

III-407 – PRODUÇÃO DE SULFATO FERROSO A PARTIR DA PIRITA PRESENTE EM REJEITO DE CARVÃO MINERAL – ESTUDO EM ESCALA PILOTO

Eunice Maria Vigânico⁽¹⁾

Doutoranda pelo PPGE3M, Escola de Engenharia, UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil.

Selene Javimczik da Silva⁽²⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental, Escola de Engenharia, UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil.

Ivo André Homrich Schneider⁽³⁾

Professor Dr. LTM-DEMIN/PPGE3M, Escola de Engenharia UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil.

Endereço⁽³⁾: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, LTM-DEMIN-PPGE3M, Av. Bento Gonçalves 9500, Bloco IV, Porto Alegre, RS - CEP 91501-970 – Brasil - Tel: 0xx (51)3308-9946. E-mail: ivo.andre@ufrgs.br

RESUMO

O carvão mineral é a fonte de energia primária mais utilizada no mundo. As reservas brasileiras de carvão têm cerca de 30 bilhões de toneladas e estão localizadas na região sul do país. A mineração de carvão gera grandes volumes de rejeitos que podem ser responsáveis por graves danos ambientais. Estes rejeitos contêm alta concentração de pirita (FeS_2), que na presença de ar e água, oxida-se, promovendo a formação da drenagem ácida de mina (DAM). A DAM é uma solução aquosa, fortemente ácida e rica em sulfato e ferro (nas formas Fe^{2+} e Fe^{3+}), além de outros metais associados, que causam a poluição do solo e da água. O presente trabalho teve como objetivo desenvolver uma rota inovadora para a produção de um material de valor econômico, o sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – melanterita), aplicando técnicas hidrometalúrgicas, visando o reaproveitamento dos resíduos sólidos gerados na extração do carvão mineral. Construiu-se, em escala piloto, uma planta de lixiviação com 350 kg de rejeito de carvão. A lixiviação foi realizada com água, em circuito fechado, em condições aeróbias, por um período de 83 dias, obtendo-se um extrato aquoso rico em íons férrico e sulfato. A seguir, procedeu-se mudanças no sistema de forma a estabelecer uma condição anaeróbia ao reator, transformando os íons férricos em ferrosos. O lixiviado, rico em Fe^{+2} , foi precipitado através da adição de etanol, pois o sulfato ferroso é insolúvel em álcool. Após, o precipitado de cor verde clara foi filtrado e caracterizado por análise química elementar e difração de raios X. Os cristais de melanterita apresentaram-se de boa qualidade e com composição química similar ao comercial. Assim, desenvolveu-se uma nova rota para produção de sulfato ferroso comercial tendo como matéria-prima o rejeito de carvão (as rotas tradicionais são decorrentes da produção de ilmenita e de líquidos siderúrgicos), minimizando o impacto ambiental e possibilitando a produção de um novo produto na mineração de carvão.

PALAVRAS-CHAVE: Carvão mineral, pirita, drenagem ácida de mina, sulfato ferroso.

INTRODUÇÃO

O carvão mineral é a fonte de energia primária mais utilizada no mundo. As reservas brasileiras de carvão têm cerca de 30 bilhões de toneladas e estão localizadas nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. No Brasil, é usado principalmente em termoelectricidade e participa significativamente dentro da matriz energética nacional. Nas jazidas brasileiras, o carvão está associado com minerais indesejáveis, como óxidos, silicatos, carbonatos e sulfetos, sendo esse último predominantemente na forma de dissulfeto de ferro (FeS_2 – cristalizado na forma de pirita ou marcassita) (Rubio, 1988). Durante o processo de beneficiamento do carvão, cerca de 30 a 70% do material minerado é refugado, gerando grandes volumes de rejeito dispostos em áreas próximas ao local de mineração e considerados até então sem valor comercial.

A massa de rejeitos de carvão é atualmente estimada em 300 milhões de toneladas. Está presente em 3.050 hectares de passivos ambientais expostos principalmente na Bacia Carbonífera de Santa Catarina. Somando-se a estas áreas de passivos, os depósitos de rejeitos também estão presentes nos pátios operacionais das minas em atividade, cuja superfície alcança um total de 957 hectares. Esses locais geram a drenagem ácida de minas (DAM), cujo volume tratado ainda é baixo, acarretando na contaminação de aproximadamente 790 km de cursos d'água pertencentes às bacias hidrográficas dos rios Araranguá, Tubarão e Urussanga (Gomes, 2004).

