

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais (PPGE3M)

Rodrigo de Almeida Silva

RECUPERAÇÃO HIDROMETALÚRGICA DE METAIS DA
DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS POR PRECIPITAÇÃO SELETIVA

Porto Alegre, Novembro de 2010

RODRIGO DE ALMEIDA SILVA

**RECUPERAÇÃO HIDROMETALÚRGICA DE METAIS DA DRENAGEM ÁCIDA
DE MINAS POR PRECIPITAÇÃO SELETIVA**

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial à obtenção do título de doutor em
Engenharia – Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia
Extrativa

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Otávio Petter

Porto Alegre, RS.

2010

Este trabalho foi desenvolvido pelo doutorando **RODRIGO DE ALMEIDA SILVA** com o título de **RECUPERAÇÃO HIDROMETALÚRGICA DE METAIS DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS POR PRECIPITAÇÃO SELETIVA**, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e Materiais, área de concentração em Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa, sendo analisado e julgado adequado para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e aprovado em sua forma final pelo orientador e pelo coordenador do Programa em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider
Orientador
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Carlos Otávio Petter
Coorientador
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Carlos Pérez Pergmann
Coordenador do PPGE3M
Escola de Engenharia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

BANCA EXAMINADORA:

Dr . Jailton Joaquim da Rosa

Dr. Paulo Ricardo Nunes da Conceição

Prof. Dr .Elvis Carissimi

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por todas as coisas que Ele nos proporciona.

À minha família: Mãe (Lori) e Pai (Setembrino *in memorian*) e, em especial, à Micheli e à Pâmela, por tudo.

Aos integrantes do LAPROM, especialmente aos professores Carlos Petter e Carlos Hoffmann Sampaio, e aos amigos Gerson Miltzarek e Gelsa Edith.

Ao amigo e Professor Ivo André Schneider, pelo exemplo pessoal e acadêmico, pela confiança e oportunidade de realizar este trabalho.

A todos os colegas do LEAMET, pela amizade nestes últimos seis anos e que de alguma forma colaboraram com a minha formação.

Ao CNPq, CAPES e FAPERGS, por propiciar os recursos necessários ao desenvolvimento desta pesquisa.

À Carbonífera Criciúma, pela colaboração durante a realização de nossas pesquisas.

À Rede Carvão, pelo suporte financeiro e material para a realização deste trabalho.

À UFRGS e ao Governo Federal, que investiu aportes consideráveis de recursos na educação nos últimos oito anos.

Sonho de Carreiro, Luiz Menezes, 1967 [...]

Mentira! A tal de igualdade não existe por aqui. Que adianta se amar aos outros se os outros não dão amor? Pega a picana, piazinho e acorda esse boi manheiro, pois filho de carreiro nunca pode ser doutor [...]

RESUMO

A drenagem ácida de minas (DAM) é um importante problema ambiental na mineração de carvão. O tratamento convencional da DAM envolve a adição de reagentes alcalinos para aumentar o pH e precipitar os metais dissolvidos como hidróxidos. Embora o tratamento ativo seja eficiente, apresenta as desvantagens de um alto custo operacional e problemas relacionados com a disposição do lodo gerado. Uma possível maneira de minimizar esses problemas é com o tratamento da DAM de forma a recuperar os elementos metálicos na forma de produtos com valor agregado. Assim, o objetivo do presente trabalho foi estudar o processo de precipitação seletiva para recuperar o ferro e/ou ferro + alumínio para a produção de coagulantes e pigmentos. A DAM foi coletada em canal próximo a um depósito de rejeitos de carvão no estado de Santa Catarina e caracterizada com relação a pH, vazão, sólidos totais, acidez, sulfatos e metais (Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Ca, Ni, Cd, Pb e Cr). O ferro foi recuperado da DAM por precipitação seletiva em $\text{pH } 3,6 \pm 0,1$ e ferro + alumínio em $\text{pH } 5,1 \pm 0,1$. O precipitado obtido em $\text{pH } 3,6 \pm 0,1$ foi utilizado para a produção do coagulante sulfato férrico e dos pigmentos amarelo (goetita), vermelho (hematita) e preto (magnetita). O precipitado obtido em $\text{pH } 5,1 \pm 0,1$ foi utilizado para a produção do coagulante sulfato férrico-aluminoso. Ambos os coagulantes foram obtidos e caracterizados em termos de sua composição química e mostraram-se eficientes no tratamento de água para abastecimento público quanto aos parâmetros pH, S.S, turbidez, cor, condutividade, dureza, sulfatos e metais (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn). Os pigmentos produzidos foram caracterizados em função de suas propriedades granulométricas, termogravimétricas, químicas e colorimétricas, podendo ser aplicados na produção de tintas e concretos cromados. Pode-se concluir que pelo processo de precipitação seletiva é possível reduzir em mais de 80% o volume de lodo produzido nas atuais estações de tratamento de efluentes, obtendo-se materiais com valor econômico. A produção de reagentes e materiais com valor agregado a partir da DAM é tecnologicamente viável, podendo até tornar o tratamento de efluentes da mineração superavitário. O processo reduz o desperdício de materiais, minimiza o impacto ambiental e pode se tornar uma fonte de recursos alternativa dentro da cadeia de produção de carvão mineral no Brasil.

Palavras-Chave: Drenagem Ácida de Minas, Precipitação Seletiva, Recuperação de Metais

ABSTRACT

Acid mine drainage (AMD) is an important water pollution problem in coal production. The active treatment of AMD involves the addition of alkaline reagents to increase the pH and precipitate the dissolved metals as hydroxides. Although active treatment can provide effective remediation, it has the disadvantages of high operational costs and problems related to the disposal of the bulky sludge that is produced. One potential way to extend the use of natural resources is to recover potentially valuable products, such as some of the precipitated metals from the AMD. The aim of this work was to study the process of selective precipitation for the recovery of iron and/or iron + aluminum for the production of chemical coagulants and iron pigments. The AMD was collected from a drainage channel near a tailing deposit in Santa Catarina State (Brazil) and characterized. Iron was recovered from the AMD by a selective precipitation at $\text{pH } 3.6 \pm 0.1$ and iron + aluminum at $\text{pH } 5.1 \pm 0.1$. The precipitate obtained at $\text{pH } 3.6 \pm 0.1$ was used for the production of the coagulant ferric sulfate and the pigments yellow (goethite), red (hematite) and black (magnetite). The precipitate obtained at $\text{pH } 5.1 \pm 0.1$ was used for the production of an aluminum-iron sulfate coagulant. Both coagulants were characterized in terms of their chemical composition and showed to be efficient for water treatment. The pigments were characterized in terms of their particle size, thermal behavior, chemical composition and colorimetric properties. The pigments produced were successfully applied for the production of paints and colored concretes. It was possible to conclude that the process of selective precipitation reduced in about 80% the volume of sludge in AMD treatment plants, allowing producing valuable materials. The technology is feasible and can be economically profitable. The process reduces the material loss, minimizes environmental impacts, and should be considered as an economical activity by the Brazilian coal industry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modelo conceitual dos principais processos envolvidos na geração da DAM em depósitos de rejeitos (Fonte: Adaptado de Lefebvre, 1995).....	19
Figura 2: Diagrama esquemático do sistema de tratamento da DAM.....	23
Figura 3: Faixas de equilíbrio da solubilidade iônica (Fonte: Stumm and Morgan, 1996)..	24
Figura 4: Sedimentador de lamelas utilizado no tratamento da DAM (A); Processo de desidratação do lodo férrico resultante da neutralização da DAM (B) (Fonte: Silva, R.D., 2009).....	26
Figura 5: Esquema geral do plano experimental.....	47
Figura 6: Neutralização da acidez livre, em (A) momentos antes do início da hidrólise do ferro (pH ao redor de 3,0), em (B) os íons férricos já apresentam algum nível de precipitação (pH acima de 3,0).	51
Figura 7: Lodo férrico após as lavagens sucessivas com água destilada.....	53
Figura 8: Dissolução do lodo por ácido sulfúrico.....	53
Figura 9: Coagulante produzido a partir do lodo obtido da precipitação seletiva.....	54
Figura 10: Teste de Jarro para os coagulantes comercial e obtido a partir da DAM.....	56
Figura 11: Esquema do sistema de conversão.....	59
Figura 12: Sólido colorimétrico L*a*b* (Fonte: CIE, 1985).	64
Figura 13: Curva de titulação potenciométrica da DAM	71
Figura 14: Imagem comparativa entre a Goetita Comercial e a Goetita DAM.....	83
Figura 15: Difratoograma da Goetita Comercial.....	84
Figura 16: Difratoograma da Goetita DAM	84
Figura 17: Imagens da morfologia das amostras de goetita comercial e obtida a partir da DAM.....	85
Figura 18: Histograma e as frações acumuladas da Goetita Comercial e da Goetita DAM nas formas pó e pasta.	86
Figura 19: Análise Térmica Diferencial das amostras de Goetita Comercial e a Goetita obtida a partir da DAM	87
Figura 20: Curva de reflectância da Goetita Comercial e da Goetita DAM.....	88
Figura 21: Imagem comparativa entre a Hematita Comercial e a Hematita DAM.	90
Figura 22: Difratoograma da Hematita Comercial	91
Figura 23: Difratoograma da Hematita DAM	91

Figura 24: Imagens da morfologia das amostras de hematita comercial e obtida a partir da DAM.....	92
Figura 25: Histograma e as frações acumuladas da Hematita Comercial e da Hematita DAM na forma de pó.	93
Figura 26: Análise Térmica Diferencial das amostras de Hematita Comercial e a Hematita obtida a partir da DAM	94
Figura 27: Curva de reflectância da Hematita Comercial e da Hematita DAM.....	95
Figura 28: Imagem comparativa entre o Óxido Preto Comercial e a Magnetita DAM.....	97
Figura 29: Difratoograma do Óxido Preto Comercial.....	98
Figura 30: Difratoograma da Magnetita DAM.....	98
Figura 31: Imagens da morfologia das amostras de Óxido Preto Comercial e da Magnetita obtida a partir da DAM.	99
Figura 32: Histograma e as frações acumuladas do Óxido Preto Comercial e da Magnetita DAM nas formas pó e pasta.	100
Figura 33: Análise Térmica Diferencial das amostras de Óxido Preto Comercial e a Magnetita obtida a partir da DAM.	101
Figura 34: Curva de reflectância do Óxido Preto Comercial e da Magnetita DAM.	102
Figura 35: Lâminas confeccionadas para o Teste “Rub Out” com as tintas obtidas a partir da Goetita comercial e Goetita DAM produzidas em pó e em pasta.	105
Figura 36: Lâminas confeccionadas para o Teste “Rub Out” com as tintas obtidas a partir do Óxido Preto Comercial e Magnetita DAM produzidas em pó e em pasta.	105
Figura 37. Curva de reflectância das amostras de tinta confeccionada com as amostras de pigmentos amarelos.....	106
Figura 38: Curva de reflectância das amostras de tinta confeccionada com as amostras de pigmentos pretos.	107
Figura 39: Imagem dos blocos de concreto cromático produzidos com os pigmento Goetita Comercial e Goetita DAM.	108
Figura 40: Imagem dos blocos de concreto cromático produzidos com os pigmento Hematita Comercial e Hematita DAM.....	109
Figura 42: Curva de reflectância do bloco de concreto confeccionado com as pigmentos com as amostras de Hematita Comercial e Hematita DAM.....	110
Figura 43: Concepção de um sistema de precipitação seletiva em estações de tratamento de DAM.....	113
Figura 44: Fluxograma geral do processo de recuperação dos metais (Fe e Al) da DAM por precipitação seletiva.	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características físico-químicas da DAM de algumas fontes geradoras.	22
Tabela 2: Produção mundial de minério de ferro e óxido de ferro como pigmentos.	42
Tabela 3: Características físico-químicas da DAM do módulo B da UM II Verdinho.	69
Tabela 4: Resultado dos teores dos metais analisados e recuperação dos componentes majoritários no estudo de precipitação seletiva da DAM.	73
Tabela 5: Relação mássica do ferro e dos demais metais analisados na DAM e nos precipitados obtidos pelos diferentes procedimentos de precipitação seletiva.	74
Tabela 6: Resultado de teor dos metais analisados e recuperação dos componentes majoritários no estudo de precipitação seletiva da DAM.	75
Tabela 7: Relação mássica do ferro e dos demais metais analisados na DAM e nos precipitados obtidos na precipitação seletiva pelos diferentes procedimentos.	76
Tabela 8: Composição química dos coagulantes obtidos por precipitação seletiva da DAM em pH $3,6 \pm 0,1$ e em pH $5,1 \pm 0,1$ (SFDAM -pH 3,6 e SFADAM-pH5,), do sulfato férrico comercial obtido por sucata metálica (SFComercial); e do sulfato de alumínio obtido a partir da bauxita (SAComercial).	78
Tabela 9: Características da água bruta e tratada do Lago Guaíba com os coagulantes SFDAM pH-3,6, SFADAM pH-5,1, SFcomercial e SAComercial para uma dosagem de 4,0 mM (Fe + Al) a pH 7,0 +/-0,1.	80
Tabela 10: Concentração de metais indesejados adicionados na água tratada contidos nos mL's de coagulante adicionado.	82
Tabela 11: Valores dos parâmetros colorimétricos e as curvas de reflectância para as amostras de Goetita Comercial e a Goetita obtida a partir da DAM.	88
Tabela 12: Relação percentual dos metais nas amostras de Goetita Comercial e Goetita DAM.	89
Tabela 13: Valores de área superficial obtidos pelo método BET para as amostras de Goetita Comercial e Goetita DAM.	90
Tabela 14: Valores dos parâmetros colorimétricos as curvas de reflectância para as amostras de Hematita Comercial e a Hematita obtida a partir da DAM.	94
Tabela 15: Relação percentual dos metais nas amostras de Hematita Comercial e Hematita DAM.	96
Tabela 16: Valores de área superficial obtidos pelo método BET para as amostras de Hematita Comercial e Hematita DAM.	96
Tabela 17: Valores dos parâmetros colorimétricos as curvas de reflectância para as amostras do Óxido Preto Comercial e a Magnetita e a obtida a partir da DAM.	102

Tabela 18: Relação percentual dos metais nas amostras do Óxido de Preto Comercial e na Magnetita DAM	102
Tabela 19: Valores de área superficial obtidos pelo método BET para as amostras de Óxido Preto Comercial e a Magnetita DAM.....	103
Tabela 20: Parâmetros colorimétricos das amostras de tinta confeccionada com as amostras de pigmentos amarelos.	106
Tabela 21: Parâmetros colorimétricos das amostras de tinta confeccionada com as amostras de pigmentos pretos.....	106
Tabela 22: Parâmetros colorimétricos dos blocos de concreto confeccionados com as amostras de Goetita Comercial e Goetita DAM.....	109
Tabela 23: Parâmetros colorimétricos dos blocos de concreto confeccionados com as amostras de Hematita Comercial e Hematita DAM.....	109
Tabela 24: Características físico-químicas amostra de DAM Bruta e tratada em pH 8,7..	112
Tabela 25: Características físico-químicas Amostra de DAM Bruta, tratada em pH 3,6±0,1, tratada em pH 5,1±0,1 e a etapa final de tratamento.....	115
Tabela 26: Resumo dos insumos utilizados para preparação dos lodos purificados.....	117
Tabela 27: Resumo dos insumos utilizados para preparação dos materiais de valor agregado.	118
Tabela 28: Análise econômica preliminar de viabilidade de produção de coagulantes e pigmentos a partir da DAM.....	118

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Estações de tratamento de efluentes da DAM em operação no Brasil (Fonte: Schneider, 2006; Menezes, 2009; Nunes, 2009).	25
Quadro 2: Principais pesquisas na recuperação de metais contidos na DAM.	28
Quadro 3: Principais pigmentos naturais de óxido de ferro. Fonte: (Benbow, 1989., in Cornell e Schwertmann, 1998).	43
Quadro 4: Alguns pigmentos sintéticos e seus nomes comerciais. (Fonte: Cornell e Schwertmann, 1996).	44
Quadro 5: Equipamentos empregados no trabalho.	49
Quadro 6: Matriz experimental da precipitação seletiva.	52
Quadro 7: Métodos de análise dos coagulantes, equipamentos, limites de detecção.	55
Quadro 8: Metodologias utilizadas na realização dos ensaios de qualidade da água bruta e tratada.	57
Quadro 9: Exemplo de tolerância na indústria de tintas de impressão.	65

SUMÁRIO

1. Introdução.....	15
2. Revisão da Literatura.....	19
2.1 Geração da Drenagem Ácida de Mina.....	19
2.2 Tratamento da Drenagem Ácida de Mina.....	22
2.3 Aproveitamento do Lodo da DAM.....	27
2.4 Precipitação Seletiva.....	32
2.5 Produção e Aplicação de Sais e Óxidos de Ferro.....	34
2.5.1 Sulfato Ferroso	34
2.5.2 Sulfato Férrico	38
2.5.3 Óxidos de Ferro	40
3. Materiais e Métodos	47
3.1 Materiais	48
3.1.1 DAM – Coleta e Conservação.....	48
3.1.2 Reagentes.....	48
3.1.3 Equipamentos	49
3.2 Métodos	50
3.2.1 Caracterização da DAM	50
3.2.2 Curva de Titulação Potenciométrica da DAM	50
3.2.3 Estudos da Precipitação Seletiva de Ferro e Ferro/Alumínio.....	51
3.2.4 Produção dos Coagulantes Sulfato Férrico e Sulfato Férrico-Aluminoso.....	53
3.2.5 Estudos de Tratamento de Água com os Coagulantes.....	55
3.2.6 Produção dos Pigmentos.....	58
4. Resultados e Discussão.....	68
4.1 Caracterização da DAM	68
4.2 Precipitação Seletiva de Metais.....	70
4.3 Produção e Caracterização do Coagulante Férrico e Férrico Aluminoso.....	76
4.4 Aplicação dos Coagulantes Férricos e Férrico-Aluminosos obtidos da DAM.....	79
4.5 Produção e Caracterização dos Pigmentos	82

4.5.1	Produção e Caracterização da Goetita.....	83
4.5.2	Produção e Caracterização da Hematita.....	90
4.5.3	Produção e Caracterização da Magnetita.....	97
4.6	Testes Preliminares de Aplicações dos Pigmentos.....	103
4.6.1.	Pigmentos para Tintas	104
4.7	Aspectos Técnicos e Econômicos.....	111
5.	Conclusões.....	120
6.	Trabalhos Futuros.....	123
7.	Referências.....	124

1. Introdução

Os recursos identificados de carvão mineral no Brasil estão na ordem de 32 bilhões de toneladas. As principais jazidas estão localizadas na região Sul do país, nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. Os locais de exploração são Candiota (RS), região do Baixo Jacuí (RS), Região Carbonífera do Sul Catarinense (SC) e a Mina do Cambuí (PR). Os impactos ambientais no setor decorrem das atividades de lavra, beneficiamento e combustão.

No sul de Santa Catarina, onde se concentra atualmente o maior número de carboníferas, mineram-se essencialmente as camadas Barro Branco e Bonito (Redivo, 2002). O carvão necessita ser beneficiado, gerando grandes volumes de rejeitos (Rubio, 1988). Tipicamente, 40 a 70% do carvão ROM são descartados como rejeito. Esse material é composto por matéria carbonosa misturada com pirita, argilas, arenitos e folhelhos. Tipicamente, os rejeitos de carvão da camada Barro Branco apresentam teores de pirita (FeS_2) que variam de 10 a 12%, e os rejeitos de carvão da camada Bonito, teores que variam de 12 a 17%. A pirita, quando exposta ao oxigênio e à umidade, é extremamente suscetível à oxidação, acarretando a formação de águas ácidas, com elevadas concentrações de sulfato, ferro e outros metais dissolvidos.

Dados levantados pelo Sindicato das Indústrias de Extração de Carvão Mineral do Estado de Santa Catarina (SIECESC, 2009) indicam que a produção acumulada de rejeitos no Brasil no período de 1925 a 2007 chegou a 300 milhões de toneladas. Além do impacto físico decorrente do grande volume de rejeito, esse material é responsável pela geração de 300.000 m³ diários de águas ácidas, que são jogadas nos mananciais hídricos.

A Região Carbonífera do Sul de Santa Catarina é altamente impactada pela mineração de carvão mineral. A região foi classificada como altamente poluída e enquadrada pelo Decreto Federal 86.206 de 1980 como a 14^o Área Crítica para efeito do “Plano Nacional para Controle da Poluição Ambiental”. No ano de 2000, o Estado de Santa Catarina, a União Federal e as Empresas de Extração de Carvão Mineral foram judicialmente condenados a apresentar projetos de recuperação ambiental da região que compõe a Bacia Carbonífera do Sul do Estado, fruto da ação civil pública proposta pelo

Ministério Público Federal em 1993. Desde então, grandes esforços têm sido realizados para minimizar o impacto ambiental da mineração de carvão na Região Carbonífera de Santa Catarina, principalmente no sentido de controlar a geração e desenvolver tecnologias de tratamento da DAM. Para isso, foi instituído o Grupo Técnico de Assessoramento (GTA). Este grupo é composto por 19 instituições, que indicaram técnicos para representar os réus (inclusive a União), o SIECESC, o MPF, a FATMA, o DNPM, a CPRM-SGB e os comitês das bacias hidrográficas.

De acordo com o Terceiro Relatório Técnico de Monitoramento dos Indicadores Ambientais, apresentado em setembro/2009 pelo Grupo Técnico de Assessoramento a Execução da Sentença, a área degradada pela lavra, beneficiamento e disposição de rejeitos da mineração de carvão ocupa 6.341,87 hectares. Quanto à extensão de recursos hídricos atingidos pela DAM, estima-se em 8,9% dos recursos hídricos da Bacia do Rio Araranguá, em 14,1% dos recursos hídricos da Bacia do Rio Urussanga e em 3,08% dos recursos hídricos da Bacia do Rio Tubarão. Os impactos da DAM sobre os recursos hídricos são manifestados tanto pelas alterações na qualidade da água quanto na integridade da fauna e da flora (GTA, 2009).

A formação da DAM se dá por uma série de reações, envolvendo processos químicos e biológicos. Resumidamente, a reação de oxidação química da pirita na presença de ar e água resulta na geração dos seguintes íons dissolvidos em meio aquoso: H^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} e SO_4^{2-} . Em outras palavras, o processo produz sulfato ferroso, sulfato férrico e ácido sulfúrico em meio aquoso. A elevada acidez acarreta a dissolução de outros metais presentes na matéria mineral, como alumínio, manganês, zinco, entre outros, agravando ainda mais o problema ambiental (Kontopoulos, 1998).

O tratamento convencional da DAM é realizado pela neutralização e precipitação dos metais na forma de hidróxidos. Investimentos na implantação de sistemas de flotação e sedimentadores de lamelas têm sido feito por empresas, obtendo-se bons resultados na qualidade final da água tratada (Rubio et al., 2007). Porém, o processo gera uma grande quantidade de lodo, no qual predominam o ferro e o alumínio e, em menor teor, o manganês, o zinco e outros metais. Esse lodo, na maioria das vezes, é destinado a aterros. Porém, alguns estudos, em nível de pesquisa, têm procurado aplicações na incorporação em materiais cerâmicos (Neto et al., 2005), coagulantes (Menezes et al., 2009) e como

pigmentos de baixa pureza (Marcello et al., 2008). Contudo, em razão da mistura de diferentes metais, o material ainda é considerado um resíduo e apresenta baixo valor agregado.

Considerando que a DAM é uma solução de elevada acidez, baixo pH e alta concentração de metais, é possível, por meio de técnicas hidrometalúrgicas, precipitar fracionadamente e separar os metais na forma de hidróxidos com índices elevados de pureza. Esses hidróxidos, por sua vez, podem ser tratados e convertidos a sais e óxidos sob condições controladas. Nesse sentido, é possível obter compostos com aplicação comercial, entre os quais se podem destacar coagulantes (sulfato férrico, cloreto férrico e sulfato de alumínio) e pigmentos (goetita, hematita e magnetita).

Estudos recentes demonstraram que é possível obter materiais com alto valor agregado a partir da precipitação seletiva da DAM (Menezes, 2009; Madeira, 2010). Entretanto, o processo necessita de aprimoramentos para atender aos níveis de pureza do ferro e/ou alumínio nos produtos finais. Assim, neste trabalho são abordados aspectos aprofundados sobre precipitação seletiva de metais da drenagem ácida de minas, envolvendo aspectos relacionados ao pH de precipitação, métodos de adição de reagentes e processos de lavagem do material. Investigaram-se também, de forma detalhada, rotas tecnológicas para a produção de coagulantes para tratamento de água e de pigmentos para a produção de tintas e concretos coloridos.

Portanto, o objetivo geral da presente pesquisa foi desenvolver o processo de precipitação seletiva para a recuperação de metais da drenagem ácida de minas (DAM) da Região Carbonífera do Estado de Santa Catarina.

Os objetivos específicos foram:

- caracterizar uma drenagem ácida de mina oriunda do módulo de rejeitos de uma unidade de Mineração que explora a Camada Barro Branco e avaliar o potencial de recuperação hidrometalúrgica de metais;
- aprimorar o processo de precipitação seletiva dos metais ferro e alumínio na forma de hidróxidos para obtenção de lodos metálicos de alta pureza;

- desenvolver uma rota para a conversão dos hidróxidos metálicos em coagulantes sulfato férrico e sulfato de ferro/alumínio e avaliar o desempenho dos mesmos no tratamento de água para abastecimento público;

- desenvolver rotas para conversão dos hidróxidos de ferro em pigmentos amarelos, vermelhos e pretos e avaliar suas características como insumo na produção de tintas e concretos coloridos;

- avaliar os potenciais ganhos tecnológicos, econômicos e ambientais na cadeia produtiva do carvão decorrentes dos produtos acima desenvolvidos.

No contexto geral, a presente proposta vem ao encontro de desenvolvimento de técnicas avançadas para o tratamento de efluentes, controle do desperdício de materiais e desenvolvimento sustentável da mineração (Golder, 2000).

2. Revisão da Literatura

A presente revisão da literatura trata sobre questões referentes à gênese da drenagem ácida de minas e seu tratamento, o estado da arte da recuperação dos metais presentes na drenagem ácida, o processo de precipitação seletiva, bem como a produção e usos dos sais e óxidos de ferro.

2.1 Geração da Drenagem Ácida de Mina

A mineração de carvão, além de promover a exposição de grandes volumes de pirita por meio dos processos de lavra e beneficiamento, gera uma quantidade de rejeitos depositados em pilhas ou barragens próximas às áreas mineradas. Esses depósitos, ricos em sulfetos, podem se tornar fontes geradoras de águas ácidas com elevados níveis de metais. Como consequência, os lixiviados podem atingir rios e arroios, promovendo uma ampla dispersão dos contaminantes. A geração da drenagem ácida de minas (DAM) pode ser entendida por meio do esquema apresentado por Lefebvre et al. (2001), que mostra uma representação do processo de formação de DAM em uma pilha de rejeito (Figura 1).

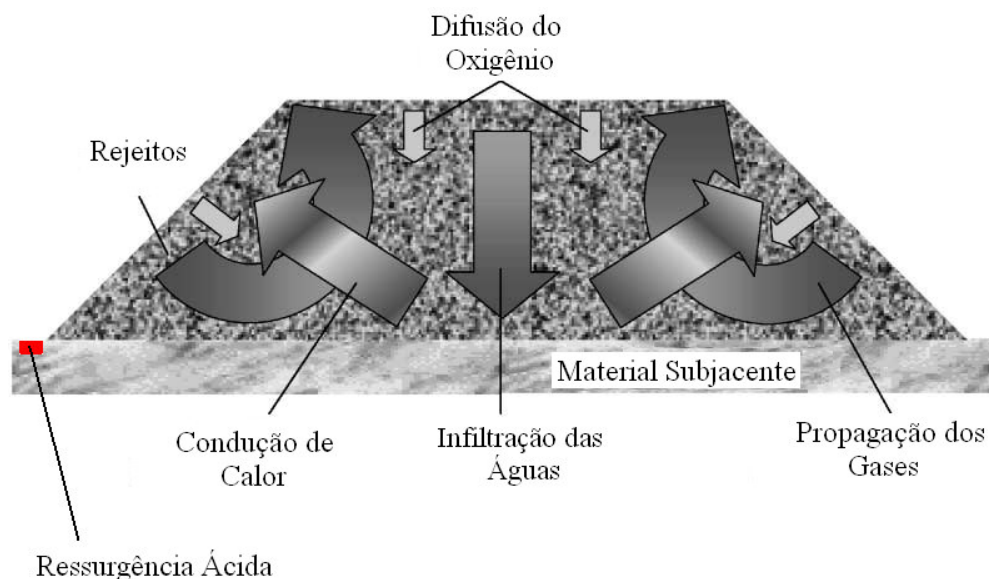
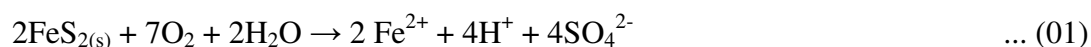


Figura 1: Modelo conceitual dos principais processos envolvidos na geração da DAM em depósitos de rejeitos (Fonte: Adaptado de Lefebvre, 1995).

De acordo com Kontopoulos (1998), a DAM é resultado da exposição de minerais sulfetados a intempéries, sendo provocada por uma série complexa de reações químicas envolvendo mecanismos diretos, indiretos e ação microbiana. Algumas reações de oxidação resultam na geração de ácido, ao passo que outras resultam na dissolução e mobilização de metais pesados.

A pirita é a maior fonte de geração de DAM em áreas de disposição de rejeitos de mineração de carvão (Komnitsas et al., 2001). A pirita é estável, desde que não entre em contato com água e oxigênio; porém, como resultado da mineração, é colocada em contato com ar e água, ocorrendo as seguintes reações.



A reação 01 produz acidez e, se o potencial for mantido, a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} ocorrerá, consumindo parte da acidez pelos íons Fe^{2+} :

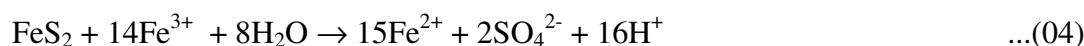


Essa reação ocorre abioticamente em valores de pH mais elevados (acima de 4,5) e diminui à medida que o pH decresce. Em valores de pH menores que 3,5 a oxidação do íon ferroso (Fe^{2+}) a férrico (Fe^{3+}) somente em presença de oxigênio passa a ser muito baixa. Entretanto, a reação pode ser acelerada pela ação de bactérias quimiolitotróficas acidófilas do gênero *Thiobacillus*, que catalisam a reação. Essas bactérias catalisam a reação 02, que pode ser acelerada em até 10^6 vezes.

Se o pH da solução for maior do que 3, o Fe^{3+} irá hidrolisar precipitando na forma de hidróxido e gerando acidez, conforme equação 03:



Se o Fe^{3+} gerado na reação 02 estiver dissolvido, poderá oxidar a pirita (FeS_2) pela reação indireta:



O Fe^{2+} resultante da reação (04) será oxidado para Fe^{3+} pela reação 02 e estará novamente disponível para oxidar a pirita, entrando em um ciclo crescente, conhecido como “autocatálise”. O ciclo permanece até que toda pirita acessível aos agentes da reação tenha sido consumida. O baixo pH da água aumenta a solubilidade de outros metais existentes no meio. No caso da mineração de carvão, além do ferro, a drenagem ácida de mina apresenta valores significativos de alumínio, manganês e zinco; pode também apresentar traços de cobre, níquel, chumbo e outros metais.

Segundo Kontopoulos (1998), as bactérias têm um papel muito importante na oxidação da pirita, especialmente em pH menor que 4,0, uma vez que são responsáveis pela conversão do Fe^{2+} a Fe^{3+} . As bactérias que são importantes para a oxidação da pirita pertencem aos gêneros *Thiobacillus* e *Leptospirillum*. O gênero *Thiobacillus* inclui a espécie *Acidithiobacillus Ferrooxidans*, que é o micro-organismo mais comumente envolvido na oxidação de sulfetos metálicos. É uma bactéria quimiolitotrófica acidofílica capaz de oxidar o Fe^{2+} , o S^0 e os sulfetos metálicos. A espécie *Acidithiobacillus Thiooxidans* também é encontrada nas regiões onde há geração de DAM, sendo capaz de oxidar o S^0 a sulfato, ainda que não consiga oxidar o ferro. A espécie *Leptospirillum Ferrooxidans* participa dos processos de oxidação associados ao *Acidithiobacillus Ferrooxidans*. Essas bactérias podem atuar na faixa de pH de 1,4 a 4,0 e temperatura de 5 °C a 35 °C, mas as condições ótimas estão ao redor do pH 2 e da temperatura de 30-35 °C.

Assim, a DAM é uma solução ácida rica em metais tendo o ferro como elemento majoritário, independentemente do local de geração. A concentração dos outros metais depende da composição do material associado à pirita, porém é comum a ocorrência de metais como o alumínio, manganês e zinco em concentrações apreciáveis. Na Tabela 1 estão relacionados alguns exemplos de composição físico-química de DAM oriunda de rejeitos de carvão, tanto no Brasil como em outros locais do mundo.

Observa-se que o processo de formação da drenagem ácida em países tropicais, como no caso do Brasil, normalmente é mais intenso, pois as elevadas temperaturas e a pluviosidade aceleram as reações de oxidação química, bem como a proliferação das bactérias acidófilas (Pastore e Miotto, 2000).

Tabela 1: Características físico-químicas da DAM de algumas fontes geradoras.

Parâmetro	Capão da Roça RS (Schneider, 2006)	UM II Verdinho, SC (Rel. CCSA, 2008)	West Virginia, EUA (Wei. et al., 2005)	Navigation, A S (Gitari et al., 2008)
pH	2,8	2,8	2,6	2,2
Fe (mg/L)	376	5.464	162	6.510
Al (mg/L)	118	791	80,8	453
Mn (mg/L)	6,6	72	2,0	95
Zn (mg/L)	1,02	50	2,27	15,7
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	6.960	39.120	1.527	24.880

2.2 Tratamento da Drenagem Ácida de Mina

Segundo Kontopoulos (1998), os métodos de controle da DAM podem ser classificados em preventivos e mitigatórios. Os métodos preventivos são: remoção/isolamento dos sulfetos, exclusão do oxigênio por cobertura de água, exclusão do oxigênio por cobertura seca, aditivos alcalinos e emprego de bactericidas. Esses procedimentos consistem em evitar que ocorra a oxidação do sulfeto metálico e, conseqüentemente, evitar a geração das águas ácidas. Já as formas de mitigação dos efeitos da DAM estão subdivididas em métodos de contenção e remediação. Os métodos de contenção são a prevenção do fluxo de água, as paredes reativas porosas e a disposição em estruturas de contenção. Os métodos de remediação estão subdivididos em sistemas ativos e passivos. Os métodos ativos são a neutralização/precipitação, a adsorção/troca iônica, a osmose reversa e a eletrodialise. Já os sistemas passivos são os filtros de calcário, os drenos anóxicos de calcário, as barreiras permeáveis reativas, os banhados construídos e os reatores de fluxo vertical.

