



## **Estudo da precipitação seletiva de elementos químicos para o tratamento de drenagem ácida de Mina de Carvão**

**Jussara Pavei, Pizzolo<sup>1</sup>, Michael Peterson<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC (jussara\_pavei@hotmail.com)

<sup>2</sup>Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC (mpe@unesc.net l)

### **Resumo**

As indústrias de carvão localizada no sul de Santa Catarina fazem parte de um importante setor industrial, como a produção de eletricidade. Juntamente com o carvão tem o mineral pirita ( $\text{FeS}_2$ ), com o nome de sulfeto de ferro. Este resíduo contém sulfetos que são oxidados em ar e em água, provocando o processo de acidificação de drenagem de minas (DAM). Titulações foram realizadas com hidróxido de sódio (NaOH). Os resultados de Espectrometria de Absorção Atômica / Chama, Difração Turbidimetria e de raios-X foram satisfatórios para a identificação de elementos químicos na drenagem. Um destes rejeitos é composto de ferro, que serão submetidos a um tratamento térmico de calcinação, e então obter a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Outro composto de ferro obtido da drenagem ácida de mina é a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), estudos mostram que a síntese de nanopartículas de magnetita tem sido o foco de várias investigações em aplicações ambientais. Trabalho nesta área mostram a importância do estudo da drenagem ácida de minas para fins industriais, oferecendo além de reduzir o impacto ambiental causado pela mineração de carvão, mas também para obter produtos com custo de implementação muito baixo, já que eles são usados como materiais de rejeitos poluidores.

Palavras-chave: Drenagem ácida de mina; Carvão; Impacto ambiental.

Área Temática: Resíduos Sólidos

### **Abstract**

*The coal industries located in southern Santa Catarina are part of an important industrial sector, as production of electricity. Along with coal has the mineral pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), with the name of iron sulfide. This residue contains sulfide minerals that are oxidized in air and water, triggering the process of acidification of mine drainage (AMD). Titrations were performed with sodium hydroxide (NaOH). The results of Atomic Absorption Spectrometry / Flame, Turbidimetric and X-ray Diffraction were satisfactory for the identification of chemical elements in the drainage. One of these tailings is composed of iron, which will undergo a calcination heat treatment, and then obtaining the hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Another compound of iron obtained from the acid mine drainage is the magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), studies show that the synthesis of magnetite nanoparticles has been the focus of several investigations in environmental applications. Work in this area show the importance of the study of acid mine drainage for industrial purposes, offering in addition to reducing the environmental impact caused by coal mining, but also to obtain products with very low implementation cost, since they are used as materials tailings polluters.*

*Key words: Acid mine drainage; Coal; Environmental Impact.*

*Theme Area: Solid Waste*



## 1 Introdução

Como principal foco de pesquisa, este trabalho vem buscar alternativas tecnológicas de utilização da drenagem ácida para o desenvolvimento de novos produtos.

Trabalhos realizados nesta área mostram a importância do estudo sobre a drenagem ácida para fins industriais, proporcionando redução do impacto ambiental causado pela mineração de carvão, como também a obtenção de produtos de grande aplicação com baixo custo, pois, são utilizados materiais na forma de rejeitos poluidores.

## 2 Referencia Teórico

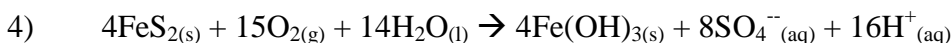
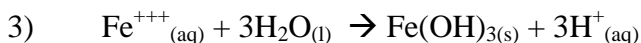
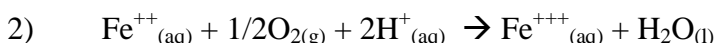
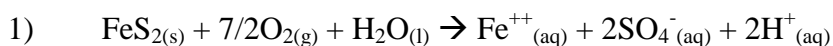
A região sul Catarinense tem um histórico de mais de um século de mineração de carvão. O lado negativo desta exploração sem cuidados ambientais foi o surgimento de um grande número de áreas degradadas pela mineração do carvão. Uma das principais consequências foi à destruição de terras e poluição dos principais rios da região, com aumento de sua acidez e concentração de metais pesados (PETERSON *et al*, 2010).