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

A prática da simples disposição de resíduos tem se mostrado ineficiente do ponto de vista ambiental. A aplicação dos conceitos da P+L (produção mais limpa) é importante para a produção sustentável de carvão mineral no Brasil, seja reduzindo o volume de rejeitos a serem dispostos nos módulos ou dando destino aos passivos ambientais. Assim, é necessário desenvolver novas tecnologias que visem o reaproveitamento destes materiais. No caso em questão, nas águas lixiviadas da mineração de carvão estão dissolvidos o sulfato férrico, o sulfato ferroso e o ácido sulfúrico, aos quais poderiam ser recuperados.

No caso do sulfato ferroso, desenvolveu-se em escala de laboratório uma tecnologia baseada em processos hidrometalúrgicos e fotoquímicos para a produção de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - melanterita). O processo consistiu na recirculação de água em uma coluna de leito empacotado preenchida com um concentrado de pirita obtido de 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 e algumas impurezas. O lixiviado foi submetido à ação de radiação ultravioleta, em condições que inibiram a ação bacteriana e que permitiram a redução do ferro Fe^{3+} para Fe^{2+} , produzindo um lixiviado rico em sulfato ferroso. Este extrato foi evaporado de forma a permitir a cristalização do sulfato ferroso, o qual foi purificado (Vigânico et al, 2011).

Neste contexto, o foco da presente pesquisa foi realizar estudos de produção de sulfato ferroso em escala piloto, utilizando um concentrado de pirita obtido a partir de um rejeito da mineração de carvão. O estudo permitiu avaliar o processo em escala mais próxima da real, obtendo-se parâmetros de projeto. É importante ressaltar a ampla aplicação do sulfato ferroso, que é empregado como suplemento para o tratamento da anemia, rações de animais, como coagulante no tratamento da água e efluentes. Ainda, é um dos reagentes da Reação de Fenton, um processo oxidativo avançado (POA), com aplicação no tratamento de efluentes com componentes orgânicos (Metcalf e Eddy, 2003).

REAÇÕES ENVOLVIDAS

De uma forma simplificada, a oxidação da pirita ocorre por dois mecanismos, o mecanismo direto e o mecanismo indireto (Kontopoulos, 1998). A reação direta, que ocorre principalmente nos estágios iniciais de oxidação da pirita, é dada pela seguinte reação:



A reação indireta, que ocorre essencialmente em estágios mais avançados do processo, é decorrente da ação conjunta das reações (2) e (3).



(via ação bacteriana)

A reação (3) ocorre somente em pH menor que 3,0 e se dá pela ação de bactérias acidofílicas (por exemplo, a bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*) que convertem o Fe^{2+} a Fe^{3+} , retroalimentando a reação (2) em um processo autocatalítico.

MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de concentrado de pirita foi fornecida por uma empresa situada no município de Figueira, Estado do Paraná. A amostragem foi efetuada usando os procedimentos recomendados na NBR 10007. A granulometria

do material é grosseira, 100% abaixo de 50 mm. As características do material encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Características do rejeito de carvão.

Parâmetro	Teor (%)
Carbono Fixo	8,5
Matéria volátil	25,1
Cinzas	66,4
Enxofre total	39,94
Enxofre pirítico	39,08
Enxofre sulfático	0,86
Enxofre orgânico	N.D.
Teor Pirita	78

O resultado obtido na análise realizada por difração de raios X (Figura 1) demonstrou a presença predominante da fase cristalina relativa a pirita (FeS_2). Todavia, a presença de quartzo (SiO_2), gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), fosfato de alumínio hidratado ($\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), barita (BaSO_4), calcita (CaCO_3) e magnetita (Fe_3O_4) também foram detectadas.

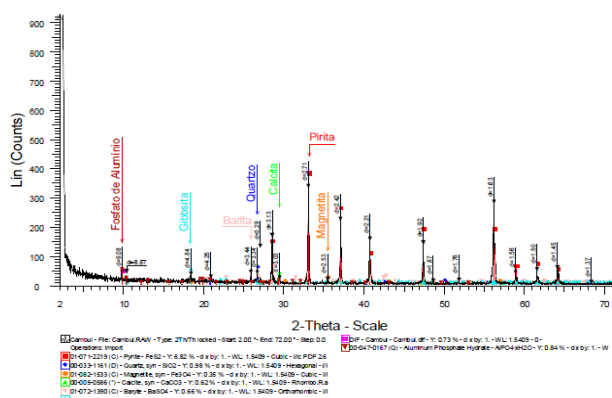


Figura 1: Difração de Raios X da amostra do rejeito de carvão.