O tratamento ativo da DAM, pela neutralização do efluente e precipitação dos metais na forma de hidróxidos, tem sido uma das técnicas mais aplicadas. O processo geralmente consiste em uma tubulação, calha ou valo pelo qual o efluente é captado. A água ácida é conduzida a um tanque de reação (reator), onde ocorre o tratamento químico pela dosagem de reagentes. A separação sólido-líquido é promovida em decantadores,

flotadores ou bacias de sedimentação. Após a separação das fases sólida e líquida, o lodo é colocado em leitos de secagem e o efluente tratado é descartado no corpo receptor (Possa e Santos, 2003). Um diagrama esquemático de um processo ativo de neutralização/precipitação para o tratamento da DAM é apresentado na Figura 2.

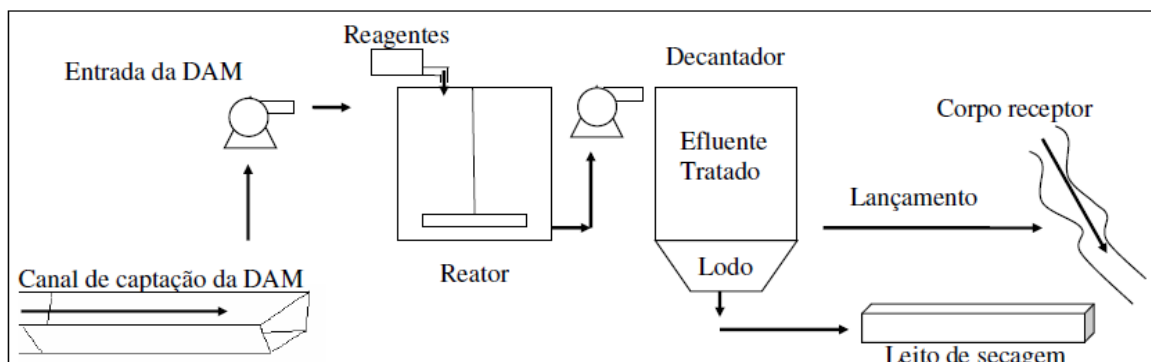


Figura 2: Diagrama esquemático do sistema de tratamento da DAM.

No caso da DAM em minerações de carvão, os metais de maior interesse são o Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} e Mn^{2+} . O Fe^{3+} inicia a sua precipitação em valores de pH entre 2,8 a 3,0 e o Fe^{2+} em valores de pH ao redor de 8,0. O Al^{3+} precipita na faixa de pH entre 4,5 e 9,0. O Mn^{2+} precipita somente em valores de pH acima de 8,5 (Figura 3).

Nesse contexto, quando se deseja remover os metais em uma única etapa, o intervalo de pH varia de 6 a 9. Para cada situação é importante avaliar o pH de precipitação dos metais no processo, em virtude das múltiplas combinações de acidez e de constituintes metálicos presentes na DAM. Cada composição de DAM requer um ajuste único para obter os melhores resultados na remoção dos poluentes.

As reações de precipitação em meio aquoso são representadas pelas equações genéricas (05) e (06) (Butler, 1998; Mellado e Galvin, 1999; Tchobanoglous et al., 2003).



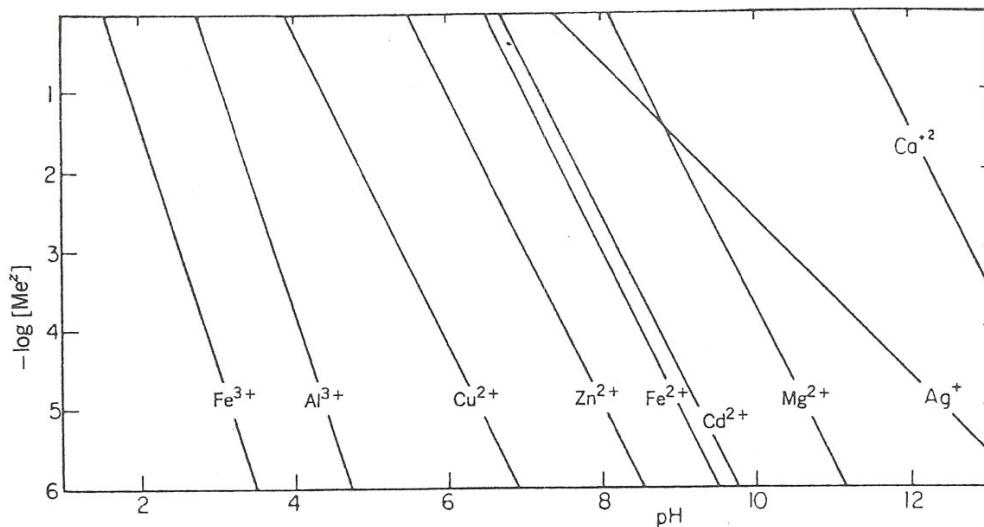


Figura 3: Faixas de equilíbrio da solubilidade iônica (Fonte: Stumm and Morgan, 1996).

Pode-se verificar que para o tratamento da DAM os processos ativos por neutralização/precipitação têm sido os preferidos pelas indústrias de mineração de carvão no Brasil (Quadro 1). O processo de separação sólido-líquido varia, podendo ser aplicados sistemas de bacias de decantação, decantadores convencionais, decantadores de lamelas e unidades de flotação por ar dissolvido. Os processos, de modo geral, foram recentemente implantados, mas apresentam bom nível de desempenho.

Quadro 1: Estações de tratamento de efluentes da DAM em operação no Brasil (Fonte: Schneider, 2006; Menezes, 2009; Nunes, 2009).

Empresa/Unidade	Método / Princípio	Vazão Tratada
Cambuí	Tratamento ativo por neutralização/precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação	50 m ³ /h
Carbonífera Criciúma S/A UM II –Verdinho	Tratamento ativo por neutralização com soda ou cal baseado na interação com finos em suspensão e aeração mecânica promovida no processo de beneficiamento mineral, seguido de sedimentação em lagoas.	1.200 m ³ /h
Minageo Santa Augusta	Tratamento ativo por neutralização/precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação	20 m ³ /h
Metropolitana Mel	Tratamento ativo por neutralização/precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação	150 m ³ /h
Metropolitana Caixa de Embarque	Tratamento ativo por neutralização/precipitação seguido de separação sólido-líquido por flotação por ar dissolvido.	12 m ³ /h
Metropolitana Esperança/Fontanella	Tratamento ativo por neutralização/precipitação seguido de separação sólido-líquido por flotação por ar dissolvido.	270 m ³ /h
Metropolitana Ingusa	Tratamento ativo por neutralização/precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação.	50 m ³ /h
Rio Deserto Barro Branco	Tratamento ativo por neutralização/precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação.	125 m ³ /h
Rio Deserto Novo Horizonte	Tratamento ativo por neutralização/precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação.	150 m ³ /h
Rio Deserto Cruz de Malta	Tratamento ativo por neutralização/precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação.	150 m ³ /h
Cooperminas	Tratamento ativo por neutralização/precipitação e separação sólido-líquido em sedimentador de lamelas.	200 m ³ /h
Copelmi Capão da Roça	Tratamento ativo por neutralização/precipitação e separação sólido-líquido em bacias de sedimentação	43 m ³ /h

Entretanto, um aspecto pouco investigado está relacionado ao uso e aproveitamento do lodo gerado em processos ativos de neutralização/precipitação. Segundo Neto et al. (2005), o lodo resultante da neutralização da DAM é classificado conforme a NBR 10004/2004 como Resíduo Não Perigoso do Tipo Não Inerte – Classe II A. A sua disposição em aterros exige a impermeabilização com argila e geomembrana de PEAD (polietileno de alta densidade), sistema de drenagem e tratamento dos efluentes e um programa de monitoramento com custos elevados. Investigações para o aproveitamento do lodo, tanto em nível mundial como no Brasil, foram poucas até o momento. A Figura 4 apresenta o lodo resultante do tratamento ativo da DAM, material formado majoritariamente por hidróxidos de ferro e alumínio, mas apresenta outros metais que inviabilizam seu aproveitamento *in natura*.



Sedimentador Lamelar (A)



Processo de Desidratação do Lodo Gerado por Neutralização Alcalina (B)

Figura 4: Sedimentador de lamelas utilizado no tratamento da DAM (A); Processo de desidratação do lodo férrico resultante da neutralização da DAM (B) (Fonte: Silva, R.D., 2009).

2.3 Aproveitamento do Lodo da DAM

A atual visão da drenagem ácida de minas (DAM) é de uma fonte poluidora que deve ser tratada para que o efluente atinja os níveis de emissão exigidos pelos órgãos ambientais. Entretanto, alguns pesquisadores já vislumbram a DAM como uma fonte de materiais de interesse econômico. O Quadro 2 relaciona os principais pesquisadores e os objetivos na recuperação dos metais contidos na DAM e seus usos. Pode-se observar que alguns estudos objetivam o aproveitamento do lodo gerado em estações de tratamento como um todo, ao passo que outras visam à precipitação seletiva dos diferentes materiais, buscando obter produtos com maior pureza e valor agregado.

Outro aspecto que cabe ressaltar é que, além dos custos de tratamento da DAM, o lodo gerado deve ser disposto corretamente, elevando o custo total de tratamento. Em um estudo executado na Carbonífera Criciúma S/A foi demonstrado que o valor de tratamento empregando lagoas de sedimentação é de 0,29 R\$/m³ de efluente tratado, sendo aproximadamente 50% decorrentes da adição de reagentes alcalinizantes. Estudos comparativos entre flotação por ar dissolvido e (FAD) e sedimentação lamelar (SL) resultam em custos de tratamento na ordem de 1,00 R\$/m³ e 0,50 R\$/m³, respectivamente, apesar de a FAD propiciar quase o dobro de taxa de aplicação quando comparada com a sedimentação lamelar; o investimento inicial e o maior consumo de reagentes de flotação elevam o custo unitário (Silva, R. e Rubio, J., 2009). Contudo, os autores não levaram em conta a quantidade de lodo gerada nem sua disposição final. Estima-se que uma DAM que tenha concentração de ferro em torno de 3,0 g/L e de alumínio 1,0 g/L, como elementos majoritários, produza algo em torno de 0,06 a 0,08 L de lodo/L de DAM tratada, com aproximadamente 50% de sólidos (Silva, R D, 2009; Nunes, M. A, 2009).

Quadro 2: Principais pesquisas na recuperação de metais contidos na DAM.

Pesquisador	Contribuição
Ross, 1973	O primeiro estudo encontrado sobre o tema foi encomendado pela EPA –Environmental Protection Agenci, que já vislumbrava a possibilidade de recuperar os metais de valor econômico, minimizando os danos ambientais.
Jenke and Diebold, 1983	Avaliaram a recuperação de metais de ineteresse de um efluente ácido da mineração de cobre por técnicas hidrometalúrgicas de precipitação seletiva.
Finch et al., 1992	Produziram um coagulante a partir do lodo de hidróxido férrico da DAM ressolubilizado com ácido sulfúrico.
Neto et al., 2005	Avaliaram a aplicabilidade industrial do lodo proveniente do tratamento ativo de DAM misturado com argilas utilizadas pela indústria cerâmica do sul de Santa Catarina para produção de cerâmicos e tijolos.
Wei et al., 2005	Recuperaram o ferro e o alumínio da DAM por precipitação seletiva e obtiveram um produto com alta pureza.
Wei et al., 2006	Utilizaram ferro férrico recuperado da DAM via oxidação e precipitação seletiva como uma das matérias-primas para sintetização de magnetita nanoparticulada, que poderia ser usado como adsorvente de metais pesados em tratamento de efluentes.
Herrera et al, 2007	Estudaram duas rotas para precipitar o ferro da DAM e convertê-lo em ferrita magnética, avaliando a interferência do alumínio e do silício na magnetização e a redução do volume do lodo.
Marcello et al., 2008	Usaram o lodo de uma planta de tratamento de DAM para produzir um pigmento inorgânico que pode ser usado na indústria cerâmica.
Menezes et al., 2009	Produziram um coagulante com o lodo férrico preparado a partir da precipitação seletiva da DAM em pH 3,8
Madeira, 2010	Realizou um estudo geral sobre a recuperação do ferro férrico, ferrosos e sulfato a partir da DAM , buscando a obtenção de materias com alto valor agregado.

Pode-se observar que poucos estudos foram conduzidos buscando uma forma de tratar a DAM e, ao mesmo tempo, recuperar os metais de interesse.

O primeiro estudo de que se tem notícia sobre o tema foi apresentado por Ross (1973), que, resumidamente, apresenta a precipitação seletiva como uma alternativa no tratamento da Drenagem Ácida de Mina. A precipitação é feita em dois estágios: na primeira etapa é adicionada uma solução alcalina para remoção do ferro e alumínio e a

remoção dos outros metais é feita pela precipitação com sulfetos. O autor sugere que por um tratamento adequado pode-se converter uma fonte de dano ambiental em materiais de interesse econômico.

Outro trabalho pioneiro foi desenvolvido por Jenke e Diebold (1983), que avaliaram a recuperação dos metais de uma solução ácida oriunda da planta de beneficiamento de uma mina de cobre. Este trabalho consistiu na avaliação de três metodologias diferentes para precipitar separadamente os metais de interesse, que neste caso eram o Al (alumínio), Cu (cobre), Zn (zinco), Mg (magnésio) e Mn (manganês). A metodologia de precipitação consistiu em avaliar, primeiramente, a recuperação dos metais apenas pela neutralização simples, utilizando uma solução alcalina; o segundo experimento consistiu na adição de um oxidante (peróxido de hidrogênio) para oxidar o Fe^{2+} a Fe^{3+} antes da etapa de neutralização, a fim de possibilitar sua remoção em um pH mais ácido; na última metodologia testada, iniciou-se com a remoção Cu e Zn pela formação de sulfetos insolúveis através do borbulhamento de gás sulfídrico (H_2S) antes da adição do oxidante e do alcalinizante. De posse dos resultados, os autores estimaram que, naquele contexto, eram desperdiçados \$ 100.000 por dia pela perda desses metais no lodo gerado pelo tratamento convencional das águas ácidas.

Na sequência histórica, em outro trabalho de pesquisa foi demonstrada por Finch et al. (1992) a possibilidade de se produzir uma solução de sulfato férrico a partir do lodo da Drenagem Ácida de Mina de uma mina de sulfetos polimetálicos no Canadá. Em laboratório, os pesquisadores realizaram a precipitação seletiva do ferro férrico contido na DAM em pH 3,5, seguida da ressolubilização do hidróxido férrico com ácido sulfúrico. A solução de sulfato férrico foi eficientemente empregada como agente coagulante para o tratamento de águas e efluentes.

Wei et al. (2005) pesquisaram em escala de laboratório a recuperação seletiva de ferro e alumínio de uma drenagem ácida de minas da mineração de carvão nos EUA. O objetivo foi a obtenção de hidróxido férrico e hidróxido de alumínio com alta pureza. O procedimento consistiu na conversão de todo o ferro para a forma trivalente pela aeração do sistema, seguida da precipitação seletiva do ferro em pH 3,5 e precipitação do alumínio em

pH 6,0. No estudo foram obtidos índices de recuperação acima de 98% para o ferro e de 97% para o alumínio, com teores de, aproximadamente, 93% de ferro e 94% de alumínio.

Mais recentemente, Wei e Viadero (2007) sintetizaram nanopartículas de magnetita a partir do ferro trivalente recuperado da DAM. O processo consistiu em recuperar o ferro da DAM por oxidação e precipitação seletiva como hidróxido férrico, com posterior ressolubilização em ácido sulfúrico. A solução de sulfato férrico originada foi misturada a outra solução de sulfato ferroso com grau analítico na proporção de 2:1. A solução foi agitada por 30min sob atmosfera de N₂ e alcalinizada com hidróxido de amônio até pH 9,5, obtendo-se um precipitado preto (magnetita), que foi isolado da solução por um campo magnético externo.

Herrera et al. (2007) estudaram a influência do alumínio e do silício na formação da magnetita em lodos de ferro provenientes do tratamento ativo da DAM visando à redução do volume e à possibilidade de utilizar este material industrialmente. Os resultados demonstraram que o volume de lodo poderia ser reduzido em até 80% e que, se fosse incorporado em processos industriais, a redução poderia alcançar valores ao redor de 90%.

No Brasil, Neto et al. (2005) desenvolveram um estudo inicial visando à aplicação industrial do lodo proveniente do tratamento ativo da DAM em peças cerâmicas produzidas no sul de Santa Catarina. Avaliou-se a possibilidade de aplicação em cerâmica de revestimento e cerâmica vermelha. A preparação das peças, em ambos os casos, foi realizada em laboratório. No estudo com cerâmica de revestimento utilizaram-se 5% de lodo na carga cerâmica. Os resultados demonstraram que as peças desenvolveram problemas de coloração pela presença de matéria carbonosa e ferro fora das especificações. No estudo com cerâmica vermelha empregaram-se 5, 10 e 15% de lodo na carga cerâmica. Em todos os níveis de adição de lodo não ocorreram alterações significativas em relação aos parâmetros físicos de retração linear e absorção de água. Ainda, constatou-se uma elevação de até 14% na resistência à compressão dos corpos-de-prova.

Marcello et al. (2008) estudaram a viabilidade técnica de se obterem pigmentos inorgânicos para cerâmicas de revestimento a partir do resíduo lodo sedimentado de estação de tratamento de efluentes da DAM. O procedimento consistiu na secagem, moagem e calcinação do resíduo (~1250 °C). O produto calcinado foi micronizado (D₅₀ ~ 2 µm) e

adicionado a matriz vítrea para calcinação a 1130 °C por 5min. Os resultados foram promissores, demonstrando que tons de marrom podem ser obtidos por pigmentos a partir desse resíduo.

Menezes et al. (2009) obtiveram um coagulante para tratamento de águas e efluentes a partir da DAM. Neste trabalho foi utilizado o processo de precipitação seletiva em pH 3,8 ± 0,1 para se obter um lodo composto majoritariamente de hidróxido férrico, que foi dissolvido com ácido sulfúrico, seguido de concentração por evaporação para aumentar a concentração de ferro no coagulante. Durante os testes comparativos, o produto obtido demonstrou-se tão eficiente na coagulação de águas e efluentes quanto o coagulante comercial de sulfato férrico.

Por fim, em trabalho recente desenvolvido por Madeira (2010) testou-se uma rota de precipitação alternativa. Como a composição DAM em alguns casos apresenta alto teor de ferro na forma Fe^{2+} (em torno de 80%) e a sua precipitação na forma de hidróxido ferroso somente ocorre em pH alcalinos (6,5 – 8,5), a autora propôs uma rota específica aplicada a este caso em particular. Após vários testes preliminares, definiu-se como agente neutralizante o hidróxido de cálcio para a remoção de sulfato, alumínio e ferro trivalente em pH 4,1, possibilitando a remoção de 90% do alumínio e 26% do sulfatos. O precipitado, contendo majoritariamente gesso - $CaSO_4$, hidróxido férrico – $Fe(OH)_3$ e hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$, foi lavado com água ácida para solubilização do ferro e do alumínio, com o objetivo de purificar o sulfato de cálcio (gesso). A partir do Fe divalente, a autora produziu cristais de goetita. O objetivo do trabalho foi a obtenção de materiais a partir da DAM com alto valor agregado, mas não houve um detalhamento no processo de precipitação seletiva.

Assim, pode-se observar que as possíveis aplicações do lodo da DAM estão relacionadas com a metodologia aplicada na sua obtenção (precipitação) e ao modo de converter este lodo rico em ferro em materiais que tenham valor comercial, como, por exemplo, os sulfatos férrico e ferroso e os óxidos de ferro. A produção e as aplicações industriais desses materiais serão detalhadas no capítulo 4.6.

2.4 Precipitação Seletiva

O processo de precipitação está baseado na formação de uma fase sólida que se separa da solução; este precipitado pode ser cristalino ou coloidal e pode ser removido da solução por filtração ou centrifugação. Esse fenômeno é explicado pela definição do produto de solubilidade (K_s), em que o produto das concentrações de seus íons constituintes é constante para qualquer temperatura dada numa solução saturada de um eletrólito fracamente solúvel. A relação do produto de solubilidade esclarece o fato da considerável diminuição de solubilidade de uma substância ao se adicionar um reagente contendo um íon comum à solução. Se a concentração do íon comum é aumentada, a concentração do outro íon em solução deve ser reduzida, pois o sistema segue a lei da ação das massas, mantendo o valor do produto de solubilidade (K_s) constante, produzindo a precipitação da espécie desejada. Entretanto, um excesso muito grande de reagente ocasionará mais danos que benefícios, visto que poderá aumentar a solubilidade do precipitado pela formação de complexos (Ohlweiler, O, A, 1982).

O efeito de íons estranhos na solubilidade de um determinado precipitado é exatamente o oposto, aumentando ligeiramente a solubilidade quando ocorrem outros íons no sistema. Para esclarecer o efeito dos íons estranhos na solubilidade de um precipitado específico, deve-se analisar o conceito de produto de solubilidade à luz do coeficiente de atividade de todas as espécies em solução. Como os coeficientes das atividades (a) dependem da concentração de todos os íons na solução, quanto mais alta for a concentração total de íons, mais alta será a força iônica e, conseqüentemente, menores serão os coeficientes de atividade. Como o produto de solubilidade deve permanecer constante, as concentrações das espécies em solução devem ficar ligeiramente maiores para contrabalançar o decréscimo dos coeficientes de atividade (Vogel, A, 1981).

Dessa forma, o princípio do produto de solubilidade pode também ser aplicado à formação de precipitados de hidróxidos metálicos. Esses precipitados só serão formados se as concentrações dos íons metálicos e hidroxílicos forem momentaneamente superiores àquelas permitidas pelo produto de solubilidade. Como a concentração dos íons metálicos usualmente não se altera, recai sobre a concentração dos íons hidroxila o papel decisivo pela formação de tais precipitados. Visto que em soluções aquosas o produto de

solubilidade dos íons hidrogênio e hidroxila é rigorosamente constante ($K_w = 10^{-14}$), a formação de um precipitado metálico depende principalmente do pH da solução (Vogel, A, 1981).

A adição do íons comum (OH^-) para a formação dos precipitados de hidróxidos metálicos em pH específicos sofre grande influência com relação ao reagente empregado. Segundo Schneider (1984), o hidróxido de sódio, por ser uma base muito forte e de rápida dissociação, causa um gradiente de contração na região onde é adicionado, elevando grandemente o valor de pH, o que causa uma mudança momentânea e localizada na concentração das espécies, produzindo um precipitado não seletivo, em razão do efeito de coprecipitação. Outro fator importante é que álcalis muito fortes tendem a deslocar o pH a valores tão altos que pode ocorrer a formação de produtos gelatinosos, de difícil purificação. Como alternativa há a escolha criteriosa de óxidos, hidróxidos ou carbonatos apropriados, capazes de realizar apenas a dissociação parcial em solução, não alterando drasticamente as condições do sistema (Ohweiler, 1973; Ohweiler, 1982; Pombeiro, 2003).

Além da coprecipitação, outra fonte de contaminação do processo de precipitação seletiva é a oclusão (também denominado de aprisionamento ou arraste) de íons na água intersticial aos precipitados. Esse problema pode ser resolvido aplicando-se uma ou mais etapas de lavagem com água deionizada no mesmo pH da precipitação sob agitação (Mellado e Galvin, 1999).

Contudo, pode-se obter um diagrama completo de separação para muitos metais em solução baseados apenas na solubilidade dos seus hidróxidos. Por exemplo, se houver uma solução que contenha íons Fe^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , pode-se usar o seguinte esquema de separação: primeiro, ajusta-se o pH em 4, quando se tem a precipitação do $(\text{FeOH})_3$; o precipitado é filtrado e lavado e à solução filtrada adiciona-se um excesso de hidróxido de sódio; ajusta-se, desse modo, o valor de pH entre 12-13, propiciando a precipitação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, sendo o $\text{Zn}(\text{OH})_2$ formado durante a adição do reagente redissolvido; o precipitado de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ é, então, filtrado e lavado, separando-se, assim, os três íons (Vogel, 1981; Mellado e Galvin, 1999).

2.5 Produção e Aplicação de Sais e Óxidos de Ferro

Retratam-se a seguir os principais métodos de obtenção de alguns sais e óxidos de ferro com valor comercial. Procura-se também apresentar algumas metodologias emergentes para a obtenção desses produtos.

2.5.1 Sulfato Ferroso

Normalmente, há três formas de se obter o sulfato ferroso hepta-hidratado, que é sua forma mais comum e mais facilmente obtida por cristalização. A primeira forma utiliza os efluentes ácidos da decapagem das usinas siderúrgicas, processo que produz um efluente com altas concentrações de ferro, sulfatos e acidez. Esse efluente pode ser evaporado, forçando a cristalização do sulfato ferroso. A solução restante, com elevada acidez, retorna para o banho de decapagem. Este tipo de produto apresenta uma pureza entre 85 – 96% e pode conter altos níveis de metais, como mercúrio (Hg), chumbo (Pb), arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), entre outros (EPA 625/2-78-017, 1978).

A segunda forma de se obter industrialmente o sulfato ferroso é a partir do processo de produção dos óxidos de titânio pelo processo chamado de sulfatação. O processo consiste na dissolução da ilmenita (óxido de ferro e titânio – FeTiO_3) com ácido sulfúrico a quente. A partir da solução resultante, o sulfato férrico é reduzido a sulfato ferroso pela adição de limalha ou sucata de ferrosa. Ao final, o sulfato ferroso é cristalizado por resfriamento. A pureza e a concentração do sulfato ferroso obtido têm características similares às do produzido pela indústria siderúrgica (Martins e Almeida, 1999).

A terceira forma de se obter sulfato ferroso é pela dissolução de ferro metálico com alta pureza em ácido sulfúrico a quente. Esse processo permite a obtenção de um produto de elevada pureza (acima de 99,5%), com baixo nível de contaminantes, permitindo sua utilização nas indústrias de cosméticos, farmacêutica, alimentícia e no tratamento de águas e efluentes.

Contudo, alguns estudos têm demonstrado certa viabilidade de se produzir sulfato ferroso a partir da pirita por diferentes rotas. Peterson (2008) propôs uma rota pirometalúrgica de obtenção de sulfato ferroso a partir de rejeitos de carvão ricos em pirita,

baseada em trabalhos de preliminares de Ferrow et al. (2005) e Eneroth and Koch (2003). O processo consiste na seleção, moagem e limpeza da matéria-prima seguida de uma etapa de tratamento térmico (300 °C e 600 °C). Mais recentemente, outra rota foi estudada para a obtenção de sulfato ferroso a partir dos rejeitos de carvão mineral. Neste estudo utilizaram-se técnicas hidrometalúrgicas para se obter uma solução concentrada de sulfato férrico a partir da lixiviação de um rejeito de carvão rico em pirita. Por um processo fotoquímico (radiação UV), o ferro trivalente foi reduzido a divalente. Por fim, a solução concentrada de sulfato ferroso foi evaporada para a cristalização do sulfato ferroso na forma heptahidratada (Vigânico, E.M, 2009; Silva, R A, 2009).

Entretanto, é importante ressaltar que a produção do sulfato ferroso está bem documentada por processos patenteados. A seguir, relatam-se algumas patentes que já se tornaram de domínio público:

Patente: U.S 2395729 / Fevereiro, 1943

Autor: Dexter Edge

Título: Produção de Sulfato Ferroso monohidratado

Características Principais do Processo: O processo descrito na Patente U.S 2395729, para produção de Sulfato Ferroso Mono-hidratado, baseia-se na solubilidade do sulfato ferroso contido no efluente de decapagem da indústria siderúrgica. A cristalização do sulfato ferroso mono-hidratado foi obtida pelo aquecimento do efluente de decapagem a uma temperatura acima de 143 °C (290 °F).

Patente: U.S 3860696/ Janeiro, 1975

Autores: Patrick J. Mcgauley; Abraham A. Dor

Título: Produção de Sulfato Ferroso Mono-hidratado

Características Principais do Processo: O processo para a produção de sulfato ferroso mono-hidratado a partir dos sulfetos metálicos envolve procedimentos de lixiviação, purificação, cristalização e desidratação do sulfato ferroso. O processo pode também

apresentar vantagens para lixivizar e separar metais não-ferrosos de sulfetos metálicos em circuito fechado com recuperação total do ferro e outros metais não ferrosos.

Patente: U.S 4659557/ Abril,1987

Autores: Frechen Uwe Lenz; Brühl Günter Ritter

Título: Processo para Produzir Sulfato Ferroso na Forma Granular

Características Principais do Processo: Para se obter o sulfato ferroso na forma granulada, o sulfato ferroso hepta-hidratado, que é um subproduto da indústria do dióxido de titânio, foi misturado com carvão mineral ou lignina pulverizada com um baixo conteúdo de umidade em várias proporções e tempos de contatos variados para a remoção do excesso de umidade e ácido sulfúrico residual. O objetivo desse processo é melhorar o manuseio do produto pela redução da umidade e ácido sulfúrico residual.

Patente: U.S 7097816/ Agosto, 2006 (em vigor)

Autor: Alexander Kehrmann

Título: Método de Produção do Sulfato Ferroso Hepta-hidratado

Características Principais do Processo: No método de produção do sulfato ferroso hepta-hidratado, o sulfato ferroso mono-hidratado é convertido em sulfato ferroso hepta-hidratado na presença de água dentro de um reator de recristalização. O sulfato ferroso mono-hidratado precursor é obtido a partir da solução de decapagem contendo cloreto ferroso e ácido clorídrico, que ao reagir com um excesso de ácido sulfúrico dentro do reator de precipitação forma de sulfato ferroso hepta-hidratado.

Pelo exposto, percebe-se que a produção de sulfato ferroso apresenta inúmeras variações de processo. Porém, o princípio da produção baseia-se na solubilização do ferro metálico ou sulfetos em ácido para posterior cristalização com diversos graus de hidratação e pureza, dependendo da matéria-prima e da técnica empregada. O sulfato ferroso tem grande potencial de aplicação em diversas áreas, tais como saúde, agricultura, indústria, entre outras.

Uma das principais aplicações do sulfato ferroso é na formulação de medicamentos e no tratamento de anemias, bem como de outras enfermidades em que 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. Segundo a OMS, 30% da população mundial é anêmica, sendo sua prevalência entre as crianças menores de dois anos de 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., 2004; Duncan, 2004; Nabeshima et al., 2005).

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 também na agricultura, ajudando na prevenção de doenças do trigo e de frutas e como fertilizante, sendo considerado um micronutriente (Malavolta, 1975; Azevedo, 2006).

Este sal de ferro também apresenta grande potencial de uso na área ambiental. Um uso pouco frequente, mas possível, é a sua utilização como coagulante no tratamento da água e efluentes, substituindo o sal de alumínio. Entretanto, o sulfato ferroso apresenta uma propriedade bem peculiar: o ferro divalente (Fe^{2+}) é facilmente oxidado a ferro trivalente (Fe^{3+}) pela ação do oxigênio dissolvido em pH's acima 3,5. Baseado nesse fato, é possível utilizar o sulfato ferroso para tratar efluentes contendo cromo hexavalente, utilizando a reação de oxidação do ferro (Fe^{2+} para Fe^{3+}) para reduzir o cromo (Cr VI para Cr III); aliado a esse fato, é possível utilizar o próprio Fe^{3+} como agente coagulante. Segundo Qin G et al. (2005), em estudo executado em uma planta piloto para tratamento de águas subterrâneas contaminadas com cromo hexavalente em Glendale, Califórnia, foi possível a redução da concentração de cromo a níveis não detectáveis como cromo total (Cr VI + Cr III) utilizando o sulfato ferroso no tratamento. O sulfato ferroso também é um reagente principal no tratamento de águas e efluentes pela Reação de Fenton, nome dado a uma reação especial dentro de um grupo conhecido como Processos Oxidativos Avançados. Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) baseiam-se na geração do radical hidroxila (OH^{\bullet}), que é um oxidante não seletivo com alto potencial redox (2,80 V). Uma das formas

de gerar o radical hidroxila (OH^\bullet) é pela reação do Fe^{2+} do sulfato ferroso com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em pH ácido (Tchobanoglous et al., 2003).

2.5.2 Sulfato Férrico

As formas de obtenção do sulfato férrico são bem conhecidas. A base da reação está sempre relacionada com a solubilização do mineral contendo ferro na forma férrica ou ferrosa em ácido sulfúrico. Segundo Vasconcellos (1946), o sulfato férrico pode ser produzido pela ação do ácido sulfúrico e ácido nítrico sobre uma solução de sulfato ferroso. Atualmente a forma mais comum de obtenção do sulfato férrico é pela reação do minério de ferro ou sucata com ácido sulfúrico sob aquecimento a uma temperatura de, aproximadamente, 90 °C. O ferro fica em contato com o ácido sulfúrico até que se obtenha uma solução de sulfato férrico com uma concentração de ferro (Fe^{3+}) entre 9 - 17%. No caso da sucata, forma-se primeiro o sulfato ferroso a sulfato férrico com hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio ou oxigênio atmosférico.

A seguir relatam-se algumas rotas descritas em patentes.

Patente: U.S 4707394 / Novembro, 1987

Autor: Norman B. Hjersted

Título: Processo Preferencial de Preparação do Sulfato Férrico

Características Principais do Processo: Este processo foi preparado para produzir uma solução de sulfato férrico. O produto obtido nesse processo é particularmente adequado para o tratamento e purificação de águas. De acordo com o processo, óxidos de ferro ou ferro são dissolvidos em ácido sulfúrico para formar o sulfato ferroso. Na primeira etapa da oxidação, o sulfato ferroso é parcialmente oxidado a sulfato férrico na presença de oxigênio dissolvido. Na segunda etapa da oxidação, o sulfato ferroso remanescente é oxidado a sulfato férrico pela ação do oxigênio não molecular originado do peróxido de hidrogênio. Durante todas as etapas de oxidação, um catalisador, como sulfato de cobre ou amônio, pode ser usado. Deve ser mantido um cuidadoso controle na adição do ácido sulfúrico para

evitar o excesso de acidez no produto. O produto final da reação é geralmente caracterizado por conter 10 a 20% de ferro por peso.

Patente: U.S 4707394 / Novembro, 1997

Autores: Thomas D. McEwan., William E. Pfaffenberger

Título: Processo com Ácido Nítrico para a Produção de Sulfato Férrico

Características Principais do Processo: O sulfato férrico foi produzido pelo tratamento do sulfato de amônio férrico, amônio jarosita ou um complexo de ferro similar com ácido nítrico. O sulfato de amônio férrico ou jarosita de amônia pode ser formado pela lixiviação com ácido sulfúrico do minério de cobre ou zinco, que, ao adicionar-se a esta solução ácido nítrico diluído na temperatura de 60 °C, forma sulfato férrico que pode ser recuperado.

Patente: U.S 5766566 / Junho, 1998

Autores: Timo Kenakkala., Olli Konstari

Título: Processo para Preparação do Sulfato Férrico.

Características Principais do Processo: A invenção descreve o processo de preparação do sulfato férrico pela formação de um lodo composto por sulfato ferroso e ácido sulfúrico. Este subproduto é originário do processo de produção do óxido de titânio a partir da ilmenita. O lodo contendo o ferro divalente é oxidado pela ação da temperatura de 60 °C a 120 °C com oxigênio molecular atmosférico e pressões de 3 bar a 60 bar. Com esse procedimento forma-se o sulfato férrico, que então é desidratado para se obter o sulfato férrico solidificado.

