

# **APLICAÇÃO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA COMO INSUMO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS POR COAGULAÇÃO E REAÇÃO DE FENTON**

F. A. Lopes<sup>1</sup>, I. A. H. Schneider<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, Laboratório de Tecnologia Mineral e Estudos Ambientais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, 91501-970, e-mails: [fabrilopes@cpovo.net](mailto:fabrilopes@cpovo.net), [ivo.andre@ufrgs.br](mailto:ivo.andre@ufrgs.br)

## **RESUMO**

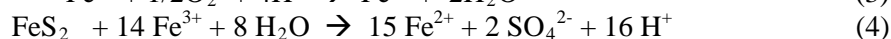
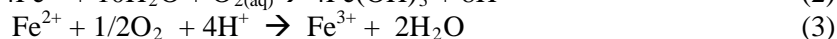
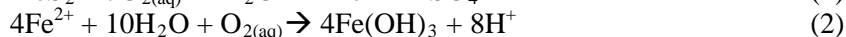
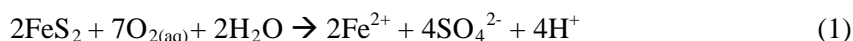
Drenagens ácidas de mina (DAM) são soluções geradas quando minerais sulfetados existentes em resíduos de mineração são oxidados em presença de oxigênio e água. A reação de oxidação química da pirita na presença de ar e água resulta na geração dos seguintes íons dissolvidos em meio aquoso:  $H^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $SO_4^{2-}$ . A elevada acidez acarreta na dissolução de outros metais presentes na matéria mineral, em maior grau o alumínio, mas também o manganês, zinco e cobre. Em algumas situações, a concentração de ferro é elevada, em níveis que poderiam ser aplicado como reagente para operações de saneamento. O objetivo do presente trabalho foi caracterizar uma DAM concentrada e avaliar o seu potencial como agente coagulante ou como insumo para a Reação de Fenton. A metodologia do trabalho incluiu a caracterização de uma DAM, a caracterização de um esgoto cloacal e o tratamento do esgoto empregando a DAM como agente coagulante e como fonte de ferro e acidez para a Reação de Fenton. Os resultados demonstram que a DAM pode ser empregada no tratamento de águas residuárias; as ricas em  $Fe^{3+}$  no tratamento por coagulação simples e as ricas em  $Fe^{+2}$  no tratamento pela Reação de Fenton. Estudos complementares para otimização da concentração de reagentes estão sendo conduzidos. Ainda, no caso de Reação de Fenton, estão sendo analisados os efeitos da concentração residual de  $H_2O_2$  em bioindicadores da qualidade da água.

**PALAVRAS-CHAVE:** Drenagem Ácida de Minas, Pirita, Águas Residuárias, Coagulação, Reação de Fenton.

## 1. INTRODUÇÃO

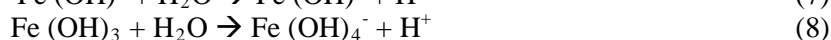
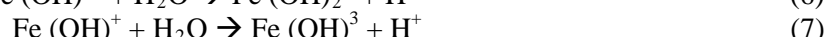
O problema de geração de acidez ocorre na mineração de carvão no sul do país, em especial no Estado de Santa Catarina. Essa poluição se dá porque a pirita e a marcassita (ambos  $\text{FeS}_2$ , porém em formas cristalinas distintas) são encontradas nas jazidas de carvão. Esta é uma questão que vem requerendo estudos no sentido de encontrar soluções que venham minimizar os danos causados ao meio ambiente.

As reações químicas que resultam na formação da drenagem ácida de minas (DAM) envolvem a oxidação de sulfetos metálicos na presença de ar e água (reações 1 a 4). Os poluentes da drenagem ácida de mina afetam a qualidade da água, baixando o pH, reduzindo a alcalinidade natural, aumentando a dureza total e acrescentando quantidades indesejáveis de ferro (nas formas  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), manganês, alumínio, sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e, eventualmente, outros metais pesados. Estas fontes permanecem ativas por décadas e até mesmo por séculos após a sua produção (Kontopoulos, 1998). A oxidação da pirita e algumas reações envolvidas na geração da drenagem ácida são descritas a seguir:



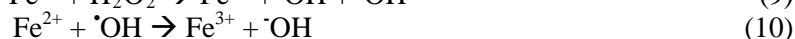
Devido à crescente preocupação com a questão ambiental, que tem a tingido todos os setores industriais, inclusive a indústria de mineração, alguns instrumentos têm sido desenvolvidos na tentativa de conciliar desenvolvimento econômico e conservação do meio ambiente. Segundo Magena (2004), é necessário desenvolver novas tecnologias que visem o reaproveitamento destes materiais, utilizando resíduos sólidos e líquidos gerados na extração do carvão mineral.

