coluna foram muito próximos e decaíram durante as 11 semanas de lixiviação. O lixiviado apresentou valores de pH baixos para todas as colunas. Os valores variaram de 2,0 (primeira semana) até próximo a 0,1 (décima primeira semana) o que indica a formação de  $H_2SO_4$  durante o processo de oxidação da pirita. Ainda, conforme a Figura 19, o lixiviado apresentou valores elevados e crescentes de Eh, o que indica que o meio é bastante oxidante.

Ao final das 11 semanas de lixiviação, realizou-se também a análise química dos lixiviados gerados nas seis colunas em relação aos seguintes parâmetros: ferro total,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , alumínio, manganês, zinco e cálcio. Os resultados destas análises estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6. Concentração de Fe total, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al, Mn, Zn e Ca do lixiviado produzido nas seis colunas ao final de 11 semanas.**

	<b>Coluna 1</b>	<b>Coluna 2</b>	<b>Coluna 3</b>	<b>Coluna 4</b>	<b>Coluna 5</b>	<b>Coluna 6</b>
<b>Fe Total (g/L)</b>	48,8	44,5	45,9	54,0	47,5	40,3
<b>Fe<sup>2+</sup> (g/L)</b>	23,7	23,4	23,3	23,0	23,2	22,2
<b>Fe<sup>3+</sup> (g/L)</b>	25,1	21,1	22,6	31,0	24,3	18,1
<b>Al (mg/L)</b>	134,0	144,0	130,2	132,0	140,5	135,0
<b>Mn (mg/L)</b>	120,2	110,1	135,4	139,3	122,0	115,1
<b>Zn (mg/L)</b>	21,3	20,4	21,8	22,1	21,3	21,8
<b>Ca (mg/L)</b>	35,0	34,0	35,0	33,0	33,0	35,0

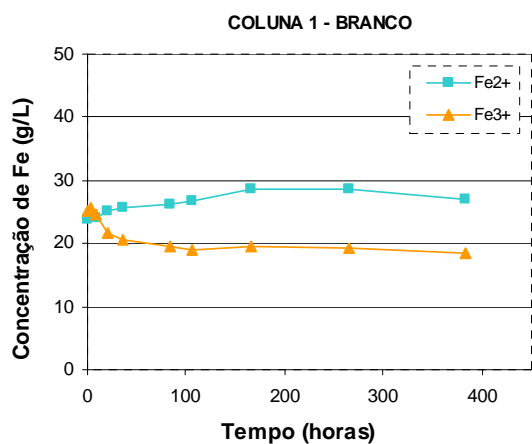
Também, após as 11 semanas de lixiviação, fez-se nos lixiviados a contagem de bactérias *Thiobacillus ferrooxidans*. Mesmo com o inóculo inicial das colunas, para acelerar a lixiviação do rejeito piritoso, a contagem de bactérias ferro-oxidantes em relação o número mais provável (NMP) ao final do processo foi negativa (Figura 20). O crescimento bacteriano de *Thiobacillus ferrooxidans* não foi visualizado, pois não ocorreu uma mudança de cor no meio de cultura (Figura 20). Aparentemente, a ausência destas bactérias ocorreu devido às condições de baixo pH apresentadas no decorrer da lixiviação. Na décima primeira semana, o pH atingiu valores próximos a zero, sendo esta a provável causa do desaparecimento de indivíduos da espécie *Thiobacillus ferrooxidans*.



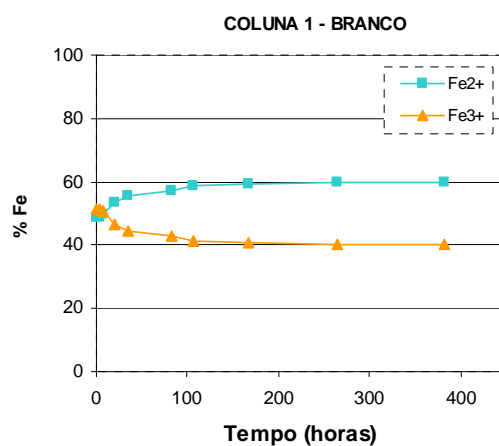
**Figura 20. Aspectos do meio de cultura sem a presença de bactéria (tubo de ensaio à esquerda – lixiviados das colunas) e com a presença de bactéria (tubo de ensaio à direita – DAM utilizada para inocular colunas de lixiviação).**

### 4.3. Estudos de Conversão do $\text{Fe}^{3+}$ para $\text{Fe}^{2+}$

Após observação da evolução da concentração de ferro (g/L) semanalmente, durante as 11 semanas de recirculação da lixívia pelas 6 colunas, que permitiu a obtenção de um extrato rico em sulfato de ferro, procederam-se os estudos de conversão do  $\text{Fe}^{3+}$  em  $\text{Fe}^{2+}$  para obtenção do sulfato ferroso, utilizando alternativas como o uso de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e radiação ultravioleta (UV). Os resultados obtidos nestes ensaios são apresentados nos gráficos das Figuras 21 a 32, que demonstram o desempenho de conversão de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ .



**Figura 21. Concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  no lixiviado em função do tempo na coluna 1.**



**Figura 22. Percentual (%) de conversão de  $\text{Fe}^{2+}$  em  $\text{Fe}^{3+}$  na coluna 1.**

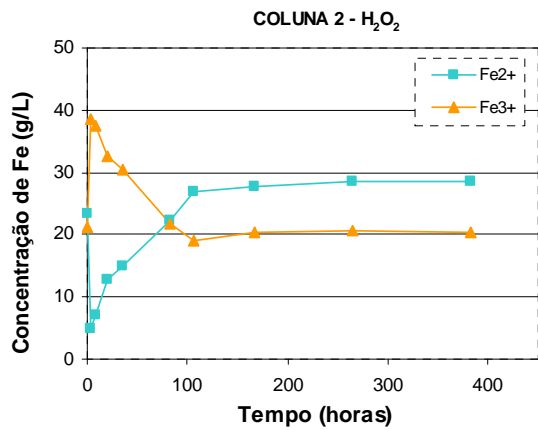


Figura 23. Concentração de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> no lixiviado em função do tempo na coluna 2.

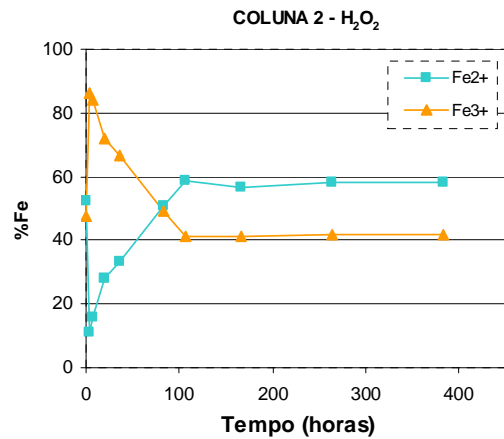


Figura 24. Percentual de conversão de Fe<sup>2+</sup> em Fe<sup>3+</sup> na coluna 2.

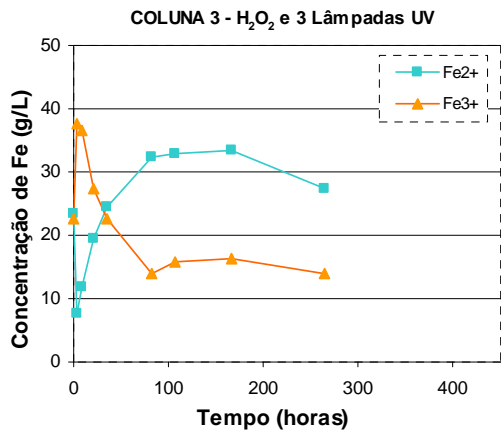


Figura 25. Concentração de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> no lixiviado em função do tempo na coluna 3.

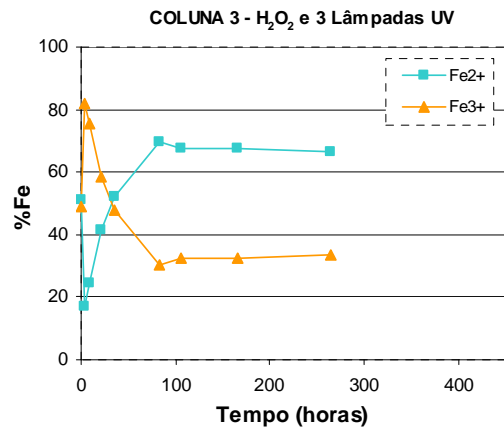


Figura 26. Percentual (%) de conversão de Fe<sup>2+</sup> em Fe<sup>3+</sup> na coluna 3.