Patente: U.S 7067100 / Junho, 2006 (em vigor)

Autores: Steven Faigen, Joseph Hurd., Larry Knuth

Título: Processo de Fabricação de Sulfato Férrico Líquido.

Características Principais do Processo: O processo para a produção de sulfato férrico líquido se dá a partir do óxido férrico pulverizado, ácido sulfúrico e água em um reator em uma escala de temperatura de 130 °C a 150 °C e pressões de 30 psi a 70 psi. O tempo de reação varia de quatro a oito horas e a solução de sulfato férrico produzida apresenta no mínimo 10% de ferro na forma trivalente. O rendimento e a eficiência foram controlados pela densidade do produto e foi usado um polímero para remover da solução o óxido de ferro não digerido no reator.

O sulfato férrico apresenta uma série aplicações, incluindo os setores de saneamento, tingimento e industrial. Sua maior aplicação é como coagulante inorgânico, amplamente utilizado no tratamento de água potável, esgotos domésticos, efluentes líquidos industriais e também para o condicionamento de lodos de estações de tratamento de efluentes. Os coágulos formados com sulfato férrico sedimentam mais rapidamente que os flocos de sulfato de alumínio em razão do seu maior peso molecular, além de possuírem alta eficácia na remoção de algas e fósforo. O sulfato férrico é um coagulante que se equivale ao cloreto férrico quanto à sua efetividade, mas com a vantagem de apresentar um menor custo e índices de corrosão mais baixos nas instalações de tratamento de água e efluentes (Tchobanoglous et al., 2003; Menezes, 2009).

Industrialmente, o sulfato férrico pode ser usado como mordente, que são substâncias usadas pela indústria de tingimento para ajudar a fixar os corantes ou pigmentos nas fibras. Neste caso, a pureza do produto é um fator muito importante, pois define a qualidade do tingimento (Parvinzadeh, e Kiumarsi, 2008).

Ainda, segundo o The Index Merck (1996), o sulfato férrico pode ser usado na preparação de diversos sais de ferro e pigmentos, como agente corrosivo em aço inoxidável cobre, na gravação de peças de alumínio, como corretor de solo e catalisador na indústria de polímeros.

2.5.3 Óxidos de Ferro

O minério de ferro é abundante em todo o mundo, porém jazidas com concentração econômica concentram-se em poucos países, com apenas cinco nações detendo 77% das

ocorrências totais. A produção mundial em 2007 foi de 2,0 Gt (bilhão de toneladas) de minério de ferro em massa bruta, superando em 12% o ano de 2006. A Austrália e o Brasil dividem a liderança na produção de minério de ferro e juntos são responsáveis por 34% da demanda mundial. O Brasil possui 8,3 % das reservas totais, que é a quinta maior do mundo, equivalente a 17 bilhões de toneladas. Além disso, as reservas do Brasil e da Austrália apresentam o minério de melhor qualidade, ou seja, o teor de ferro no minério está na ordem de 60 %. Óxidos de ferro, em particular a hematita e magnetita, são os mais importantes compostos de minério de ferro usados para produção de ferro e aço, onde se concentra o maior consumo dos óxidos de ferro (minério de ferro) (Cornell e Schwertmann, 1996; Andrade et al., 2008). Segundo Jorgenso (2007), nos Estados Unidos da América foram consumidas 375 mil toneladas métricas de óxido de ferro na indústria do aço e 722 mil toneladas métricas de óxido de ferro em outros usos, tais como produção de cimento, tintas, meio denso, complemento alimentar, entre outros, valores esses 6% menores que os do ano anterior. Contudo, o consumo de óxido de ferro pelo mercado norte-americano já apresentava algum nível de retração, não refletindo a realidade o cenário mundial, que naquele período continuava em expansão. A produção brasileira de minério de ferro nesse período esteve em torno de 354.600 mil toneladas métricas e a mundial, em torno de 2.030.000 mil toneladas métricas. Os minérios brasileiros são, na sua maior parte, hemáticos com altos teores de ferro e pouca ganga, considerados de alta qualidade, um dos melhores do mundo (Mourão et al., 2007). O mesmo autor relata que a produção de ferro gusa aumentou em 8%, sendo este o principal consumo de óxido de ferro, já que para a produção de aço bruto é comum o uso de sucata de ferro. Também salienta que houve um despertar para o desenvolvimento sustentável na mineração e consumo dos minérios de ferro no mundo, pois com o aumento do consumo mundial, liderado pelo crescimento econômico da China, a produção mundial de minério de ferro no ano de 2007 não teve excedente, ficando equivalentes os valores de produção e consumo. Contudo, a produção mundial de aço bruto esteve ao redor de 1,3 bilhões de toneladas métricas (Gt). O valor venal da tonelada métrica do minério de ferro pelletizado no ano de 2007 variou entre U\$150,00 e 190,00.

No ano de 2008, segundo Virta (2008), dezoito países relataram a produção de pigmentos naturais de óxidos de ferro. A produção mundial de IOP's (Iron Oxides

Pigments) sintéticos e naturais foi estimada em 1,4 milhões de toneladas métricas no ano de 2006. Em 2008 foram produzidos pela indústria norte-americana aproximadamente 85.100 toneladas métricas de IOP's. No Brasil, a produção de pigmentos naturais dos óxidos de ferro esteve ao redor de 2.000 toneladas métricas e a produção mundial no mesmo período para os pigmentos naturais de óxido de ferro foi de 1.026.000 toneladas métricas. Com relação aos EUA, no ano de 2008 o Brasil exportou 10 toneladas métricas de óxido de ferro natural e 8.000 toneladas métricas de óxidos de ferro sintéticos e importou 230 toneladas métricas de óxido de ferro com especificação de pigmento e 161 toneladas métricas para outros usos menos exigentes. A Tabela 2 apresenta um balanço da produção de mundial e brasileira de minério de ferro e óxidos de ferro para pigmentos de 2004 a 2008.

Tabela 2: Produção mundial de minério de ferro e óxido de ferro como pigmentos.


Mil toneladas métricas (Mt)	2004	2005	2006	2007	2008
Produção brasileira de minério de ferro	261.696	281.462	317.800	354.674	-
Produção mundial de minério de ferro	1.360.000	1.540.000	1.820.000	2.030.000	-
Produção brasileira de pigmento de óxido de ferro.	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Produção mundial de pigmento de óxido de ferro	1.036.553	1.081.613	1.011.753	1.055.696	1.026.605

Os pigmentos de óxido de ferro podem ser naturais e/ou sintéticos e apresentam uma grande variedade de cores. Algumas cores são puras, como o amarelo (com alto teor de goetita – FeOOH), o vermelho (com alto teor de hematita – Fe₂O₃) e o preto (com alto teor de magnetita – Fe₃O₄). Mas é possível obter pela mistura de óxidos de ferro outras tonalidades, como amarelo médio a escuro (*sienna*); vermelho-laranjado (*burnet sienna*); cinza-esverdeado/marrom (*greenish gray/brown*); marrom profundo (*burnet umber*); vermelho escuro-roxo (*red-dark purple brown*).

Esforços consideráveis foram necessários para transformar *ochres* naturais em pigmentos comerciais aceitáveis. Industrialmente, várias operações precisam ser executadas para se obterem pigmentos naturais com uma pureza adequada (contaminantes abaixo de 1,5%). Os contaminantes mais comuns neste *ochres* naturais são as argilas e a areia. Para

sua eficaz remoção, o material precisa ser lavado, centrifugado, seco e moído. Os óxidos de ferro estão entre os poucos pigmentos capazes de resistir a condições severas de alcalinidade segundo a ASTM (American Society for Testing and Materials). O Quadro 3 apresenta uma visão geral dos principais pigmentos naturais de óxidos de ferro (Cornell e Schawertmann, 1998).

Quadro 3: Principais pigmentos naturais de óxido de ferro. Fonte: (Benbow, 1989., in Cornell e Schwertmann, 1998).

Cor	Nome	Conteúdo de Fe (% Fe ₂ O ₃)	Principal Fonte
Amarelo 	Amarelo Ochre	10 – 20%	Sul da França África do Sul
Vermelho	Vermelho Ochre Vermelho Espanhol	70 – 99	Espanha, USA, África do Sul, Austrália
Amarelo-laranja 	Sienna (1% MnO ₂)	50 – 60	Cyprus, USA
Vermelho Escuro 	Goetita Calcificada	98	USA
Black 	Magnetita		USA, Spanish

A indústria de pigmentos vem evoluindo desde o primeiro pigmento sintético de óxido de ferro (vermelho veneziano) obtido pela calcinação do sulfato ferroso e cal (hidróxido de cálcio). Os maiores produtores desses pigmentos são Alemanha, Estados Unidos da América, Reino Unido, Itália, Brasil e Japão. Contudo, as empresas Bayer (Alemanha) e Harcross (EUA/UK) são as detentoras do mercado. Os nomes comerciais dos vários pigmentos comerciais de óxidos de ferro, com seu respectivo fabricante, estão listados no Quadro 4 (Cornell e Schwertmann, 1996).

Quadro 4: Alguns pigmentos sintéticos e seus nomes comerciais. (Fonte: Cornell e Schwertmann, 1996).

Nome do produto	Coloração	Produtor
Bayferrox	Amarelo Vermelho Preto Marrom	Bayer, Alemanha
Sicotran	Transparente Vermelho Amarelo Laranja Magnético	Basf, Alemanha
Trans Oxide	Transparente Vermelho Amarelo Laranja Black	Hilten Davis Co. EUA
Spanfer	Vermelho Amarelo Salmon	Oxhinsa, Espanha
Laminnox	Sparkling Black	Cookson Laminnox, UK
Ferrotint Red	Vermelho	Minerais Comerciais Ltda., Austrália

Primeiramente, a síntese industrial dos óxidos de ferro estava focada na produção de pigmentos para tintas, ferritas e reagentes químicos. A pureza desses produtos deveria estar em torno de 97%, podendo chegar a 99,99 para certos pigmentos magnéticos. Particularmente, o processo de produção dos pigmentos para tintas deve ser cuidadosamente controlado para produzir um produto com propriedades definidas que não influenciem na cor e na dispersão do pigmento na tinta, tais como tamanho de partícula, distribuição granulométrica e morfologia. Vários fatores econômicos são importantes, principalmente o custo das matérias-primas, o valor de mercado do produto e os custos ambientais para disposição final dos resíduos gerados, de acordo com a legislação ambiental vigente em cada país.

Os sais de ferrosos são mais empregados na produção dos óxidos de ferro sintéticos do que os sais férricos, em razão do seu menor valor de mercado. Os sais férricos são utilizados somente em sínteses hidrotérmicas para produção de óxidos de ferro com alto

valor agregado. Os três principais métodos de síntese industrial dos pigmentos de óxidos de ferro são: (i) decomposição térmica para a obtenção do preto, vermelho e tons de marrom; (ii) processo de redução orgânica para a obtenção de pigmentos preto, amarelo e vermelho; (iii) precipitação de sais ferrosos em meio alcalino seguido de oxidação. Existem ainda duas variações deste método; por ambos se podem obter pigmentos preto, amarelo e vermelho. (Schwertmann e Cornell, 1991).

Os pigmentos de ferro têm um número considerável de atributos, tais como uma grande escala de cores de tons puros, alta força de tingimento e estabilidade química, muito resistente a ambientes ácidos e básicos e condições de intempéries, pois não desbotam. Podem ser usados tanto em solventes orgânicos como em água. Absorvem fortemente a luz ultravioleta, protegendo a superfície das reações da oxidação causadas pela luz ultravioleta. Tanto os naturais como os sintéticos são atóxicos e, além disso, os sintéticos são isentos de silicatos, podendo ser usados como agentes colorantes em alimentos ou fármacos e cosméticos. Ainda apresentam a vantagem de ter um custo de produção relativamente baixo (Cornell e Schwertmann, 1996).

O número de aplicações diferentes para os óxidos de ferro no mundo atual é amplo e variado. Uma das suas aplicações mais importantes é na manufaturas de tintas, em razão das suas qualidades, por exemplo, a hematita (pigmento vermelho) é o agente colorante em revestimentos marinhos e pinturas anti-incrustantes. O nível de solubilidade dos sais nas coberturas produzidas com o óxido de ferro marrom é muito baixo, fato que promove uma redução nos problemas de corrosão. As tintas a base de óxidos de ferro marrom também apresentam alta resistência ao aquecimento. Outras aplicações se dão na construção civil em alvenaria, em tijolos de concreto colorido, argamassas e telhas, eliminando a necessidade da pintura. Também são aplicados na produção de papéis, coloração de borracha, em fritas e vidros para cerâmicas, na coloração de plásticos, lápis de cor, giz, complemento alimentar animal, cerâmicas e blocos magnéticos, tintas magnéticas para impressões a *laser*, em fax e xerocadoras.

Embora atualmente a utilização de instrumentos de gravação em fitas magnéticas esteja quase em desuso, a utilização dos óxidos de ferro para esta finalidade iniciou-se aproximadamente em 1940. Suas principais vantagens são custos de produção moderados e

boa estabilidade química, sendo a maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) o composto de maior importância. Também algumas cerâmicas exibem magnetização permanente, conhecida por ferrimagnetismo. Esses materiais iônicos podem ser representados pela fórmula química MFe_2O_4 , onde M é qualquer elemento metálico. Quando o metal é o próprio ferro, tem-se a magnetita (Callister, 2000). Óxidos e hidróxidos de ferro são utilizados como matérias-primas para produção de ferritas. Por exemplo, a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ apresenta propriedades magnéticas extremamente uniformes, apresentando um poderoso campo coersivo, muito utilizado como marcador de código-de-barras em cheques e cartões para evitar falsificações. Em razão de sua alta área superficial e grande afinidade por muitos íons, os óxidos de ferro com baixa cristalinidade, por exemplo, a ferri-hidrita, podem ser usados para adsorver substâncias não desejadas e íons em plantas de tratamento de água (Cornell e Schwertmann, 1996). Um dos óxidos de ferro que vêm sendo pesquisados com esta finalidade é a magnetita, pois, em virtude de sua estrutura nanométrica associada às suas propriedades magnéticas, tem apresentado bons resultados na descontaminação de efluentes (Hu et al., 2004; Mak e Chen, 2004). Por fim, na indústria química os óxidos de ferro são comumente utilizados como catalítico ou como promotor inicial para várias reações de síntese industrial. Os processos catalíticos mais comuns são síntese de amônia, de gás hidrogênio, dessulfurização do gás natural, desidrogenação do etil benzeno para estireno, oxidação de alcoóis para aldeídos e cetonas e uma larga escala na produção de elastômeros (Cornell e Schwertmann, 1996).

3. Materiais e Métodos

A Figura 5 apresenta um esquema geral do desenvolvimento do trabalho desde a coleta das amostras até os estudos de aplicação dos produtos obtidos, tais como os coagulantes e os pigmentos.

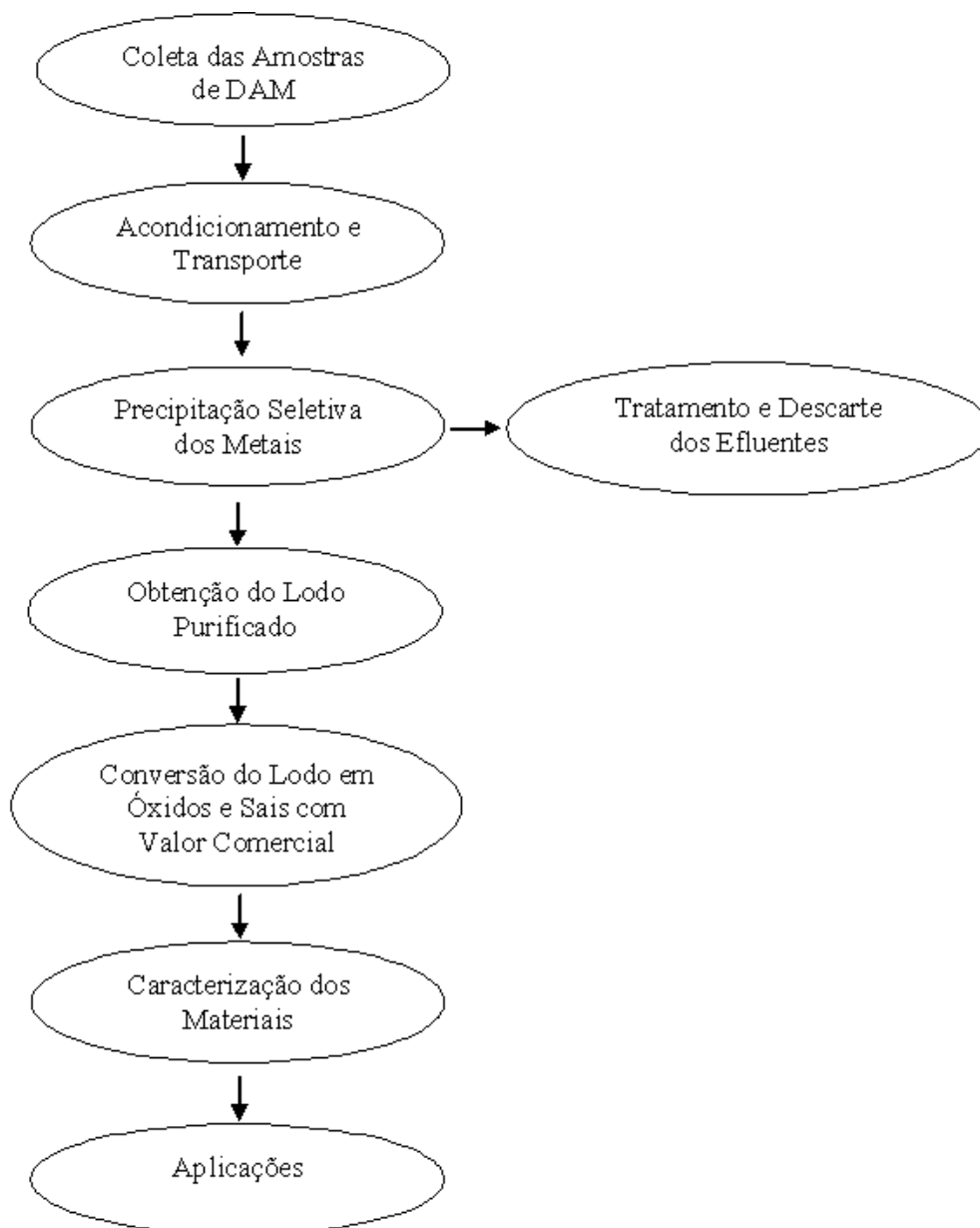


Figura 5: Esquema geral do plano experimental.

3.1 Materiais

3.1.1 DAM – Coleta e Conservação

A amostra de Drenagem Ácida de Mina foi coletada na fonte geradora em março de 2007 no estado de Santa Catarina e acondicionada em um recipiente de polietileno de alta densidade (PEAD) com um volume de 200 L. Após o envase, a amostra foi transportada para o laboratório e conservada em recipiente fechado para uso durante todo o desenvolvimento do trabalho. Nos estudos iniciais, a mostra apresentava uma concentração elevada de ferro, ao redor de 6,0 g/L, com mais de 50% do ferro na forma de divalente. Contudo, ao fim dos testes preliminares a amostra estava estável, tendo finalizado as reações de oxidação e precipitações naturais com as características físico-químicas definidas, com todo o ferro apresentando-se oxidado.

3.1.2 Reagentes

Os reagentes utilizados neste estudo de grau analítico foram:

- agentes oxidantes - oxigênio atmosférico, peróxido de hidrogênio;
- agentes redutores – sulfeto de ferro, luz ultravioleta, cloreto estano;
- agentes alcalinizantes - hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio, hidróxido de potássio;
- agentes acidificantes - ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico e ácido nítrico;
- demais reagentes - dicromato de potássio, difenilaminosulfonato de sódio e clorato de sódio.

Além dos reagentes mencionados, foram utilizados também coagulantes comerciais fornecidos pelo Grupo Guaçu, pigmentos comerciais fornecidos pela Lanxess do Brasil e o concentrado de pirita fornecido pela Carbonífera Cambuí.

3.1.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados neste estudo estão listados no Quadro 5.

Quadro 5: Equipamentos empregados no trabalho.

Equipamento	Marca	Modelo
pH-metro	Digimed	DMPH-2
Espectrofotômetro de absorção atômica	Varian	AA240 FS
Espectrofotômetro UV-Visível	Hach	DR 2800
Espectrofotômetro de reflectância	Minolta	2600d
Chapa de aquecimento	Jung	400
Balança analítica	Leco	Leco-250
Agitador magnético	Tecnal	E085
Oxímetro	Instruterm	MO 900
Condutivímetro	Analion	C 702
Estufa	De Leo	009
Forno-Mufla	Quimis	-
Bomba a vácuo	Daa-Bumb	914
Analizador de enxofre 432	Leco	432-SC
Granulômetro	Cilas	1064
Moinho planetário	Fritsc	Pulverisette 5
Termobalança	Netzsch	SAT 409
Turbidímetro	Servilab	TB 1000
Difratômetro de raio X	Siemens	D5000
Espectrômetro de fluorescência de raios X	Rigaku	Rix 2000
Microscopia Eletrônica de Varredura	Philips	LX-20
BET (Brunauer, Emmet, Teller)	Quantachrome	Autosorb-1

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização da DAM

A amostra de drenagem ácida de mina foi filtrada para remoção dos sólidos em suspensão. A seguir, caracterizada em relação aos seguintes parâmetros: acidez, pH, sólidos totais, condutividade, ferro (nas formas Fe^{2+} e Fe^{3+} e total), alumínio, manganês, zinco, cobre, cálcio, níquel, cádmio, chumbo, cromo e sulfatos. A amostra filtrada foi denominada de “DAM Bruta”.

3.2.2 Curva de Titulação Potenciométrica da DAM

A titulação potenciométrica foi realizada para a definição dos pH's ideais de precipitação do ferro e ferro/alumínio. A metodologia de titulação potenciométrica seguiu o roteiro descrito no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” para a determinação de acidez (APHA, 2005), modificado somente em relação ao pH de término da titulação, o qual foi estabelecido em 9,0 neste trabalho. A titulação foi efetuada com 100 mL de amostra de DAM bruta. O pH da amostra foi inicialmente determinado e, em seguida, adicionado álcali padrão de hidróxido de sódio 0,1 N em incrementos de 0,5 mL, de tal forma que a mudança fosse menor que 0,2 unidades de pH por unidade de incremento. Após cada adição, a mistura foi cuidadosamente homogeneizada por agitação magnética, evitando-se respingos. O valor do pH foi registrado no momento em que cessasse a variação após cada adição. Esse procedimento foi seguido continuamente até que o valor de pH alcançasse o valor de 9,0. A curva de titulação foi construída pela plotagem do valor de pH *versus* os mililitros adicionados de titulante.

A definição do valor de pH de precipitação dos metais foi realizada em função da inflexão da curva de titulação potenciométrica, conjuntamente com os valores de solubilidade dos hidróxidos de ferro e alumínio descritos na literatura (Jenke e Deibold, 1983; Finch et al., 1992; Stumm e Morgan, 1996; Wei et al., 2005).

A Figura 6 apresenta imagens do processo de titulação, demonstrando o momento anterior e outro posterior à turvação pela formação dos hidróxidos metálicos.

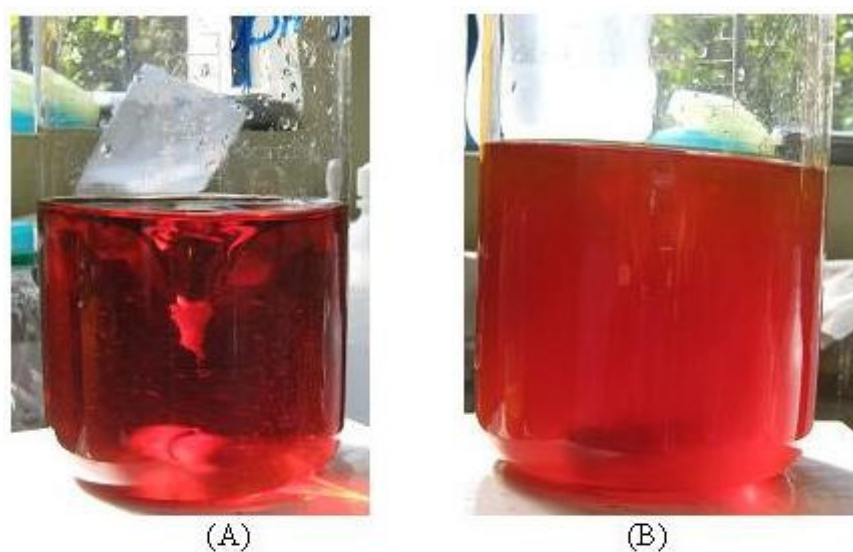


Figura 6: Neutralização da acidez livre, em (A) momentos antes do início da hidrólise do ferro (pH ao redor de 3,0), em (B) os íons férricos já apresentam algum nível de precipitação (pH acima de 3,0).

A partir das informações da curva de titulação potenciométrica, identificaram-se dois tipos de lodos que poderiam ser obtidos por precipitação seletiva (lodo férrico em pH $3,6 \pm 0,1$; e lodo férrico-aluminoso em pH $5,1 \pm 0,1$).

3.2.3 Estudos da Precipitação Seletiva de Ferro e Ferro/Alumínio

A precipitação seletiva foi avaliada considerando-se a preparação do lodo férrico em pH $3,6 \pm 0,1$ e do lodo férrico-aluminoso em pH $5,1 \pm 0,1$. Para cada situação procurou-se avaliar o efeito da concentração dos reagentes e a necessidade da lavagem do lodo na recuperação e teor dos metais precipitados. Foram testadas quatro metodologias para a obtenção do lodo férrico (pH's de $3,6 \pm 0,1$) e quatro metodologias para a obtenção do lodo férrico/aluminoso (pH de $5,1 \pm 0,1$) (Quadro 6).

O primeiro procedimento de precipitação seletiva foi realizado com hidróxido de sódio na concentração 4N sem etapas de lavagem do precipitado. O segundo procedimento foi conduzido com hidróxido de sódio na concentração 4N, porém o lodo foi lavado com

água purificada. O terceiro procedimento foi realizado pela titulação com hidróxido de sódio na concentração 4 N até pH 2,9, seguido da titulação com hidróxido de sódio 1 N, sem etapas de lavagem do precipitado. O quarto procedimento foi realizado pela titulação com hidróxido de sódio na concentração 4 N até pH 2,9, seguido da titulação com hidróxido de sódio 1 N e, após, de uma etapa de lavagem do lodo com água purificada. Esses estudos foram conduzidos para avaliar os efeitos dos fenômenos de “coprecipitação” (devido à formação de gradientes de concentração no meio quando empregadas soluções de álcali muito concentradas) e de “arraste” de metais dissolvidos na água no teor e recuperação do produto final.

Quadro 6: Matriz experimental da precipitação seletiva.

pH	Procedimento 1 (Lodo 1)	Procedimento 2 (Lodo 2)	Procedimento 3 (Lodo 3)	Procedimento 4 (Lodo 4)
3,6 ± 0,1	Lodo Fe NaOH 4N Sem Lavagem	Lodo Fe NaOH 4N Com Lavagem	Lodo Fe NaOH 4N + NaOH 1 N Sem Lavagem	Lodo Fe NaOH 4N + NaOH 1 N Com Lavagem
5,1 ± 0,1	Lodo Fe/Al NaOH 4N Sem Lavagem	Lodo Fe/Al. NaOH 4N Com Lavagem	Lodo Fe/Al NaOH 4N + NaOH 1 N Sem Lavagem	Lodo Fe/Al NaOH 4N + NaOH 1 N Com Lavagem

Para cada procedimento, o precipitado foi separado por centrifugação durante 3min a 2.500 RPM (o material resultante é demonstrado na Figura 7). O processo de lavagem, quando aplicado, foi realizado com água destilada no mesmo pH de precipitação de precipitação dos metais. A quantidade de água de lavagem usada correspondeu a duas vezes o volume de lodo gerado. O procedimento de lavagem foi efetuado duas vezes. Ao término do procedimento, o lodo foi dissolvido em ácido clorídrico concentrado e encaminhado para análise química. O lodo, o sobrenadante e as águas de lavagens foram todos recolhidos; seus volumes foram medidos e analisados em relação aos seguintes parâmetros: pH, acidez, sulfatos e metais (Fe, Al, Zn, Mn, Cu, Ca, Ni, Cd, Pb e Cr). Todas as análises seguiram os procedimentos de análise descritos no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2005).



Figura 7: Lodo férrico após as lavagens sucessivas com água destilada.

3.2.4 Produção dos Coagulantes Sulfato Férrico e Sulfato Férrico-Aluminoso

Com a definição da metodologia para precipitação seletiva do lodo férrico e do lodo férrico-aluminoso, realizaram-se experimentos para a produção do coagulante sulfato férrico ($SF_{DAM-pH\ 3,6}$) e do coagulante sulfato férrico aluminoso ($SFA_{DAM-pH\ 5,1}$). A produção dos coagulantes foi realizada pela adição de ácido sulfúrico conforme a reação (07), para o sulfato férrico, e conforme a reação (08), para o sulfato de ferro e alumínio. Calculou-se a quantidade de ácido a ser adicionada pela quantidade de hidróxido no lodo. Após a adição do ácido, o sistema foi aquecido a uma temperatura de 80 a 90°C até a completa dissolução dos metais. A Figura 8 apresenta o lodo férrico sendo solubilizado pelo ácido sulfúrico

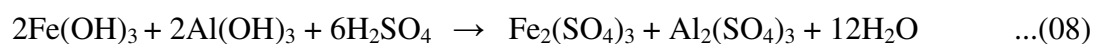
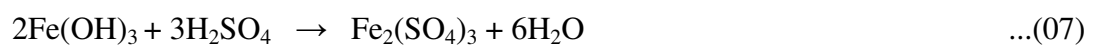


Figura 8: Dissolução do lodo por ácido sulfúrico.

A solução gerada foi evaporada em banho maria a 30 °C para redução do volume e, conseqüentemente, aumento da concentração dos metais no meio. Os coagulantes produzidos, o SF_{DAM-pH3,6} e o SFA_{DAM-pH 5,1}, foram filtrados e analisados em relação aos seguintes parâmetros: pH, densidade, ferro, alumínio, metais indesejados (As, Ca, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Zn) e SO₄²⁻. As análises seguiram os procedimentos do “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2005). Os equipamentos utilizados e seus limites de detecção encontram-se descritos no Quadro 7. A Figura 9 apresenta o coagulante sulfato ferro obtido a partir da DAM em pH 3,6±0,1.



Figura 9: Coagulante produzido a partir do lodo obtido da precipitação seletiva.

Quadro 7: Métodos de análise dos coagulantes, equipamentos, limites de detecção.

Análise	Método	Equipamento	Limite
pH	Potenciométrico	pH digital Digimed	0,1
Densidade	Gravimetria	Balança Leco-250	0,1mg
Condutividade	Resistividade	Condutímetro Analion	0,1 mS
Sólidos totais	Gravimetria	Balança Analítica Leco	0,1 mg
Ferro	Absorção Atômica	Varian AA 240FS	0,005 µg/mL
Alumínio	Absorção Atômica	Varian AA 240FS	0,002 µg/mL
Manganês	Absorção Atômica	Varian AA 240FS	0,003 µg/mL
Zinco	Absorção Atômica	Varian AA 240FS	0,002 µg/mL
Cobre	Absorção Atômica	Varian AA 240FS	0,003 µg/mL
Cádmio	Absorção Atômica	Varian AA 240FS	0,006 µg/mL
Cálcio	Absorção Atômica	Varian AA 240FS	0,009 µg/mL
Níquel	Absorção Atômica	Varian AA 240FS	0,008 µg/mL
Chumbo	Absorção Atômica	Varian AA 240FS	0,02 µg/mL
Cromo	Absorção Atômica	Varian AA 240FS	0,005 µg/mL
Sulfato	Turbidimétrico	Turbidímetro Servilab	0,1 mg/L

Os coagulantes produzidos foram armazenados em frasco de polietileno de alta densidade e mantidos à temperatura ambiente para os ensaios de tratamento de água.

3.2.5 Estudos de Tratamento de Água com os Coagulantes

Os coagulantes obtidos nas etapas anteriores foram utilizados para o tratamento de água do lago Guaíba usada para abastecimento público da cidade de Porto Alegre, RS. Esses experimentos foram realizados em equipamento de Teste de Jarros de forma comparativa com reagentes comerciais. As concentrações dos coagulantes utilizados foram determinadas por ensaio de Testes de Jarros, preliminares à realização dos experimentos, como demonstra a Figura 10.



Figura 10: Teste de Jarro para os coagulantes comercial e obtido a partir da DAM

O tratamento de água de abastecimento público seguiu o seguinte procedimento: (a) coleta da amostra de água no dia de realização dos testes; (b) adição de uma quantidade de 24 mg/L de Fe ou Fe+Al em 2 L de amostra e agitação do meio a 100 RPM por 5min; (c) ajuste do pH da amostra para 7,0 sob agitação; (d) etapa de agitação lenta a 20 RPM por 3min visando à agregação dos coágulos produzidos; (e) decantação do efluente tratado por 1h; (f) coleta do clarificado e conservação da amostra para análise. A água bruta e clarificada foi analisada em relação aos seguintes parâmetros: pH, sólidos suspensos, turbidez, cor, Al, As, Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Na, Pb, Se, Zn, Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{-2} , surfactantes e dureza, conforme a Portaria 518/2004, que trata sobre procedimentos e responsabilidades inerentes ao controle e à vigilância da água para o consumo humano e estabelece padrões de potabilidade.

As metodologias analíticas utilizadas nas análises das amostras líquidas de água de abastecimento utilizadas neste trabalho estão descritas no Quadro 8. Todas essas análises seguiram os procedimentos do “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2005).

Quadro 8: Metodologias utilizadas na realização dos ensaios de qualidade da água bruta e tratada.

