

TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE REJEITOS DA INDÚSTRIA CARBONÍFERA, VISANDO SEU APROVEITAMENTO SUSTENTÁVEL, COM A PRODUÇÃO DE ENXOFRE

Plínio Fabrício Ramalho da Silva
Bolsista de Inic. Científica, Química, UFRJ

Arnaldo Alcover Neto
Orientador, Químico, D.Sc.

Luis Alberto Dantas Barbosa
Co-orientador, Engenheiro de Minas, D.Sc.

Luis Gonzaga Santos Sobral
Co-orientador, Engenheiro Químico, Ph.D.

RESUMO

São grandes os impactos ambientais decorrentes à disposição de resíduos sólidos produzidos durante a lavra e beneficiamento do carvão mineral, que no Brasil chegam a cerca de 4 milhões de toneladas anuais. Pretendeu-se com este trabalho avaliar a viabilidade técnica da produção de enxofre a partir de rejeitos de carvão contendo sulfetos (pirita e calcopirita). Foram avaliadas rotas de processamento visando a geração de produtos de valor comercial e, conseqüentemente, eliminar ou reduzir de maneira

significativa a massa de rejeitos agressivos ao meio ambiente. Foram feitos testes de eletrooxidação dos sulfetos a enxofre elementar, considerando os dados termodinâmicos (diagrama de estabilidade termodinâmica das espécies de enxofre). Os resultados desejados, para a produção de enxofre, foram atingidos na faixa de pH entre 2 e 3 e concentrações íon sulfato a partir de 7,0 g.L⁻¹. Abaixo dessa concentração de íons sulfato, e em pH menor que 2, foi obtida a oxidação completa dos sulfetos associados ao carvão.

1. INTRODUÇÃO

O carvão mineral é a maior fonte de energia não renovável no país. As maiores reservas de carvão estão localizadas no Rio Grande do Sul, Santa

Catarina e Paraná com 28,8 bilhões, 3,4 bilhões e 100 milhões de toneladas respectivamente^[1]. O carvão produzido é dividido em dois tipos: energético e metalúrgico. O carvão energético é destinado às termelétricas e o metalúrgico destina-se principalmente à fabricação de agregados siderúrgicos e produtos carboquímicos. O seu beneficiamento (basicamente separação densitária e lavagem) gera um passivo ambiental considerável, principalmente pela exposição dos sulfetos contidos no carvão a agentes oxidantes.

Os principais impactos ambientais produzidos durante as etapas de lavra e beneficiamento do carvão decorrem da disposição de resíduos sólidos (estéreis e rejeitos). Esses resíduos contêm minerais sulfetados que propiciam a formação de drenagens ácidas, disponibilizando metais bioacumulativos, tornando as águas inadequadas para uso doméstico e agropecuário.

Estéreis e rejeitos ricos em sulfetos de ferro (FeS_2) oxidam-se em presença do ar e da água, desencadeando o processo de acidificação de drenagens que pode ocorrer em minas abandonadas ou em operação^[1]. O nível de acidez, a concentração e a composição dos metais dependem do tipo e quantidade de sulfetos e da presença ou ausência de materiais alcalinos.

O carvão extraído em minas a céu abertas e subterrâneas é enviado às usinas de beneficiamento sendo que, para cada tonelada lavrada, são gerados cerca de 60% de resíduos sólidos (rejeitos grossos e finos) e aproximadamente 1,5 m³ de efluentes ácidos. No ano de 2000 foram gerados cerca de 4 milhões de toneladas de rejeitos e estéreis do carvão beneficiado nas carboníferas^[1].

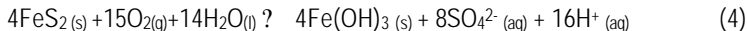
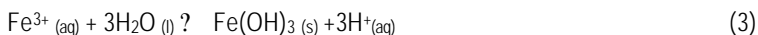
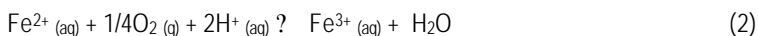
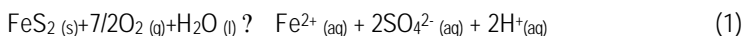
Tendo em vista o quadro mostrado acima, são necessários monitoramentos e investimentos constantes para minimizar os danos ambientais. Neste contexto, seria conveniente o aproveitamento do agente poluidor, o sulfeto, na geração de um subproduto de valor comercial, tal como o enxofre, do qual o Brasil é um grande consumidor (por volta de 1,8 milhões de toneladas em 1999), sendo praticamente 1,5 milhões de toneladas importadas, num valor de US\$ 56 milhões. A produção nacional de enxofre advém principalmente do processamento de sulfetos (na forma de ácido sulfúrico), de petróleo e de xisto piro-betuminoso.