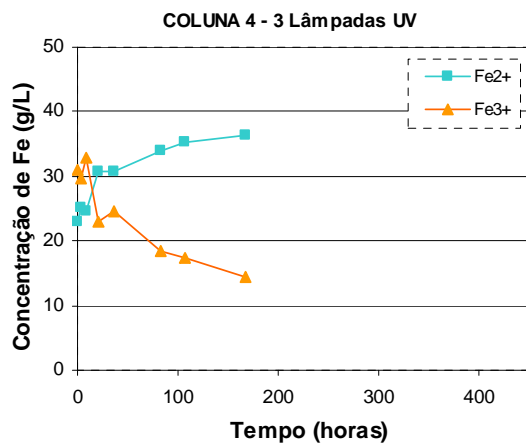


Figura 27. Concentração de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> no lixiviado em função do tempo na coluna 4.

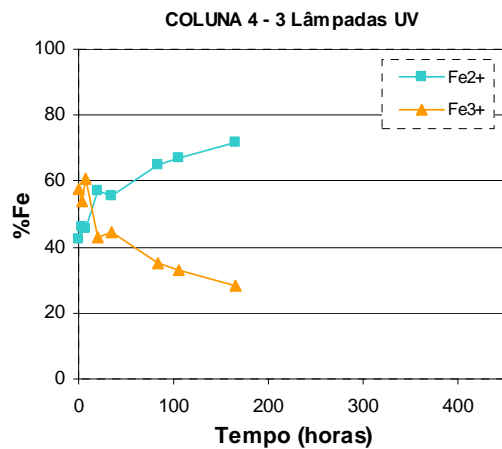


Figura 28. Percentual (%) de conversão de Fe<sup>2+</sup> em Fe<sup>3+</sup> na coluna 4.



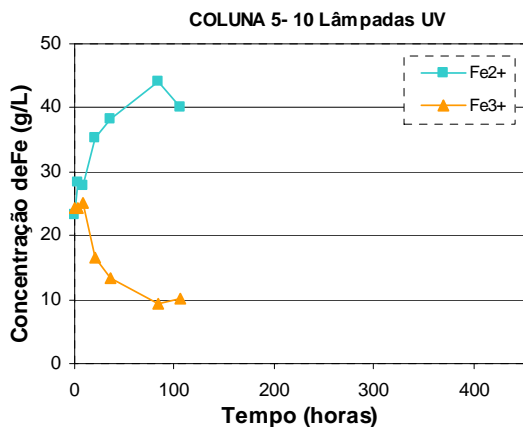


Figura 29. Concentração de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> no lixiviado em função do tempo na coluna 5.

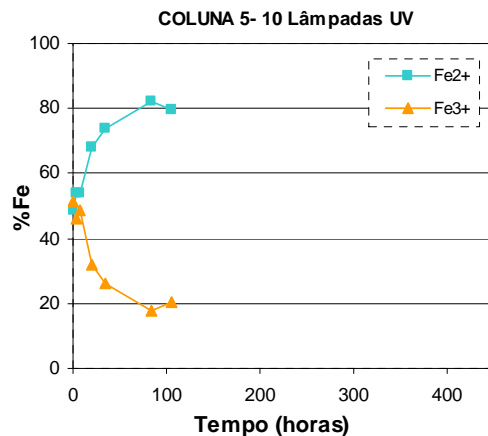


Figura 30. Percentual (%) de conversão de Fe<sup>2+</sup> em Fe<sup>3+</sup> na coluna 5.

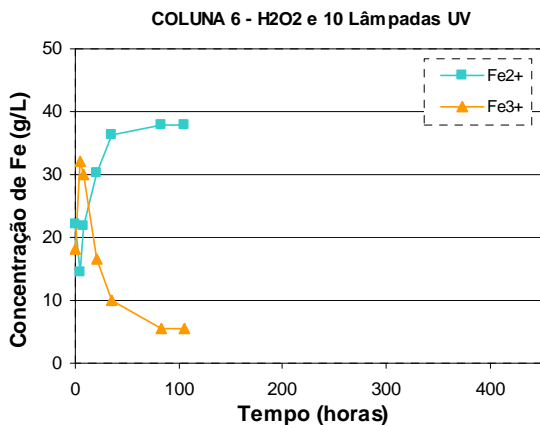


Figura 31. Concentração de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> no lixiviado em função do tempo na coluna 6.

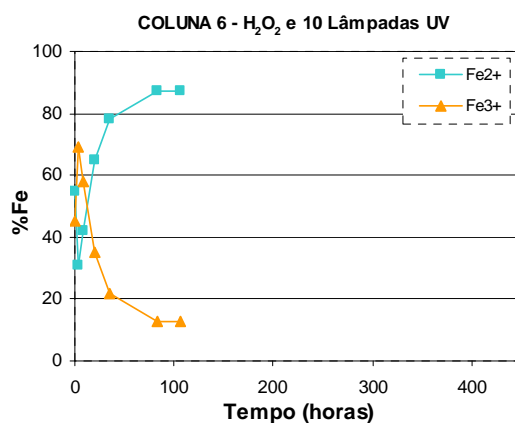
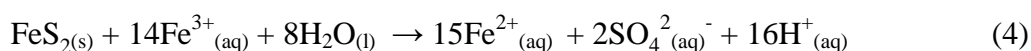


Figura 32. Percentual (%) de conversão de Fe<sup>2+</sup> em Fe<sup>3+</sup> na coluna 6.

A coluna 1 foi a condição de controle (Figuras 21 e 22). Não houve incidência de UV e adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. No início desta etapa, o lixiviado apresentava 48,8 g/L de Fe total, sendo 23,7 g/L de Fe<sup>2+</sup> e 25,1 g/L de Fe<sup>3+</sup>, totalizando 48,6% de Fe<sup>2+</sup> e 51,4% de Fe<sup>3+</sup>. Durante o decorrer do tempo, não houve um acréscimo significativo na concentração de ferro, e o equilíbrio se estabeleceu em 60% Fe<sup>2+</sup> e 40% Fe<sup>3+</sup>. Esta modificação pode ter sido em parte decorrente da reação (4) abaixo descrita.



Na coluna 2 adicionou-se uma concentração de 1,5% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figuras 23 e 24). No início desta etapa, o lixiviado apresentava 44,5 g/L de Fe total, sendo 23,4 g/L de Fe<sup>2+</sup> e 21,1

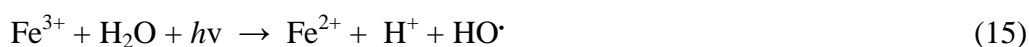
g/L de  $\text{Fe}^{3+}$ , totalizando 52,6% de  $\text{Fe}^{2+}$  e 47,4% de  $\text{Fe}^{3+}$ . Observa-se claramente que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidou o  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ , conforme a seguinte reação:



Chegou-se a aproximadamente 86%  $\text{Fe}^{3+}$  e 14%  $\text{Fe}^{2+}$  logo após a adição do reagente. Porém, com o passar do tempo o equilíbrio foi restabelecido, chegando a mesma situação da coluna de controle: 60%  $\text{Fe}^{2+}$  e 40%  $\text{Fe}^{3+}$ . A adição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na dosagem aplicada, não proporcionou um ganho significativo na concentração de ferro total no sistema.

Na coluna 3 o processo ocorreu com uma concentração de 1,5% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e radiação UV proporcionada por 3 lâmpadas UV (Figuras 25 e 26). Inicialmente, o lixiviado apresentava 45,9 g/L de Fe total, sendo 23,3 g/L de  $\text{Fe}^{2+}$  e 22,6 g/L de  $\text{Fe}^{3+}$ , totalizando 50,8% de  $\text{Fe}^{2+}$  e 49,2% de  $\text{Fe}^{3+}$ . De forma semelhante ao que ocorreu na coluna 2, a adição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidou o  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ , chegando-se a proporção 82%  $\text{Fe}^{3+}$  e 18%  $\text{Fe}^{2+}$  logo após a adição do reagente. Contudo, com o passar do tempo, e agora sob a ação da radiação UV, o equilíbrio se estabeleceu em aproximadamente 68%  $\text{Fe}^{2+}$  e 32%  $\text{Fe}^{3+}$ . Da mesma forma, a adição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na dosagem aplicada, não proporcionou um ganho significativo na concentração de ferro no sistema.