Parâmetros	Metodologia	Método	LD
Antimônio	Esp. absorção atômica	STM 3111B	0,005
Arsênio	Esp. absorção atômica	STM 3113 B	1,5
Bário	Esp. absorção atômica	STM 3113 B	0,5
Cádmio	Esp. absorção atômica	STM 3111 B	0,005
Cianeto	Colorimetria	STM 4500 CN ⁻ E	0,025
Chumbo	Esp. absorção atômica	STM 3111 B	0,05
Cobre	Esp. absorção atômica	STM 3111 B	0,0015
Cromo	Esp. absorção atômica	STM 3111 B	0,003
Fluoreto	Eletrodo íon seletivo	STM 4500 F ⁻ C	zero
Mercúrio	Esp. absorção atômica	STM 3112 B	0,05
Nitrato	Colorimetria	STM 4500 N B	0,10
Nitrito	Colorimetria	STM 4500 N B	0,01
Selênio	Esp. absorção atômica	STM 3113 B	2
Alcalinidade	Titulometria	STM 2320 B	zero
Alumínio	Esp. absorção atômica	STM 3111 B	0,2
Amônia(NH ₃)	Nessler	STM 4500 NH ₃ C	0,2
Cloretos	Método de Mohr	STM 4500 Cl ⁻ B	zero
Cor Aparente	Espectrofotometria	STM 2120 B	zero
Dureza	Titulometria EDTA	STM 2340 C	zero
Etilbenzeno	Cromatografia gasosa	STM 6200 B	0,10
Ferro	Esp. absorção atômica	STM 3111 B	0,005
Manganês	Esp. absorção atômica	STM 3111 B	0,0015
Monoclorobenzeno	EPA 8015	STM 6200 B	0,008
Odor	Análise sensorial	STM 2150 B	-
Gosto	Análise sensorial	STM 2160 B	-
Sódio	Esp. absorção atômica	STM 3111 B	0,001
S. dissolvidos totais	Gravimetria	STM 2540 C	Zero
S. sedimentáveis	Gravimetria	STM 2540 F	Zero
S. suspensos	Gravimetria	STM 2540 D	Zero
Sulfatos	Colorimétrico	STM 4500 SO ₄ ²⁻ E	5,0
Sulfeto de hidrogênio	Eletrodo íon seletivo	STM 4500 S ²⁻ G	0,05
Surfactantes	Azul de metileno	STM 5540 C	0,01
Tolueno	Cromatografia gasosa	STM 6200 B	0,10
Turbidez	Turbidimetria	STM 2130 A	zero
Xileno	Cromatografia gasosa	STM 6200 B	0,10
Zinco	Esp. absorção atômica	STM 3111 B	0,0015
DQO	Dicromatometria	STM 5220 C	zero

3.2.6 Produção dos Pigmentos

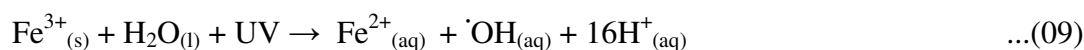
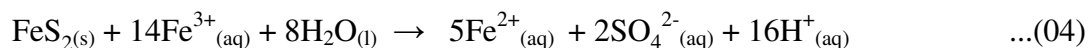
Os pigmentos produzidos foram a magnetita, a hematita e a goetita. Para todos a fase inicial da preparação dos pigmentos foi baseada na metodologia estabelecida para a obtenção do lodo férrico purificado.

Magnetita (Fe₃O₄) – Pigmento Preto

Para a obtenção da magnetita, o lodo precipitado em pH 3,6 +/- 0,1 foi ressolubilizado em ácido sulfúrico diluído (1:1), conforme a reação (07), e diluído a um l L.



Posteriormente, procedeu-se à redução hidrometalúrgica do Fe³⁺ em um leito de pirita sob ação de radiação UV (Figura 11). Nesse leito ocorrem simultaneamente duas reações de redução do Fe³⁺: a primeira é a oxidação da pirita pelo Fe³⁺ (Reação 04) e a segunda, a redução do Fe³⁺ pela luz ultravioleta (Reação 09). Adicionalmente, a luz ultravioleta inibe a ação das bactérias acidófilas, que são responsáveis pela oxidação do Fe²⁺ para Fe³⁺.



O processo de redução ocorreu pela percolação da solução de sulfato férrico pelo leito de pirita pela ação de uma bomba submersa, marca Sarlo Better, a uma vazão 300 L/h em um leito de PVC. O leito de recirculação tinha forma retangular, com as seguintes dimensões: 24 cm de largura, 38 cm de comprimento e profundidade de 0,5 cm. O volume total era de 0,45 L, dos quais 0,28 L estavam preenchidos com rejeito piritoso, com teor em torno de 90%, como FeS₂, com granulometria de 6 a 10 mm. O restante do volume do leito (cerca de 0,17L) era utilizado para a recirculação da solução contendo Fe⁺³. O sistema de irradiação foi composto por duas lâmpadas de 15W de potência, instaladas a uma altura de 8 cm do leito. A intensidade da radiação, medida em um radiômetro, modelo UV-400, foi de 51,8 mW/cm². Após 15 horas de lixiviação nessas condições, obteve-se a conversão

parcial do Fe^{3+} para Fe^{2+} em mais de 80 %. A Figura 11 apresenta um esquema do sistema de conversão.



Figura 11: Esquema do sistema de conversão.

Para a produção da magnetita utilizou-se o método descrito por Wei et al. (2007). A solução de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ produzida no leito de piritita/UV foi alcalinizada com hidróxido de sódio 4 N até que o pH alcançasse o valor de $10,0 \pm 1,0$, de acordo com a reação 10.



Durante a adição do alcalinizante formou-se um precipitado verde-azulado, que foi mantido em agitação moderada até que a reação se completasse (mudança da cor verde-azulada para preta). O precipitado foi decantado, lavado com água destilada, filtrado, seco a temperatura ambiente e acondicionado para os ensaios de caracterização, que incluíram a análise elementar, análise granulométrica, difração de raios x, análise termogravimétrica, análise de área superficial, microscopia eletrônica de varredura e análises colorimétricas.

Goetita (FeOOH) – Pigmento Amarelo

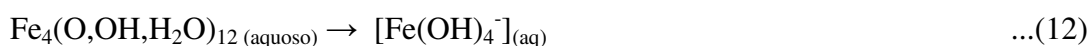
A preparação da goetita foi baseada em uma rota descrita por Schwertmann e Cornell e Schwertmann (1991). A síntese ocorre a partir de um sistema contendo sais de ferro trivalente (Fe^{3+}) e envolve a formação de ferri-hidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) pela rápida adição de um álcali. Em uma segunda etapa, o sistema é diluído e mantido em repouso por várias horas a quente. Sob essas condições, o precipitado formado inicialmente se dissolve,

liberando uma espécie iônica de ferro trivalente ($\text{Fe}(\text{OH})_4^-$), que irá se reagrupar em núcleos cristalinos, dando início ao processo de crescimento. O produto formado por essa reação é goetita e tem cristais com forma acicular, com estrutura cristalina bem definida e com área superficial de cerca de $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

O lodo férrico precipitado em pH 3,6 +/- 0,1 é dissolvido em ácido nítrico diluído para se obter uma solução de nitrato férrico. No momento da dissolução do lodo férrico em ácido nítrico, em pH's próximo a 1,0, forma-se uma solução de coloração vermelho-escura, cuja substância é um complexo denominado ferro-hexa-aquo íon, ($[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3+}$) que, quando alcalinizado segundo a Reação 11, forma um precipitado amorfo, sem proporções definidas, também chamado de protoferri-hidrita. Embora não tenha uma ordenação cristalina, apresenta dois picos bem definidos na difração de raios-x (2-line ferri-hidrita).



Esse precipitado, quando mantido em um sistema aquoso, dissolve-se lentamente na espécie $[\text{Fe}(\text{OH})_4^-]$, que tem sua maior atividade em pH 12. Esses íons complexos são os precursores que irão formar os primeiros núcleos de goetita, desenvolvendo-se de acordo com as reações 12 e 13.



Transcorrido o tempo reacional, o material obtido foi lavado, secado e acondicionado para análise elementar, análise granulométrica, difração de raios x, análise termogravimétrica, análise de área superficial, microscopia eletrônica de varredura e análises colorimétricas

Hematita (Fe_2O_3) – Pigmento Vermelho

Para a obtenção da hematita, executou-se uma calcinação da goetita produzida conforme descrito anteriormente, à temperatura de $350 \text{ }^\circ\text{C}$. A quantidade estequiométrica de água na goetita é de $10,41 \text{ g/kg}$ e, apesar de o produto final desse processo ser exclusivamente a hematita (Fe_2O_3), podem ocorrer fases intermediárias de lepidocrocita

(γ -FeOOH) e maghemita (γ -Fe₃O₄). A reação de desidroxilação térmica da goetita depende da estrutura (amorfa e cristalina), do nível de substituição e impurezas químicas, variando entre as temperaturas de 140 a 500 °C (Cornell e Schwertmann, 1996).

O material obtido foi acondicionado para análise elementar, análise granulométrica, difração de raios x, análise termogravimétrica, análise de área superficial, microscopia eletrônica de varredura e análises colorimétricas.

Para todos os tipos de pigmentos produzidos, os dados foram comparados com pigmentos comerciais.

3.2.7 Análise dos Pigmentos

Os pigmentos produzidos por precipitação seletiva da DAM ou comerciais foram caracterizados em relação à composição elementar, composição mineralógica por difração de raios x, microscopia eletrônica de varredura, granulometria a *laser*, análise termogravimétrica, colorimetria e área superficial.

Análise Química Elementar por Espectroscopia de Absorção Atômica

A espectroscopia de absorção atômica é utilizada para determinar a concentração de um dado metal em uma amostra líquida. A técnica consiste em aspirar a solução contendo a amostra e nebulizá-la, formando uma névoa que é conduzida à chama, para evaporação do solvente e vaporização do sólido, que, inicialmente, estará no estado fundamental. Esses átomos no estado fundamental são capazes de absorver energia radiante que tenha comprimento de onda específico de sua ressonância, e a energia absorvida é proporcional à quantidade de átomos no estado fundamental presentes na chama.

Dessa forma, é possível correlacionar valores de absorbância gerados a partir de uma amostra e correlacioná-las com uma curva de calibração com concentrações conhecidas de um determinado elemento. As amostras devem estar totalmente solubilizadas em meio ácido (Vogel, 1991).

As amostras foram digeridas em meio ácido de acordo com o método EPA 3050B e analisadas no Laboratório de Estudos Ambientais para a Metalurgia por Espectroscopia de Absorção Atômica no Equipamento Varian modelo AA240FS.

Difração de Raios X

A técnica analítica de Difração de Raios X envolve interações da radiação eletromagnéticas com comprimento de onda em torno de 0,1 nm e a amostra no estado sólido. Quando as distâncias entre os átomos na estrutura cristalina são compatíveis com o comprimento de onda da radiação, os cristais podem difratar a radiação; em certas direções (no ângulo de incidência, Θ) ocorre uma interferência construtiva no espalhamento da onda eletromagnética, conduzindo a um aumento da intensidade. No ângulo onde ocorre o espalhamento é possível determinar uma série de parâmetros pela equação de Bragg, (equação 14)

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\Theta \quad \dots(14)$$

onde d_{hkl} são os parâmetros de rede

Cada composto tem próprios parâmetros de rede (d_{hkl}) e intensidades que podem ser identificados. A partir dessas informações é possível obter a natureza do óxido, sua quantidade (em uma mistura), seus parâmetros de rede e sua cristalinidade.

Dessa forma, todas as amostras de pigmentos na forma de pó foram encaminhadas para o Laboratório de Difractometria de Raios no Instituto de Geologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, onde a análise foi efetuada num difratômetro SIEMENS modelo D 5000.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Vários tipos de microscopia são aplicados para amostras de minerais. A Microscopia Eletrônica de Varredura é utilizada como análise de rotina para investigar a morfologia dos minerais por imagens nas três dimensões. As imagens são geradas por um feixe de elétrons, que é desmagnificado por um conjunto de lentes eletromagnéticas agindo como condensadores. Este feixe é direcionado sobre a amostra, varrendo uma pequena área.

Como consequência, vários sinais são emitidos, sendo que os mais importantes são os secundários e os retroespalhados. À medida que os feixes de elétrons primários varrem a amostra, os sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagens de alta resolução, ao passo que os retroespalhados fornecem dados da composição (Cornell e Schwertman, 1998; Goldstein e Newbury, 2003).

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Laboratório de Metalurgia Física da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em um equipamento Philips modelo XL20.

Granulometria a Laser

Este método baseia-se no espalhamento de luz pelas partículas e utiliza como princípio a interação de um feixe de raios *laser* de baixa potência com as partículas em suspensão em um líquido apropriado, resultando na difração do feixe de luz. O tamanho das partículas determina a distribuição da energia difratada, de forma que o diâmetro das partículas é inversamente proporcional à energia. Então, um conjunto de lentes, detectores fotoelétricos e um microprocessador irão captar a intensidade da energia espalhada e transformá-la em distribuição volumétrica das partículas, assumindo-se que as partículas têm formato esférico. Esta técnica é amplamente utilizada devido à grande flexibilidade de uso, grande amplitude de análise, rapidez e reprodutibilidade (Cilas, 1992).

As amostras de pigmentos na forma de polpa e pó obtidos a partir da DAM e os pigmentos industriais foram enviados para o Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM – UFRGS), para determinação do tamanho das partículas num Granulômetro CILAS modelo 1064.

Análise Termogravimétrica

Este método provê informações sobre a perda de massa da substância em função do aumento da temperatura a uma taxa constante (2 – 10 °C/min). Durante a escalada da temperatura a perda de massa é medida em uma balança acoplada ao aparelho. Essa variação é o resultado de reações que envolvem a desidratação, decomposição térmica. Em

geral, os óxidos de ferro contêm OH^- na estrutura. Por exemplo, goetita e lepidocrocita perdem massa entre 25 a 400 °C pela reação de desidroxilação. Por sua vez, óxidos como hematita apresentam pouca quantidade de água se finamente pulverizados.

As amostras foram enviadas ao Laboratório de Siderurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para caracterizar a estabilidade térmica através da perda de massa, resultante de possíveis mudanças de fase em função da temperatura. O equipamento empregado foi uma termobalança modelo Nietszch STA409, e o ensaio foi executado em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 15 °C por minuto até 600 °C.

Análise Colorimétrica

O sistema CIELAB foi desenvolvido por Judd, (1931) e Hunter (1942). Nele, o parâmetro L^* mede a luminosidade, que varia de 100, para o branco nominal, a zero, para o preto, de uma maneira aproximadamente igual ao modo como o olho humano poderia avaliar. O parâmetro a^* varia de positivo a negativo: quanto mais positivo, mais vermelha é a cor; quanto mais negativo, mais verde é a cor. Se o parâmetro for zero, a cor é cinza. O parâmetro b^* também varia de positivo a negativo: quanto mais positivo, mais amarelada é a cor; quanto mais negativo, mais azulada é a cor. Se for zero, a cor é acinzentada, como mostra a Figura 12.

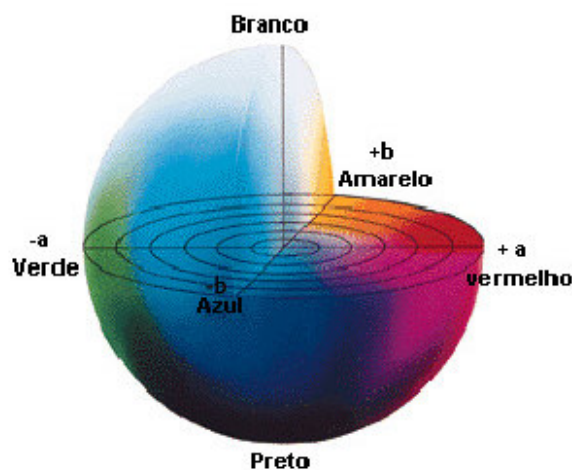


Figura 12: Sólido colorimétrico $L^*a^*b^*$ (Fonte: CIE, 1985).

Minuciosas diferenças de cor entre duas amostras podem ser facilmente identificadas por um observador treinado. No entanto, quando se necessita transcrever essas diferenças de cor de maneira compreensível e com certa exatidão, surgem problemas de interpretação. A colorimetria diferencial é uma ferramenta que pode ajudar a resolver esses problemas, porque transforma diferenças colorimétricas em números facilmente interpretáveis.

Utilizando a equação matemática do ΔE^*_{ab} , que relaciona os valores de L^* , a^* e b^* , pode-se avaliar quanto uma cor difere da outra.

$$\Delta E^*_{ab} = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

onde:

$$\Delta L^* = (L_1 - L_2)$$

$$\Delta a^* = (a_1 - a_2)$$

$$\Delta b^* = (b_1 - b_2)$$

O ΔE^*_{ab} permite que se avaliem diferenças de percepções também entre observadores. No Quadro 9 se observa uma classificação utilizada na indústria de tintas de impressão para controle de qualidade. Tintas que tenham um ΔE^*_{ab} acima do limite esperado são classificadas como cores diferentes. Por exemplo, cores que tenham entre si um ΔE^*_{ab} de 1,5 para os observadores são cores que podem ser distinguidas como cores diferentes.

Quadro 9: Exemplo de tolerância na indústria de tintas de impressão.

Diferenças (ΔE^*_{ab})		Classificação
De	Até	
0	0,2	Imperceptível
0,2	0,5	Muito pequena
0,5	1,5	Pequena
1,5	3	Distinguível
3	6	Facilmente distinguível
+ 6		Muito grande

Fonte: Norma DIN 6174

As amostras foram analisadas no Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia (LEAmet – UFRGS) com o auxílio de um Espectrocolorímetro de reflectância,

As amostras foram compactadas na forma de pastilha com o auxílio de uma prensa, para propiciar uma reflexão homogênea da luz sobre a amostra e, assim, determinar as diferenças colorimétrica pelo espectro de reflectância. As análise foram realizadas em um Colorímetro Minolta modelo 2600d.

Área Superficial

A análise da área superficial específica é um importante parâmetro em muitas aplicações industriais e pesquisas científicas no desenvolvimento e aplicações de novos materiais. A área superficial específica é definida como a fração da área superficial total do material disponível para a adsorção; este fenômeno de superfície depende da porosidade do material e do tamanho das partículas. Diversos métodos podem ser usados para determinar a área superficial específica, porém métodos diferentes podem produzir resultados discrepantes ente si, pois podem interagir de forma diferente com a superfície do analíto (Van den Hul e Lyklema, 1968). A determinação da área superficial específica das amostras de óxido de ferro foi determinada por BET (isoterma de Brunauer, Emmet e Teller) em um instrumento marca Quantachrome[®], modelo Autosorb -1, empregando gás nitrogênio como adsorvato.

3.2.8 Aplicações Tecnológicas dos Pigmentos

Estudos de aplicações tecnológicas dos pigmentos foram realizados para tintas a base água e em corpos-de-prova de concreto cromado. Em ambos os casos procurou-se avaliar a qualidade do produto obtido com os pigmentos produzidos por precipitação seletiva da DAM com os pigmentos comerciais.

Aplicação em Tintas

Para a produção de tintas confeccionaram-se seis tintas: três com pigmentos pretos e três com pigmentos amarelos. Os pigmentos vermelhos não foram abordados nos testes industriais para a confecção das tintas. Os pigmentos comerciais estavam na forma de pó, e

os obtidos a partir do lodo purificado, na forma de pó e pasta. A qualidade da tinta foi avaliada por colorimetria e pelo teste “Rub Out”.

A avaliação dos parâmetros colorimétricos de Lab* e a colorimetria diferencial (ΔE^*_{Lab}) foram executadas sobre a superfície recoberta com os pigmentos comerciais e a partir da DAM. A curva colorimétrica e os parâmetros Lab* foram obtidos pela reflectância da luz visível sobre a superfície do revestida, Os resultados possibilitaram a comparação entre as tintas com pigmentos comerciais e a partir da DAM nas cores preta e amarela.

O teste de Rub Out é amplamente utilizado na indústria de tintas para a avaliação preliminar da dispersão dos pigmentos em um determinado veículo. Em outras palavras, esta técnica avalia se um pigmento consegue se dispersar num meio viscoso, não formando nódulos, que podem modificar a qualidade e homogeneidade da cor durante e aplicação do revestimento. Esse método consiste em aplicar uma fina camada sobre uma lâmina branca, com o auxílio de um extensor, esperar de 5 a 10min para reduzir a quantidade de solvente e friccionar a ponta dos dedos em movimentos circulares e rítmicos, 10 vezes no sentido anti-horário e 10 vezes no sentido horário. Com o atrito dos dedos na lâmina ainda úmida, se houver nódulos maiores de pigmentos, ocorrerá uma leve mudança de cor na região atritada, indicando que o pigmento não se dispersou adequadamente. Os testes seguiram a metodologia do laboratório (norma interna) de controle de qualidade e desenvolvimento de produto de uma indústria de tintas situada na Grande Porto Alegre, RS.

Aplicação em Concretos

Os blocos de concreto cromáticos foram confeccionados pela mistura de cimento portland branco e pigmentos vermelho e amarelo. A relação de cimento/pigmento foi de 10% nos dois casos e a relação água/cimento, de 0,4. Após a adição dos reagentes, os corpos-de-prova foram agitados durante 10min para homogeneização. Após o tempo de cura (28 dias), os blocos de concreto cromático foram avaliados quanto à colorimetria diferencial e ao comportamento da curva de reflectância.

4. Resultados e Discussão

O presente capítulo apresenta e discute os resultados obtidos nos estudos de precipitação seletiva do ferro e do ferro/alumínio contidos na drenagem ácida de minas (DAM). O processo de produção seletiva permite a obtenção de precipitados metálicos com elevada pureza, que podem ser convertidos em reagentes para o tratamento de águas (coagulantes) ou em pigmentos a base de ferro (goetita, hematita e magnetita). Ao final, são abordados aspectos tecnológicos e econômicos da recuperação de metais por precipitação seletiva da DAM.

4.1 Caracterização da DAM

As características da DAM em termos dos parâmetros vazão, pH, acidez, sólidos totais e os metais ferro (total, Fe^{2+} e Fe^{3+}), alumínio, manganês, zinco, cobre, cálcio, níquel, cádmio, chumbo, cromo e sulfato estão resumidas no Tabela 3.

Pode-se observar que a DAM é extremamente concentrada e ambientalmente agressiva. O pH da amostra foi medido em 2,8. O ferro e o alumínio são os elementos majoritários na carga metálica, com concentrações de 3,4 g/L e 1,2 g/L. Uma contribuição significativa é dada pelo cálcio, com uma concentração de 0,7 g/L. Outros metais presentes em menores concentrações são Mn, Zn, Ni, Pb, Cr, Cu e Cd. Em termos de contribuição mássica de metais, ocorre a seguinte distribuição: Fe (61,3%), Al (21,4%), Ca (13,0%), Mn (2,4%), Zn (1,9%), outros (1%). O baixo pH e a concentração de metais contribuem para uma elevada acidez do efluente, medida em 15.681 mg CaCO_3/L . Ainda, o efluente apresenta uma alta concentração de íons sulfato, analisada em 21.900 mg/L. É importante ressaltar que o ferro encontra-se totalmente no estado de oxidação trivalente. Os parâmetros pH, ferro, manganês, zinco, níquel e chumbo encontram-se fora das especificações de lançamento de efluentes em recursos hídricos estabelecido pela legislação federal (Resolução CONAMA 357/2005).

Tabela 3: Características físico-químicas da DAM do módulo B da UM II Verdinho.

Parâmetros	DAM Bruta	Valor máximo de emissão Resolução Conama 375/2005
Vazão (m ³ /h)	50,0	-
pH	2,8	5 – 9
Sólidos totais (mg/L)	27.444,0	-
Acidez (mg CaCO ₃ /L)	15.681,1	-
Fe _{Total} (mg/L)	3.397,5	15
Fe ⁺³ (mg/L)	3.397,5	-
Fe ⁺² (mg/L)	-	-
Al (mg/L)	1.184,0	-
Mn (mg/L)	130,5	1,0
Zn (mg/L)	106,0	5,0
Cu (mg/L)	0,2	1,0
Ca (mg/L)	718,4	-
Ni (mg/L)	6,2	2,0
Cd (mg/L)	0,2	0,2
Pb (mg/L)	0,7	0,5
Cr (mg/)	0,3	0,5
SO ₄ ⁻² (mg/L)	21.900,0	-

Essa DAM é típica do Módulo B de rejeitos da Carbonífera Criciúma, que minera a Camada Barro Branco. Dados de Madeira (2010) da DAM no mesmo módulo de rejeito reportam valores de pH que variaram de 2,7 a 3,8 e concentrações Fe entre 2 a 16 g/L, de Al entre 0,2 e 2,0 mg/L, de Mn entre 107 a 468 mg/L e de sulfatos entre 9 e 30 g/L. Desse modo, a amostra empregada neste trabalho representa adequadamente as características da DAM, pelo menos neste empreendimento mineiro em específico.

4.2 Precipitação Seletiva de Metais

Os estudos de precipitação seletiva dos metais da DAM tiveram início com a construção da curva de titulação potenciométrica (Figura 13). Podem-se identificar cinco zonas distintas. Na parte inicial da curva (zona A), ocorre uma elevação lenta e constante do valor de pH, indicando que o consumo de base está relacionado à neutralização da acidez livre (H^+), não havendo hidrólise significativa dos metais nesta etapa. Essa etapa ocorre até o pH 2,9. A seguir (zona B), percebe-se uma grande estabilidade, que está relacionada à ação “tamponante” do Fe^{3+} , evitando que o pH se eleve, apesar da adição da base. Nesta etapa, o ferro começa a formar coágulos de hidróxido férrico. Essa etapa finaliza em pH 3,6, quando todo o ferro trivalente estiver hidrolisado. Na faixa de pH entre 3,6 a 4,1 (Zona C) ocorre um aumento mais significativo de pH com adição da base, indicando que novamente ocorre o consumo, não havendo hidrólise significativa dos metais nesta etapa. Na faixa de pH entre 4,1 e 5,1 (Zona D) o efeito tamponante volta a ocorrer, decorrente da hidrólise do alumínio. A partir do pH 5,1 (Zona E), até o pH 8,7, verifica-se uma pequena inflexão da curva, em torno do pH 6,5, possivelmente sob influência da hidrólise do zinco, contudo as concentrações de Zn não refletem uma grande variação em virtude da sua baixa concentração na amostras. Aparentemente, o Mn não causa modificações na curva de titulação, pois não há inflexão na curva no seu intervalo hidrólise.

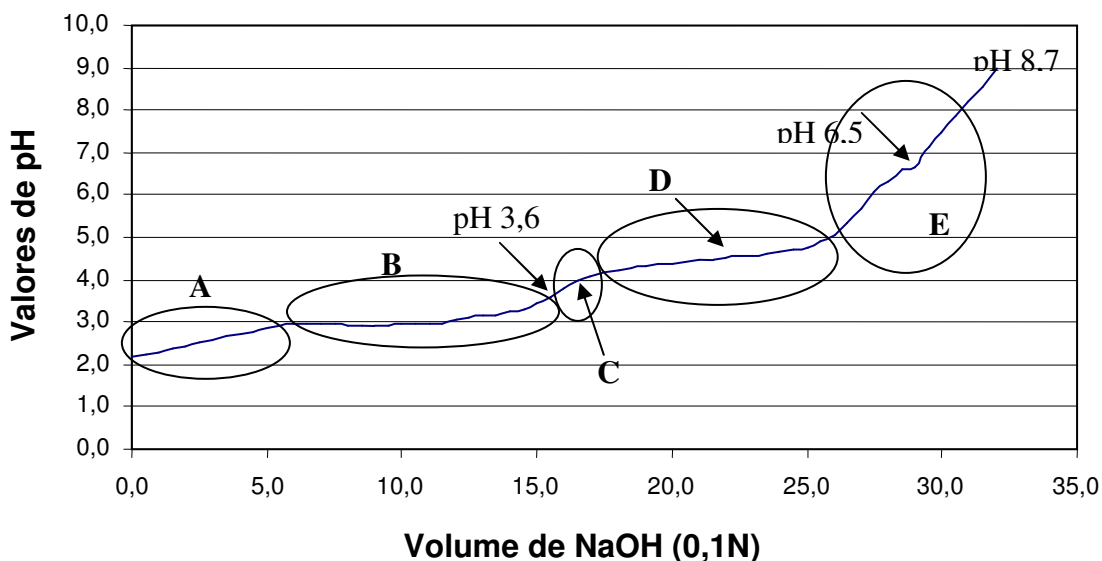


Figura 13: Curva de titulação potenciométrica da DAM.

Dessa forma, escolheram-se dois valores de pH para a precipitação seletiva dos metais: $\text{pH } 3,6 \pm 0,1$ para precipitação seletiva do Fe^{3+} , $\text{pH } 5,1 \pm 0,1$ para a precipitação seletiva do Fe^{3+} em conjunto com o Al^{3+} . Pretende-se, assim, obter precipitados mais puros dos usualmente obtidos em pH neutro, ou $\text{pH } 8,6 \pm 0,1$, geralmente empregados nas estações de tratamento para atender aos padrões de emissão de efluentes exigidos pela resolução Conama, 357/2005.

Os quatro procedimentos testados na preparação dos lodos purificados nos pH's de $3,6 \pm 0,1$ e $5,1 \pm 0,1$ foram idealizados para avaliar os efeitos da concentração dos reagentes na purificação dos lodos, bem como a necessidade de se empregar etapas de lavagens. Foram executados procedimentos de Precipitação Heterogênea (Procedimentos 1 e 2 - sem a preocupação de evitar os efeitos de coprecipitação) com e sem lavagens e Precipitação Homogênea (Procedimentos 3 e 4 - buscando-se evitar os efeitos de coprecipitação) com e sem lavagens.

A Tabela 4 apresenta o resumo dos resultados obtidos na precipitação seletiva em $\text{pH } 3,6 \pm 0,1$ com relação ao teor e recuperação dos elementos de interesse, o ferro, bem como dos metais indesejados (Al, Zn, Mn, Cu, Ca, Ni, Cd, Pb, Cr) presentes na DAM.

Os teores dos metais obtidos pela análise química dos lodos purificados em pH $3,6 \pm 0,1$ demonstraram que o ferro é o elemento majoritário nos lodos purificados. Porém, o alumínio apresentou-se em todas as situações em teores que variaram de 4,6 a 6,2%. Variações na concentração de reagentes ou a aplicação de águas de lavagem interferiram pouco na remoção deste elemento, provavelmente em razão da proximidade do pH de precipitação desses dois metais. Em relação ao cálcio, que precipita como hidróxido somente em pH altamente alcalino, as aplicações de águas de lavagens reduziram-se substancialmente em seu teor. Quanto aos outros metais analisados (Zn, Mn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr), todos apresentam teores abaixo de 0,5%. Em relação à recuperação, os estudos demonstraram que a recuperação de ferro ficou acima de 85%, dependendo do procedimento aplicado. A recuperação de alumínio variou de 13,0 a 16,1%. Assim, pode-se verificar que todas as rotas de precipitação proporcionaram um aumento no teor de ferro, porém a presença do alumínio, pelo menos em algum nível, não pode ser evitada, razão da proximidade do pH de precipitação desses dois elementos.

Tabela 4: Resultado dos teores dos metais analisados e recuperação dos componentes majoritários no estudo de precipitação seletiva da DAM.

Parâmetro	pH 3,6± 0,1				
	DAM	Proced. 1 NaOH 4N	Proced. 2 NaOH 4N	Proced. 3 NaOH 1 N	Proced. 4 NaOH 1 N
		s/lavag.	c/lavag.	s/lavag.	c/lavag.
Teor de Fe (%)	61,3	92,3	93,5	90,8	94,1
Teor de Al (%)	21,4	5,9	6,2	4,6	5,1
Teor de Zn (%)	1,9	0,1	0,1	0,1	0,1
Teor de Mn (%)	2,4	0,3	0,2	0,4	0,2
Teor de Ca (%)	13,0	0,5	0,1	0,41	0,5
Teor de Cu (%)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Teor de Ni (%)	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Teor de Cd (%)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Teor de Pb (%)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Teor de Cr (%)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Recup. de Fe (%)	-	87,7	84,9	90,2	86,8
Recup.de Al (%)	-	15,8	16,1	13,0	13,4
Recup.de Zn (%)	-	4,2	2,1	4,3	1,8
Recup.de Mn (%)	-	7,4	5,0	10,3	5,7
Recup.de Ca (%)	-	2,2	0,3	19,2	2,2
Recup.de Cu (%)	-	34,3	4,0	28,6	3,4
Recup.de Ni (%)	-	6,5	3,2	6,5	3,2
Recup. de Cd (%)	-	22,9	17,1	22,9	17,1
Recup. de Pb (%)	-	42,9	28,6	42,9	28,6
Recup. de Cr (%)	-	33,3	33,3	33,3	33,3

O efeito benéfico da lavagem fica bem evidente quando são comparadas as relações mássicas entre o ferro e os demais metais na amostra de DAM bruta e após a aplicação da precipitação seletiva (Tabela 5). Percebe-se que houve uma melhora na relação Fe/metálico para todos os elementos analisados. Como anteriormente discutido, essa melhora ocorreu de forma menos acentuada para o alumínio do que para os demais metais. Em relação à variável dosagem do reagente, a aplicação desse procedimento, pelo menos para a separação do ferro dos demais metais em pH 3,6± 0,1, não se mostrou influente.

Tabela 5: Relação mássica do ferro e dos demais metais analisados na DAM e nos precipitados obtidos pelos diferentes procedimentos de precipitação seletiva.

Relação Mássica (Ferro/metais)									
	Fe/Al	Fe/Zn	Fe/Mn	Fe/Cu	Fe/Ca	Fe/Ni	Fe/Cd	Fe/Pb	Fe/Cr
DAM	3	32	26	19414	5	549	19414	4854	11325
Proc. 1	20	666	229	61310	22	7664	76638	10218	30655
Proc. 2	19	1552	393	491450	183	14744	98290	14744	29487
Proc. 3	16	677	310	49645	192	7447	74468	9929	29787
Proc. 4	15	1311	444	412086	1154	14423	96153	14423	28846

Da mesma forma, a Tabela 6 apresenta o resumo dos resultados obtidos na precipitação seletiva em $\text{pH } 5,1 \pm 0,1$ com relação ao teor e à recuperação dos elementos de interesse, agora o ferro + alumínio, bem como dos metais indesejados (Zn, Mn, Cu, Ca, Ni, Cd, Pb, Cr) presente na DAM.

Pode-se observar que em $\text{pH } 5,1 \pm 0,1$ obteve-se uma alta recuperação do ferro e alumínio do sistema, com valores acima de 96% para ferro e 90% para o alumínio em todas as situações. Contudo, a presença de elementos contaminantes no precipitado também aumenta (Zn, Mn, Cu, Ca, Ni, Cd, Pb, Cr), decorrente de a precipitação ocorrer em pH mais elevado. Os resultados também demonstram que neste pH há uma melhora na pureza do lodo quando se aplicam água de lavagem e um agente alcalinizante mais diluído. Convém relatar também que a DAM bruta apresenta um teor de Fe + Al de 82,6% com relação aos metais analisados. Após a precipitação em $\text{pH } 5,1 \pm 0,1$, o teor de Fe + Al com relação aos mesmos metais passou para 97,1% no Procedimento 1; para 98,4% no Procedimento 2; para 97,5% no Procedimento 3 e para 98,3% no Procedimento 4.

Tabela 6: Resultado de teor dos metais analisados e recuperação dos componentes majoritários no estudo de precipitação seletiva da DAM.