O carvão produzido é dividido em dois tipos: energético e metalúrgico. O carvão energético é destinado às termelétricas e o metalúrgico destina-se principalmente à fabricação de agregados siderúrgicos e produtos carboquímicos (EVANGELOU, 1995).

A Drenagem Ácida de Minas (DAM) representa um dos mais severos problemas ambientais da indústria da mineração a nível mundial (com a poluição de águas e solos). A DAM é gerada pela oxidação da pirita e a formação de ácido sulfúrico, sulfato e íons ferrosos e férricos. (SILVEIRA, *et al*, 2007).

Além da pirita, o carvão brasileiro contém Mn, Fe, Cu, Pb, Zn, Ge, Se, e Co. E a água utilizada para beneficiamento de carvão provoca oxidação da pirita, formando uma drenagem ácida de mina (DAM). Esta drenagem solubiliza os metais, transportando-os para o ambiente, tornando o tratamento uma exigência (MARCELLO, *et al*, 2008).

Junto ao carvão está o mineral pirita ( $\text{FeS}_2$ ), com nome de sulfeto de ferro. Este é responsável pelo mecanismo gerador de drenagem ácida em combinação com o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) do ar e a água. O mecanismo químico de geração de drenagem ácida em minas (DAM) de carvão está descrito de acordo com equação 1, 2, 3,4 (EVANGELOU, 1995).



O íon ferroso gerado na reação (equação 1) pode ser oxidado ao estado férrico (equação 2) que se hidrolisa gerando mais acidez (equação 3). Os hidróxidos ferrosos e férricos, associados na reação química (equação 2), dão a cor vermelho alaranjada que é característica da drenagem ácida da mina. Esta pode ser observada geralmente nos córregos e nas áreas da mina de carvão. Uma vez que os produtos da oxidação estão na solução, a etapa que determina a reação ácida é a oxidação do íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ao íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (EVANGELOU, 1995).

Outra importante área são as nanopartículas de magnetita, que são aplicadas desde na biomedicina e entrega de medicamentos controlados até nanosorventes em engenharia ambiental, pelo fato deste ter altas propriedades magnéticas (WEI e VIADERO, 2006).

A utilização de resíduo siderúrgico abundante é composta predominantemente de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a mesma representa uma alternativa de baixo custo no tratamento e



adequação para remoção de metais pesados em solução como cobre níquel, chumbo e cádmio (ORTIZ, 2000).

Um dos rejeitos contidos na DAM é o composto de ferro, que quando tratado termicamente (processo de calcinação) reage formando hematita, pigmento de coloração avermelhada. (PETERSON, *et al*, 2011).

A hematita, é do conhecimento científico e tecnológico que se tem sua importância como um catalisador, pigmentos, trocador de íons, magnético material, componente da bateria de lítio-íon e também como sensor de gás ( AL-KADY, *et al*, 2011).

### 3 Metodologia

Os ensaios de precipitação química foram realizados com efluente sintético e natural, denominados drenagem ácida de mina.

Prepararam-se cinco amostras de drenagem ácida em laboratório para a obtenção de magnetita ( $Fe_3O_4$ ), com os seguintes procedimentos:

1ª Amostra: Foram misturados 13, 8012g de pirita moída com 1400 ml de água deionizada num Becker de 2000 ml. Nesta solução foi colocada uma bomba de ar a fim de criar drenagem ácida de mina em laboratório. Após sete dias medindo o pH desta solução periodicamente observou-se que este se estabilizou próximo de pH 3.0. Retirou-se a pirita decantada e realizou-se a caracterização do sobrenadante. A análise de chumbo e ferro total prosseguiu pelo método analítico de Espectrofotômetro de Absorção Atômica/Chama e sulfatos pela técnica do Turbidimétrico. O restante de drenagem da amostra foi titulado de Hidróxido de sódio (NaOH) 0,48M. Após a titulação houve a secagem em uma manta de aquecimento do precipitado e realizado o ensaio de difração de raios-X