A abordagem metodológica para a produção em escala piloto do sulfato ferroso foi dividida em três etapas: (a) a produção de um lixiviado rico em ferro a partir de um concentrado de pirita; (b) a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} ; e (c) precipitação do sulfato ferroso.

Esse estudo foi conduzido em planta piloto, que pode ser visualizada nas imagens da Figura 2. O sistema consiste basicamente por dois reservatórios de polietileno com capacidade de $0,5 \text{ m}^3$. Um deles foi preenchido com o concentrado de pirita e outro tinha a função de armazenar e permitir o bombeamento da água de lixiviação. Empregou-se 350 kg de concentrado de pirita e 400 L de água de abastecimento público.

A lixiviação (etapa a) foi realizada em circuito fechado, sob condições aeróbias, para a obtenção de um extrato rico em sulfato de ferro. Para a recirculação foi empregada uma bomba peristáltica resistente à acidez do meio. O período de lixiviação foi de 83 dias. A água lixiviada foi monitorada semanalmente em relação ao teor de ferro (total, Fe^{2+} e Fe^{3+}) pH e Eh (eletrodo de prata/cloreto de prata). Não foi colocada água de reposição no sistema, o processo de evaporação natural foi considerado benéfico para o processo, pois o intuito foi obter uma água lixiviada rica em ferro. Nesta etapa, a reação (1) foi predominante nos estágios iniciais e o processo autocatalítico promovido pelas reações (2) e (3) nas etapas mais avançadas.

Uma vez atingida concentração desejada de ferro (aproximadamente 50 g/L), iniciou-se o processo de redução do ferro (etapa b). O extrato foi bombeado e mantido no tanque de lixiviação contendo o rejeito piritoso. O fluxo de recirculação foi interrompido e manteve-se o lixiviado no ambiente poroso entre as partículas de pirita por 20 dias. O sistema foi lacrado e a superfície do leito de pirita coberta por sacos de areia para evitar a entrada de ar. Nesta condição, propiciou-se que ocorresse o processo de redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} pela reação (2). Contudo, devido ao consumo de O_2 no meio, houve uma inibição da reação (3), proporcionada pela ação bacteriana. Após 20 dias foram medidos os mesmos parâmetros realizados na etapa (a). Todas as análises seguiram os procedimentos descritos no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”

(APHA, 2005).

Com a finalidade de precipitar o sulfato ferroso (etapa c), adicionou-se etanol de padrão analítico ao lixiviado. Os cristais de melanterita foram filtrados, secos em temperatura ambiente e caracterizados por difração de raios X.



Figura 2: Planta piloto para lixiviação do rejeito piritoso e produção de sulfato ferroso.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 mostra as variações do pH e do Eh durante o processo de lixiviação e redução ao longo dos dias na planta piloto. O lixiviado apresentou valores de pH baixos, o que indica a formação de H_2SO_4 durante o processo de oxidação da pirita. Nota-se, através da análise da Figura 3, que seus valores permaneceram dentro do campo de formação da melanterita (sulfato ferroso heptahidratado).

Tabela 2: Características do lixiviado recirculado na planta piloto.

dias	11	18	25	32	43	50	58	68	83	103
pH	2,35	2,31	2,31	2,11	2,17	2,01	1,91	1,91	1,92	3,23
Eh (mV)	465	467	473	552	534	579	561	562	564	386

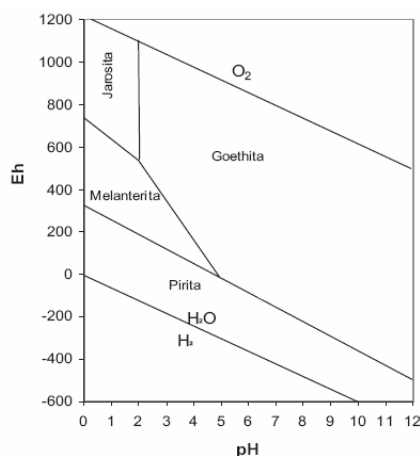


Figura 3: Diagrama pH – Eh para o sistema água, ferro, sulfato e oxigênio a 25°C de temperatura e pressão 1 atm, definindo o campo de estabilidade da fase mineral melanterita .