Parâmetro	pH 5,1± 0,1				
	DAM	Proced. 1	Proced. 2	Proced. 3	Proced. 4
		NaOH 4N	NaOH 4N	NaOH 1 N	NaOH 1 N
		s/lavag.	c/lavag.	s/lavag.	c/lavag.
Teor de Fe (%)	61,3	73,5	73,3	74,0	73,6
Teor de Al (%)	21,4	23,6	24,3	24,0	24,7
Teor de Zn (%)	1,9	0,8	0,5	0,4	0,3
Teor de Mn (%)	2,4	0,6	0,5	0,4	0,4
Teor de Ca (%)	13,0	1,5	1,5	0,8	1,0
Teor de Cu (%)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Teor de Ni (%)	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Teor de Cd (%)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Teor de Pb (%)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Teor de Cr (%)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Recup.de Fe (%)	-	99,3	96,3	98,5	97,0
Recup.de Al (%)	-	91,5	91,5	93,1	93,5
Recup.de Zn (%)	-	36,1	19,7	15,3	14,1
Recup.de Mn (%)	-	20,7	16,6	13,9	12,0
Recup.de Ca (%)	-	9,5	9,4	5,0	6,5
Recup.de Cu (%)	-	68,6	62,9	62,9	62,9
Recup.de Ni (%)	-	16,0	9,0	7,1	4,7
Recup.de Cd (%)	-	40,0	28,6	28,6	17,1
Recup.de Pb (%)	-	51,4	47,1	40,0	35,7
Recup.de Cr (%)	-	40,0	36,7	40,0	36,7

Novamente, fica evidente que a purificação dos lodos está mais relacionada com a etapa de lavagem após a etapa de precipitação do que com a metodologia de precipitação (Tabela 7). Percebe-se que houve uma melhora na relação Fe + Al em relação a todos os metais indesejáveis para as duas situações em que se empregou a água de lavagem. Em relação à variável dosagem do reagente, pode-se verificar que houve uma pequena melhora na seletividade do processo para quase todas as situações em pH 5,1 ± 0,1.

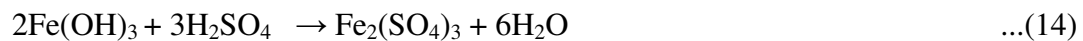
Tabela 7: Relação mássica do ferro e dos demais metais analisados na DAM e nos precipitados obtidos na precipitação seletiva pelos diferentes procedimentos.

	Relação Mássica (Ferro/metais)							
	(Fe+Al) /Zn	(Fe+Al) /Mn	(Fe+Al) /Cu	(Fe+Al) /Ca	(Fe+Al) /Ni	(Fe+Al) /Cd	(Fe+Al) /Pb	(Fe+Al) /Cr
DAM	43	35	26180	6	740	26180	6545	15272
Proc. 1	116	165	37141	65	4502	63670	12380	37141
Proc. 2	275	246	40461	123	10115	89014	15895	37089
Proc. 3	208	202	39596	65	7778	87112	13199	39596
Proc. 4	295	280	40009	94	15176	146700	17604	40009

Pelo exposto, pode-se inferir que as etapas de lavagem exercem grande influência na purificação dos lodos tanto em pH $3,6 \pm 0,1$ como em pH $5,1 \pm 0,1$. Entretanto, a influência da adição de um agente alcalinizante mais diluído, buscando eliminar os efeitos da coprecipitação, só foi benéfica na precipitação em $5,1 \pm 0,1$. No entanto, não se observaram grandes variações com relação à adição ou não do alcalinizante diluído para a precipitação em pH $3,6 \pm 0,1$. Assim, definiu-se o Procedimento 4 para todos os testes de precipitação seletiva, tanto em pH 3,6 como em pH 5,1.

4.3 Produção e Caracterização do Coagulante Férrico e Férrico Aluminoso

Após a definição da metodologia para purificação dos metais de interesse (Fe e Fe + Al) da DAM, foram produzidos dois lotes de precipitados a partir da DAM. Um lote foi obtido pela precipitação em pH $3,6 \pm 0,1$ para obtenção de um coagulante férrico e outro em pH $5,1 \pm 0,1$ para obtenção de um coagulante férrico-aluminoso. O procedimento escolhido para purificação do lodo em pH $3,6 \pm 0,1$ e $5,1 \pm 0,1$ foi o Procedimento 4. Os precipitados foram dissolvidos em ácido sulfúrico diluído em água na proporção de 50%, em proporção estequiométrica, segundo as reações 14 e 15. Ao final, as soluções foram concentradas por evaporação em banho-maria a 80 °C. Os volumes finais obtidos para os coagulantes foram de 24 mL/L de DAM para o $SF_{DAM-pH\ 3,6}$ e de 38 mL/L de DAM para o $SFA_{DAM-pH\ 5,1}$.



Após a etapa de concentração os reagentes produzidos foram caracterizados em função dos parâmetros de interesse e os resultados obtidos, comparados com os coagulantes sulfato férrico (SF) e com um sulfato de alumínio (SA), ambos com grau de pureza comercial (Tabela 8). Foram analisados os seguintes parâmetros de qualidade nos coagulantes: pH, Fe, Al, Ca, Mg, Mn, Zn, Cu, Cr, Cd, Pb, As, SO_4^{-2} e massa específica.

Tabela 8: Composição química dos coagulantes obtidos por precipitação seletiva da DAM em pH 3,6 ± 0,1 e em pH 5,1 ± 0,1 (SFDAM -pH 3,6 e SFADAM-pH5,1), do sulfato férrico comercial obtido por sucata metálica (SFComercial); e do sulfato de alumínio obtido a partir da bauxita (SAComercial).

Parâmetros	SF _{DAM-pH 3,6}	SFA _{DAM-pH5,1}	SF _{Comercial}	SA _{Comercial}
pH	1,7	1,7	1,8	2,4
Fe (mg/L)	124.024	87.155	115.000	112,5
Al (mg/L)	8.198	29.198	4.419	47.662
Zn (mg/L)	94,6	394,1	22,4	3,8
Mn (mg/L)	279,6	414,6	1.585	1,3
Ca (mg/L)	401,3	1.235,2	56,8	8,4
Cu (mg/L)	0,3	3,3	11,5	< 0,004
Ni (mg/L)	8,5	7,9	-	-
Cd (mg/L)	1,3	0,9	< 0,005	< 0,005
Pb (mg/L)	8,6	6,6	15,2	7,5
Cr (mg/L)	4,3	2,9	305,0	12,0
Hg (mg/L)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
As (mg/L)	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
SO ₄ ⁻² (mg/L)	117.500	117.500	330.000	88.550
Volume (mL de coagulante por L de DAM precipitada)	24	38	-	-
Densidade (g cm ⁻³)	1,5	1,3	1,4	1,2

O coagulante obtido a partir da DAM em pH 3,6 (SF_{DAM-pH 3,6}) é composto por 94,5% de sulfato férrico e 4,7 de sulfato de alumínio. O coagulante obtido a partir da DAM em pH 5,1 (SFA_{DAM-pH 5,1}) é composto por 73,6% de sulfato férrico e 24,7% de sulfato de alumínio. Ambos apresentam uma baixa concentração de contaminantes (Zn, Mn, Ca, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr). Esses contaminantes representam 0,6% para o coagulante sulfato férrico (SF_{DAM-pH 3,6}) e em torno de 1,7% para o sulfato férrico aluminoso(SFA_{DAM-pH5,1}).

As concentrações dos contaminantes indesejáveis no SF_{DAM pH-3,6} e SFA_{DAM pH-5,1} podem ser consideradas baixas. A amostra de sulfato férrico e sulfato de alumínio comercial também não estão isentas de impurezas. Em especial, o sulfato férrico obtido a partir de sucata metálica apresentou concentrações elevadas de Mn, Cu, Pb e Cr. Deve-se enfatizar que a presença conjunta de Fe e Al não é nociva; pelo contrário, os coagulantes

mistos de ferro e alumínio já provaram sua eficiência. Atendem perfeitamente aos quesitos de água potável exigidos pela legislação, muitas vezes com concentrações residuais inferiores de Fe e Al do que os sais puros desses elementos (Jiang e Graham, 2003; Menezes et al., 2009).

4.4 Aplicação dos Coagulantes Férricos e Férrico-Aluminosos obtidos da DAM

Com o objetivo de avaliar a qualidade dos coagulantes produzidos foram realizados quatro ensaios de tratamento com uma amostra de água para abastecimento, utilizando os coagulantes produzidos a partir da DAM e os coagulantes comerciais sulfato férrico (SF) e de alumínio (SA). Os resultados desses tratamentos são apresentados na Tabela 9. Para manter as relações de 4,0 mM entre os agentes coagulantes (Fe e Al) em todos os testes foram adicionados volumes diferentes das soluções coagulantes, em razão de diferentes concentrações dos agentes coagulantes. Nesse contexto, os volumes de coagulante utilizados foram 1,6 mL/L de água tratada para o sulfato férrico DAM, 1,5 mL/L de água tratada para o sulfato férrico-aluminoso DAM, 1,8 para o sulfato férrico comercial e 2,6 mL/L para o sulfato de alumínio.

Tabela 9: Características da água bruta e tratada do lago Guaíba com os coagulantes SFDAM pH-3,6, SFADAM pH-5,1, SFcomercial e SAcomercial para uma dosagem de 4,0 mM (Fe + Al) a pH 7,0 +/-0,1.

Parâmetros	Água Bruta	SF _{DAM pH-3,6}	SFA _{DAM pH-5,1}	SF _{comercial}	SA _{comercial}	Limites Portaria 518
pH	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	-
S. Susp. (mg/L)	23,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-
Turbidez (NTU)	81,3	0,4	0,5	0,5	0,3	5,0
Cor (Hazen)	44,0	1,0	2,0	2,0	2,0	15,0
Cond 25°C (mS/cm)	0,13	1,01	0,81	0,59	0,97	-
Al (mg/L)	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	0,2
As (mg/L)	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,01
Cd (mg/L)	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,005
Cr (mg/L)	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,05
Cu (mg/L)	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,02	< 0,004	2,0
Fe (mg/L)	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	0,3
Mn (mg/L)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,1
Pb (mg/L)	0,06	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,01
Zn (mg L ⁻¹)	0,04	< 0,02	< 0,02	0,06	0,11	5,0
Dureza (mg/LCaCO ₃)	22	127	127	134	86	500
SO ₄ ⁻² (mg/L)	7,8	88,7	72,7	82,9	60,2	250

Os resultados das análises nas amostras de água após o tratamento de coagulação/sedimentação atingiram valores aceitáveis para os parâmetros analisados, quando comparados com a Portaria 518/2004, para todos os coagulantes (Tabela 9). Pode-se observar que a amostra de água bruta do lago Guaíba apresentava os parâmetros turbidez, cor e Pb acima dos limites exigidos pela legislação brasileira, tornando necessário o seu tratamento para abastecimento público. Todos os coagulantes foram igualmente eficientes em termos de sólidos suspensos, turbidez e cor. As concentrações residuais dos metais analisados na água tratada também foram baixas para todos os coagulantes empregados, mesmo no SF produzido a partir de sucata metálica, que apresentou um maior

teor de Pb e Cr. A água tratada do lago Guaíba atingiu os padrões de potabilidade previstos pela legislação em todos os parâmetros analisados.

Os resultados obtidos demonstram a boa qualidade da água obtida com o $SF_{DAM\ pH-3,6}$ e $SFA_{DAM\ pH-5,1}$. Assim, a produção de coagulante poderá se constituir em uma alternativa de reúso do lodo gerado em estações de tratamento da DAM; o que atualmente é um rejeito do processo de tratamento dos efluentes das empresas de mineração de carvão poderá vir a ser a fonte de ferro para produção de coagulantes.

Um aspecto importante que cabe ser comentado é que os coagulantes férricos têm ganhado mercado nos últimos anos, principalmente no estado de São Paulo, em função das decisões estratégicas da SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo). A companhia vem utilizando como coagulante o sulfato férrico em estações de tratamento de águas e efluentes industriais. Para tal, houve a necessidade de se identificarem os requisitos mínimos de pureza para o coagulante sulfato férrico. A SABESP determinou que na dosagem necessária ao processo de tratamento local com coagulante férrico as substâncias que possam causar efeitos tóxicos à saúde não devem ultrapassar 1/10 dos limites permitidos na legislação vigente para água potável (SABESP, 2010).

Nesse contexto, nos tratamentos executados com os coagulantes obtidos a partir da DAM, apenas o Zn e o Cu são aprovados no coagulante $SF_{DAM\ pH-3,6}$ e apenas o Cu no coagulante $SFA_{DAM\ pH-5,1}$. Com relação aos coagulantes comerciais, o sulfato férrico atinge os valores com relação ao Zn e Cu, e o sulfato de alumínio, com relação ao Zn, Cu e Mn, ou seja, nenhum dos coagulantes (comerciais ou a partir da DAM) poderia ser utilizado para o tratamento de água potável seguindo esse critério. Isso pode ser visto na Tabela 10, que relaciona as concentrações dos contaminantes contidos no volume de coagulante adicionado em cada caso.

Tabela 10: Concentração de metais indesejados adicionados na água tratada contidos nos mL's de coagulante adicionado.

Parâmetros	SF _{DAM} pH-3,6	SFA _{DAM} -	SF _(comercial)	SA _(comercial)	Especificação	
	(1,6 mL)	pH5,1 (1,5 mL)	(1,8mL)	(2,6mL)	SABESP (1/10)	Port. 518
Zn (mg/L)	0,15	0,59	0,04	0,009	0,5	5
Mn (mg/L)	0,44	0,63	2,8	0,003	0,01	0,1
Cu (mg/L)	0,0005	0,005	0,02	-	0,2	2
Ca (mg/L)	0,63	1,8	0,1	0,02	-	-
Ni (mg/L)	0,013	0,012	-	-	0,002	0,02
Cd (mg/L)	0,002	0,0013	-	-	0,0005	0,005
Pb (mg/L)	0,013	0,01	0,03	0,02	0,001	0,01
Cr (mg/L)	0,009	0,004	0,55	0,02	0,005	0,05

Apesar de a concentração dos metais indesejados contidos no volume de coagulante adicionado ter em várias situações ultrapassado o limite estabelecido de 1/10 da concentração máxima permitida na legislação vigente, esses elementos não foram detectados nas análises de caracterização na água tratada na metodologia analítica empregada no presente trabalho.

4.5 Produção e Caracterização dos Pigmentos

A produção dos pigmentos de óxido de ferro (goetita, hematita e magnetita) obtidos a partir da DAM também partiu dos lodos purificados. O processo escolhido de purificação foi o Procedimento 4 em pH 3,6±0,1 (precipitação fracionada com NaOH 4 N seguido de NaOH 0,1 N e com lavagens em água destilada com pH 3,6), visando à máxima eliminação dos contaminantes, principalmente do alumínio, que pode agir como cátion-substituto do íon ferrico na etapa de cristalização (Cornell e Schwertmann, 1996). A caracterização dos pigmentos obtidos foi executada por meio das análises de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, granulometria, análise termogravimétrica, colorimetria, análise química elementar e área superficial. Ainda foram feitos testes de aplicação industrial em

tintas e concretos. Todos os testes de caracterização e aplicações foram executados também em amostras de pigmentos comerciais.

4.5.1 Produção e Caracterização da Goetita

A goetita foi obtida a partir de uma solução de nitrato férrico, preparada pela solubilização do lodo purificado com ácido nítrico a 50%. Procurou-se manter as quantidades estequiométricas descritas na literatura (Cornell e Schwertmann, 1996) para a preparação da solução férrica precursora, bem como em relação aos outros reagentes, tais como hidróxido de potássio, água de diluição, pH e temperatura. Após a finalização do tempo de reação, o produto foi lavado, secado e caracterizado, e os resultados, comparados com a Goetita Comercial. A Figura 14 apresenta uma imagem comparativa entre a Goetita Comercial e a Goetita obtida a partir da DAM.

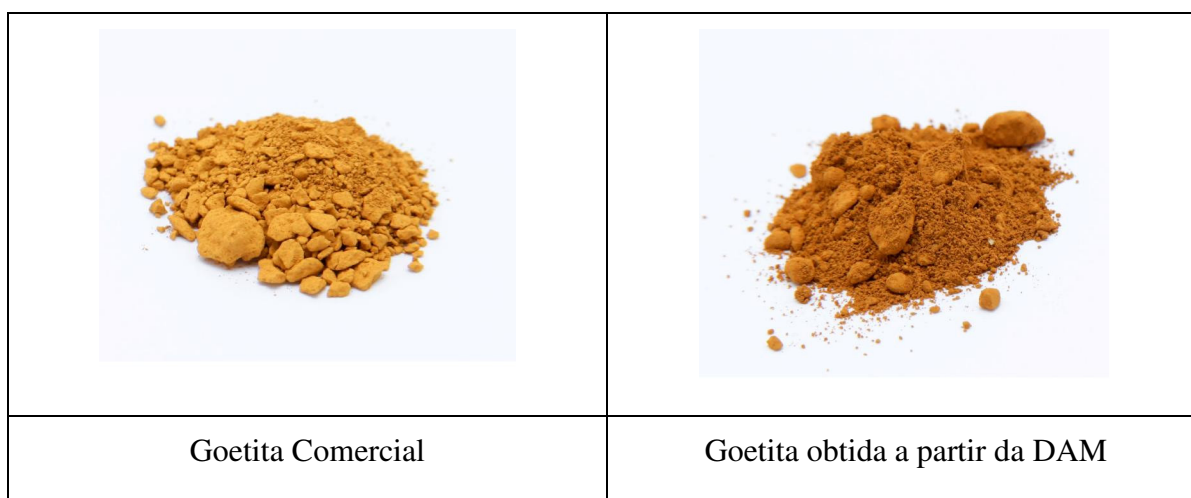


Figura 14: Imagem comparativa entre a Goetita Comercial e a Goetita DAM

As Figuras 15 e 16 apresentam os difratogramas das amostras de Goetita Comercial e da Goetita obtida a partir da DAM. Os resultados permitem concluir que tanto na amostra comercial como na amostra preparada a partir da DAM tem-se apenas a fase goetita. Porém, a amostra comercial apresenta um pico bem definido, estreito e alto, indicando ser uma amostra bem cristalina. Entretanto, a amostra obtida a partir do lodo da DAM apresenta um pico mais baixo e mais largo, consequência de uma interação de menor

intensidade com o feixe de raios X, sugerindo uma menor cristalinidade. É importante ressaltar que, apesar de haver uma diferença na forma e altura dos picos, relacionadas à cristalinidade da amostra, eles estão na mesma posição, indicando que o material obtido a partir do lodo apresenta uma pureza acima de 95%.

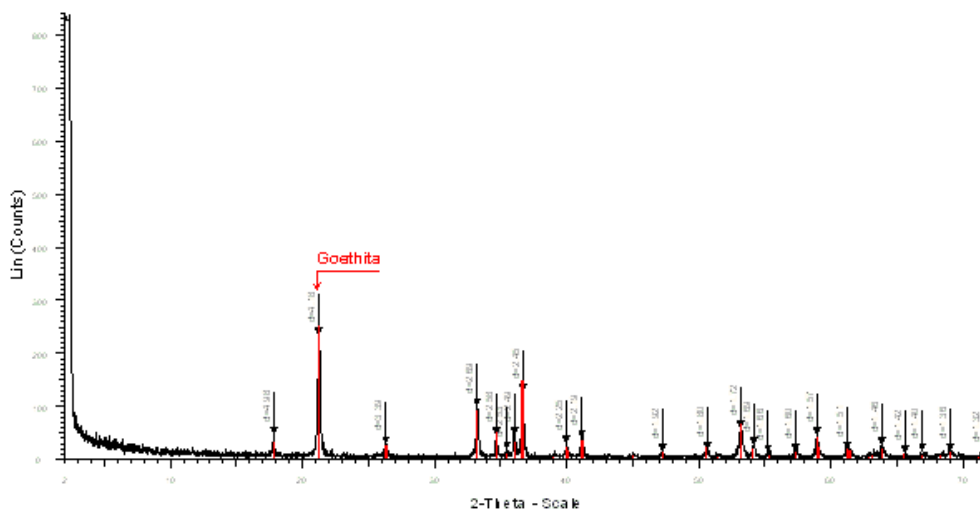


Figura 15: Difratoograma da Goethita Comercial.

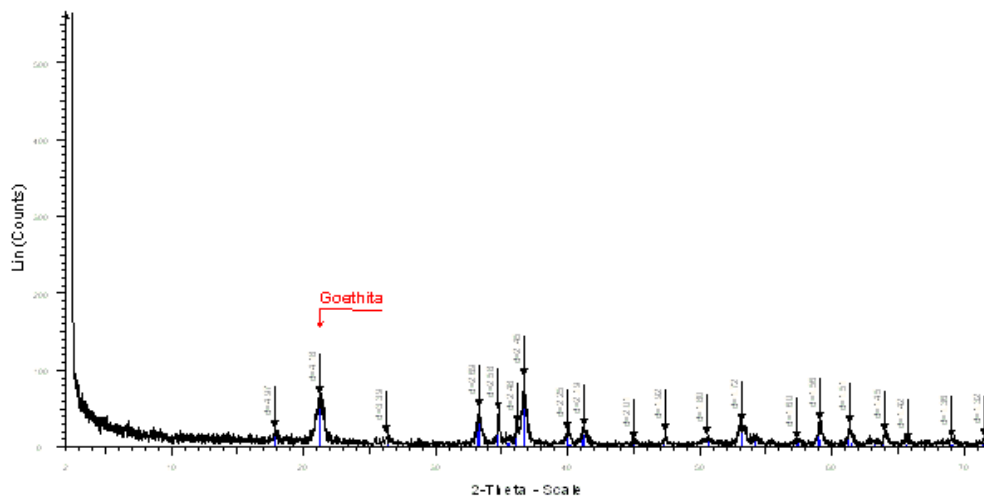


Figura 16: Difratoograma da Goethita DAM

Para fins de comparação morfológicas, foram geradas imagens no microscópio de varredura eletrônico com aumentos de 5.000 e 10.000 vezes (Figura 17). Por meio das imagens, pode-se observar que ambas as amostras são formadas por cristais aciculares.

Entretanto, na amostra comercial os cristais estão mais livres e são mais bem formados, ao passo que na amostra obtida a partir da DAM os cristais são mais “compactos” e sua forma não está muito bem definida. A razão para os diferentes aspectos dos cristais pode estar vinculada ao processo de cristalização, ao processo de secagem e/ou a etapas de cominuição .

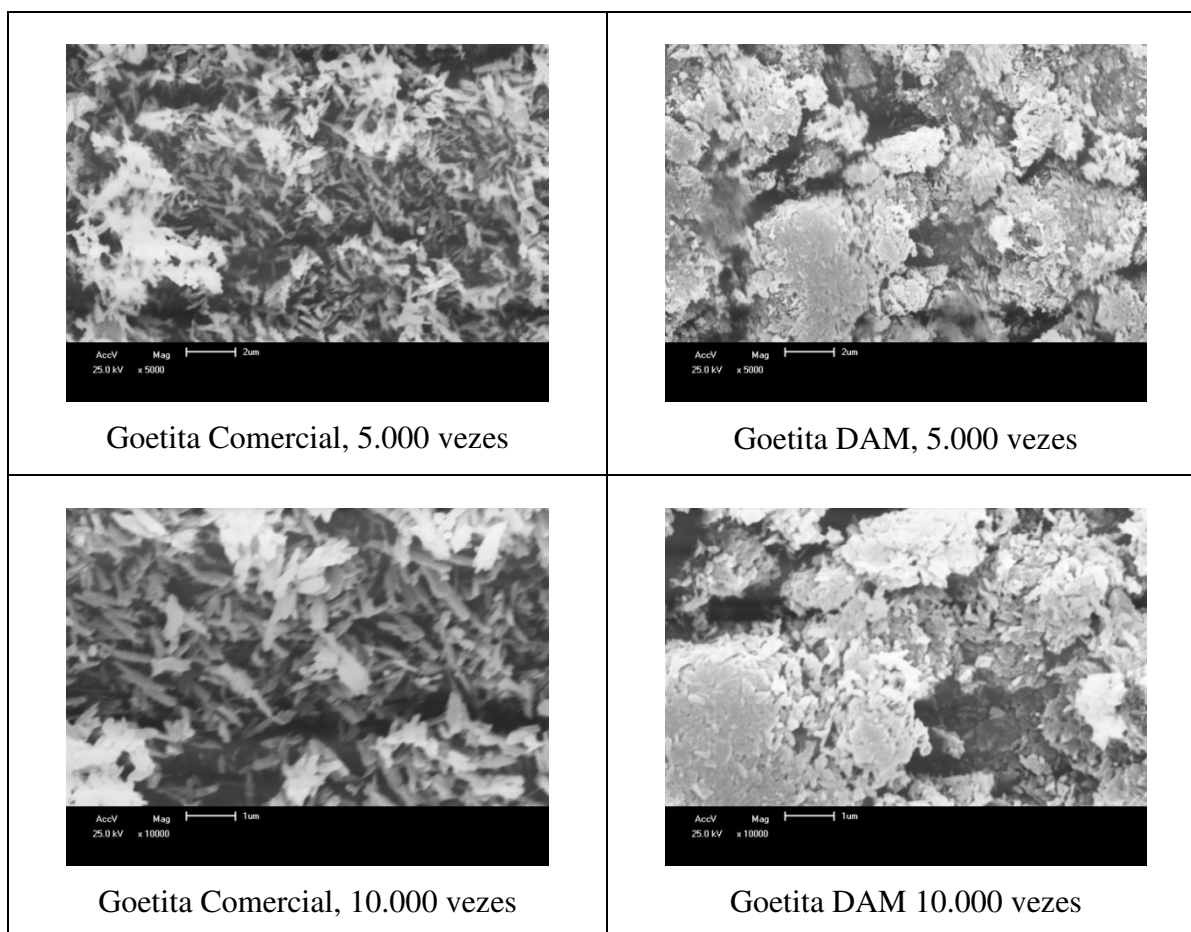


Figura 17: Imagens da morfologia das amostras de Goetita Comercial e obtida a partir da DAM

A Figura 18 apresenta os resultados da análise granulométrica por difração de raios *laser* amostra Goetita Comercial, na amostra de Goetita DAM em pó e na amostra Goetita em pasta. Pode-se observar que as partículas da Goetita Comercial são as que apresentam maior diâmetro (D50 - 84,59 μm) e que os grãos estão distribuídos em duas ou mais populações com tamanhos distintos. As duas amostras obtidas a partir da DAM tiveram uma distribuição granulométrica mais homogênea do que a amostra comercial. A Goetita DAM também apresenta um tamanho de partículas menor (em pó com um D50 - 2,75 μm e

em pasta com um D50 – 0,41 μm). Assim, provavelmente o aspecto compacto obtido nas imagens de MEV para a Goetita DAM deve-se ao processo de secagem, que aglomera os grãos. Deve-se considerar que para a aplicação da Goetita como pigmento, quanto menor for o tamanho das partículas, melhor. Assim, a preparação da amostra em pasta é a que, nesse sentido, apresenta o melhor resultado.

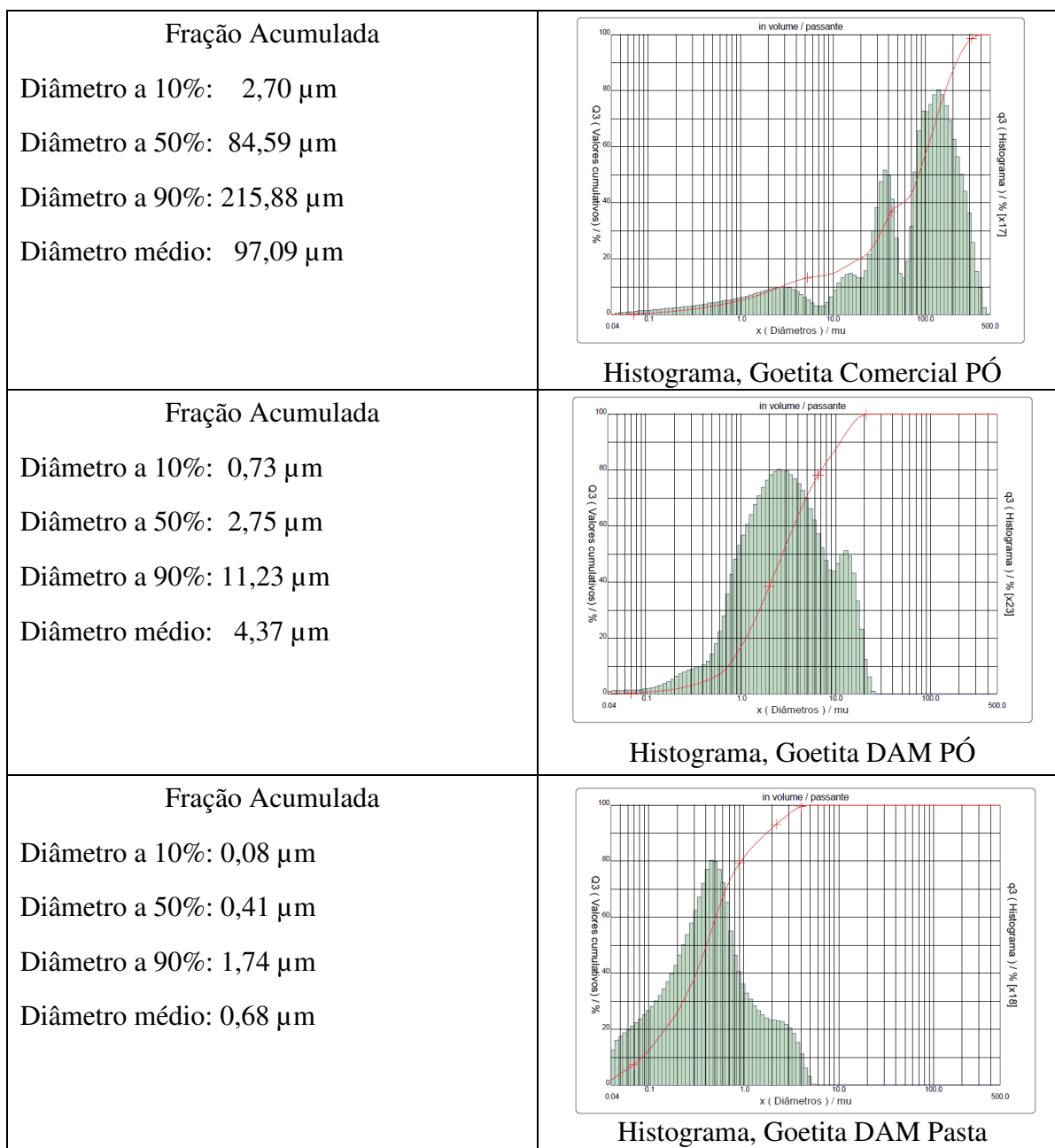


Figura 18: Histograma e as frações acumuladas da Goetita Comercial e da Goetita DAM nas formas pó e pasta.

Pela Análise Térmica Diferencial é possível identificar a perda de massa em uma amostra em razão do aquecimento a uma taxa constante. No caso das amostras de Goetita, o aquecimento efetuado a uma temperatura acima de 180°C provoca a interconversão da fase goetita para hematita pela perda de água. A literatura indica que a redução da massa da amostra pela eliminação de moléculas de água é de cerca de 10% (Cornell e Schwertmann, 1996). Outro ponto que convém ressaltar é que, quando ocorre a formação de um patamar, ou seja, uma região bem definida pela inclinação da curva, pode-se dizer que há uma estabilização na temperatura na mudança de fase, característica de uma substância pura. Essas características podem ser visualizadas na Figura 19, que apresenta a Análise Térmica Diferencial para as amostras de Goetita Comercial e da Goetita DAM. Pelo formato das curvas, pode-se observar que ambas as amostras apresentam um comportamento termogravimétrico muito parecido. Percebe-se que ocorre um único patamar de perda de massa, que varia de 180 a 280 °C para as duas amostras. Além disso, a perda de massa esteve ao redor de 9,8% para a amostra de Goetita Comercial e de 10,2% para a amostra de Goetita DAM.

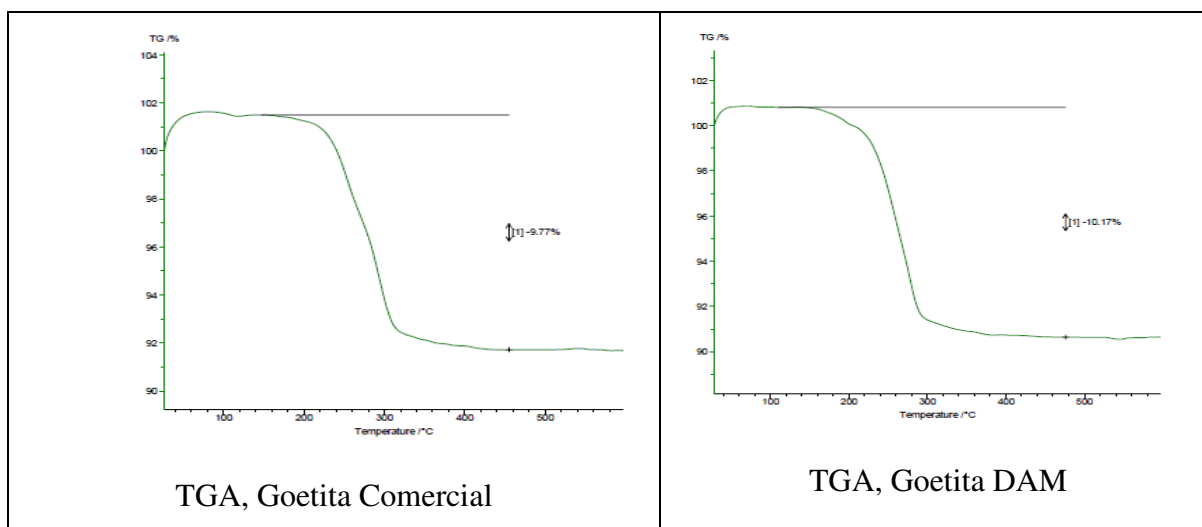


Figura 19: Análise Térmica Diferencial das amostras de Goetita Comercial e a Goetita obtida a partir da DAM

As amostras de Goetita Comercial e da Goetita obtida a partir da DAM, ambas na forma de pó, foram avaliadas por colorimetria diferencial. A Tabela 11 apresenta os valores dos parâmetros colorimétrico do sistema CIE-Lab*, onde L* representa os valores do preto ao branco (0 % - preto e 100 % - branco); o a* representa as cores verde e vermelha (-a

verde e +a vermelho); e o b^* representa as cores azul ao amarelo ($-b$ azul e $+b$ amarelo). Por meio desses valores, foi possível calcular as diferenças de cor (ΔE^*_{Lab}) entre duas amostras. Neste trabalho, considerou-se a cor da amostra comercial como referência. Os resultados demonstram que a amostra de Goetita DAM é mais escura (valor de L^* menor), mais avermelhada (valor de a^* maior) e menos amarela (valor de b^* menor), configurando uma cor natural conhecida como “ocre”. O valor do ΔE^*_{Lab} foi de 15,47, caracterizando uma acentuada diferença de cor. Entretanto, cabe salientar que a análise colorimétrica do pigmento foi executada em uma superfície compactada, de forma que os resultados são complementares para a análise crítica. A Figura 20 apresenta um comparativo entre as curvas de reflectâncias entre a Goetita Comercial e a Goetita DAM. Pode-se perceber que, apesar de as duas curvas estarem em posições diferentes, apresentaram o mesmo formato, assumindo características espectrais semelhantes.

Tabela 11: Valores dos parâmetros colorimétricos e as curvas de reflectância para as amostras de Goetita Comercial e a Goetita obtida a partir da DAM.