2. OBJETIVOS

Pretendeu-se com este trabalho avaliar a viabilidade técnica da produção de enxofre a partir de rejeitos de carvão contendo sulfetos (pirita e calcopirita) e definir rotas de processamento visando a geração de produtos de valor comercial e, conseqüentemente, a eliminação ou redução, de maneira significativa, a massa de rejeitos potencialmente poluidores e agressivos ao meio ambiente.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

As reações químicas que explicam a oxidação da pirita e a produção de ácido *in situ* são representadas pelas seguintes equações^[1]:

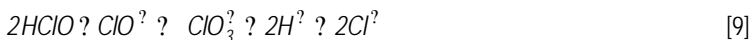


O íon ferroso gerado na reação (equação 1) pode ser oxidado ao estado férrico (equação 2) que se hidroliza gerando mais acidez (equação 3). Os hidróxidos ferrosos e férricos, associados na reação química (equação 2), dão a cor vermelha-alaranjada que é característica da drenagem ácida da mina. Esta pode ser observada geralmente nos córregos e nas áreas da mina de carvão. Uma vez que os produtos da oxidação estão na solução, a etapa que determina a reação ácida é a oxidação do íon ferroso (Fe^{2+}) ao íon férrico (Fe^{3+}). Os produtos solúveis da oxidação da pirita são removidos pela água, conseqüentemente, na ausência de materiais alcalinos, as reações de produção de ácidos podem prosseguir por períodos de tempo indefinidos.

A eletrooxidação^[2-7] é um processo que tem sido aplicada principalmente para a abertura das estruturas refratárias de concentrados auríferos e, ainda, para a remoção eficaz de mercúrio de carvão ativado, proveniente da indústria produtora de gás natural. Nesse processo promove-se o

rompimento das estruturas cristalinas refratárias, por oxidação, com a adição direta ou geração indireta de agentes químicos oxidantes.

O processo de eletrooxidação^[7] inicia-se, na superfície anódica, com a oxidação dos íons cloreto a cloro gasoso (equação 5). Na superfície catódica ocorre a redução da H₂O, com produção de hidrogênio e íons hidroxila (equação 6). O cloro gerado no anodo reage com a fase aquosa levando à formação do ácido hipocloroso que é gerado no seio da solução (equação 7). Dependendo diretamente do pH do meio, temos a dissociação do ácido com formação dos íons hipoclorito e hidrogênio (equação 8). Durante o processo ocorre a geração química de íons clorato (equação 9). Uma vez produzidas as espécies HClO (ou ClO⁻) inicia-se a oxidação dos sulfetos, tal como a pirita, a sulfato (reação 10). De acordo com o meio, esta oxidação de ser incompleta, formando enxofre elementar (reação 11), ao invés de sulfato. Em soluções suficientemente oxidantes e em pH abaixo de 3, os íons de Fe²⁺ são, em seguida oxidados aos íons férricos (reação 12).



Os íons férricos são por si só agentes oxidantes e podem tomar parte da reação de oxidação das espécies mineralógicas refratárias. No entanto, a pirita é considerada inerte a ação dos íons férricos em particular, mas sua atuação como agente oxidante é catalisada na presença de outras espécies, tais como íons cúpricos^[2,7].

Durante a eletrólise, a geração de ácido hipocloroso e dos íons hipoclorito vai depender do pH do meio e o poder de oxidação aumenta com a diminuição do pH, visto que a geração do ácido hipocloroso é favorecida, fato que pode

ser comprovado observando-se o diagrama de especiação das espécies HClO e ClO⁻ na Figura 1. À medida que o pH decresce para valores abaixo de 5 o ácido hipocloroso é gerado com eficiência máxima.