Na coluna 4 o processo ocorreu somente com a radiação UV proporcionada por 3 lâmpadas (Figuras 27 e 28). Inicialmente, o lixiviado apresentava 54,0 g/L de Fe total, sendo 23,0 g/L de  $\text{Fe}^{2+}$  e 31,0 g/L de  $\text{Fe}^{3+}$ , totalizando 42,6% de  $\text{Fe}^{2+}$  e 57,4% de  $\text{Fe}^{3+}$ . Nesta condição, o equilíbrio foi atingido com 70%  $\text{Fe}^{2+}$  e 30%  $\text{Fe}^{3+}$ , demonstrando que a radiação promove um aumento na concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , decorrente da seguinte reação:



A coluna 5 demonstra o que ocorreu na presença de radiação UV proporcionada por 10 lâmpadas (Figuras 29 e 30). Inicialmente, o lixiviado apresentava 47,5 g/L de Fe total, sendo 23,2 g/L de  $\text{Fe}^{2+}$  e 24,3 g/L de  $\text{Fe}^{3+}$ , totalizando 48,9% de  $\text{Fe}^{2+}$  e 51,1% de  $\text{Fe}^{3+}$ . O equilíbrio foi atingido em aproximadamente 80%  $\text{Fe}^{2+}$  e 20%  $\text{Fe}^{3+}$ .

A coluna 6 demonstra o que ocorreu na presença de 1,5% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e radiação UV proporcionada por 10 lâmpadas UV (Figuras 31 e 32). Inicialmente, o lixiviado apresentava 40,3 g/L de Fe total, sendo 22,2 g/L de  $\text{Fe}^{2+}$  e 18,1 g/L de  $\text{Fe}^{3+}$ , totalizando 55,0% de  $\text{Fe}^{2+}$  e 45,0% de  $\text{Fe}^{3+}$ . A adição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidou o  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ , chegando-se a proporção 70%  $\text{Fe}^{3+}$  e 30%  $\text{Fe}^{2+}$  logo após a adição do reagente. Porém, equilíbrio se estabeleceu em aproximadamente 87%  $\text{Fe}^{2+}$  e 13%  $\text{Fe}^{3+}$ .

Esses resultados claramente demonstram a efetividade da ação redutora da radiação UV para a conversão do ferro para forma  $\text{Fe}^{2+}$ . Pode-se perceber que a exposição das colunas de lixiviação a luz ultravioleta intensificou a conversão do  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ . Conseguiu-se nas colunas 5 e 6 resultados da conversão da ordem de 80% em um tempo de 80 horas. Isso permite supor que as principais reações envolvidas são:



Nesse contexto, acredita-se que o fenômeno que ocorre, deve-se a luz ultravioleta que favorece a emissão de elétrons para a solução que contém espécies  $\text{Fe}^{3+}$ , aumentando os efeitos de redução, ou seja, a pirita funciona como um semicondutor e age como um fotorredutor quando ativada por radiação ultravioleta. Isto favorece a emissão de elétrons fotogerados para a solução do lixiviado, permitindo a redução do  $\text{Fe}^{3+}$ . Ainda, supõe-se que a radiação UV gera o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), com ação bactericida, (Cordeiro, 2004).

A Tabela 7 mostra, respectivamente, as condições de pH, Eh e temperatura do lixiviado em todas as colunas de lixiviação, durante esta etapa experimental. Pode-se observar que o pH do lixiviado permanece baixo, entre 0,02 e 1,71, e o potencial redox (Eh) do meio variou entre 377 mV e 508 mV. Observa-se que as temperaturas nos reatores contendo 10 lâmpadas UV foram mais elevadas do que nas colunas contendo 3 lâmpadas UV.

**Tabela 7. Valores de pH, Eh (mV) e temperatura(°C) do lixiviado produzido no estudo de conversão do Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup>.**

<b>pH</b>						
Tempo (horas)	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4	Coluna 5	Coluna 6
0	0,66	0,72	0,68	0,65	0,66	0,73
4	0,17	0,36	0,21	0,05	0,13	0,03
8	0,45	0,62	0,45	0,17	0,02	0,14
20,5	0,51	0,65	0,42	0,27	0,03	0,08
35,5	0,32	0,42	0,19	0,02	0,20	0,14
83	0,81	0,80	0,63	0,50	0,17	0,34
106,1	1,00	0,96	0,68	0,60	0,14	0,25
166,6	1,70	1,71	1,50	1,33		
264,6	0,75	1,10	0,80			
382,6	0,29	0,39				

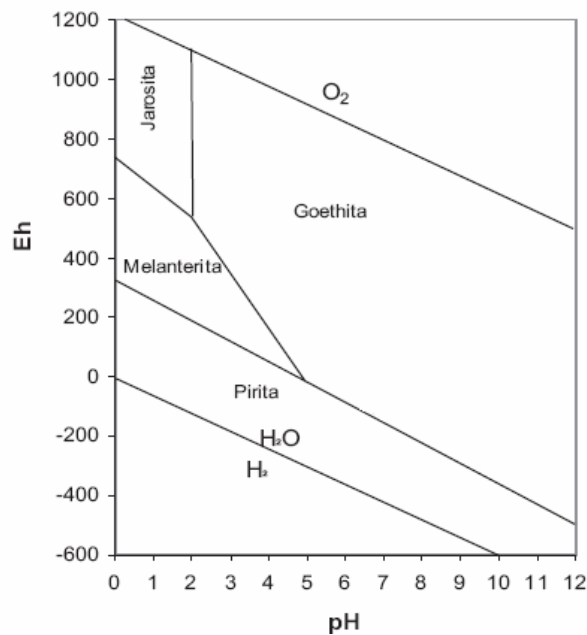
  

<b>Eh (mV)</b>						
Tempo (horas)	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4	Coluna 5	Coluna 6
0	382	377	380	381	381	377
4	448	508	503	454	450	477
8	416	469	461	431	427	445
20,5	420	450	436	424	410	418
35,5	422	449	432	429	407	407
83	421	433	414	418	401	395
106,1	413	423	407	412	400	396
166,6	411	417	404	407		
264,6	421	433	414			
382,6	442	442				

<b>T (°C)</b>						
Tempo (horas)	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4	Coluna 5	Coluna 6
0	24	24	24	24	24	24
4	26	26	33	35	46	46
8	26	26	33	35	46	46
20,5	26	26	33	34	45	46
35,5	26	26	36	37	48	48
83	26	26	33	33	45	44
106,1	25	25	35	35	49	48
166,6	24	25	35	35		
264,6	24	25	34			
382,6	22	22				

Avaliando as variações de Eh e pH apresentados na Tabela 7, nota-se através da análise da Figura 33, que seus valores permaneceram dentro do campo de precipitação da melanterita (sulfato ferroso heptaidratado).



**Figura 33. Diagrama pH – Eh para o sistema água, ferro, sulfato e oxigênio a 25°C de temperatura e pressão 1 atm, definindo o campo de estabilidade da fase mineral melanterita .  
Fonte: Simplificado de Brake *et al.* (2001).**

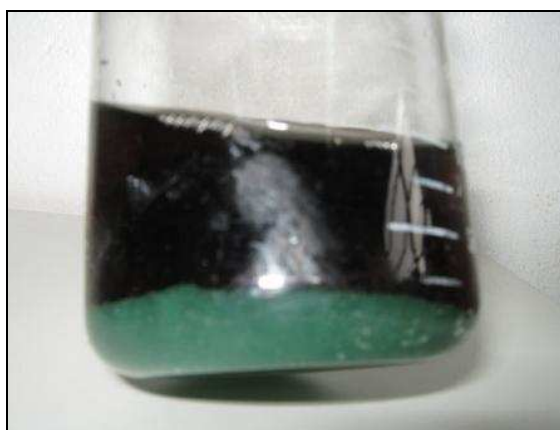
#### 4.4. Cristalização e Caracterização do Sulfato Ferroso

A operação de cristalização do sulfato ferroso (na forma de melanterita) foi concebida para ocorrer no fundo do béquer de cada reator de lixiviação. Porém, durante o decorrer do experimento, observou-se também a cristalização de um material de aspecto esbranquiçado nas paredes das colunas de percolação. Este material, como será visto a seguir, foi caracterizado como composto pelos minerais szomolnokita ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sulfato ferroso monoidratado) e o romboclásio ( $\text{FeH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , sulfato de ferro ácido tetraidratado).

A Tabela 8 resume as massas obtidas de cristais. Nas colunas 1 e 2, a baixa temperatura do sistema (próximo a 25°C) não permitiu que ocorresse a evaporação da água e que o processo de cristalização iniciasse. Os cristais de melanterita formados no béquer (Figura 34) de cada reator foram purificados com álcool etílico e suas imagens estão apresentadas na Figura 35. O composto esbranquiçado, encontrado nas colunas junto ao leito de pirita destes mesmos reatores, não passou por este processo de purificação. Suas imagens são apresentadas na Figura 36.