Amostras	L^*	a^*	b^*	ΔE^*_{Lab}
Goetita Comercial	70,69	7,82	57,09	0
Goetita DAM	59,19	8,72	46,76	15,47

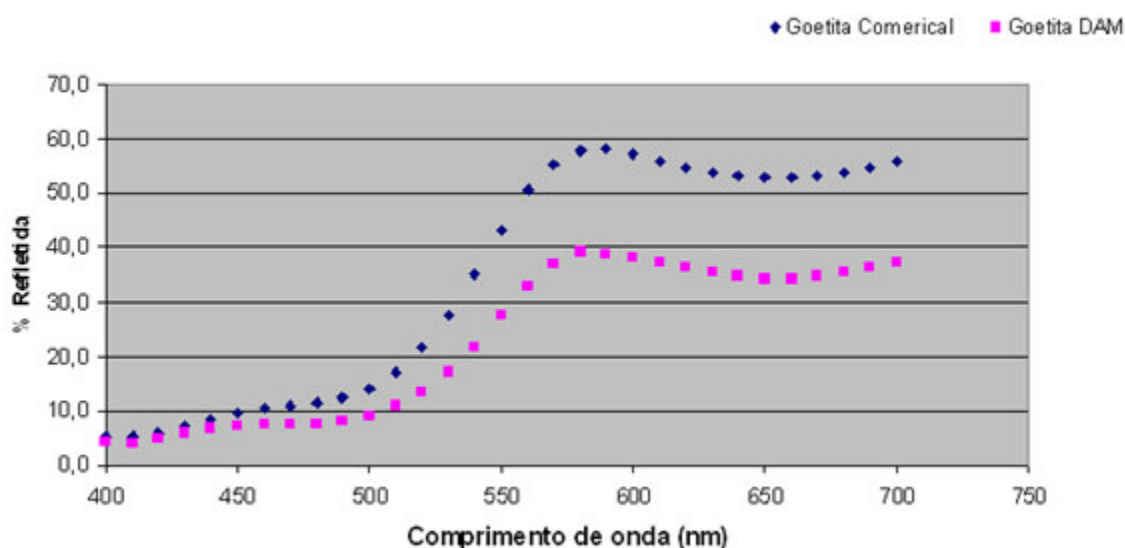


Figura 20: Curva de reflectância da Goetita Comercial e da Goetita DAM.

A análise química elementar realizada nas amostras de Goetita Comercial e na obtida a partir da DAM foi estabelecida para avaliar a composição química com relação ao ferro e aos principais metais contaminantes da Drenagem Ácida de Minas (Al, Zn, Mn, Ca, Cu, Ni, Cd e Pb). A Tabela 12 apresenta a composição percentual dos metais constituintes nas amostras de Goetita Comercial e obtida a partir de DAM. A porcentagem estequiométrica de ferro na molécula de Goetita (FeOOH) é de 62,85%. A porcentagem de ferro encontrada na amostra comercial foi de 73,7% e na amostras obtida a partir da DAM, de 60,34%. Todos os metais indesejados estiveram abaixo de 1% nas duas amostras.

Tabela 12: Relação percentual dos metais nas amostras de Goetita Comercial e Goetita DAM

Parâmetro	Goetita Comercial	Goetita DAM
Massa de amostra	0,2016g	0,2271g
Teor de Fe%	73,7	60,34
Teor de Al%	0,08	0,79
Teor de Zn%	0,45	0,17
Teor de Mn%	0,13	0,1
Teor de Ca%	0,08	0,13
Teor de Cu%	0,007	0,004
Teor de Ni%	0,09	0,13
Teor de Cd%	-	-
Teor de Pb%	0,08	0,006
Teor de Cr%	0,06	0,002
Total %	74,47	61,67

Segundo a metodologia de utilizada para produzir a goetita a partir de um sal de nitrato férrico em meio fortemente alcalino, dever-se-ia obter uma amostra com área superficial ao redor de 20m²/g (Cornell e Schwertmann, 1996). Nesse contexto, analisou-se a área superficial das amostras de Goetita Comercial e Goetita DAM (Tabela 13). Os resultados demonstraram que a amostra de Goetita Comercial apresentou o valor de 11,68 m²/g e a amostra de Goetita DAM, o valor de 50,85 m²/g. Essa diferença é devida ao tamanho dos grãos, substancialmente menores na Goetita DAM.

Tabela 13: Valores de área superficial obtidos pelo método BET para as amostras de Goetita Comercial e Goetita DAM.

Amostras	Área Superficial
Goetita Comercial (m ² /g)	11,68
Goetita DAM (m ² /g)	50,85

4.5.2 Produção e Caracterização da Hematita

As amostras de Hematita Comercial e Hematita DAM foram obtidas a partir da calcinação da Goetita Comercial e Goetita DAM a uma temperatura em torno de 400 °C. Após a conversão térmica, realizaram-se os testes da caracterização como se segue. A Figura 21 apresenta um imagem comparativa entre a Hematita Comercial e Hematita DAM.

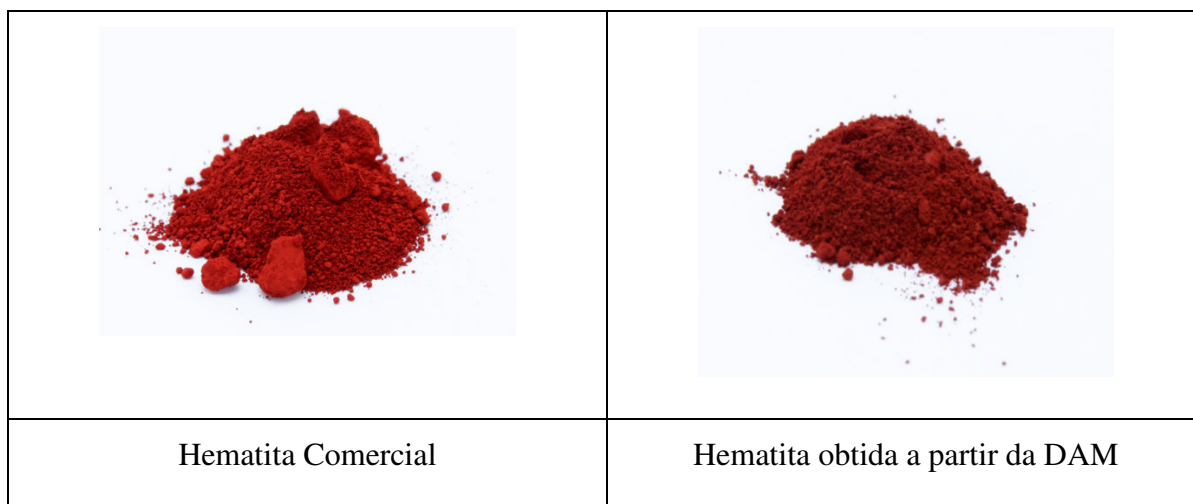


Figura 21: Imagem comparativa entre a Hematita Comercial e a Hematita DAM.

As Figuras 22 e 23 apresentam os difratogramas das amostras de Hematita Comercial e da Hematita DAM. O difratograma da análise da Hematita Comercial apresentou apenas a fase hematita, demonstrando que houve exclusivamente a mudança de fase da goetita para a hematita. Já o difratograma da Hematita DAM apresentou três fases _ goetita, hematita e wustita _, demonstrando que a mudança de fase da hematita para goetita não foi exclusiva. Acredita-se que as diferenças estruturais na forma cristalina podem ter

causado essa alteração quando foi proporcionado o tratamento térmico. Além disso, a fase wustita (FeO), um óxido de ferro com menor teor de oxigênio, pode indicar que ocorreu um excesso de temperatura.

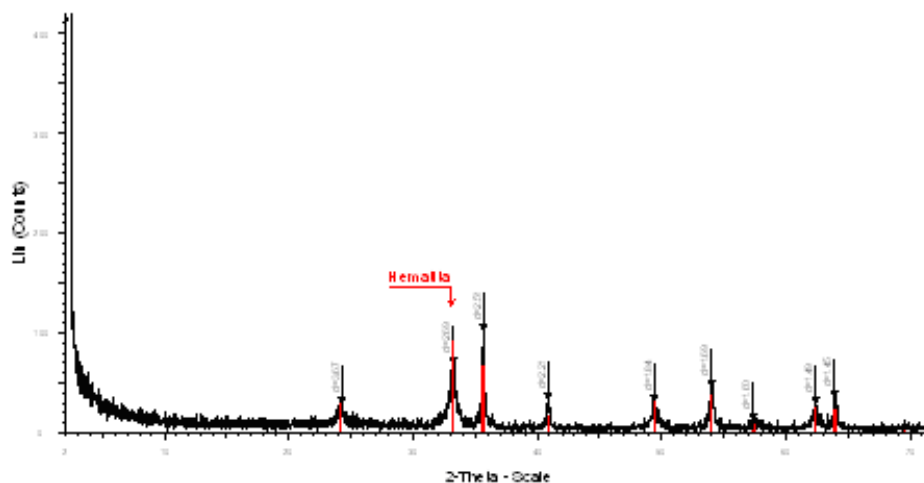


Figura 22: Difratoograma da Hematita Comercial

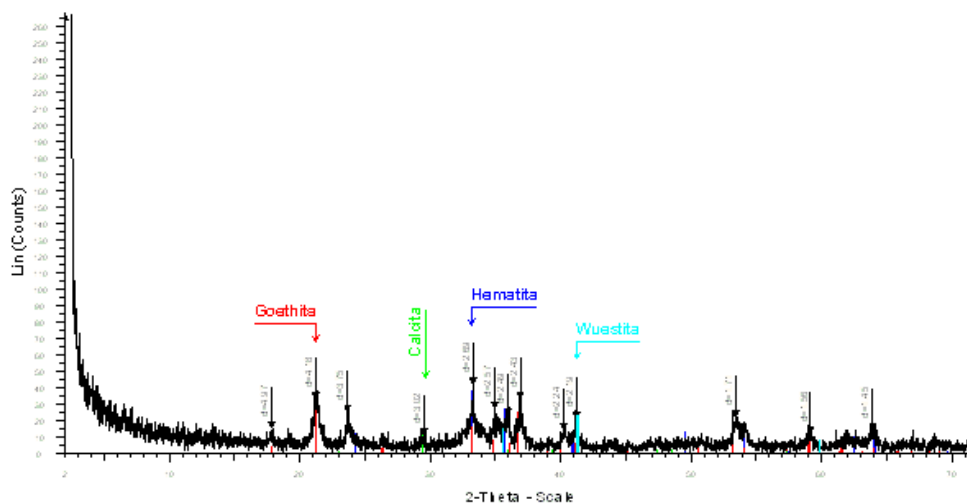


Figura 23: Difratoograma da Hematita DAM

A Figura 24 mostra imagens ao microscópio eletrônico de varredura da Hematita Comercial e da Hematita DAM com aumentos de 5.000 e 10.000 vezes. Por meio das imagens, pode-se observar que ambas as amostras são formadas por cristais aciculares com formato muito similar ao encontrado na amostra de Goetita Comercial e Goetita DAM.

Percebe-se que os cristais estão mais definidos na Hematita Comercial, ao passo que na Hematita DAM há uma certa aglomeração, mantendo o mesmo padrão das amostras precursoras. Segundo Cornell e Schwertmann (1996), durante a conversão térmica a forma dos cristais é mantida inalterada, embora o composto produzido seja outro.

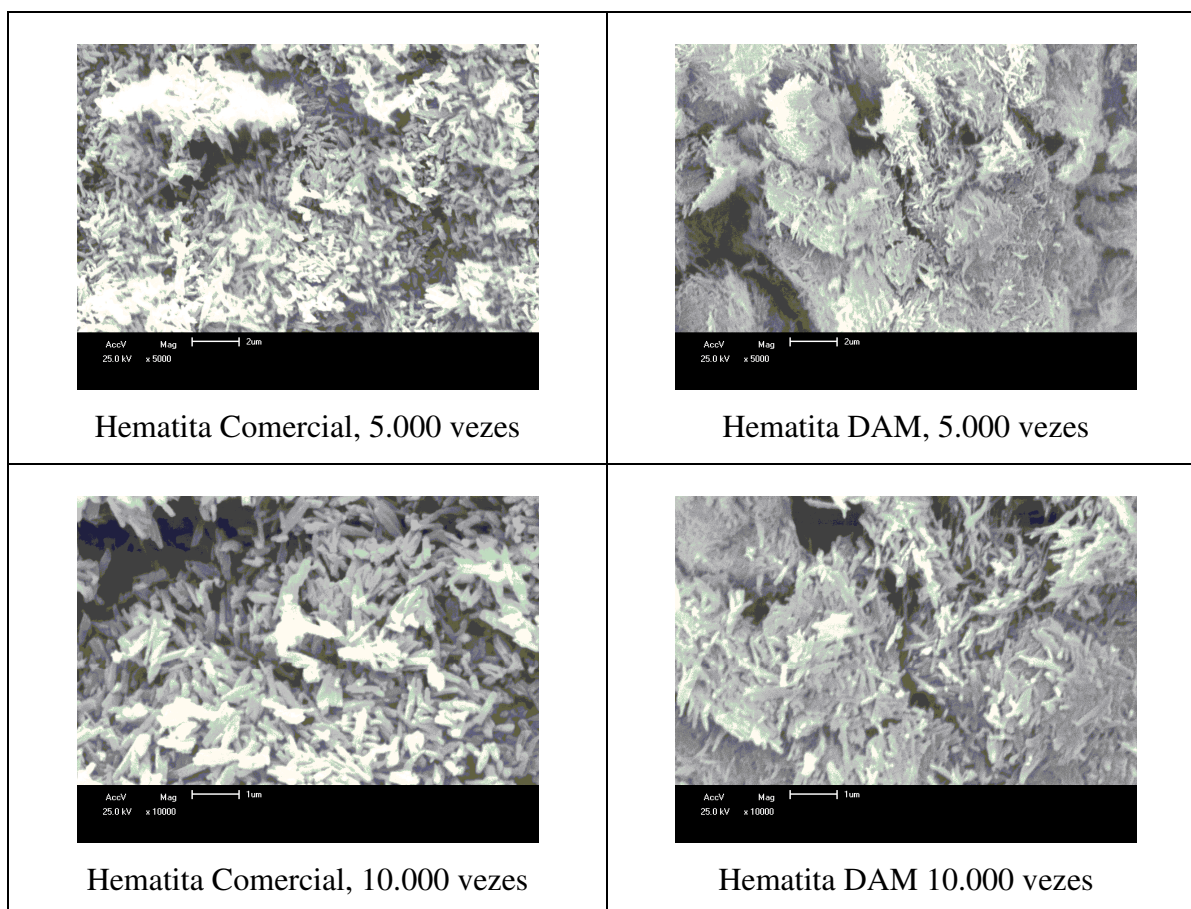


Figura 24: Imagens da morfologia das amostras de hematita comercial e obtida a partir da DAM

A Figura 25 apresenta os resultados da análise granulométrica por difração de raios *laser* da amostra Hematita Comercial e Hematita DAM, ambas na forma de pó. Pode-se observar que as partículas da Hematita Comercial apresentam um D50 de 1,54 μm e que os grãos estão distribuídos em duas populações com tamanhos distintos. A amostra de hematita obtida a partir da DAM apresenta um D50 de 12,25 μm , com uma distribuição granulométrica mais uniforme.

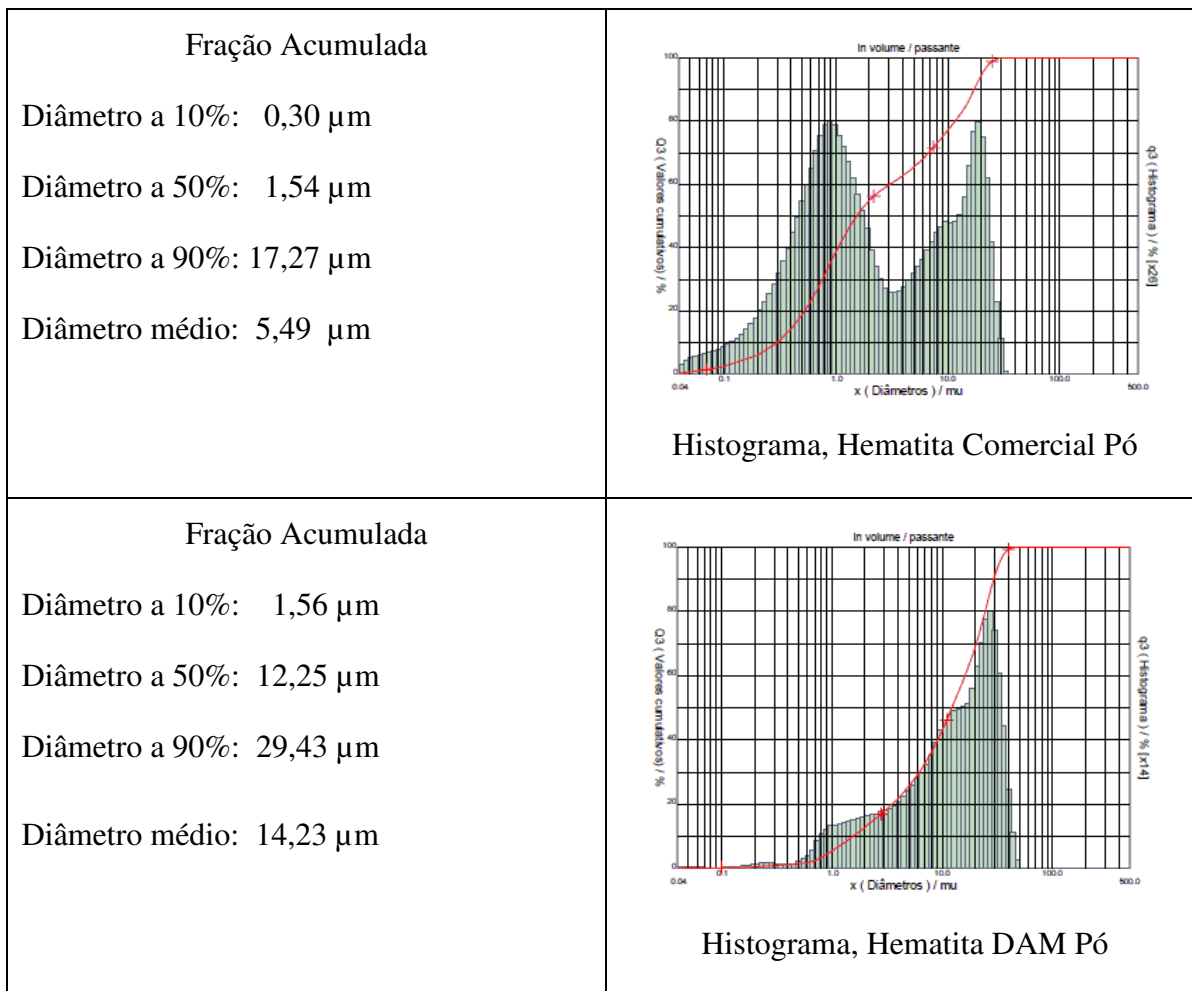


Figura 25: Histograma e as frações acumuladas da Hematita Comercial e da Hematita DAM na forma de pó.

Pela Análise Térmica Diferencial da hematita esperava-se que não houvesse perda de massa, visto que toda a goetita estaria na forma de hematita. No caso das amostras de Hematita Comercial, verificou-se que não houve variações de perda de massa (Figura 26). Como esperado, toda a goetita foi convertida em Hematita. Entretanto, na amostra de Hematita DAM houve um perda significativa de massa (de até 8%). O resultado da análise térmica diferencial corrobora com os resultados de DRX, indicando que parte da amostra é composto por óxidos de ferros instáveis a alta temperatura. A perda em massa pode ocorrer pela eliminação de água e/ou formação de outro composto. Acredita-se que na amostra de Hematita DAM ocorreu a conversão da goetita remanecente em hematita.

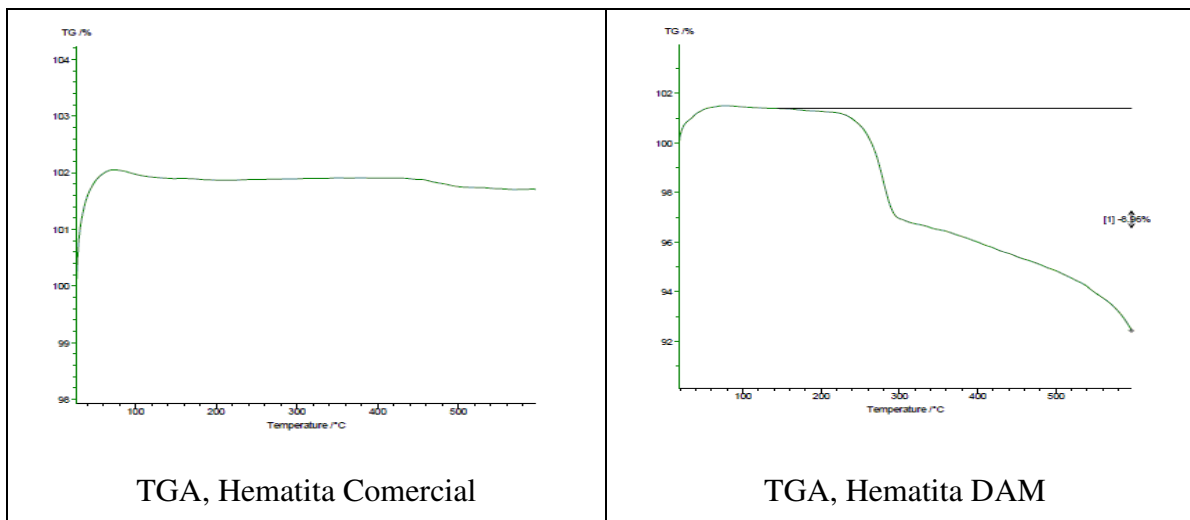


Figura 26: Análise Térmica Diferencial das amostras de Hematita Comercial e a Hematita obtida a partir da DAM

As amostras de Hematita Comercial e Hematita DAM, ambas na forma de pó, foram avaliadas pela colorimetria diferencial para quantificar as diferenças de cor. A Tabela 14 apresenta os valores de sistema colorimétrico CIE-Lab*. Os resultados demonstram que a amostra de Hematita Comercial é mais clara (valor de L* maior), mais vermelha (valor de a* maior) e mais amarela (valor de b* maior). Já a amostra de Hematita DAM tem os parâmetros colorimétrico menores, de forma geral, menor valor de L* (mais escura), menor valor de a* menos avermelhada, menor valor de b* menos amarela. O valor do ΔE^*_{ab} foi de 20,66, caracterizando uma acentuada diferença de cor. A Figura 27 apresenta um comparativo entre as curvas de reflectâncias entre a Hematita Comercial e a Hematita DAM. Pode-se perceber que ao redor de 550 nm as curvas de reflectância se separam, caracterizando interações diferentes com a luz incidente, consequência das diferenças encontradas entre as amostras.

Tabela 14: Valores dos parâmetros colorimétricos as curvas de reflectância para as amostras de Hematita Comercial e a Hematita obtida a partir da DAM.

Amostras	L*	a*	b*	ΔE^*_{Lab}
Goetita Comercial	43,10	32,54	31,22	0
Goetita DAM	38,54	23,96	23,69	20,66

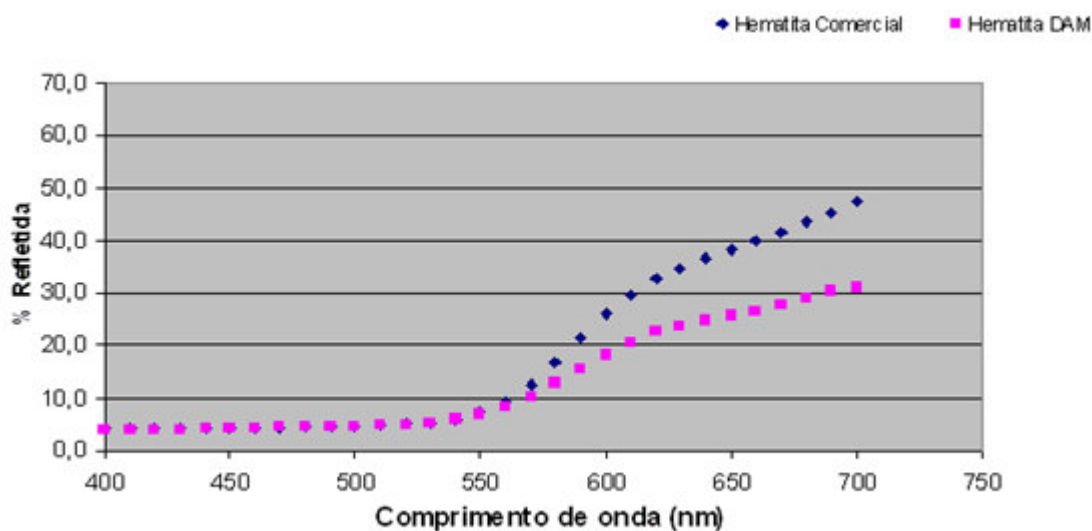


Figura 27: Curva de reflectância da Hematita Comercial e da Hematita DAM.

A análise química elementar foi realizada nas amostras de Hematita Comercial e na amostra Hematita DAM para avaliar a composição química com relação ao ferro e aos principais metais contaminantes da Drenagem ácida de Minas (Al, Zn, Mn, Ca, Cu, Ni, Cd, Pb) (Tabela 15). A porcentagem estequiométrica de ferro na molécula de Hematita (Fe_2O_3) é de 69%. A porcentagem de ferro encontrada na amostra comercial foi de 63,3% e na amostra obtida a partir da DAM, de 51,4%. Todos os metais indesejados estiveram abaixo de 1% nas duas amostras.

Tabela 15: Relação percentual dos metais nas amostras de Hematita Comercial e Hematita DAM

Parâmetro	Hematita Comercial	Hematita DAM
Massa de amostra	0,1964g	0,2271g
Teor de Fe%	63,3	51,4
Teor de Al%	0,07	0,1
Teor de Zn%	0,45	0,3
Teor de Mn%	0,01	0,005
Teor de Ca%	0,1	0,13
Teor de Cu%	0,005	0,006
Teor de Ni%	0,35	0,03
Teor de Cd%	-	-
Teor de Pb%	0,014	0,002
Teor de Cr%	0,07	0,001
Total %	64,28	51,97

A Tabela 16 apresenta os resultados de área superficial da Hematita Comercial e da Hematita DAM. Os resultados demonstraram que a amostra de Hematita Comercial apresentou um valor de 69,62 m²/g e a amostra de Hematita DAM, o valor de 27,19 m²/g. Esses valores estão coerentes com os resultados obtidos na análise granulométrica para Hematita Comercial e Hematita DAM (Figura 26). Entretanto, são diferentes dos valores da goetita empregada com precursores da hematita. Isso demonstra que o processo térmico aplicado alterou a área superficial das partículas.

Tabela 16: Valores de área superficial obtidos pelo método BET para as amostras de Hematita Comercial e Hematita DAM.

Amostras	Área Superficial
Hematita Comercial (m ² /g)	69,62
Hematita DAM (m ² /g)	27,19

4.5.3 Produção e Caracterização da Magnetita

A Magnetita DAM foi obtida a partir da solução de sulfato férrico/ferroso, preparada do lodo purificado da precipitação seletiva. A solução de sulfato férrico obtida a partir da dissolução do lodo férrico purificado com ácido sulfúrico foi percolada no leito de pirita, sob radiação ultravioleta, até que o teor de Fe^{2+} atingisse uma concentração ao redor de 80%. Após essa etapa, a solução de sulfato férrico/ferroso foi alcalinizada até pH $11 \pm 1,0$ e mantida sob agitação constante por 24 horas, tempo suficiente para converter todo o material em magnetita. A Figura 28 apresenta um imagem comparativa entre o Óxido Preto Comercial e a Magnetita obtida a partir da DAM

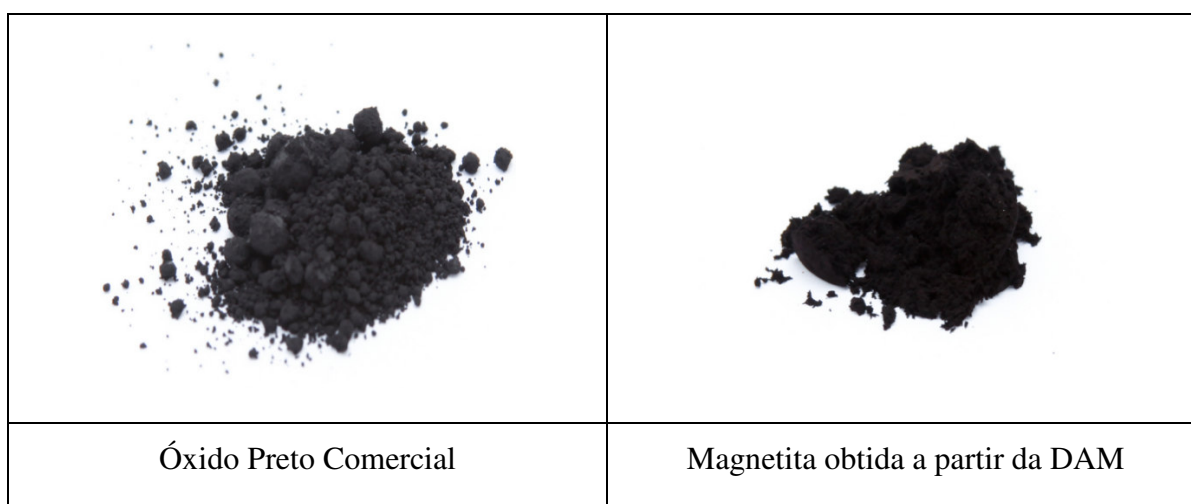


Figura 28: Imagem comparativa entre o Óxido Preto Comercial e a Magnetita DAM

As Figuras 29 e 30 apresentam os difratogramas das amostras de Óxido Preto Comercial e da Magnetita DAM. Os resultados permitem verificar que existem duas fases na amostra comercial, uma fase Hematita e outra Jacobsita (MnFe_2O_4), não apresentando a fase magnetita na amostra. Para a amostra preparada a partir da DAM foi verificada apenas a fase Magnetita. Visualmente, podem-se perceber duas diferenças marcantes entre essas amostras: a Magnetita Comercial (óxido de ferro preto) apresenta uma menor reflexão da energia radiante e, dessa forma, produz uma maior ausência de cor (preto mais intenso) e também interage menos com um campo magnético do que a amostra produzida a partir da DAM.

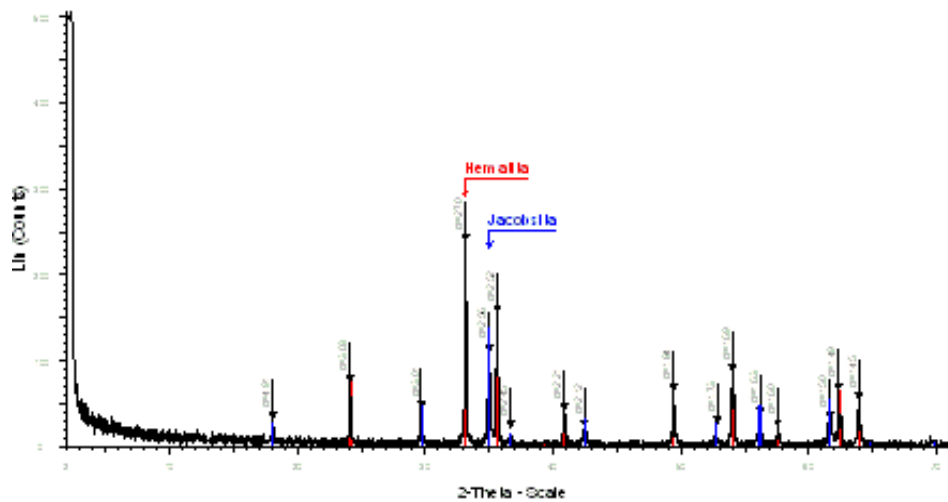


Figura 29: Difratoograma do Óxido Preto Comercial

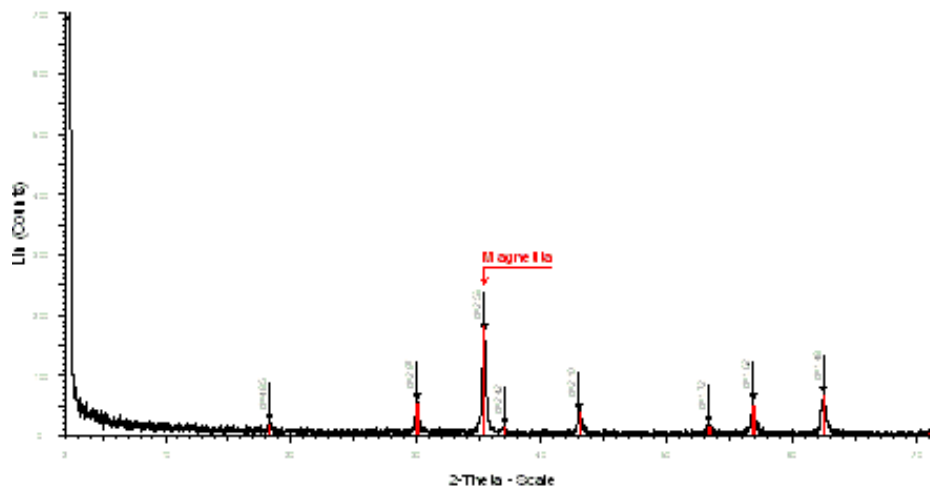


Figura 30: Difratoograma da Magnetita DAM.

Para fins de comparação morfológica, analisaram-se as duas amostras no microscópio de varredura eletrônica com aumentos de 5.000, 10.000 e 20.000 vezes (Figura 31). Por meio das imagens, pode-se observar que o ambas as amostras são formadas por uma montado de grãos, que lembram o aspecto de uma “couve-flor”. As imagens deixam claro que as amostras são muito similares à morfologia dos cristais.