2ª Amostra: Foram misturados 15g de pirita moída com 1990 ml de água deionizada em um Becker de 2000 ml. Utilizando uma bomba de ar, a reação ficou ocorrendo por quinze dias. Tirou-se o sobrenadante e analisou-se ferro total, chumbo pelo método de Espectrofotômetro de Absorção Atômica/Chama e sulfatos pelo Turbidimétrico. Em seguida realizou-se a secagem em uma estufa.

3ª Amostra: A pirita e o sobrenadante restantes da 2ª amostra foram colocados em um Becker, adicionou-se água deionizada até completar 2000 ml. Colocou-se uma bomba de ar e após sete dias, houve a filtração da solução e posteriormente análise de chumbo, sulfatos e ferro total do filtrado. O restante do filtrado foi colocado para reagir com oxigênio fornecido pela bomba de ar por mais cinco dias e posteriormente titulado com Hidróxido de sódio (NaOH) 0,48M, até pH 11,40.

4ª Amostra: A pirita restante retida no filtro da 3ª amostra (10,59g) foi adicionada em um Becker com 2000 ml de água deionizada, junto à solução foi acoplada uma bomba para fornecer oxigênio à solução. A solução ficou reagindo durante 7 dias medindo o pH duas vezes por dia. Filtrou-se a solução e titulou-se o filtrado com hidróxido de sódio (NaOH) 0,4844M até pH 11,42.

Foi coletada amostra de drenagem ácida na Carbonífera Criciúma e feita análise do pH. Fez-se a titulação com hidróxido de sódio (NaOH) 0,48 M. A secagem do precipitado foi conduzida em uma estufa.

Realizou-se o tratamento térmico em um forno, com uma taxa de 15 °C/min até estabilizar em 900°C, manteve a temperatura por 1 hora. Caracterizou a amostra por DR-X.

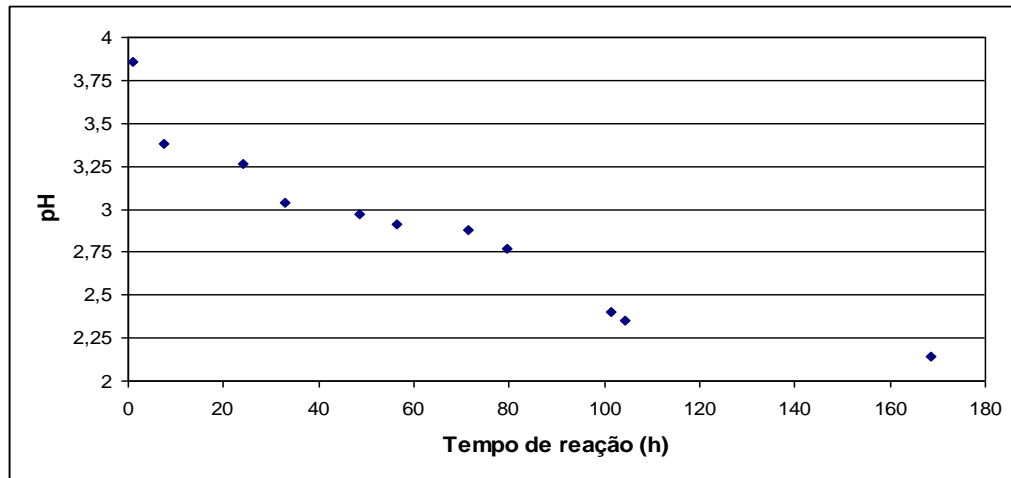
### 4 Resultados

Na fabricação de drenagem ácida em laboratório, através da medição periódica do pH, observou-se que quanto maior o tempo de reação do mineral pirita com a água e oxigênio



menor é o pH da reação. A Figura 1 mostra o decréscimo do pH com o aumento do tempo de reação em laboratório.