Fonte: Simplificado de Brakeet al. (2001).

A Figura 4 mostra a massa de ferro em kg (nas formas Fe^{2+} e Fe^{3+}), extraído dos 350 kg de rejeito piritoso durante o processo de lixiviação no período de 83 dias. Observa-se um aumento gradual da concentração de ferro total com o passar do tempo, sendo que a partir do 58º dia, esta concentração tende a ser constante. Até 43º dia, o ferro na forma Fe^{2+} predominou. A partir de então, o Fe^{2+} passou a ser convertido gradualmente para a forma Fe^{3+} . Assim, produziu-se na etapa (a), em meio aeróbio, 50 L de um extrato rico em sulfato de ferro, com concentração de 45,8 g/L de ferro total, sendo 60% na forma de Fe^{2+} e 40% na forma de Fe^{3+} .

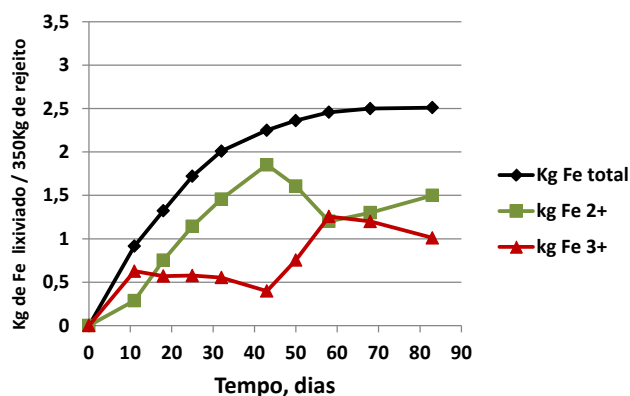


Figura 4: Quantidade de ferro lixiviado na planta piloto em função do tempo.

Após a obtenção do extrato lixiviado, procederam-se os estudos de redução do Fe^{3+} em Fe^{2+} em meio anaeróbio (etapa b) para obtenção do sulfato ferroso. O desempenho de conversão de Fe^{3+} para Fe^{2+} foi satisfatório, pois em 20 dias foi possível converter 99% Fe total em Fe^{2+} , restando somente 1% na forma Fe^{3+} . Durante este período houve também um pequeno acréscimo na concentração de ferro. Ao final desta etapa, obteve-se aproximadamente 50 L de uma solução com 50 g/L de ferro ferroso.

Para o sulfato ferroso precipitar foi necessário adicionar etanol, pois o sulfato ferroso é insolúvel em álcool (etapa c). Após adição de etanol na solução, observou-se um precipitado de cor verde claro, como mostra a figuras 5 e 6. Este procedimento foi conduzido na proporção de 1:1 de álcool PA e sulfato ferroso, em temperatura ambiente.

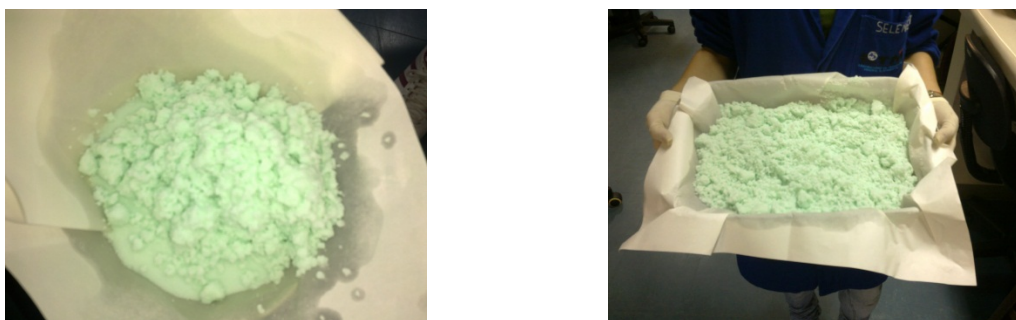


Figura 5: Imagens mostrando o aspecto do sulfato ferroso precipitado em etanol.