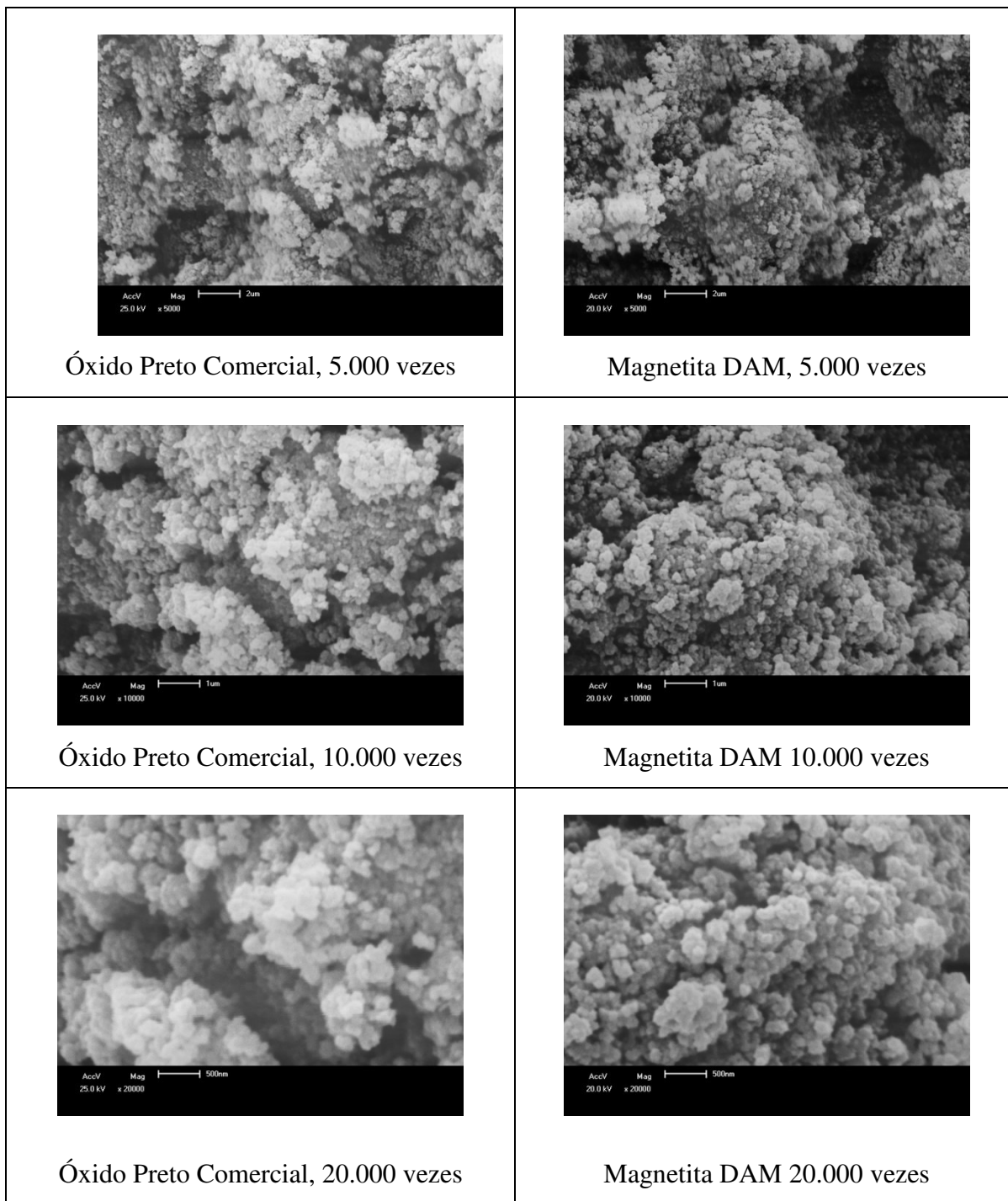


Figura 31: Imagens da morfologia das amostras de Óxido Preto Comercial e da Magnetita obtida a partir da DAM.

A Figura 32 apresenta os resultados da análise granulométrica por difração de raios *laser* na amostra de Óxido Preto Comercial, na amostra de Magnetita DAM em pó e na amostra de Magnetita em pasta. Pode-se observar que a amostra Comercial apresenta uma única população de grãos com um D50 de 1,48 µm. A Magnetita DAM em pó apresenta

duas populações de tamanho de grãos, porém com um D50 similar ao da Magnetita Comercial, de 3,43 μm . Esse fato pode ser explicado pela aglomeração das partículas durante o processo de secagem. A Magnetita DAM em pasta apresenta uma única população de tamanho de grãos, com um D50 de 3,56 μm .

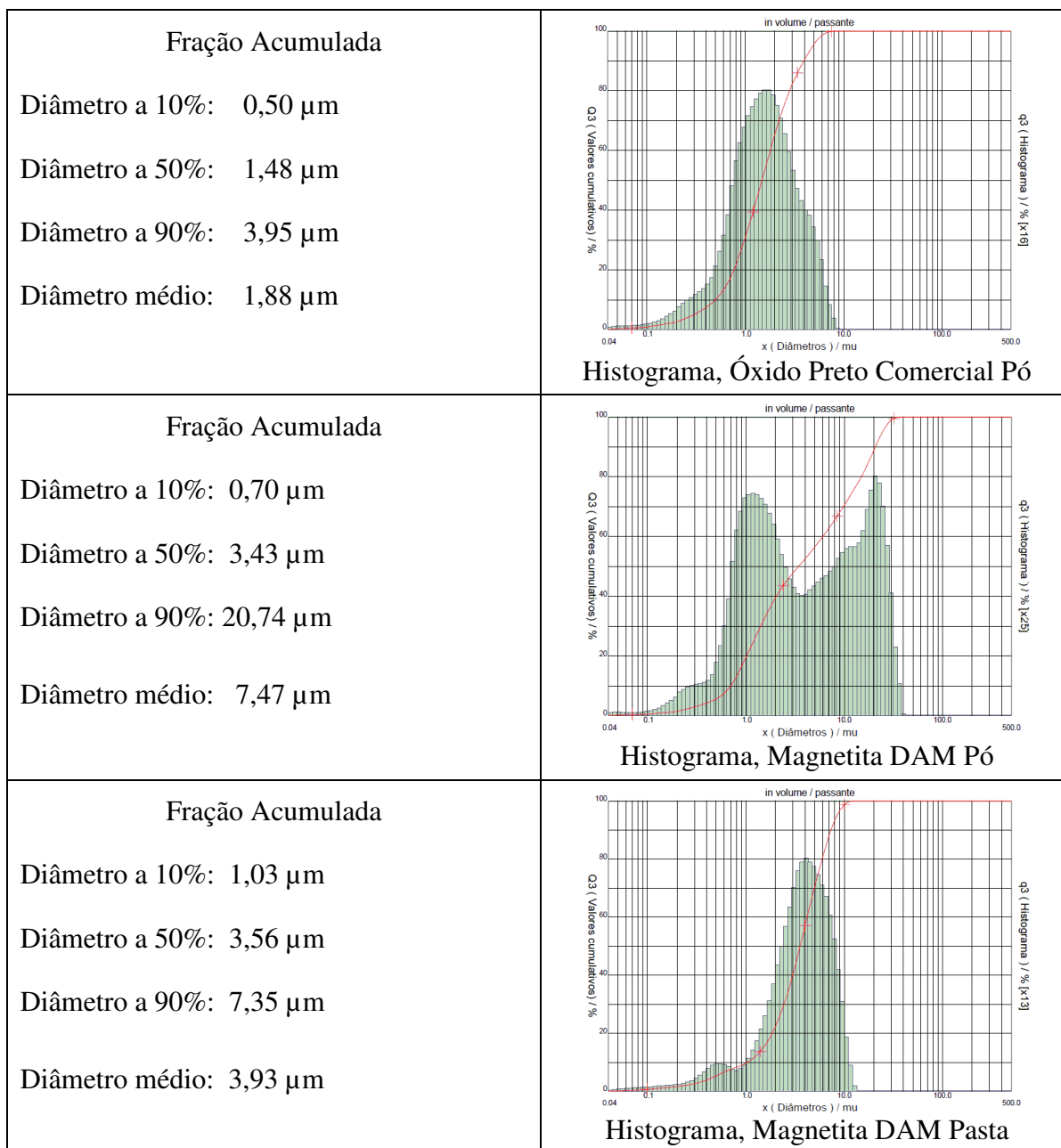


Figura 32: Histograma e as frações acumuladas do Óxido Preto Comercial e da Magnetita DAM nas formas pó e pasta.

Pela Análise Térmica Diferencial da Magnetita procurou-se observar o comportamento da amostra durante o aquecimento. Buscou-se verificar se ocorria alguma perda de massa, visto que as amostras deveriam se manter sem variações, devido a sua composição ser exclusivamente óxido de ferro (Fe_3O_4), pelo menos em tese. Os resultados demonstraram que ocorreu perda de massa nas duas amostras, porém a forma da curva foi diferente em cada caso. A perda de massa na amostra Comercial foi de 2% e ocorreu de forma gradual da temperatura de 100 °C a 500 °C. Na amostra de Magnetita DAM a perda de massa foi de 4% e ocorreu predominantemente da temperatura de 60 °C a 300 °C. Esses resultados podem ser vistos na Figura 33.

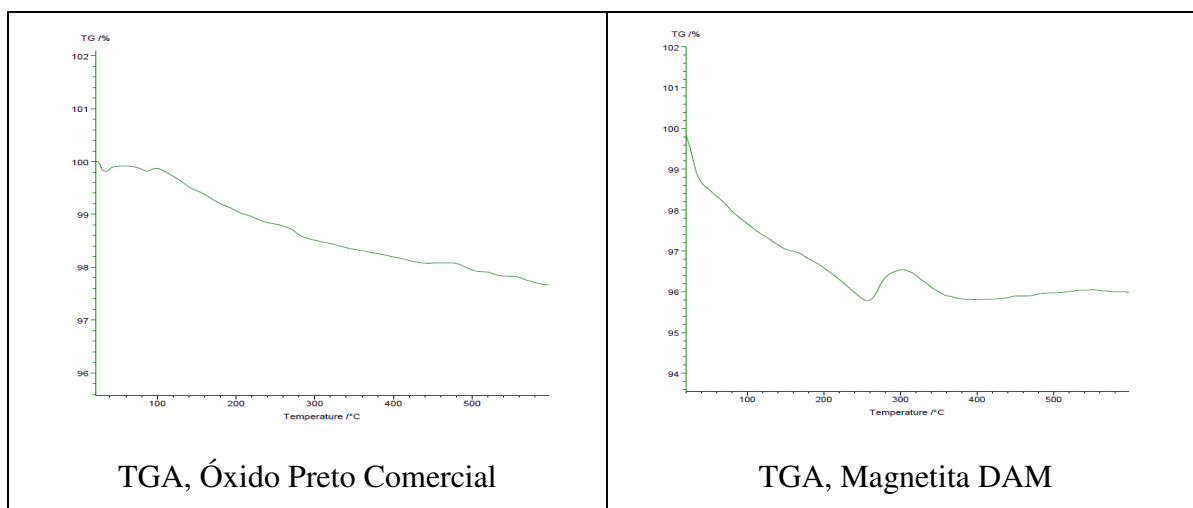


Figura 33: Análise Térmica Diferencial das amostras de Óxido Preto Comercial e Magnetita obtida a partir da DAM.

As amostras de Óxido Preto Comercial e Magnetita DAM, ambas na forma de pó, foram avaliadas por colorimetria diferencial. A Tabela 17 apresenta os valores dos parâmetros colorimétricos CIE-Lab e do ΔE^*_{Lab} . Os resultados demonstram que a amostra de Magnetita DAM é um pouco mais escura e amarelada, mas visualmente imperceptível. O valor do ΔE^*_{Lab} foi de 3,08, caracterizando uma pequena diferença de cor. A Figura 34 apresenta um comparativo entre as curvas de reflectâncias entre o Óxido Preto Comercial Comercial e a Magnetita DAM. Por meio da curva colorimétrica pode-se visualizar que as duas amostras, além de serem muito similares, não apresentam interação com a incidência da luz visível; dessa forma, visualmente não têm cor, caracterizando o preto.

Tabela 17: Valores dos parâmetros colorimétricos as curvas de reflectância para as amostras do Óxido Preto Comercial e a Magnetita e a obtida a partir da DAM.

Amostras	L*	a*	b*	ΔE^*_{Lab}
Óxido Preto Comercial	24,99	1,12	- 0,02	0
Magnetita DAM	18,57	1,29	3,14	3,08

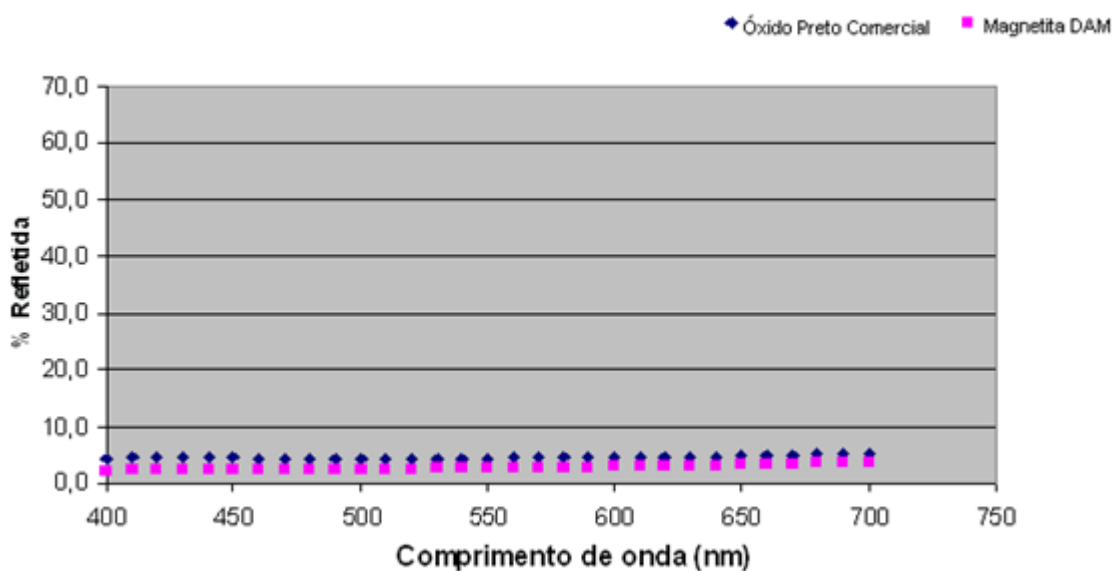


Figura 34: Curva de reflectância do Óxido Preto Comercial e da Magnetita DAM.

A análise química elementar realizada nas amostras do Óxido Preto Comercial e na Magnetita obtida a partir da DAM foi estabelecida para avaliar a composição química com relação ao ferro e aos principais metais contaminantes da Drenagem ácida de Minas (Al, Zn, Mn, Ca, Cu, Ni, Cd, Pb). A Tabela 18 apresenta a composição percentual dos metais constituintes nas duas amostras. A porcentagem estequiométrica de ferro na molécula de Magnetita (Fe_3O_4) é de 72,35%. A porcentagem de ferro encontrada na amostra comercial foi de, aproximadamente, 41% e na amostra obtida a partir da DAM, de aproximadamente 42%. Todos os metais indesejados estiveram abaixo de 1% nas duas amostras, menos o manganês, que apresentou a concentração de 15%, conformada na DRX pelo aparecimento da fase Jarosita.

Tabela 18: Relação percentual dos metais nas amostras do Óxido de Preto

Comercial e na Magnetita DAM		
Parâmetro	Óxido Preto Comercial	Goetita DAM
Massa de amostra	0,2461g	0,2362g
Teor de Fe%	40,94	41,82
Teor de Al%	0,52	0,33
Teor de Zn%	0,20	0,38
Teor de Mn%	15,0	0,09
Teor de Ca%	0,17	0,59
Teor de Cu%	0,09	0,01
Teor de Ni%	0,25	0,20
Teor de Cd%	-	-
Teor de Pb%	0,015	0,046
Teor de Cr%	0,04	0,0007
Total %	57,22	43,46

A área superficial das amostras de Óxido Preto Comercial e da Magnetita DAM foram analisadas pelo método BET. Os resultados demonstraram (Tabela 19) que a amostra comercial apresenta uma área superficial menor, estando ao redor de 1,74 m²/g, ao passo que a amostra de magnetita obtida a partir da DAM apresentou uma área superficial de 24,13 m²/g.

Tabela 19: Valores de área superficial obtidos pelo método BET para as amostras de Óxido Preto Comercial e Magnetita DAM.

Amostras	Área Superficial
Óxido Preto Comercial (m ² /g)	1,74
Magnetita DAM (m ² /g)	24,13

4.6 Testes Preliminares da Aplicações dos Pigmentos

Foram feitos dois testes de aplicações dos pigmentos. Foram produzidos um lote de tinta a base água com os pigmentos nas cores amarela e preta, utilizando os pigmentos

comerciais e a partir da DAM, e um lote de blocos concreto cromático nas cores amarela e vermelho para os pigmentos comerciais e sintéticos.

4.6.1. Pigmentos para Tintas

Os testes em tintas foram executados com os pigmentos amarelos e pretos nas formas de pó e pasta. Como referido anteriormente, a elaboração das tintas foi realizada no Laboratório de Controle de Qualidade de uma fábrica de tintas da Região Metropolitana de Porto Alegre, seguindo a metodologia de formulação da referida empresa. Após a confecção das tintas, foram executados dois testes preliminares para avaliar se o pigmento apresenta condições de uso industrial. Os testes foram “Rub Out”, que avalia a dispersão do pigmento, e a colorimetria diferencial.

O teste de “Rub Out” demonstrou que a dispersão do pigmento com as tintas confeccionadas com os pigmentos Goetita DAM e Magnetita DAM em pó não foi completa. Entretanto, nas tintas produzidas com a Goetita DAM e Magnetita DAM em pasta esse problema não ocorreu. Em resumo, a secagem dos pigmentos em estufa convencional promove a aglomeração dos grãos, prejudicando a sua aplicação em tintas. A Figura 35 mostra lâminas pintadas com tintas produzidas com a Goetita Comercial e com Goetita DAM em pó e em pasta. A Figura 36 apresenta as lâminas produzidas com o Pigmento Preto Comercial, com Magnetita DAM em pó e em pasta.

Os testes de colorimetria foram executados na mesma amostra dos testes de “Rub Out”, porém em local da lâmina onde não haviam sido feitos os testes de fricção. As Tabelas 20 e 21 apresentam os resultados dos parâmetros colorimétricos obtidos com a Goetita e a Magnetita, respectivamente, e as Figuras 37 e 38, as curvas de reflectância das amostras de tintas.



Figura 35: Lâminas confeccionadas para o Teste “Rub Out” com as tintas obtidas a partir da Goetita comercial e Goetita DAM produzidas em pó e em pasta.

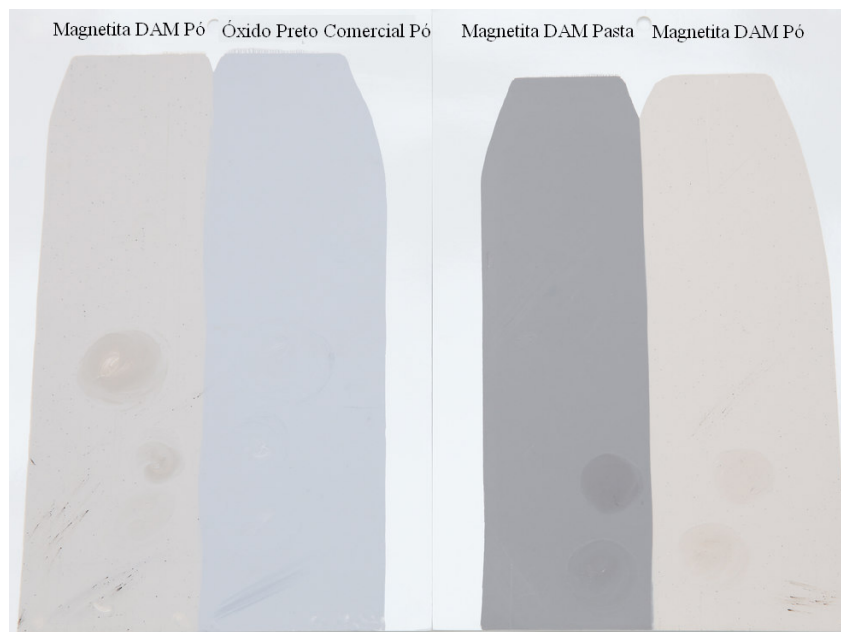


Figura 36: Lâminas confeccionadas para o Teste “Rub Out” com as tintas obtidas a partir do Óxido Preto Comercial e Magnetita DAM produzidas em pó e em pasta.

Tabela 20: Parâmetros colorimétricos das amostras de tinta confeccionada com as amostras de pigmentos amarelos.

Amostras	L*	a*	b*	ΔE^*_{Lab}
Goetita Comercial Pó (referência)	86,44	1,57	30,90	0
Goetita DAM Pó	89,48	- 0,36	27,79	4,77
Goetita DAM Pasta	89,92	-0,39	27,45	5,28

Tabela 21: Parâmetros colorimétricos das amostras de tinta confeccionada com as amostras de pigmentos pretos.

Amostras	L*	a*	B*	ΔE^*_{Lab}
Magnetita Comercial Pó (referência)	75,39	- 0,36	-1,87	0
Magnetita DAM Pó	81,97	1,15	10,17	13,75
Magnetita DAM Pasta	61,05	0,94	2,77	15,08

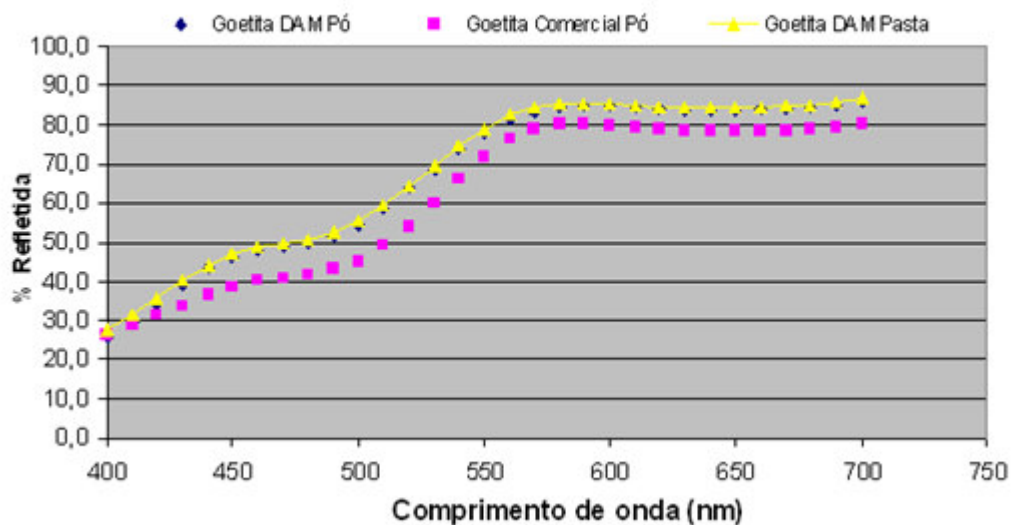


Figura 37. Curva de reflectância das amostras de tinta confeccionada com as amostras de pigmentos amarelos.

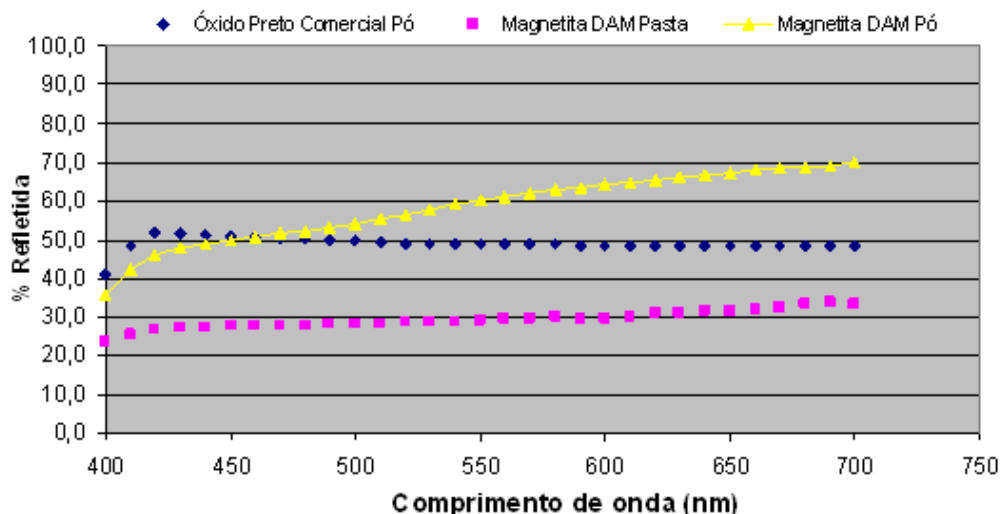


Figura 38: Curva de reflectância das amostras de tinta confeccionada com as amostras de pigmentos pretos.

As cores reveladas pelas imagens permitem perceber que a tinta amarela produzida pelo pigmento Goetita Comercial é mais escura do que as amostras obtidas a partir da DAM. Os valores de ΔE^*_{Lab} foram de 4,77 para a tinta produzida com a Goetita DAM em pó e de 5,28 para a tinta produzida com a Goetita DAM em pasta, valor enquadrado como facilmente distinguível segundo a norma DIN 6174. Outro fator relevante é que as curvas de reflectância das amostras Goetita DAM em pó e em pasta ficaram justapostas, indicando que têm o mesmo comportamento colorimétrico.

Por outro lado, as imagens permitem perceber que a tinta preta (escala de cinza) produzida pelo pigmento Preto Comercial apresenta-se com uma cor cinza, intermediária entre as cores dos pigmentos pretos obtidos a partir da DAM nas formas de pó e pasta. Os valores de ΔE^*_{Lab} foram de 13,75 para a tinta produzida com a Magnetita DAM em pó e de 15,08 para a tinta produzida com a Magnetita DAM em pasta, valor enquadrado como facilmente distinguível pelo critério adotado na norma DIN 6174, (1979). As curvas de reflectância mostram um comportamento distinto entre o Pigmento Preto Comercial e o Pigmento Preto obtido a partir da DAM, provavelmente decorrente da composição mineralógica e de sua capacidade de dispersão no meio aplicado.

O valor de ΔE^*_{Lab} é a expressão numérica de uma diferença visual entre duas ou mais cores, levando em conta a sensibilidade do olho humano com relação à luminosidade e às cores matrizes (azul-amarelo; verde-vermelho). Dessa forma, uma grande diferença de cor com relação ao valor de ΔE^*_{Lab} pode não significar uma má qualidade na cor, apenas que há diferenças entre a cor escolhida como referência e as outras cores que estão sendo comparadas.

4.5.2 Pigmento para Concreto

Os blocos de concreto cromático foram confeccionados utilizando-se apenas cimento portland branco, pigmento e água. O traço de pigmento na composição do bloco foi de 10% com relação à quantidade de cimento. Foram confeccionados blocos de concreto nas cores vermelho e amarelo para os pigmentos comerciais e a partir da DAM, todos na forma de pó, devido a não haver restrições de granulometria para este tipo de uso. Analisaram-se as relações colorimétricas entre as amostras comerciais e a partir da DAM.

A Figura 39 mostra os blocos de concreto produzidos com a Goetita Comercial e com a Goetita DAM. A Figura 40 apresenta os blocos de concreto produzidos com a Hematita Comercial e com a Hematita DAM. As Tabelas 22 e 23 apresentam os resultados dos parâmetros colorimétricos e as Figuras 41 e 42, as curvas de reflectância das amostras.

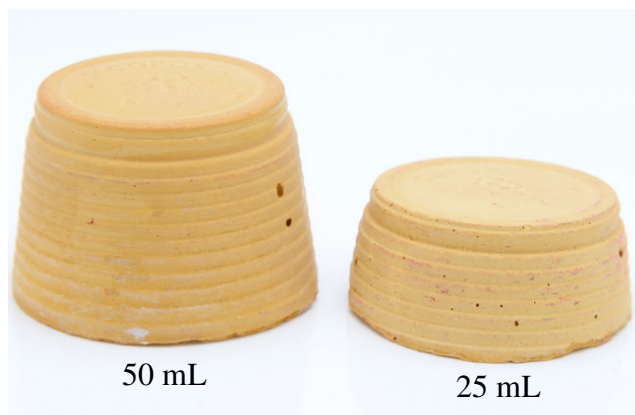


Figura 39: Imagem dos blocos de concreto cromático produzidos com os pigmentos Goetita Comercial e Goetita DAM.



Figura 40: Imagem dos blocos de concreto cromático produzidos com os pigmentos Hematita Comercial e Hematita DAM.

Tabela 22: Parâmetros colorimétricos dos blocos de concreto confeccionados com as amostras de Goetita Comercial e Goetita DAM.

Amostras	L*	a*	b*	ΔE^*_{Lab}
Bloco Goetita Comercial	68,87	7,06	45,19	0
Bloco Goetita DAM	72,55	5,10	41,76	4,91

Tabela 23: Parâmetros colorimétricos dos blocos de concreto confeccionados com as amostras de Hematita Comercial e Hematita DAM.

Amostras	L*	a*	b*	ΔE^*_{Lab}
Bloco Hematita Comercial	45,81	25,25	22,03	0
Bloco Hematita DAM	50,62	26,12	26,29	6,45

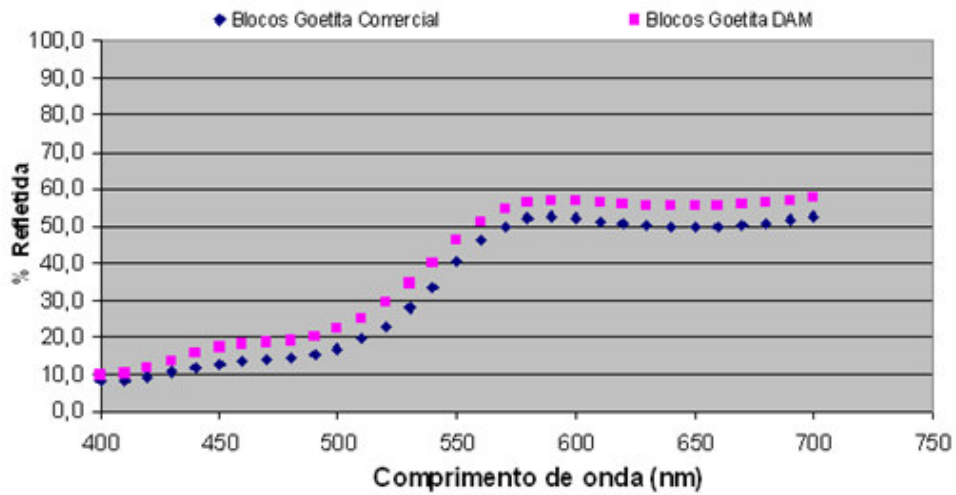


Figura 41: Curva de reflectância do bloco de concreto confeccionado com os pigmentos com as amostras de Goetita Comercial e Goetita DAM.

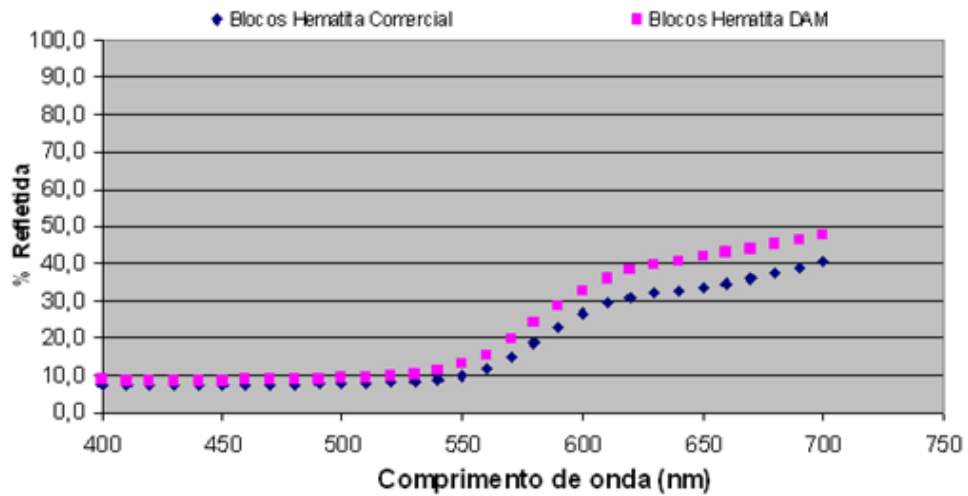


Figura 42: Curva de reflectância do bloco de concreto confeccionado com os pigmentos com as amostras de Hematita Comercial e Hematita DAM.

Os blocos de concreto coloridos produzidos com cimento branco e os pigmentos na cor amarela apresentaram uma coloração apreciável, como demonstram as Figuras 35 e 36. A cor amarela ficou bem distribuída no corpo-de-prova, não apresentando pontos de desuniformidade na cor. Apesar de o ΔE^*_{Lab} ter atingido o valor de 4,91, visualmente fica difícil de identificar as diferenças de cor nos dois blocos.

Por outro lado, os blocos coloridos confeccionados com os pigmentos vermelhos tiveram uma diferença de cor mais acentuada, ΔE^*_{Lab} de 6,45, que pode ser facilmente reconhecida a olho nu. Contudo, a cor nos dois blocos está bem distribuída e homogênea.

A aplicação dos pigmentos obtidos a partir da DAM em concreto cromático e blocos de cimento para pavimentação parece ser uma boa aplicação em razão da maior flexibilidade da granulometria e das diferenças de cor que podem ocorrer entre os lotes. Outro fator muito importante é que no concreto os problemas de dispersão dos pigmentos são minimizados, evitando a formação de grãos na massa, como aconteceu no teste de dispersão nas tintas utilizando o pigmento obtido a partir da DAM na forma de pó.

4.7 Aspectos Técnicos e Econômicos

O presente capítulo versa sobre os custos do tratamento da DAM de forma convencional e por precipitação seletiva em pH's $8,5 \pm 0,1$, $5,1 \pm 0,1$ e $3,6 \pm 0,1$. Foram avaliadas as concentrações dos metais nos efluentes tratados nos diversos tratamentos, bem como as quantidades de reagentes utilizados

Atualmente, a DAM é um sério problema ambiental enfrentado na região carbonífera de Santa Catarina. A principal ação na região para minimizar o problema ambiental é o tratamento em unidades de tratamento físico-químico. O tratamento convencional da DAM é realizado com leite de cal em pH que pode variar de 6,0 a 9,0. A Tabela 24 mostra o resultado deste procedimento, em termos de qualidade da água, na amostra em estudo em pH 8,7. Pode-se observar que a água tratada atinge os valores de emissão estabelecidos pela Resolução Conama 357/2005. Entretanto, o processo produz um grande volume de lodo, contendo vários metais indesejados na forma de

hidróxido/óxidos, sem valor agregado e de difícil recuperação. As características físico-químicas da DAM Bruta e tratada podem ser vistas na Tabela 24.

Tabela 24: Características físico-químicas amostra de DAM Bruta e tratada em pH 8,7.

Parâmetros	DAM Bruta	Efluente Tratado	Resolução Conama 375/2005
Vazão (m ³ /h)	50,0	-	-
pH	2,8	8,7	5 – 9
Acidez (mg CaCO ₃ /L)	15.681,1	-	-
Fe _{Total} (mg/L)	3.397,5	1,3	15
Al (mg/L)	1.184,0	2,6	-
Mn (mg/L)	130,5	0,05	1,0
Zn (mg/L)	106,0	0,45	5,0
Cu (mg/L)	0,2	0,03	1,0
Ca (mg/L)	718,4	419,0	-
Ni (mg/L)	6,2	-	2,0
Cd (mg/L)	0,2	-	0,2
Pb (mg/L)	0,7	-	0,5
Cr (mg/)	0,3	0,2	0,5
SO ₄ ⁻² (mg/L)	21.900,0	1670,1	-

O volume de lodo gerado no tratamento convencional com leite de cal foi de 120 mL/L de DAM, com uma densidade de 1,16 g/mL, o que representa aproximadamente 140 g/L (ou 140 kg/m³) de lodo em base úmida, com em torno de 50% de umidade. Esse lodo é de difícil secagem e ainda é classificado de acordo com a NBR 10.004 (ABNT, 2004) como um Resíduo Não Perigoso do Tipo Não Inerte – Classe II A, com custos elevados para sua disposição final. Deve-se comentar que o hidróxido de cálcio é o reagente mais empregado para ajuste do pH, pois apresenta menor custo. Porém, gera uma grande quantidade de lodo, devido à precipitação do cálcio na forma de sulfato de cálcio (gesso).