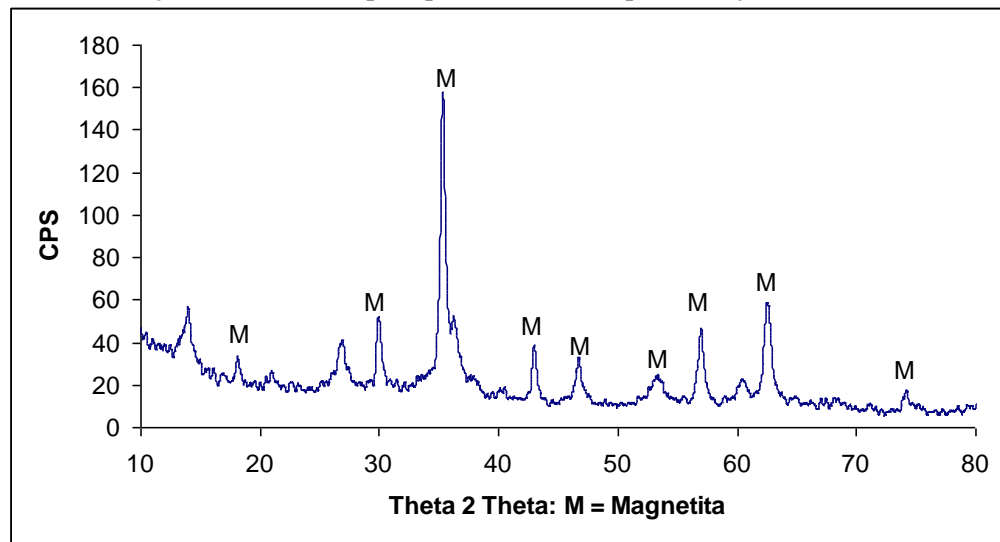
Figura 1 - Valores de pH de acordo com o tempo de reação da geração de drenagem sintética



Isso evidencia as consequências que ocorrem no meio ambiente causada pela mineração de carvão á céu aberto.

O resultado apresentado no difratograma (Figura 2) da 1ª amostra mostrou-se satisfatório para a presença de magnetita, já que os principais picos presentes no mesmo são do mineral e a coloração quando houve a titulação apresentou-se esverdeada. O aparecimento de magnetita esteve presente apenas na 1ª amostra de drenagem sintética.

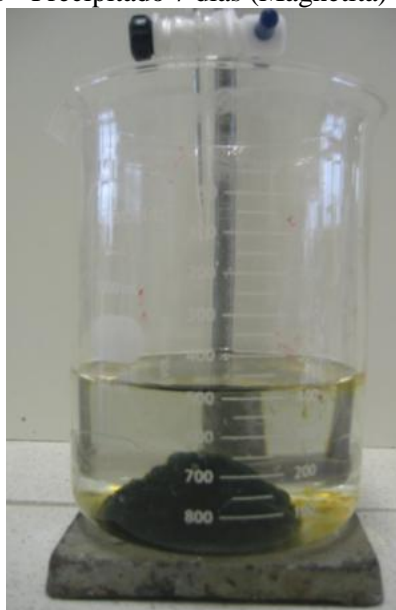
Figura. 2 - Difração de Raio-X do precipitado formado após titulação de NaOH da 1ª amostra



Isso comprova que o íon ferroso,  $Fe^{2+}$ , converte-se em hidróxido ferroso em  $pH > 8,5$  e o precipitado apresenta uma coloração verde-azulada (Figura 3), (POSSA e SANTOS, 2003).



Figura. 3 - Precipitado 7 dias (Magnetita) de reação



Após a filtração da 3ª amostra, a coloração da solução ficou transparente e em seguida feita a titulação houve precipitado de cor amarelo-alaranjado (Figura 4).