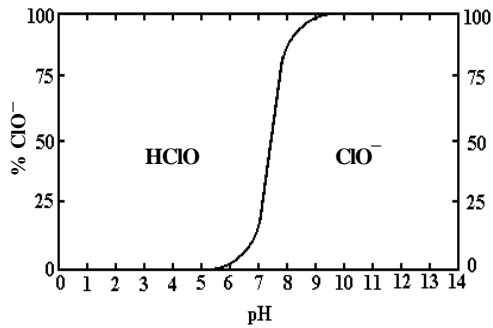


Figura 1 - Diagrama de especiação dos íons hipoclorito e ácido hipocloroso.

O controle do poder oxidativo do meio é necessário também para favorecer a formação de enxofre elementar, como se vê no diagrama (Eh x pH) mostrado na Figura 2. Observa-se nesse diagrama que em pH ácido e em potenciais entre 0 e 0,5 V essa reação é favorecida.

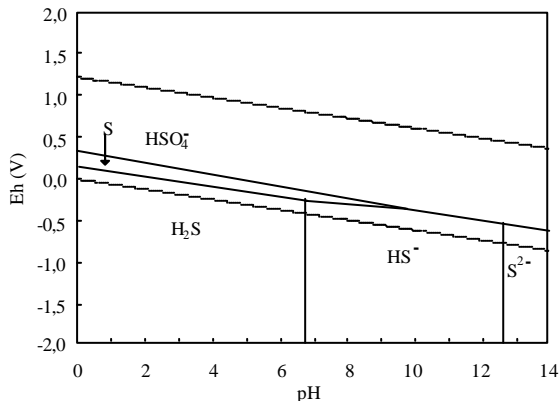


Figura 2 - Diagrama Eh x pH do sistema S-H₂O a 37 °C^[7]

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Metodologia

Tendo em vista os objetivos pretendidos neste trabalho foram feitos testes de eletrooxidação dos sulfetos a enxofre elementar à luz de dados termodinâmicos e tendo, ainda, como suporte, os dados que foram gerados em trabalhos anteriores^[8] com eletrodos rotatórios (testes potenciodinâmicos) com distintos sulfetos (pirita e calcopirita) e diagramas de estabilidade termodinâmica das espécies de enxofre.

Foi também necessário caracterizar previamente o rejeito, verificando propriedades como liberação dos macerais, da pirita e das cinzas, e composição destas últimas. A partir do melhor conhecimento do minério, foram avaliadas algumas rotas de processamento mais compatíveis com as suas propriedades, visando gerar produtos de valor comercial e eliminar ou reduzir, de maneira significativa, a massa de rejeitos agressivos ao meio ambiente.

4.2. Materiais

O material recebido, um lote de carvão mineral com alto teor de pirita (em torno de 20%), foi separado e classificado em frações de acordo com a granulometria, como se vê na Tabela 1. Algumas amostras foram preparadas (embutidas em resina) para análise no MEV, a fim de se detectar a presença de sulfetos, antes de se partir para os testes eletroquímicos. Em função das análises químicas para Fe, Cu, S estimou-se uma composição média aproximada de pirita e calcopirita de 11,4 %, 9,2 %, respectivamente.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi um LEO S440, equipado com sistema de microanálise por dispersão de energia Link ISIS L300 com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II, de resolução de 133 eV para 5,9 keV. Todas as análises foram executadas com 20 kV de tensão de aceleração de elétrons. As imagens foram geradas predominantemente por detector de elétrons retro-espalhados (*backscatter electrons detector - BSD*), onde os níveis de cinza são proporcionais ao número atômico médio dos elementos excitados pelo feixe de elétrons durante a varredura, sendo, portanto imagens composicionais, com os tons mais claros representando as

fases de números atômicos médios mais elevados. A resolução da microanálise por EDS é da ordem de 1 μ m de raio em superfície e uma profundidade da ordem de 1,5 a 5 μ m, dependendo da densidade do material no ponto analisado.

Para se fazer os testes eletroquímicos foram utilizados 100g de carvão com granulometria entre 1,19mm e 2,36mm em cada teste. Como solução lixiviante foi usado 1 litro de uma solução 2M de NaCl e 14,8g/L de Na₂SO₄ (10g/L de SO₄²⁻). A densidade de corrente usada foi de 1,8 a 3,6 A.dm⁻² e o tempo de reação foi de 2 a 10 horas.