Nesse contexto, o processo de precipitação seletiva abre a possibilidade de recuperar os metais de forma a obter produtos com alto valor agregado. A precipitação do ferro em pH 3,6 permite a obtenção de um precipitado rico em ferro, que poderá ser empregado na produção de coagulante férrico e de pigmentos a base de ferro (goetita, hematita e

magnetita). A precipitação do lodo em pH 5,1 permite obter um produto rico em ferro e alumínio, que poderá ser empregado na produção de um coagulante ferro-aluminoso. A Figura 43 apresenta de forma esquemática como poderia ser feito o processo de precipitação seletiva. A Figura 44 mostra um diagrama geral das possibilidades de obtenção de produtos com valor comercial.

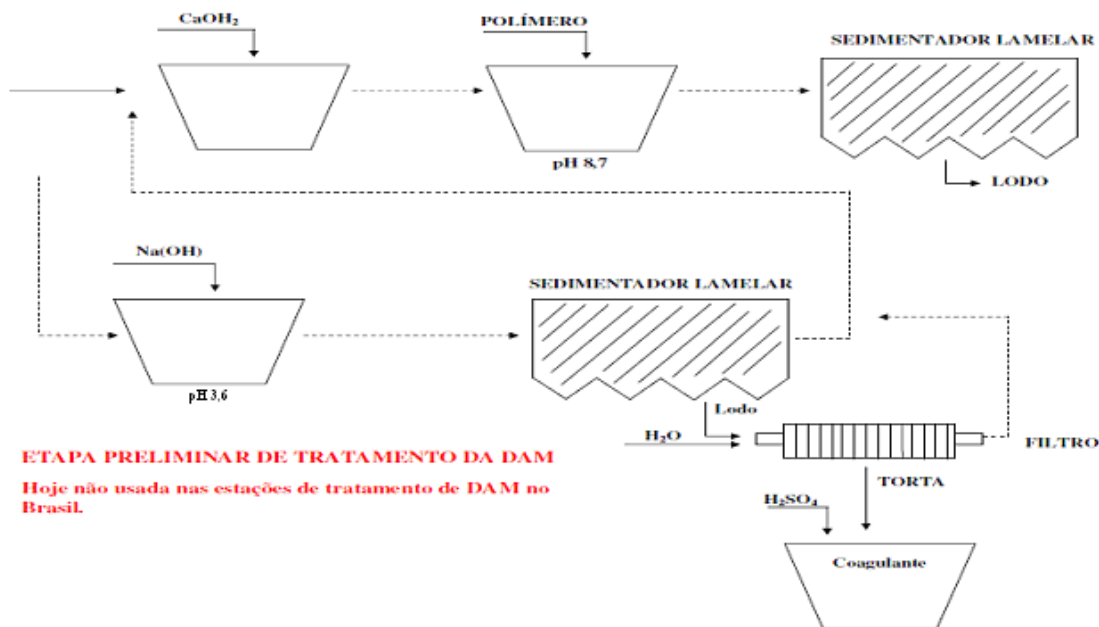


Figura 43: Concepção de um sistema de precipitação seletiva em estações de tratamento de DAM.

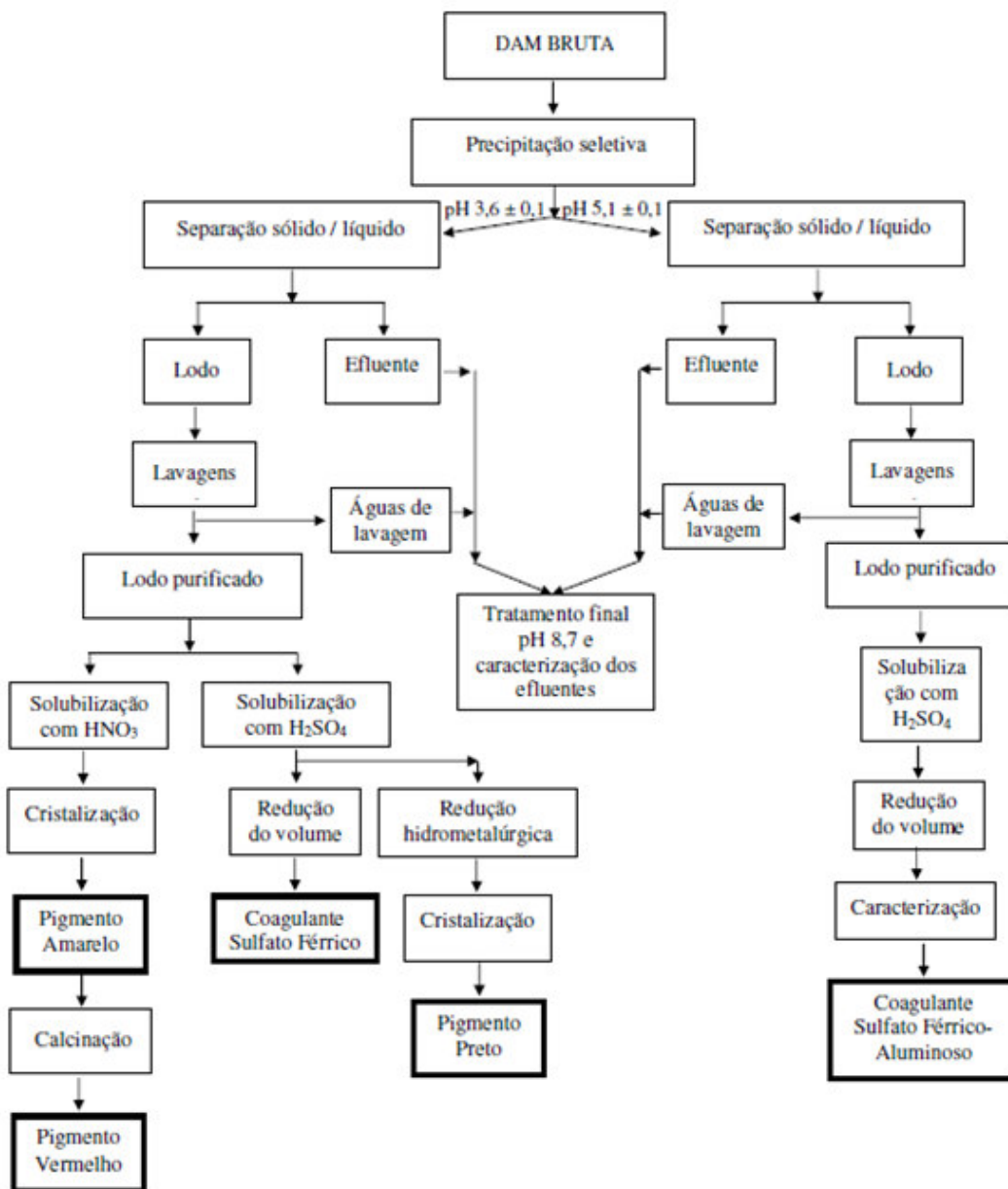


Figura 44: Fluxograma geral do processo de recuperação dos metais (Fe e Al) da DAM por precipitação seletiva.

O tratamento da DAM pela precipitação seletiva, tanto em $\text{pH } 3,6 \pm 0,1$ como em $\text{pH } 5,1 \pm 0,1$, feito com hidróxido de sódio, gera, respectivamente, um lodo férrico e ferro-aluminoso de alta pureza. Porém, gera um sobrenadante e águas de lavagem contendo os metais indesejados. Com o tratamento em $\text{pH } 3,6 \pm 0,1$ (recuperação do ferro) é possível

reduzir o volume de lodo a ser descartado em cerca de 60%, e com tratamento em pH 5,1±0,1 (recuperação do ferro mais alumínio), em cerca de 80%. Entretanto, o efluente final não atinge os valores estabelecidos na legislação (Conama 357/2005), necessitando de uma etapa posterior de tratamento. A Tabela 25 apresenta as características do efluente tratado em pH 3,6±0,1, em pH 5,1±0,1 e em pH 8,7±0,1, considerando as águas o sobrenadante e as águas de lavagem do lodo (no caso dos dois primeiros).

Tabela 25: Características físico-químicas amostra de DAM Bruta, tratada em pH 3,6±0,1, tratada em pH 5,1±0,1 e a etapa final de tratamento.

Parâmetros	DAM Bruta	Efluente tratado + Águas de Lavagens			Conama 375/2005
		pH 3,6	5,2	pH 8,7	
Volume Final (L)	1,0	1,28	1,45	1,0	-
pH	2,8	3,5	5,1	8,7	5 – 9
Acidez (mg aCO ₃ /L)	15.681,1	8.035,5	2.678,5	-	-
Fe(mg/L)	3.397,5	400,9	70,29	1,09	15
Al (mg/L)	1.184,0	776,39	53,07	2,8	-
Mn (mg/L)	130,5	96,8	89,92	1,34	1,0
Zn (mg/L)	106,0	81,1	62,8	0,07	5,0
Cu (mg/L)	0,2	0,15	0,05	0,11	1,0
Ca (mg/L)	718,4	559,5	463,2	443,0	-
Ni (mg/L)	6,2	4,7	4,07	3,96	2,0
Cd (mg/L)	0,2	0,1	0,11	0,05	0,2
Pb (mg/L)	0,7	0,4	0,31	0,96	0,5
Cr (mg/)	0,3	0,1	0,13	0,7	0,5
SO ₄ ⁻² (mg/L)	21.900,0	17.803,6	12278,0	1473,1	-

Pelo apresentado na Tabela 25, observa-se que na etapa complementar de neutralização com hidróxido de sódio não houve a completa remoção dos metais indesejados para os parâmetros Mn, Ni, Pb e Cr, os quais ultrapassaram os valores de emissão exigidos pela legislação. Contudo, o teor excedente desses metais é baixo; em

alguns casos o excesso ocorre por décimos de miligrama, ficando dentro da margem de erro do procedimento de análise.

Na obtenção dos produtos a partir da DAM foi necessária a introdução de reagentes e águas de lavagem no processo de purificação dos materiais. A Tabela 26 apresenta o resumo dos insumos (hidróxido de sódio e água purificada) utilizados na obtenção dos lodos purificados. Para a preparação dos lodos em pH $3,6 \pm 0,1$ utilizaram-se, por litro de DAM, 190 mL de água purificada para lavagens e 135,5 mL de solução de hidróxido de sódio em diferentes concentrações, que, juntas, continham 7,6g de NaOH de grau analítico. Após a separação do lodo purificado, todas as águas foram equalizadas e tratadas com NaOH 25 % de grau analítico, pela adição de 16,8 mL, até atingir o pH de 8,7. O volume final tratado foi de 1344,3 mL. Para a preparação dos lodos purificados em pH 5,1 foram utilizados, por litro de DAM, 290 mL de água purificada para lavagens e 231 mL de solução de hidróxido de sódio em diferentes concentrações, que, juntas, continham 11,6 g de hidróxido de sódio de grau analítico. Após a separação do lodo purificado, todas as águas foram equalizadas e tratadas com NaOH 25 % de grau analítico, pela adição de 0,7 mL, até atingir o pH de 8,7. O volume final tratado foi de 1.535,7 mL.

Tabela 26: Resumo dos insumos utilizados para preparação dos lodos purificados.

Lodos Produzidos pelo Procedimento 4	pH 3,6		pH 5,1	
	Volume	Reagentes (g)	Volume	Reagentes (g)
Volume de DAM	1.000	-	1.000	-
NaOH 4N	17,5	2,8	17,5	2,8
NaOH 1N	120	4,8	211	8,44
Águas de lavagens	190	-	290	-
NaOH 25%	16,8	4,2	0,7	0,17
Volume final	1.344,3	11,8	1.535,7	11,8

Após a obtenção dos lodos purificados, procedeu-se à preparação dos produtos. Para a produção do coagulante sulfato férrico ($SF_{DAMPH\ 3,6}$) utilizaram-se 5 mL de ácido sulfúrico de grau analítico para produzir 24 mL de coagulante com concentração de ferro em torno de 124.000,0 mg/L após a concentração de volume por evaporação. Para a produção do coagulante sulfato férrico-aluminoso ($SFA_{DAMPH\ 5,1}$) utilizaram-se 7 mL de ácido sulfúrico concentrado para obter 30 mL de coagulante com concentrações de ferro e alumínio de 87.000 mg/L e 29.000 mg/L, respectivamente, após a evaporação.

Para a obtenção da Goetita DAM, o lodo purificado foi dissolvido em 11 mL de ácido nítrico concentrado, alcalinizado com 100 mL de KOH 5M e incubado a 70 °C por 60 horas. Esse procedimento produziu cerca de 5,0 g de Goetita. A obtenção da Hematita DAM foi realizada pela calcinação da Goetita DAM sem a adição de reagentes. Para a obtenção da Magnetita DAM foram utilizados 5 mL de ácido sulfúrico para dissolução do lodo férrico purificado, diluição a um litro e recirculação no leito de pirita por 24 horas e alcalinização com cerca de 150 mL de NaOH 4N. Esse procedimento produziu cerca de 5,5 gramas de Magnetita. A Tabela 27 apresenta um resumo dos dados de produção dos coagulantes e pigmentos obtidos a partir da DAM.

Tabela 27: Resumo dos insumos utilizados para preparação dos materiais de valor agregado.

	Coagulante Sulfato Férrico	Coagulante Sulfato Férrico Aluminoso	Goetita	Hematita	Magnetita
Água (L/m ³ de DAM)	190	290	190	190	190
NaOH kg/m ³ de DAM	7,6	11,6	7,6	7,6	32,4
H ₂ SO ₄ kg/m ³ de DAM	2,2	3,8	-	-	2,2
HNO ₃ kg/m ³ de DAM	-	-	7,7	7,7	-
KOH kg/m ³ de DAM	-	-	28,0	28,0	-

Por fim, a Tabela 28 apresenta dados comparativos da quantidade de produtos que podem ser obtidos, a recuperação esperada dos metais ferro e alumínio, bem como um balanço financeiro de custos em insumos e do preço de mercado dos produtos produzidos. Os dados apresentados valem exclusivamente para a DAM empregada no presente trabalho.

Tabela 28: Análise econômica preliminar de viabilidade de produção de coagulantes e pigmentos a partir da DAM.

Produto	kg de produto/m ³ de DAM	Recuperação de Fe da DAM (%)	Recuperação de Al da DAM (%)	Custo Insumos R\$/kg produto	em Preço de venda de R\$/kg produto
Lodo na DAM Tratada Conv.	10	0	0	0,06	0,00
Coagulante Sulfato Férrico	36	94	13	0,89	1,00
Coagulante Sulfato Férrico Aluminoso	49,5	97	93	0,81	1,00
Goetita	5	94	-	36,60	5,00
Hematita	4,5	94	-	41,30	5,00
Magnetita	5,5	94	-	10,70	5,00

Pode-se perceber que os coagulantes obtidos a partir da DAM são superavitários, quando comparados os custos dos insumos e do valor venal. Contudo, os pigmentos ainda

não são economicamente rentáveis pela necessidade de adição de uma maior quantidade de insumos para sua obtenção. Cabe salientar que os valores de referência utilizados nos cálculos de custo foram os praticados a varejo. Dessa forma, os custos do processo em escala piloto ou industrial podem ser grandemente reduzidos. Ainda, empregaram-se nos processos reagentes considerados como “teoricamente ideais” e com alto nível de pureza para a produção dos coagulantes e pigmentos. A aplicação de reagentes alternativos (como, por exemplo, ácido sulfúrico ou clorídrico em substituição ao ácido nítrico) ou residuais de outros processos industriais (como a soda residual do processo de produção de alumínio ou ácidos empregados em processos de decapagem de aço) pode reduzir ainda mais os custos do processo.

5. Conclusões

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- A drenagem ácida de mina (DAM) oriunda do módulo de rejeitos de uma unidade de mineração que explora a Camada Barro Branco é extremamente ácida e ambientalmente agressiva. Apresenta uma alta concentração de ferro (3.397,5 mg/L) e alumínio (1.184,0 mg/L) com um bom potencial para recuperação econômica desses metais. Apresenta também uma alta concentração de cálcio (718,4 mg/L), sulfatos (21.900 mg/L) e a presença de metais indesejáveis como Zn, Mn, Cu, Ca, Ni, Cd, Pb, Cr (que, somados, não excedem a 250 mg/L).

- Os processos de precipitação seletiva para os metais ferro e alumínio na forma de hidróxidos foram aprimorados, possibilitando a obtenção de lodos de alta pureza e propiciando sua utilização na produção de materiais com valor agregado. Pela aplicação do processo de precipitação seletiva em $\text{pH } 3,6 \pm 0,1$ e em $\text{pH } 5,1 \pm 0,1$ foi possível obter lodos de alta pureza, contendo hidróxido/óxido de ferro e hidróxido/óxido férrico-aluminoso, respectivamente.

- A seletividade do processo de precipitação seletiva é prejudicada pelos fenômenos de arraste em água e coprecipitação de íons indesejáveis. O fenômeno de arraste pode ser minimizado com lavagens sucessivas dos lodos com água purificada no mesmo pH de precipitação, o que foi evidenciado tanto nos precipitados obtidos em $\text{pH } 3,6 \pm 0,1$, como nos lodos obtidos em $\text{pH } 5,1 \pm 0,1$. O efeito da coprecipitação pode ser minimizado pela adição de um agente alcalinizante mais diluído. Entretanto, uma melhora na qualidade do precipitado pela aplicação de um álcali mais diluído só foi observada na precipitação em $\text{pH } 5,1 \pm 0,1$.

- Através dos lodos precipitados e purificados em $\text{pH } 3,6 \pm 0,1$ e em $\text{pH } 5,1 \pm 0,1$, foi possível converter os óxidos/hidróxidos metálicos nos coagulantes sulfato férrico e sulfato férrico-aluminoso, respectivamente. Esses reagentes tiveram desempenho

satisfatório no tratamento de água para abastecimento público, com resultados similares aos obtidos com coagulantes comerciais.

- Os procedimentos para conversão dos hidróxidos de ferro em pigmentos amarelos, vermelhos e pretos foram desenvolvidos a partir de rotas preestabelecidas na literatura. O pigmento amarelo (goetita) foi obtido pela solubilização do lodo férrico com ácido nítrico, seguido de precipitação alcalina a quente e remoção do excesso de alcalinidade por lavagem. O pigmento vermelho (hematita) foi obtido por calcinação branda a 350 °C da goetita. Para a produção do pigmento preto (magnetita) o precipitado férrico foi solubilizado em ácido sulfúrico, o ferro em solução foi parcialmente reduzido a ferroso pela oxidação da pirita associado à incidência de radiação UV, e finalmente a solução foi precipitada em meio alcalino.

- Os pigmentos obtidos foram caracterizados em função de suas características granulométricas, termogravimétricas, mineralógicas e químicas. Apesar de possuírem algumas diferenças em relação aos pigmentos comerciais, os pigmentos produzidos a partir da DAM apresentam potencial para utilização como insumo na produção de tintas e concretos coloridos.

- Os testes realizados em tintas indicaram que os pigmentos obtidos a partir da DAM na forma de pó não apresentaram boa dispersão. Esse fato se deve à aglomeração dos grãos no processo de secagem. Entretanto, quando produzidos na forma de pasta, dispersaram-se bem e produziram um bom efeito de cor, de modo que podem ser utilizados na produção de tintas de revestimento.

- Por apresentar menores restrições em termos de granulometria e dispersão no meio, os pigmentos na forma de pó podem ser aplicados na coloração de concretos. Os corpos-de-prova produzidos com adição de pigmentos da DAM na forma de pó em blocos de concreto cromático demonstraram cores estáveis e homogêneas. Assim, a utilização dos pigmentos obtidos a partir da DAM na confecção de blocos e alvenarias coloridas é perfeitamente aceitável.

- Pelo processo de precipitação seletiva é possível reduzir em mais de 80% o volume de lodo produzido nas atuais estações de tratamento de efluentes, obtendo-se materiais com valor econômico. A produção de reagentes e materiais com valor agregado a partir da DAM é tecnologicamente viável, podendo até tornar o tratamento de efluentes da mineração superavitário. O processo reduz o desperdício de materiais, minimiza impactos de descarte de resíduos ao meio ambiente e pode se tornar uma fonte de recursos alternativa dentro da cadeia de produção de carvão mineral no Brasil.

6. Trabalhos Futuros

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

- Estudar maneiras de reduzir o tamanho dos grãos dos pigmentos goetita, hematita e magnetita via cristalização controlada, procedimentos especiais de secagem (*spray drying*) ou cominuição.

- Estudar o processo de produção de coagulantes e pigmentos em planta piloto e, posteriormente, em escala industrial. Avaliar a variabilidade do processo e obter dados para avaliação econômica.

- Estudar rotas alternativas e com insumos de menor custo para produção de pigmentos. Avaliar a qualidade dos pigmentos e a aplicação na produção de tintas e blocos de concreto colorido.

- Avaliar a possibilidade de aplicar o lodo de estações de tratamento de DAM na produção de clínquer.

- Estudar as variações da resistência devido à aplicação de pigmentos em blocos de concreto coloridos

- Aprofundar os estudos com relação ao comportamento das tintas quanto a outros parâmetros importantes para sua aplicação industrial, tais como poder de cobertura, razão de contraste, resistência química, viscosidade, entre outros.

7. Referências

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition. Washington, DC: APHA-AWWA-WEF, 2005.

ABNT –ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos Sólidos: Classificação**. NBR – 10.004. Rio de Janeiro: 2004.

ANDRADE de, M.L.A., VIERA, J.R.M., CUNHA, L.M. S., **Mineração e Metalurgia**, Area de Operações Industriais 2, Gerência Setorial 3. BNDS. www.bnds.gov.br/cpnhecimentos/setoriais/ferro. Acessado em 07 de julho de 2008.

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.

BENBOW, J., Iron Oxide Pigments. Construction adds a touch of colour. Industrials Minerals, 1989.

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.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Portaria MS n.º 518/2004. Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2005. 28 p.

BUTLER, J. A. **Ionic Equilibrium: Solubility and pH Calculations**., New York: John Wiley & Sons, 1998

CALLISTER, W.D.Jr., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. New York: John Wiley & Sons, 2000.

CIE. Commission Internationale de L'éclairage. Industrial Colour-Difference Evaluation. CIE 116-1995.

CIE. **Comission Internationale de L'éclairage**. Technical Report. CIE 15.2-1986.

CILAS, **Compagnie Industrielle Des Lasers**, Granulometer 1064, User Manual. October 1992.

CORNELL, R.M. SCHWRTMNN, U. **The Iron Oxides – Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses**. Verlagsgesellschaft mbH (VHC), 1996.

DIN 6174. **Farbmetrische Bestimmung von Farbabständen bei Körperfarben nach der CIELAB-Formel**, Beuth Verlag, Berlin und Köln 1979.

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

EDGE D., **Production Ferrous Sulphate Monohydrate**, United States Patent Office - U.S. Serial Number - 521,253. 1944.

ENEROTH, E.; BENDER KOCH, C. Crystallite Size of Haematite from Thermal Oxidation of Pyrite and Marcasite - Effects of Grain Size and Iron Disulphide Polymorph. **Minerals Engineering**, v. 16, p. 1257-1267, 2003.

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

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

FAIGEN, S., HURD, J., KNUTH, L., **Liquid Ferric Sulfate Manufacturing Process**, U.S Patent 7067100. 2006.

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.

FINCH.J.A., RAO,S.R., GEHR,R., RIENDEAU.M., LU.D., Acid Mine Drainage as a Coagulant. **Minerals Engineering**, v.5, n.9, p.1011-1020, 1992.

FRECHEM, U.L., RITTER, BRÜHL, G.R., **Process for Producing Ferrous Sulphate in Granular Form**, United States Patens – U.S. Part Number 4,659,557. 1987.

GOLDER ASSOCIATES LIMITED CONSULTANTS (2000) - Vancouver, Canadá. Short Course: SEM Environment Management Systems - Theory and Case Studies. Rio de Janeiro, CETEM, 2000.

GOLDSTEIN, J; NEWBURY D.E. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray microanalysis**- A text for biologist, Materials Scientist and Geologists., Plenum Press, New York, 2nd ed., 2003.

GTA-GRUPO TÉCNICO DE ACESSORAMENTO À EXECUÇÃO DA SENTENÇA (DNPM, CPRM, SIECESC, FATMA, MPF). **Terceiro Relatório de Monitoramento dos Indicadores Ambientais**. Criciúma, Setembro 2009. www.siecesc.com.br/meioambiente

HERRERA, P., UCHIYAMA,H., IGARAHIT., ASAKURA,K., OCHI,Y., IYATOMI,N., NAGAE,S., Treatment of Acid Mine Drainage through a Ferrite Formation Process in Central Hokkaido, Japan: Evaluation of Dissolved Silica and Aluminium Interference in Ferrite Formation. **Minerals Engineering**, v.20, p.1255-1260, 2007.

HJERSTED, N.B., **Process of Preparing a Preferred Ferric Sulfate Solution, and Product**, United States Patent – U.S. Patent Number – 4,707,394. 1987.

HU, J., LO, I.M.C., CHEN, G., Removal of Cr(VI) by magnetite nanoparticle, **Water Science Technology**, v.50, p.139-146, 2004.

HUNTER, R.S. Photoelectric tristimulus colorimetry with three filters. **Journal of the Optical Society of America**, New York, v. 32, p. 509 – 538, 1942.

JENKE, D.R., DEIBOLD, F.E., Recovery of Valuable Metals From Acid Mine Drainage by Selective Titration. **Water Research**. V. 17, n° 11, p. 1585 – 1590, 1983.

JUDD, D.B. The Standard Observer and coordinate System for Colorimetry. **J. Opt. Soc. Am**, v. 23, p. 359 – 374, 1931.

JIANG, J-Q, Graham, N.J.D., 2003. Development of optimal poly-alumino-iron sulphate coagulant. **Journal of Environmental Engineering**, v. 129, p. 699-708.

JORGENSEN, D.J. **Minerals Yearbook – Iron Oxides pigments**. Department of Interior. Geological Survey, United States, 2007.

KEHRMANN, A., Method of Producing Ferrous Sulfate Heptahydrate – U.S Patent No.10897602, 2003.

KOMNITSAS, K., PASPALIARIS, I., ZILBERCHMIDT, M., GROUDEV, S., Environmental Impacts at Coal Waste Disposal Sites - Efficiency of Desulfurization Technologies. **Global Nest: the International Journal**, v.3, n.2, p.109-116, 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.

LEFEBVRE, R.: 1995, **Modeling acid mine drainage in waste rock dumps**, In: K. Pruess (ed.), Proc TOUGH Workshop'95, Report LBL-37200, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California, U.S.A.

MADEIRA, V. S. **Aproveitamento de Resíduos da Mineração de Carvão para a Fabricação de Produtos com Elevado Valor Agregado**. Teses de Doutorado. Departamento de Engenharia Química e de Alimentos-Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil 2010

MAK, S-Y., CHEN, D-H., Fast Adsorption of Methylene Blue on Polyacrylic Acid-bound Iron Oxide Magnetic Nanoparticles. **Dyes and Pigments**, v.61, p.93-98, 2004.

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

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

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

MATTILA, H.,KENAKKALA, T., KONSTARI,O., **Process for Preparing Ferric Sulfate**, United States Patent – U.S. Patent Number – 5,766,566. 1998.

MCEWAN, T.D., PFAFFENBERGER,W.E., **Nitric Acid Process for Ferric Sulfate Procuotion**, United States Patent – U.S. Patent Number 5,624,650. 1997.

MCGAULEY, P.J., **Treatment of Sulfide Minerals**, United States Patent Office - U.S. Serial Number - 710,255. 1958.

MCGAULEY, P.J., DOR A.A., **Production of Iron Sulfate Monohydrate**, United States Patent – U.S. Serial Number – 3,860,696. 1975.

MCGAULEY, P.J., DOR A.A., **Production of Iron Sulfate Monohydrate**, United States Patent – U.S. Serial Number – 34,055,631. 1977.

MELLADO, J.M., GALVÍN, R.M., **Físico-química de Águas**. Madrid: Ed. Díaz de Santos, 1999.

MENEZES, J.C.S.S., SILVA, R.A., ARCE, I S., SCHNEIDER, I.A.H., **Production of Poly-ferric Sulphate Chemical Coagulate by Selective Precipitation of Iron from Acid Coal Mine Drainage**. Mine Water and the Environmental, v.28, p. 311-314, 2009.

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

MOURÃO, M.B., YOKOJI, A., MALYNOWSKYJ, A., LEANDRO, C.A.S., TAKANO,C., QUITES,E.E.C., GENTILE, E.F., SILVA, G.F.B.L., BOLOTA, J.R., GONÇALVES, M., FACO, J.R., **Introdução à Siderurgia**. ABM. São Paulo 2007.

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

NETO, R.R., SANTOS DOS, E.F., IZIDORO, G., VIEIRA, P.C., SCHNEIDER, I.A.H., Utilização do Lodo de uma Estação de Tratamento de Drenagens Ácida de Minas em Materiais Cerâmicos. **XXI ENTMME** – Natal-RN, novembro 2005.

NUNES, M. A. S. ; Lopes, F.A. ; SCHNEIDER, I. A. H. . Tratamento Conjunto de Drenagem Ácida de Minas com Esgoto Doméstico. In: **XXIII Encontro Nacional de**

Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2009, Gramado. Anais. Porto Alegre, 2009. v. 2. p. 113-119.

OHLWEILER, O.A., **Química Analítica Quantitativa**. 3 ed. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda. 1982.

OHLWEILER, Otto Alcides. Química inorganica. Sao Paulo: Edgard Blucher, 1973.

PARVINZADEH, M., KIUMAARSI, M., Using Eggplant Skin as a Source of Fruit Waste Colorant for Dyeing Wool Fibers. **Prog.Color Colorants Coat**. v. 1, pag. 37 – 43, 2008

PASTORE, E.L., MIOTO, J.A. Impactos Ambientais em Mineração com Ênfase à Drenagem Ácida e Transporte de Contaminantes. **Solos e Rochas**, v.23, n.1, p.33-53, 2000.

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

POMBEIRO, A. J.L.O., **Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial**. Lisboa. Fundação Calouste Gulbenkian. 2003.

POSSA, M.V., SANTOS DOS, M.D.C., Tratamento de Drenagem Ácida de Mina por Processo de Neutralização Controlada. CETEM. **Seminário Brasil-Canadá de Recuperação Ambiental de Áreas Mineradas**, v.1, p.233-252, dezembro 2003.

QIN, G., MCGUIRE, M.J., BLUTE, N.K., SEIDEL, C., FONG, L., Hexavalente Chromium Removal by Reduction with Ferrous Sulfate Coagulation, and Filtration: A Pilot-Scale Study. **Environmental Science Technology**. v. 39, p. 6321- 6327, 2005.

REDIVO, R.V., KAHN, H., **Caracterização Tecnológica do Carvão das Camadas Barro Branco e Bonito para fins Energéticos na Região de Criciúma – SC**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002.

REDIVO, R.V., **Análise do Potencial de Acidificação e Neutralização em Rejeitos do Beneficiamento do Carvão Mineral da Região Carbonífera**. Relatório Técnico, Empresa Rio Deserto, Criciúma – SC. 2004.

RESOLUÇÃO CONAMA, **Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Ministério do Meio Ambiente, Brasília. 2005.

ROSS, L. W. **Removal of Heavy Metals from Mine Drainage by Precipitation**, EPA Report, 1973.

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

RUBIO, J., DA SILVA, R.D.R., DA SILVEIRA, A.N., Técnicas para Tratamento e Aproveitamento de Águas Ácidas Residuais da Mineração de Carvão. **III Workshop**

Gestão e Reúso de Água na Indústria. - Florianópolis, Santa Catarina, novembro de 2007.

SABESP – **Companhia de Saneamento Básico de São Paulo**, 2010. “Disponível em”: <<http://sabesp-info18.sabesp.com.br/forneced.nsf/QfornecedresTexto?OpenPage>> “Acessado em”: (30 de Setembro de 2010).

SCHNEIDER.C.H., **Controle da Drenagem Ácida de Minas na Mineração de Carvão de Santa Catarina: Caso da mina UM II-VERDINHO.** Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia-PPGEM/UFRGS. Porto Alegre, 2006.

SCHNEIDER, I.A.H., **Controle da DAM na Área do Capão da Roça – Copelmi.** 2006.

SCHNEIDER, W., **Hydrolysis of iron (III) – Chaotic olation versus nucleation.** Comments Inorganics Chemicals, 1984.

SCHWERTAMNN, U., CORNELL, R.M. **The Iron Oxides in the Laboratory – Preparatins and Characterization.** Verlagsgesellschaft mbH (VHC), 1991.

SIECESC. Comunicação Eletrônica via e-mail, 2009.

SILVA, R.D., **Tratamentos de Drenagem Ácidas de Minas de Carvão pelo Processo NFSL – Neutralização, Floculação e Sedimentação Lamelar.** Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia- Programa de Pós Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil 2009.

SILVA, R., RUBIO,J., Treatment of Acid Mine Drainage (AMD) from Coal Mines in South Brazil. **J. International Journal of Coal Preparation and Utilization**, v. 29, p. 192-202, 2009.

SILVA, R.A., VIGÂNICO, E.M., ARCE, I S., SCHNEIDDER, I,A,H., Produção de Magnetita a partir da Drenagem Ácida de Minas. **Encontro Nacional de Tratamento de Minério**, Rio Grande do Sul, novembro de 2009.

STUMM, W., MORGAN, J.J., **Aquatic Chemistry – Chemical Equilibria and Rate in natural Waters.** Third Edition, Wiley, 1996.

TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON F., STENSEL, H.D., **Wastewater Engineering Treatment and Reuse: Metcalf & Eddy.** Boston: McGraw Hill, 2003. 1819p.

The merck index : an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. 12th. ed. Whitehouse Station, N.J.: Merck, 1996.

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.

- VASCONCELLOS, Ennio Moniz. **Receituário industrial**. Rio de Janeiro: Globo, 1946.
- VIGÂNICO, E.M., **Produção de Sulfato Ferroso a partir de Rejeitos de Carvão**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia- Programa de Pós Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil 2009.
- VIRTA, R.L. **Minerals Yearbook – Iron Ore**. Department of Interior.Geological Survey, United States, 2008.
- VOGEL, A., **Análise Inorgânica Quantitativa**. Rio de Janeiro. 4° ed. Editora Guanabara, 1986.
- VOGEL, A., **Análise Inorgânica Qualitativa**. São Paulo. 5°ed. Editora Mestre Jou. 1981.
- WEI, X., VIADERO, R.C., BUZBY, K.M., Recovery of Iron and Aluminum from Acid Mine Drainage by Selective Precipitation. **Environmental Engineering**, v.22, n.6, p.745-755, 2005.
- WEI, X., VIADERO, 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**, n 294, p.280-286, 2007.