**Tabela 8. Massa de cristais de melanterita e szomolkonita/romboclásio obtidas nos reatores.**

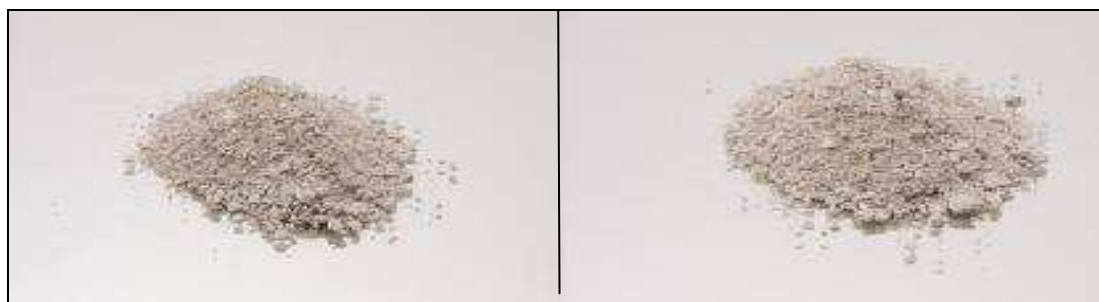
<b>COLUNAS</b>	<b>Melanterita (g/kg de RC)</b>	<b>Szomolkonita/Romboclásio (g/kg de RC)</b>
<b>COLUNA 1</b> (Controle)	0,0	0,0
<b>COLUNA 2</b> (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,5%)	0,0	0,0
<b>COLUNA 3</b> (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,5% / UV-3L)	112,8	29,6
<b>COLUNA 4</b> (UV-3L)	134,4	22,1
<b>COLUNA 5</b> (UV-10L)	127,1	37,6
<b>COLUNA 6</b> (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,5% / UV-10L)	127,8	20,0



**Figura 34. Sulfato ferroso heptaidratado cristalizado no fundo do béquer.**



**Figuras 35. Sulfato ferroso produzido a partir de rejeitos de carvão, cristalizado no fundo do béquer dos experimentos com reatores de radiação UV e purificado com álcool etílico.**



**Figura 36. Composto formado nas paredes das colunas, junto ao leito de pirita do reator de radiação UV.**

Com o objetivo de caracterizar, identificar o grau de hidratação e avaliar a qualidade do sulfato ferroso formado, realizou-se análises de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As figuras 37, 38, 39 e 40 apresentam os DRX das amostras de sulfato ferroso cristalizados nas colunas 3, 4, 5 e 6, após sua purificação com álcool. Observa-se que o composto cristalino obtido, identificado nos difratogramas, foi a melanterita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , sulfato ferroso heptaidratado).

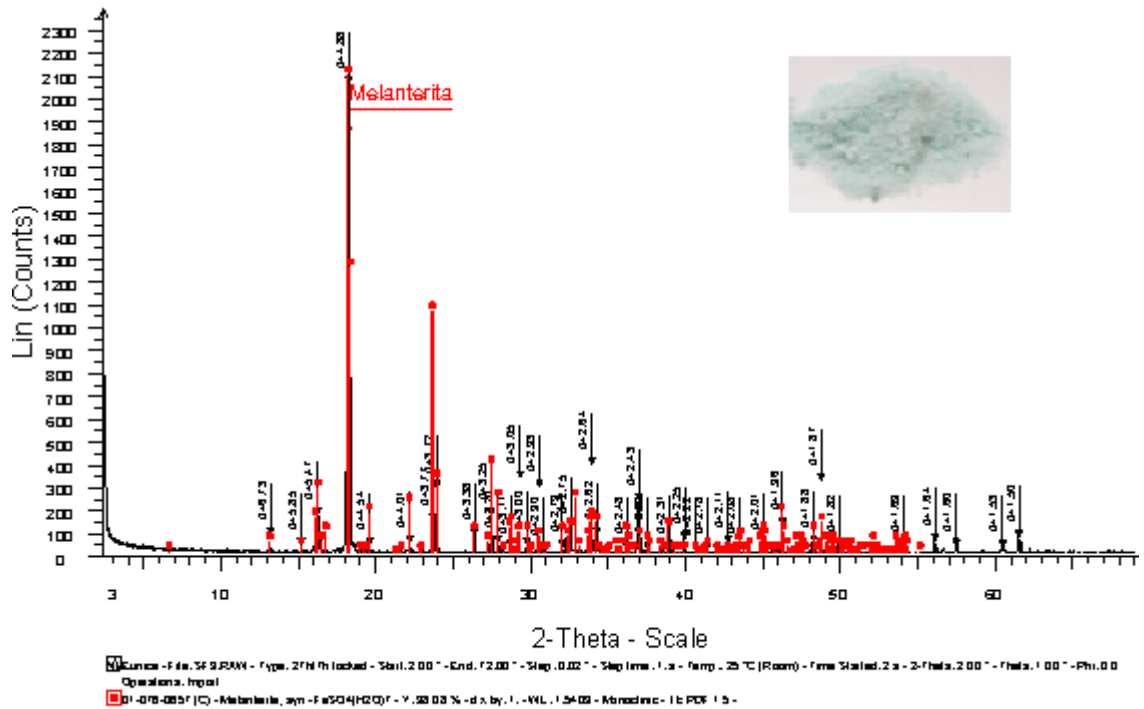


Figura 37. Difratoograma da amostra de sulfato ferroso cristalizado no béquer da coluna 3 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,5%, UV-3L).

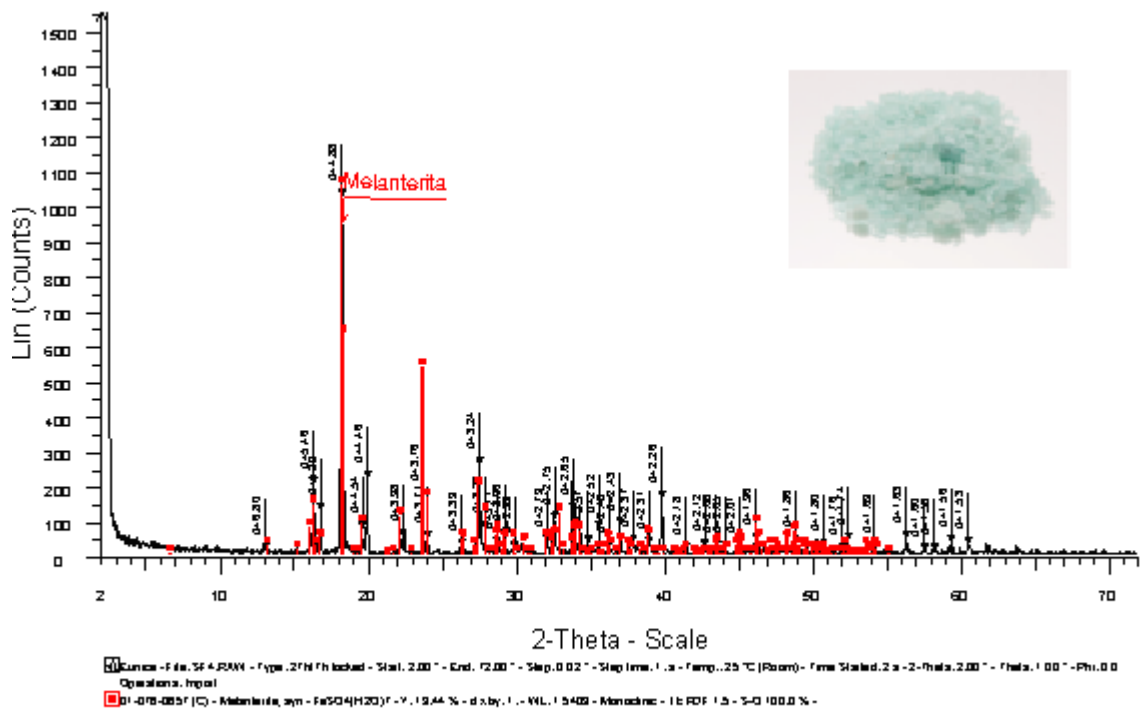


Figura 38. Difratoograma da amostra de sulfato ferroso cristalizado no béquer da coluna 4 (UV-3L).