Tabela 1 - Classificação granulométrica do carvão

FRAÇÃO TYLER	FRAÇÃO MESH	PESO RETIDO	PESO RETIDO	PESO RET. ACUM.	PESO PAS. ACUM.
#	(mm)	(g)	(%)	(%)	(%)
4	4,76	8792,65	54,48	54,48	45,52
6	3,36	1054,08	6,53	61,01	38,99
8	2,360	915,98	5,68	66,69	33,31
10	1,680	397,85	2,47	69,16	30,84
14	1,190	304,73	1,89	71,04	28,96
20	0,841	251,71	1,56	72,60	27,40
28	0,589	125,93	0,78	73,38	26,62
35	0,417	99,24	0,61	74,00	26,00
48	0,295	78,39	0,49	74,48	25,52
65	0,210	86,47	0,54	75,02	24,98
100	0,149	121,39	0,75	75,77	24,23
150	0,105	98,70	0,61	76,38	23,62
200	0,074	105,67	0,65	77,04	22,96
270	0,053	98,39	0,61	77,65	22,35
325	0,044	99,34	0,62	78,26	21,74
400	0,037	102,82	0,64	78,90	21,10
-400	-0,037	3405,06	21,10	100,00	
Total		16138,40			

4.3. Sistema reacional

O sistema reacional utilizado para o processo de oxidação da pirita está representado na figura 3. O sistema reacional consistiu de um reator de vidro pyrex de 1 litro com tampa vazada para colocação dos dois eletrodos de grafite (catodo e anodo) e da haste do agitador mecânico. O sistema foi agitado de modo que não se revolvesse o carvão do fundo do reator para evitar o atrito entre as partículas e a desagregação do enxofre formado na sua superfície. O pH foi monitorado constantemente com um medidor de pH digital e mantido entre 2,0 e 3,0 pela adição de ácido clorídrico e hidróxido de sódio.

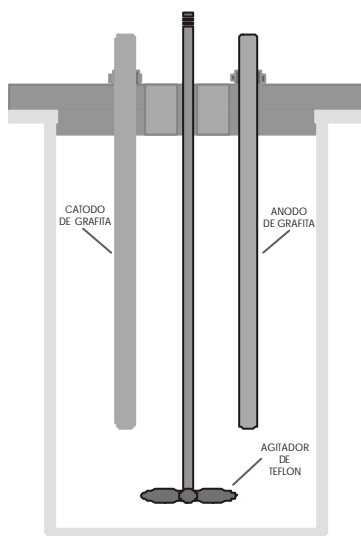


Figura 3 - Sistema reacional utilizado nos testes de eletrolixiviação dos sulfetos

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Varredura inicial no MEV

As análises iniciais (antes da eletrooxidação) no MEV/EDS confirmaram a

mineralogia existência dos sulfetos de cobre e ferro (calcopirita) predominantemente associados à pirita. A imagem da Figura 4 exemplifica a mineralogia comentada. Essa figura mostra a micrografia dos sulfetos (pirita e calcopirita) antes da eletrooxidação e seu respectivo espectro EDS.

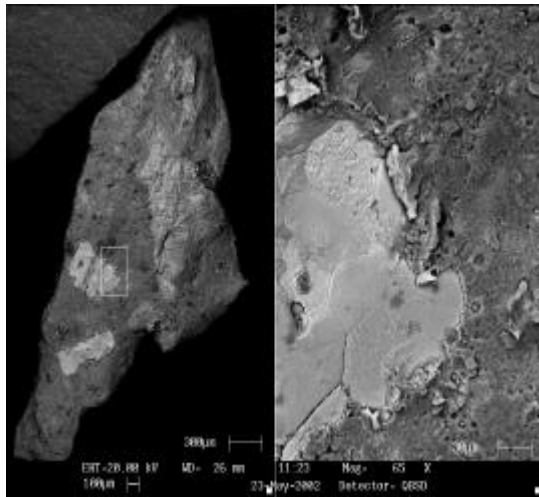


Figura 4 - Micrografia óptica da amostra de carvão e espectro EDS dos sulfetos (cinza claro no detalhe: pirita e calcopirita) não oxidado antes da eletrooxidação.