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

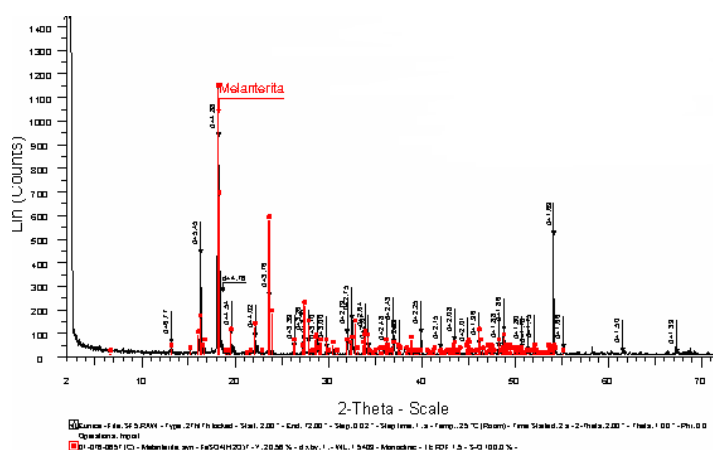


Figura7: Difração de raios X comprovando a presença majoritária de sulfato ferroso heptahidratado.

A Tabela 3 apresenta os valores de recuperação de melanterita obtidos. Para 50 litros finais de solução de sulfato ferroso obtido ao final de 103 dias, 15,11kg de melanterita foram precipitados, representando 100% de recuperação de sulfato ferroso no processo de lixiviação. A recuperação de Fe na forma de melanterita em relação ao Fe pirítico existente no reator (300 g de Fe pirítico por kg de rejeito de carvão) foi de 4,75%. Entretanto, o leito de pirita apresenta ainda, potencial para a realização de muitos outros ciclos iguais aos efetuados neste trabalho, podendo extrair uma maior quantidade de Fe, até o esgotamento da pirita, precipitando assim, uma maior quantidade de sulfato ferroso.

Tabela 3: Dados gerais do processo de produção de sulfato ferroso.

Volume final de solução contendo 50 g/L de Fe²⁺	Massa de sulfato ferroso precipitado	Fe Melant./ Fe²⁺ Extraído (recuperação de sulfato ferroso na etapa de precipitação)	Fe Melant. / Fe Pirítico (recuperação de sulfato ferroso incluindo as etapas de lixiviação e precipitação)
50 L	15,1 kg	100 %	4,75 %

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstraram que é possível produzir sulfato ferroso heptahidratado a partir de rejeitos de carvão. O processo inclui 3 etapas: uma etapa de lixiviação em meio aeróbico, uma etapa de redução em ambiente anaeróbico e uma etapa de cristalização.

A rota de produção é inovadora e pode trazer benefícios econômicos para as mineradoras. Em relação ao resíduo, o processo reduz o volume, diminui o potencial poluidor e pode proporcionar ganhos econômicos para as empresas do setor mineral. O processo é simples, prático e possivelmente de baixo investimento e viável no contexto da mineração de carvão.

Esse processo valoriza a pirita presente nos rejeitos de carvão, pois possibilita a produção de um novo produto na mineração de carvão.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FAPERGS e a Rede Carvão pelos recursos financeiros para o desenvolvimento da presente pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th Edition. Washington D.C: APHA-AWWA-WEF, 1134p., 2005.
2. GOMES, C.J.B. Projeto para Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense: Relatório de Atividades –[www.siecesc.com.br/meio ambiente](http://www.siecesc.com.br/meio_ambiente). Fevereiro de 2004.
3. 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.
4. METCALF & EDDY. Wastewater Engineering. Treatment and Reuse. 2003, Boston: McGraw-Hill.
5. MONTEIRO, K.V. Carvão: O Combustível de Ontem. Porto Alegre: Núcleo Amigos da Terra, 82p. 2004.
6. RUBIO, J. 1988, Carvão Mineral Caracterização e Beneficiamento. Porto Alegre: Nova Linha Artes Gráficas, 240p.
7. SKOUSEN, J., ROSE, A., GEIDERL, G., FOREMAN, J., EVANS, R., HELLIER, 1998, W.A Handbook of Technologies for Avoidance and Reclamation of Acid Mine Drainage. Morgantown, WV: National Mine Land Reclamation Center, West Virginia University.
8. VIGÂNICO, E.M.; COLLING, A. V.; SILVA, R. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; Biohydrometallurgical/UV production of ferrous sulphate heptahydrate crystals from pyrite present in coal tailings. Minerals Engineering, v.24. p.1146–1148, 2011.