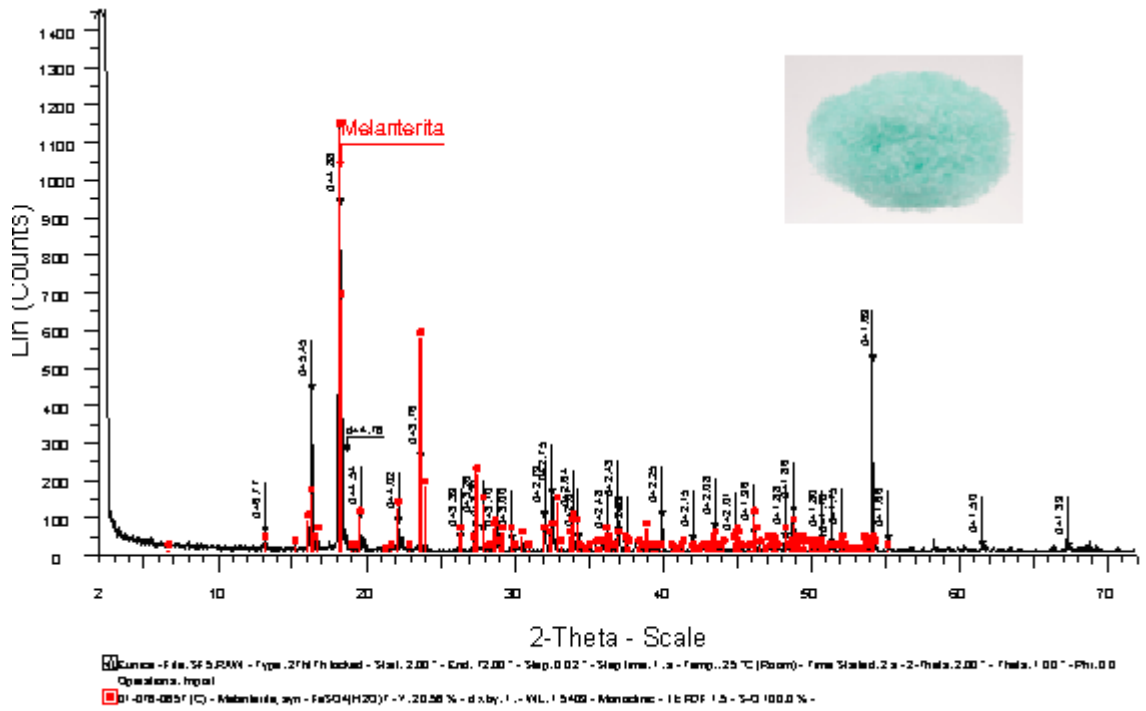


Figura 39. Difratoograma da amostra de sulfato ferroso cristalizado no béquer da coluna 5 (UV-10L).

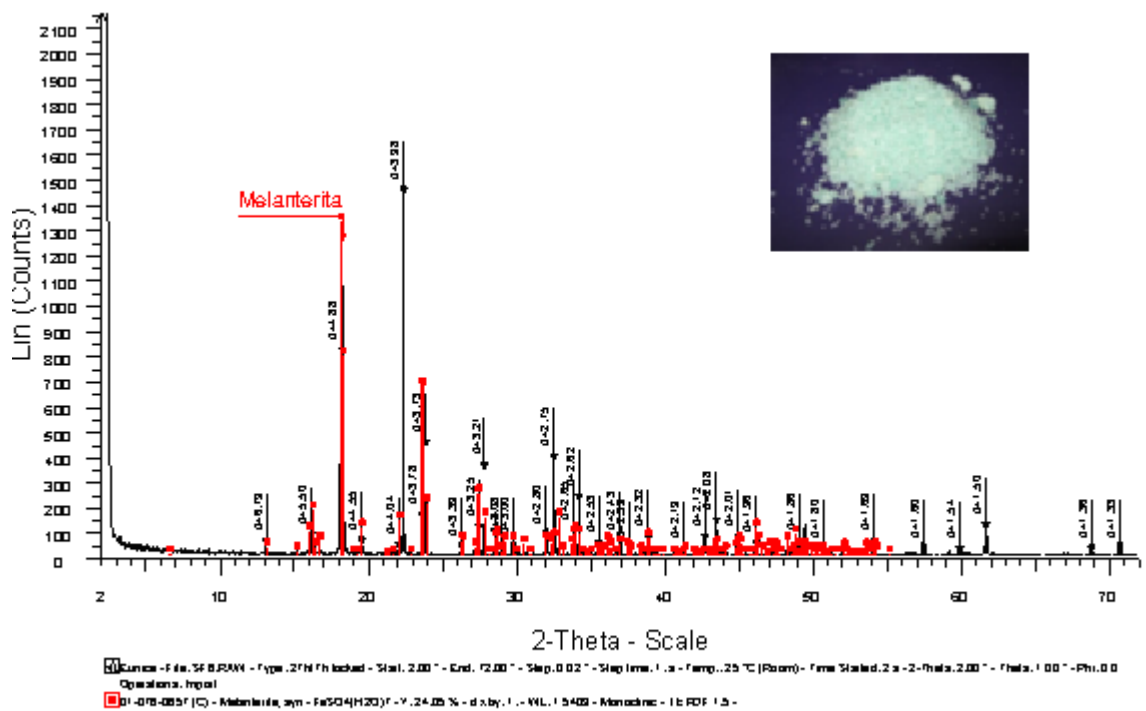


Figura 40. Difratoograma da amostra de sulfato ferroso cristalizado no béquer da coluna 6 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,5%, UV-10L).

As figuras 41, 42, 43 e 44 apresentam o DRX do composto esbranquiçado formado nas colunas junto ao leito de pirita 3, 4, 5 e 6 do reator de radiação UV. Observa-se que os principais compostos cristalinos obtidos foram a szomolnokita ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sulfato ferroso monohidratado) e o romboclásio ( $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , sulfato de ferro ácido tetraidratado).

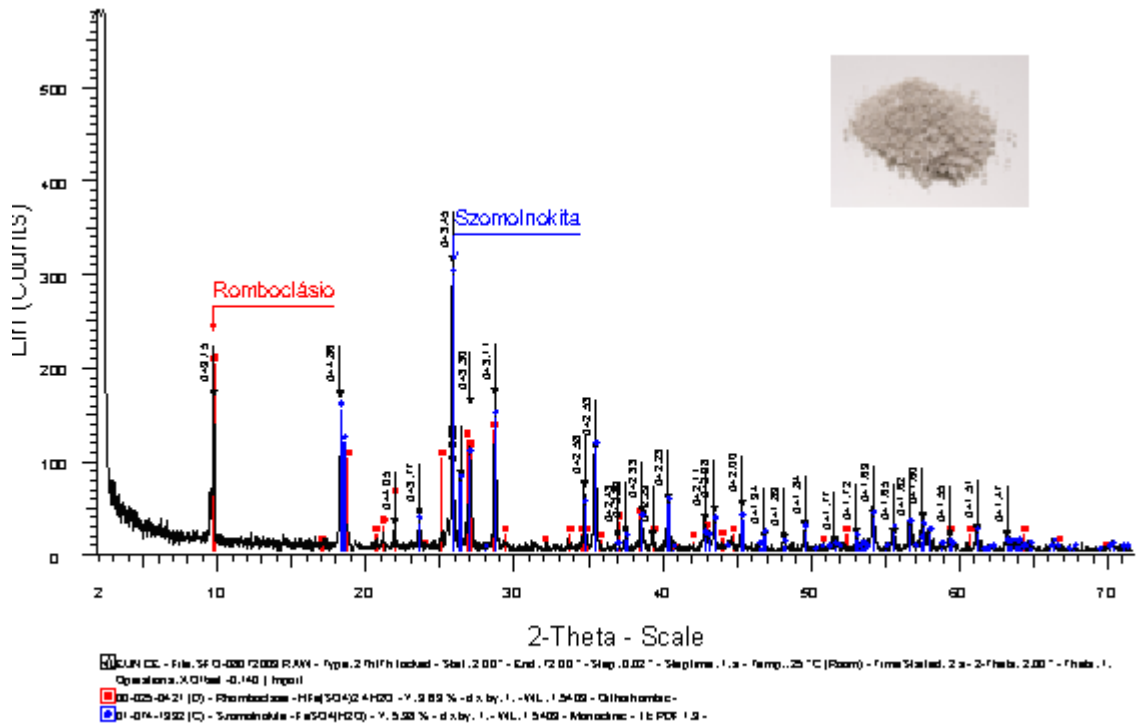


Figura 41. Difratoograma da amostra do produto formado incrustado na coluna 3 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  1,5%, UV-3L).