5.2. Comportamento dos íons SO_4^{2-} em solução

Testes iniciais de eletrooxidação de pirita e calcopirita (sem a presença de carvão), na proporção de, aproximadamente, 1:1, e tendo como base em resultados alcançados em trabalho anterior^[7] mostraram que os íons sulfato aumentam com o tempo de reação até atingir uma determinada concentração de saturação, em torno de $7,0 \text{ g.L}^{-1}$. A partir desse valor a concentração desses íons pára de crescer (a partir da sétima hora de teste), nas condições mostradas na Figura 5. Essa figura mostra o comportamento dos íons sulfato durante 10 horas de teste contínuo. A remoção (com bissulfeto de carbono) e posterior análise mostrou que isso ocorreu devido à formação de enxofre elementar na superfície da partícula, produto da oxidação incompleta dos sulfetos e decorrente do aumento da concentração de sulfato na solução.

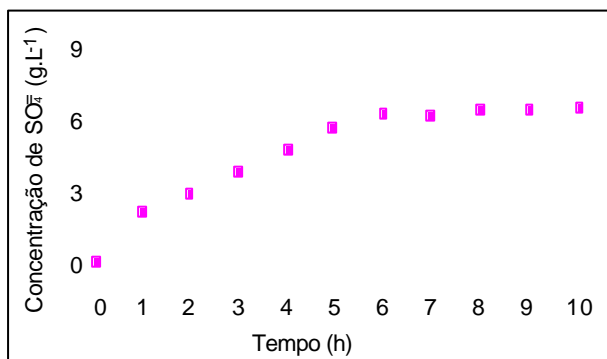


Figura 5 - Variação da concentração de sulfato com o tempo de reação. Massa total inicial de sulfetos sem a presença de carvão: 50 g. Densidade de corrente: $1,8 \text{ A.dm}^{-2}$. $[\text{NaCl}]$: 1 M. Temperatura final: 37°C .

O fato supracitado foi investigado em seguida com a realização de testes de eletrooxidação do carvão contendo pirita e calcopirita com concentração inicial de sulfato de sódio da ordem de $7,0 \text{ g.L}^{-1}$ e de cloreto de sódio de 1,0 M. O resultado desse teste, mostrado na Figura 6, onde a concentração de sulfato permanece constante ao longo de 10 horas de teste comprova que a saturação do meio com sulfato leva à formação de enxofre elementar sobre a

superfície da partícula de pirita (associada ao carvão) de modo que esta fica encapsulada, impedindo a continuidade da reação de oxidação do sulfeto a sulfato. Uma posterior remoção do enxofre seguida de continuidade do ensaio utilizando-se a mesma solução saturada levou a uma nova formação de enxofre elementar.

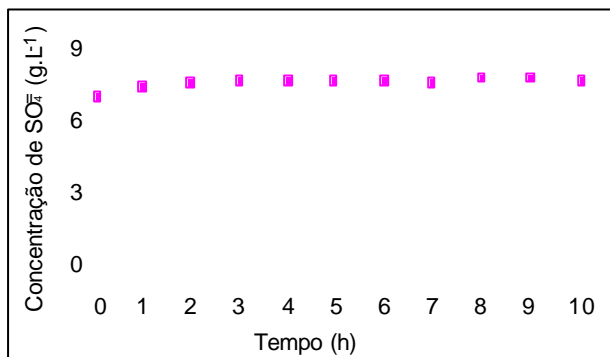


Figura 6 - Variação da concentração de sulfato com o tempo de reação. Massa inicial total de carvão com pirita associada: 100 g. Densidade de corrente: 1,8 A.dm.⁻². [NaCl]: 1 M. Temperatura final: 36°C.

5.3. Varredura final no MEV

As análises finais (depois da eletrooxidação) no MEV/EDS foram realizadas para determinação da composição mineralógica do carvão com sulfetos submetidos à ação de agentes oxidantes na faixa de pH entre 2 e 3 e com o meio reagente saturado com íons sulfato. Os resultados, mostrados na Figura 7, confirmaram a existência de enxofre no lugar dos sulfetos de cobre e ferro (calcopirita) e de ferro (pirita). Essa figura mostra a micrografia dos sulfetos (pirita e calcopirita) antes da eletrooxidação e seu respectivo espectro EDS. A faixa de pH utilizada no processo garantiu as solubilizações do cobre e do ferro presentes na amostra original.