Figura 4– Precipitado 14 dias de reação



Na presença de oxigênio, o íon ferroso  $\text{Fe}^{2+}$  se oxida a íon férrico,  $\text{Fe}^{3+}$  e em  $\text{pH} > 3,5$  forma-se um precipitado laranja-amarelado de hidróxido férrico, conhecido como “yellow boy”. (POSSA e SANTOS, 2003).

Na 4ª amostra como mostrada na figura 5, a coloração mostrou-se amarelo-alaranjado depois da titulação, porém com menos precipitado, devido a um tempo maior reagindo.



Figura 5– Precipitado 21 dias de reação



Os resultados de Ferro, Sulfatos e Chumbo condizem que quanto mais tempo reagindo à drenagem ácida de mina (DAM) menor a concentração dos metais em meio líquido já que são encontrados no estado sólido em forma de precipitados presentes na drenagem.

Os precipitados obtidos na titulação de hidróxido de sódio (NaOH) na drenagem ácida coletada na carbonífera, foram basicamente compostos de ferro. A amostra foi calcinada para a obtenção da hematita, que se realizou ensaio para utilização como pigmento de vidro (Figura 6).

Figura 6 - Pigmento Hematita utilizado na obtenção de vidro



## 5 Conclusão

A partir dos resultados de drenagem natural e sintética obteve-se composto de ferro que tratado termicamente resulta em hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), que pôde ser utilizado para a pigmentação de vidro.



Ensaios realizados em laboratório com drenagem sintética apresentaram propriedades magnéticas que podem passar por um processo de síntese para obtenção de nanopartículas magnéticas que tem sido foco de várias investigações em aplicações ambientais.

### Referências

AL-KADY, A. S.; GABER, M.; HUSSEIN, M. M.; EBEID, E. M. “*Structural and fluorescence quenching characterization of hematite nanoparticles*”. *Spectrochimica Acta Part A* 83 398–405. (2011).

EVANGELOU, V. P. **Pyrite Oxidation And its Control: Solution Chemistry, Surface Chemistry, Acid Mine Drainage (AMD), Molecular Oxidation Mechanisms, Microbial Role, Kinetics, Control, Ameliorates And Limitations, Microencapsulations**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2000.

MARCELLO, R. P.; 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*: 88, 1280–1284.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de Magnetita como material adsorvedor dos metais  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  em solução**. Tese, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada á Universidade de São Paulo, 2000.

PETERSON, M, PIZZOLO, J. P, VIEIRA, G. B. Estudo de metodologias de valorização da drenagem ácida de mina de carvão do sul catarinense. 2º CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE. 28 á 30 de abril de 2010, Bento Gonçalves – RS, Brasil

PETERSON, M, PIZZOLO, J. P, PIZZOLO, J. P, TRAMONTIN, D. P, VIEIRA5, G. B. Estudo E Obtenção De Produtos De Valor Agregado a Partir Da Drenagem Ácida De Mina Do Sul De Santa Catarina. III CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL: GRAMADO. 21 á 24 de agosto de 2011. Gramado – RS, Brasil, 2011.

POSSA M. V, SANTOS, M. D. C.DOS. Tratamento de Drenagem Ácida de Mina por Processo de Neutralização Controlada. Contribuição técnica elaborada para o Seminário Brasil-Canadá de Recuperação Ambiental de Áreas Mineradas, Vol. 1, Florianópolis, SC, Dezembro, pp. 9. 2003.

SILVEIRA, N, DA A, RUBIO, J, SILVA, R. D. R. Técnicas para tratamento e aproveitamento de águas ácidas residuais da mineração de carvão. III WORKSHOP GESTÃO E RECURSO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA. , 22 á 24 de novembro de 2007. Porto Alegre, Brasil, 2007

WEI, X.; VIADERO Jr.”*Synthesis of magnetite nanoparticles with ferric iron recovered from acid mine drainage: Implications for environmental engineering: Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects* 294 (2007) 280–286.