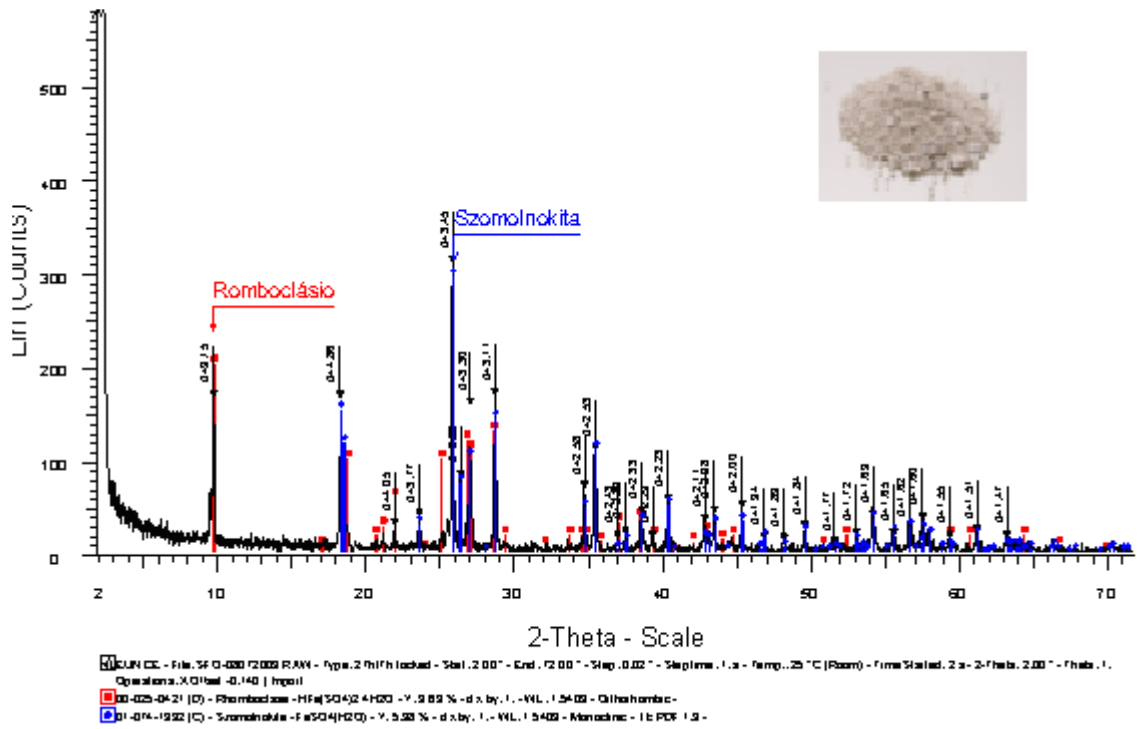


Figura 42. Difratoograma da amostra do produto formado incrustado na coluna 4 (UV-3L).

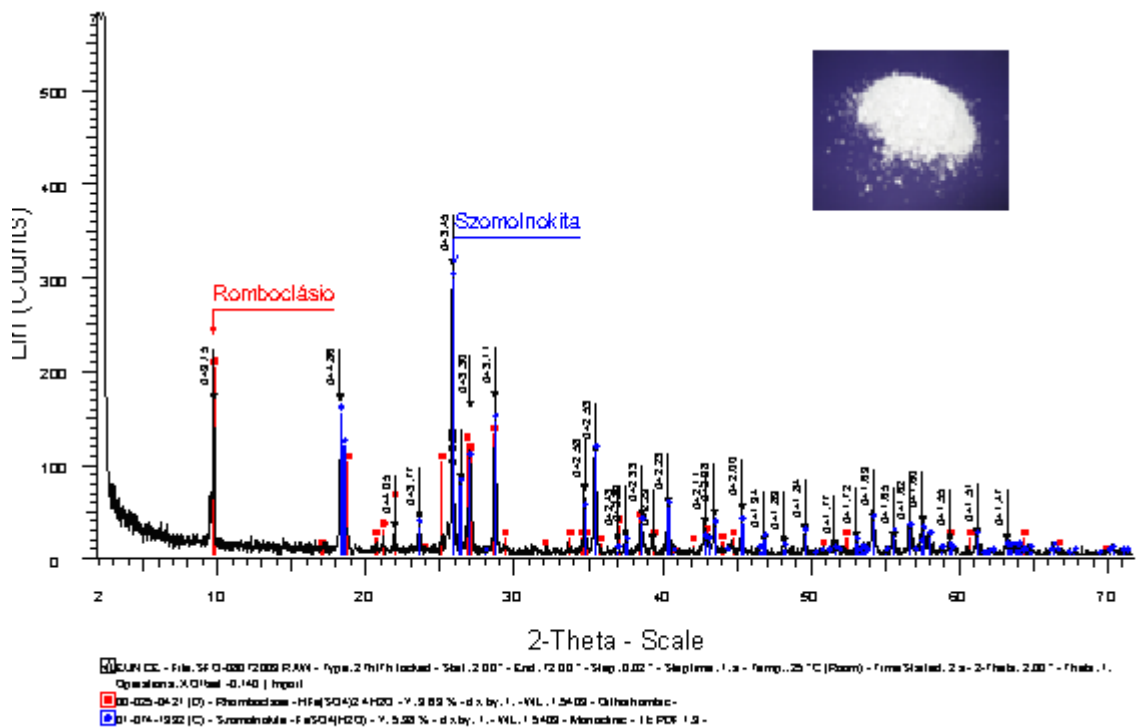


Figura 43. Difratoograma da amostra do produto formado incrustado na coluna 5 (UV-10L).

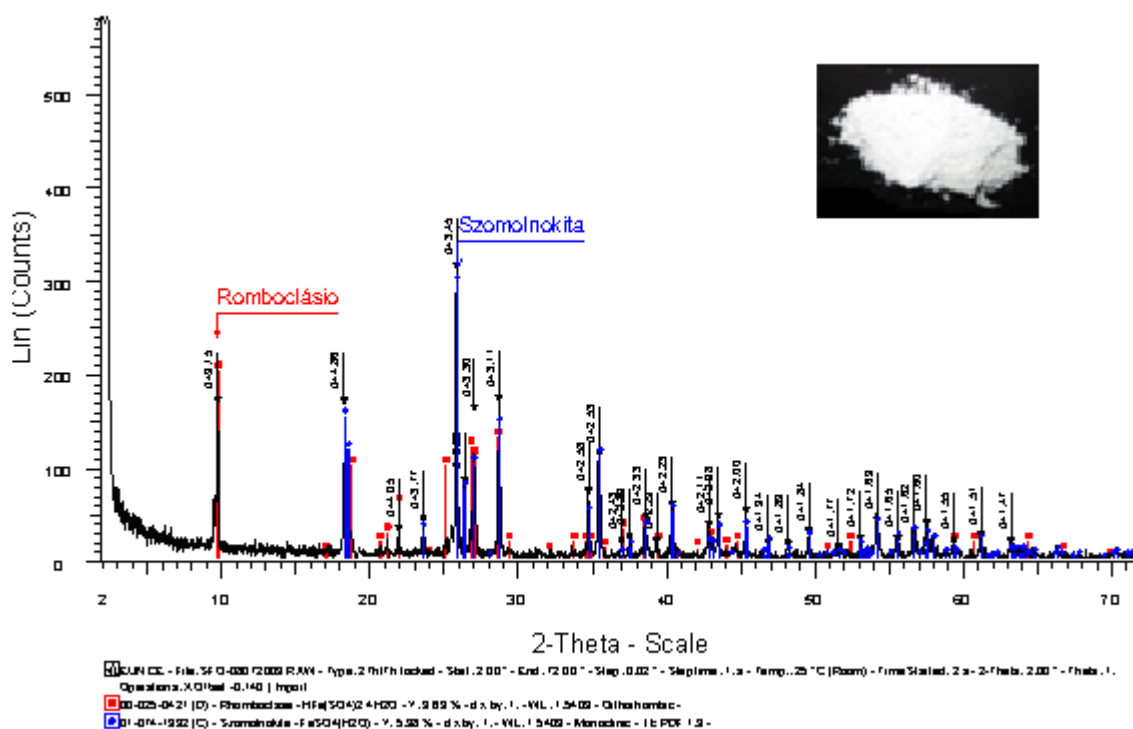
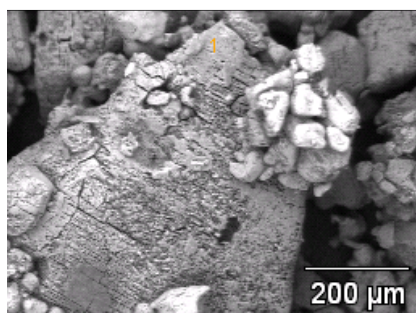
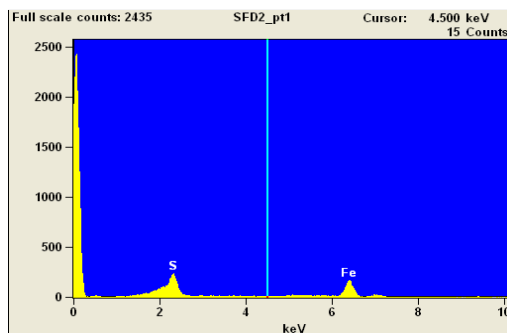


Figura 44. Difratoograma da amostra do produto formado incrustado na coluna 6 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  1,5%, UV-10L).