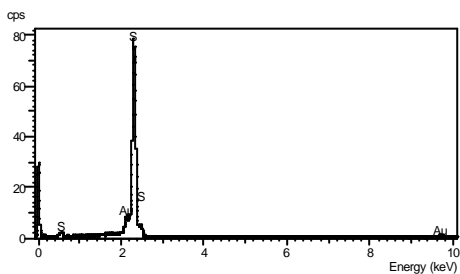
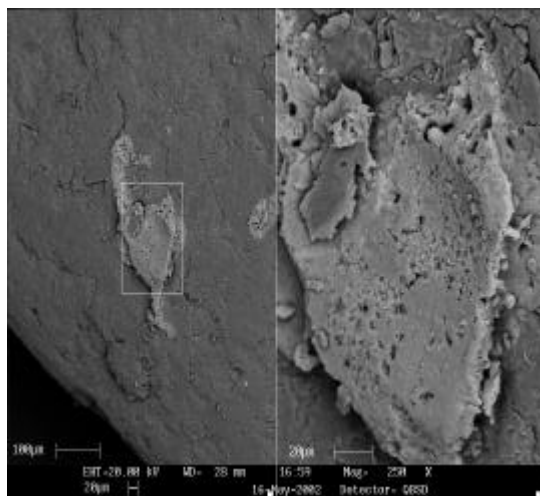


Figura 5 - Micrografia óptica da amostra de carvão, após o ensaio, e espectro EDS do enxofre (cinza claro no detalhe) gerado no processo de eletrooxidação dos sulfetos (pirita e calcopirita).

6. CONCLUSÕES

Após a avaliação dos resultados obtidos dos ensaios de eletrooxidação dos sulfetos chegou-se às seguintes conclusões:

- ?? A utilização de processos de eletrooxidação dos sulfetos (pirita e calcopirita), associados ao carvão mineral é viável tecnicamente para a eliminação ou redução da massa de rejeitos, agressivos ao meio ambiente, produzidos pela indústria carbonífera;
- ?? Os melhores resultados de eletrooxidação foram atingidos em meio ácido, notadamente na faixa de pH menor que 3;
- ?? Nos ensaios de eletrooxidação realizados em valores de pH abaixo de 2 ou em concentrações baixas do íon sulfato, independentemente do pH, foi obtida a oxidação completa (até sulfato) dos sulfetos associados ao carvão;
- ?? Foi observado, por outro lado, que na faixa de pH entre 2 e 3 e concentrações de íon sulfato a partir de 7,0 g.L⁻¹ ocorreu a formação desejada do enxofre elementar;
- ?? A formação de enxofre elementar ocorre na superfície da partícula, decorrente da saturação da solução em íons sulfato.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NASCIMENTO, F.M.F., MENDONÇA, R.M.G., MACEDO, M.I.F., SOARES, P.S.M., (2002). "Impactos ambientais nos recursos hídricos da exploração de carvão em santa Catarina". I congresso brasileiro de mina a céu aberto & II congresso brasileiro de mina subterrânea. 11 a 13 de setembro. - Belo Horizonte - MG.
2. KATAGIRI, A., ARAI, H., TAKEHARA, Z. (1995). "Mechanism of the Electrooxidation of Sulfite Catalyzed by Copper Ion", Journal of the electrochemical society v 142 n 9 2999 .
3. SOBRAL, L.G.S., SANTOS, R. L.C., AND BARBOSA, L.A.D., (1999). "Electrolytic Treatment of Mercury Loaded Activated Carbon From a Gas Cleaning System",. 4th Brazil-Germany Workshop for Exchange in Environmental Sciences and Technology. Rio de Janeiro, Brasil, Março, 9 pp.
4. LU, Z. Y., JEFFREY, M. I. AND LAWSON, F., (2000). "The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions", *Hydrometallurgy*, vol.56, n 2, June.
5. ARSLAN, F. DUBY, P.F., (1997). "Electrooxidation of pyrite in sodium chloride solutions *Hydrometallurgy*", v 46 n 1 / 2 157, AUG.
6. MCKAY, D. R. AND HALPERN, J. (1958). "A kinetic Study of the Oxidation of Pirite in Aqueous Suspension",. Transactions of the Metallurgical Societ of the AIME, p.301, June.
7. SOBRAL, L. G. S., SANTOS, R. L. C. AND BARBOSA, L. A. D., (2000) "Electrooxidation of Gold Bearing Refractory Ores" - RT-01/2000 - CETEM - Centro de Tecnologia Mineral - Rio de Janeiro.