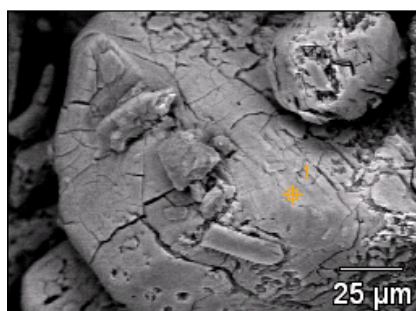
Para a análise morfológica do sulfato ferroso heptaidratado produzido foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a determinação da composição elementar foi utilizada a técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Os resultados das duas técnicas estão apresentados nas Figuras 45 (a) e (b) referentes a melanterita cristalizada na coluna 3, (c), (d), (e) e (f) referentes a melanterita cristalizada na coluna 4.



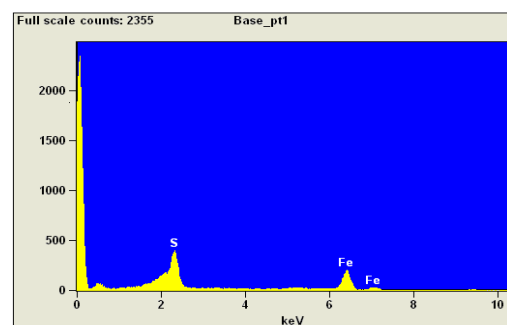
(a)



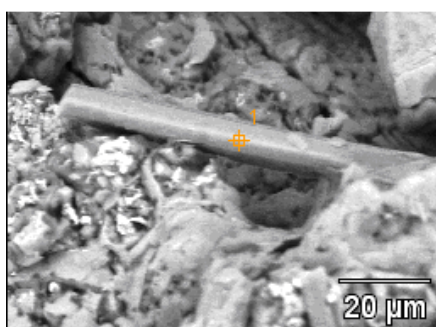
(b)



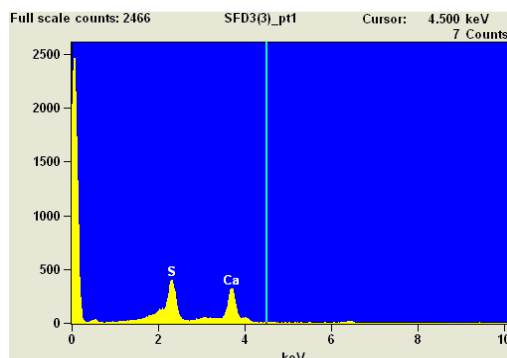
(c)



(d)



(e)



(f)

**Figura 45. Imagens de MEV do sulfato ferroso heptaidratado (a), (c) e (e) e seus espectros de EDS (b), (d) e (f) .**

As imagens de MEV, Figuras 45 (a) e (c), e seus espectros obtidos por EDS mostrados nas Figuras 45 (b) e (d), mostraram a presença dos elementos Fe e S. Para a imagem de MEV (ponto 1 da imagem) da Figura 45 (e), o espectro de EDS mostrou a presença dos elementos Fe, Ca e S. Assim, é possível verificar que, junto com a cristalização da melanterita, ocorreu também a cristalização de alguns pequenos cristais de gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

A presença de cristais de gipsita, juntamente com o sulfato ferroso, pode ser explicada pela presença de carbonato de cálcio no rejeito de carvão, o qual se dissolveu no lixiviado em

função da acidez do meio. Devido ao elevado teor de sulfato no sistema, o cálcio precipitou na forma de sulfato de cálcio hidratado (gipsita). Provavelmente, se a mesma coluna de rejeito de carvão for empregada novamente no processo, a presença de gipsita deverá ser bem menor, uma vez que a maior parte do carbonato de cálcio foi consumido na primeira etapa de extração.

#### 4.5. Avaliação Global do Processo

Os resultados demonstraram que a adição de peróxido de hidrogênio pouco contribuiu para o processo. Sua ação oxidante deslocou o ponto de conversão de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  para um maior tempo de lixiviação. A principal razão de seu uso, que seria o efeito bactericida para inibição da etapa de conversão do  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$  pela ação microbiana, não se fez necessário, uma vez que a presença de bactérias da espécie *Thiobacillus ferrooxidans* não foram encontradas no extrato da primeira etapa de lixiviação. O peróxido de hidrogênio foi empregado na segunda etapa experimental, pois esta já havia iniciado quando foram recebidos os resultados da análise microbiológica. Pode-se afirmar que mesmo utilizando um agente oxidante nas colunas 2,3 e 6, todas ao final do tempo de lixiviação empregado, apresentaram conversão significativa de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ .

Entretanto, a incidência de radiação UV permitiu que o equilíbrio químico entre o  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  fosse a favor do primeiro, permitindo um maior rendimento na produção do sulfato ferroso. A Tabela 9 resume alguns índices de recuperação do processo.

A recuperação do Fe na forma de melanterita em relação ao  $\text{Fe}^{2+}$  no extrato, variou de 63,7% a 80,7%. Esse rendimento pode ser considerado satisfatório. As perdas podem ser explicadas pela acumulação de cristais de szomolnokita e romboclásio na coluna e pela ineficiência no processo de cristalização (presença de  $\text{Fe}^{2+}$  não cristalizado na água de lixiviação).

A recuperação de Fe na forma de melanterita em relação ao Fe total extraído, variou de 49,2% a 63%. Pode-se verificar que as maiores eficiências foram obtidas nas colunas 5 e 6, onde a presença de  $\text{Fe}^{2+}$  foi maior. As perdas neste caso foram decorrentes da ineficiência de conversão do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{+2}$ , pela formação de cristais indesejados e pela ineficiência do processo de cristalização.

**Tabela 9. Valores de recuperação de melanterita no processo.**

COLUNAS	Recuperação da Melanterita (%)		
	Fe Mel. / Fe <sup>2+</sup> Extraído	Fe Mel. / Fe Total Extraído	Fe Mel. / Fe <sup>2+</sup> Pirítico
<b>COLUNA 1</b> (Controle)	0,0	0,0	0,0
<b>COLUNA 2</b> (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,5%)	0,0	0,0	0,0
<b>COLUNA 3</b> (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,5% / UV-3L)	80,7	49,2	7,5
<b>COLUNA 4</b> (UV-3L)	75,0	50,0	9,0
<b>COLUNA 5</b> (UV-10L)	63,7	53,7	8,5
<b>COLUNA 6</b> (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,5% / UV-10L)	67,6	63,8	8,5

Por fim, a recuperação de Fe na forma de melanterita em relação ao Fe pirítico existente na coluna variou de 7,5 a 9,0%. Entretanto, o leito de pirita apresenta ainda potencial para a realização de aproximadamente 6 a 7 ciclos iguais aos efetuados neste trabalho. Potencialmente, 1000 kg de rejeitos de carvão poderiam produzir, teoricamente, 1500 kg de melanterita. Nas condições de eficiência do presente trabalho, essa produção cairia para cerca de 750 kg, considerando a recuperação de Fe na forma de melanterita em relação ao Fe total extraído. Assim, estudos futuros deverão ser conduzidos para aumentar a eficiência de conversão do ferro pirítico em ferro melanterita, em todas as operações unitárias do processo.

## 5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

- O rejeito de carvão utilizado nos experimentos deste estudo apresentou um teor de pirita de 64,9 %. Esse material apresenta aproximadamente 0,30 kg de ferro pirítico por kg de rejeito de carvão, com potencial de gerar até 1,50 kg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (melanterita) por kg de rejeito de carvão.

- O processo de lixiviação da pirita em coluna de percolação permitiu a obtenção de uma lixívia com concentração de ferro total de 40 a 54 g/L, cuja proporção  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$  no equilíbrio é de aproximadamente 50%:50%. Esta lixívia apresenta um pH entre 0,0 e 0,5 e valores de Eh de 300 a 400 mV.

- A conversão do  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  foi satisfatoriamente realizada pela incidência de radiação UV nas colunas de percolação. A proporção de equilíbrio de  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$  passou para cerca de 70%:30% para as colunas com 3 lâmpadas UV e para 80%:20% para as colunas com 10 lâmpadas UV. O tempo necessário para atingir o equilíbrio foi de aproximadamente 80 horas.

- Durante o processo de cristalização obteve-se sulfato ferroso heptaidratado (melanterita –  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). A única impureza identificada foi pequenos cristais de sulfato de cálcio (gispsita -  $\text{CaSO}_4$ ).

- A eficiência de conversão do ferro extraído do rejeito de carvão em melanterita variou de 49% a 64%. As perdas foram decorrentes da conversão parcial de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ , formação de cristais de szomolnokita e romboclásio nas paredes das colunas de percolação e da lixívia residual após o processo de cristalização.

- A produção de melanterita a partir de rejeitos de carvão, empregando um processo de lixiviação sob ação de radiação UV, demonstrou ser possível. Desenvolveu-se uma nova tecnologia para produção de sulfato ferroso, tendo como matéria-prima rejeitos de carvão, minimizando assim, o impacto ambiental, e possibilitando a produção de um novo produto na mineração de carvão.



## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, sugerem-se os seguintes trabalhos futuros:

- Iniciar um novo ciclo de lixiviação nas colunas de rejeito de carvão, utilizando o mesmo material empregado neste trabalho, a fim de se avaliar se é possível obter cristais isentos de gipsita, uma vez que se acredita que a maior parte do carbonato de cálcio foi consumida na primeira etapa de lixiviação.
- Repetir os ciclos de lixiviação nas colunas até o esgotamento da pirita, avaliando a redução de volume e as características finais do material remanescente.
- Aprimorar o controle microbiológico do sistema, relacionando as variáveis físico-químicas com as taxas de crescimento e decaimento bacteriano.
- Determinação de parâmetros cinéticos na conversão dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  com o uso a radiação UV, como a constante cinética e ordem da reação.
- Estudo básico para compreender o conjunto de reações existentes no sistema, levando em conta a presença das formas de ferro, radiação UV e influência do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , entendendo quais os reais fenômenos que ocorrem.
- Estudos para otimizar a eficiência de conversão do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  e da eficiência de cristalização da  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (melanterita).
- Estudo de maneiras para garantir a pureza do  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (melanterita).
- Desenvolver um reator fotoquímico em escala piloto para a produção de sulfato ferroso a partir de rejeitos de carvão a ser empregado nas empresas de mineração de carvão, de forma a transferir esta nova tecnologia para a indústria.

## 7. 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**. Washington D.C.: APHA-AWWAWEF, 2005.

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.

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.

BORAH, D.; BARUAHB, M.K.; GOGOIB, P.C. **Model Study of Pyrite Demineralization by Hydrogen Peroxide Oxidation at 30,8°C in the Presence of Metal Ions (Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Sn<sup>2+</sup>)**. Department of Chemistry, Pragjyotika J. College, Assam, India, 2004.

BORTOT, 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.

CORDEIRO A.C.S., **Inativação por Oxidação Fotocatalítica de Escherichia Coli e Pseudomona sp**. Química Nova, Vol 27, No. 5, pág. 689-694, 2004.

DANIEL, L. A; BRANDÃO, C.C.S; GUIMARAES, J.R; LIBANEO, M; LUCA, S.J. **Métodos Alternativos para Desinfecção de Águas de Abastecimento**. Revista de Engenharia sanitária e ambiental, v.5, n.1 e n.4, p. 103-108, 2000.

DANIEL L. A. **Desinfecção de Esgotos com Radiação Ultravioleta Fotorreativação e Obtenção de Parâmetros Cinéticos**. São Carlos. 182p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil: Hidráulica e Saneamento).- Escola de Engenharia de São Carlos, 1993.

DIMITRIJEVIC, M.; ANTONIJEVIC, M.M.; JANKOVIC, Z. **Kinetics of Pyrite Dissolution by Hydrogen Peroxide in Perchloric Acid**. Technical Faculty Bor, University of Belgrade, Yugoslavia, 1995.

DIMITRIJEVIC, M.; ANTONIJEVIC, M.M.; JANKOVIC, Z. **Leaching of Pyrite with Hydrogen Peroxide in Sulphuric Acid**. Technical Faculty Bor, University of Belgrade, Yugoslavia, 1996.

DUNCAN, B.B., SCHMIDT, M.I., GIUGLIANI, E.R.J., **Medicina Ambulatorial: Conduas de Atenção Primária Baseadas em Evidências**, 3ª edição, Ed Artmed, 2004.

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.

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

GOGATE, P. R., PANDIT, A. B. **A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions**, *Advances in Environmental Research*, vol 8, n. 3-4, p. 501-551, 2004.

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.

GONÇALVES, R. F., **Desinfecção de Efluentes Sanitários**. Capítulo 6, Projeto PROSAB 438p, Vitória - ES, 2003.

HENLE, E. S., LUO, Y., LINN S. **Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and Oxygen React With DNA-derived Radicals Formed During Iron-mediated Fenton Reactions**, *Biochemistry*, v.35, p.12212-12219. 1996.

[http://www.snatural.com.br/Manual\\_Ultravioleta.pdf](http://www.snatural.com.br/Manual_Ultravioleta.pdf), acessado em 05/06/2009.

<http://pt.wikipedia.org> , acesso em 05/06/2009.

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,– **Coal, Determination of forms of sulfur, ISO 157:1996** , 15p.

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

KIWI, J., LOPEZ, A., NADTOCHENKO, V. **Mechanism and Kinetics of the OH- radical Intervention During Fenton Oxidation in the Presence of a Significant Amount of Radical Scavenger (Cl-)**, *Environ. Sci. Technol.*, v.34, p.2162-2168, 2000.

KÖNING, R. UV Wastewater Disinfection: the key to the future. *Water* 21, p. 30-32, 2001.

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.

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

MAGENA,S.J., **Application of a Life Cycle Impact Assessment Framework to Evaluate and Compare Environmental Performances With Economic Values of Supplied Coal Products.** Journal of Cleaner Production, 14, p.1071-1084, 2004.

MALATO, S., BLANCO, J., VIDAL, A., RICHTER, C. **Photocatalysis With Solar Energy at a Pilot-plant Scale: An Overview,** Applied Catalysis B: Environmental 37, p. 1–15, 2002.

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

MALIK, P. K., SAHA, S. K. **Oxidation of Direct Dyes With Hydrogen Peroxide Using Ferrous Ion as Catalyst, Separation and Purification Technology,** n. 31, p. 241-250, 2003.

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

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.

MATTOS, I. L.; SHIRAIISHI K. A.; BRAZ A. D.; FERNANDSE J. R. **Peróxido de Hidrogênio: Importância de Determinação.** Química Têxtil, v. 26, p. 373-380, 2003.

MENEZES, J. C. S. S.; SCHNEIDER, I. A. H. **Produção de um Coagulante a Base de Ferro (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) a Partir de Rejeito de Mineração de Carvão (pirita).** Anais do XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, CD ROM, Ouro Preto, MG., 2007.

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

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

NASCIMENTO, F. M. F.; MENDONÇA, R. M. G.; Macêdo, M. I. F.; Soares, P. S. M.; Resumos do I Congresso Brasileiro de Mina a Céu Aberto & II Congresso Brasileiro de Mina Subterrânea, Belo Horizonte, Brasil, 2002.

NOGUEIRA, R. P., GUIMARÃES, J. R. **Processos Oxidativos Avançados: Uma Alternativa para o Tratamento de Efluentes**. Engenharia Sanitária e Ambiental, V.3, n3-4, p.97-100, 1998.

PERALBA, M. C. **Caracterização Química dos Hidrocarbonetos de Betumes de Carvões Sulbrasilieros**. 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.

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.

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.

SKOUSEN, J., ROSE, A., GEIDERL, G., FOREMAN, J., EVANS, R., HELLIER, W.A **Handobook 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.

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.

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

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

WANG, H.; BIGHAM, J.M.; TUOVINEN, O.H. **Oxidation of Marcasite and Pyrite by Iron-oxidizing Bacteria and Archaea.** *Hidrometallurgy*, v.88, p. 127-131, 2007.

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

ZHAO, X. K., YANG, G. P., WANG, Y. J., GAO, X. C., **Photochemical Degradation of Dimethyl Phthalate by Fenton Reagent, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 161, p. 215–220, 2004.