No caso dos rejeitos da mineração de carvão, nos lixiviados estão dissolvidos sulfato férrico, sulfato ferroso e ácido sulfúrico, as quais poderiam ser utilizados. Assim, a DAM, pode ser uma fonte para a produção de reagentes para tratamento de água, em especial coagulantes (Rao et al, 1992; Menezes e Schneider, 2007; Menezes et al, 2009; Menezes et al, 2010; Colling et al, 2011). Segundo (Metcalf e Eddy, 2003) as reações de hidrólise para os sais de ferro são geralmente efetivas, na faixa de pH entre 7 a 9, com mínima solubilidade do hidróxido formado em pH igual a 8 (reações 5 a 8).



Ao mesmo tempo, o lançamento de esgoto doméstico nos corpos d'água é um dos principais problemas ambientais enfrentados atualmente nas áreas urbanas, centros universitários e também nas regiões carboníferas do sul do Brasil. O esgoto doméstico caracteriza-se pela presença de matéria orgânica em suspensão e dissolvida, microrganismos, nitrogênio e fósforo e uma leve alcalinidade (Jordão e Pessoa, 1995; von Sperling, 2005).

Em algumas situações, a concentração de ferro na DAM é elevada, em níveis que poderiam ser aplicados como reagente para operações de saneamento. Quando a DAM é rica em ferro na forma  $\text{Fe}^{3+}$  (e secundariamente em  $\text{Al}^{3+}$ ) pode ser aplicado como agente coagulante. Quando rica em ferro na forma  $\text{Fe}^{2+}$  pode ser aplicado com insumo para a Reação de Fenton (1894) (reação 9), um processo oxidativo avançado (POA) (Metcalf e Eddy, 2003).



Assim, o objetivo do presente trabalho foi caracterizar uma drenagem ácida de minas concentrada e avaliar o seu potencial como agente coagulante ou como insumo para a Reação de Fenton no tratamento de esgoto cloacal.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A drenagem ácida de mina (DAM) foi fornecida pela empresa Carbonífera Criciúma S.A. localizada no município de Criciúma - SC. A amostra foi obtida em uma unidade experimental de prevenção da DAM pelo método de coberturas secas de rejeitos de carvão da Mina Verdinho, em Forquilha - SC (Soares et al., 2009). As características da DAM estão apresentadas na Tabela I.

**Tabela I.** Características da DAM utilizada no experimento.

| Parâmetro                               | DAM   |
|---|-------|
| pH                                      | 1,46  |
| Sólidos Totais (mg/L)                   | 711   |
| Sólidos Suspensos (mg/L)                | 308   |
| Sólidos Dissolvidos (mg/L)              | 403   |
| Coliformes Termotolerantes (NMP/100 mL) | ND    |
| Coliformes Totais (NMP/100 mL)          | 32    |
| Ferro Total (mg/L)                      | 17640 |
| Fe <sup>2+</sup> (mg/L)                 | 15079 |
| Fe <sup>3+</sup> (mg/L)                 | 2563  |
| Manganês (mg/L)                         | 1534  |
| Cobre (mg/L)                            | 90    |
| Zinco (mg/L)                            | 34    |
| Alumínio (mg/L)                         | 23    |
| DQO (mg/L)                              | 67    |
| DBO <sub>5</sub> (mg/L)                 | 22    |
| Nitrogênio (mg/L)                       | 78    |
| Fósforo (mg/L)                          | 17    |
| Sulfatos (mg/L)                         | 9264  |
| Sólidos Sedimentáveis (mL/L)            | ND    |
| Massa de lodo (g/L)                     | ND    |

ND= Não detectado

A amostra de DAM foi armazenada em recipientes de polietileno de alta densidade e selados para impedir a entrada de oxigênio atmosférico. Foi analisada em relação ao pH, Fe (total e nas formas Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>), Al, Mn, Cu e Zn (APHA, 2005) primeiramente. A aplicação da drenagem ácida foi estudada em laboratório em Teste de Jarros no tratamento de um esgoto doméstico. Nos estudos de coagulação simples, a DAM foi aplicada em uma concentração de 264 mg/L de Fe (ou 302 mg/L de Fe + Al).

O esgoto sanitário, utilizado para execução deste trabalho foi coletado na Estação de Recuperação da Qualidade Ambiental (ERQA) do Campus do Vale da UFRGS em Porto Alegre - RS. A ERQA é responsável pelo tratamento de aproximadamente 60% do esgoto sanitário do Campus do Vale. A escolha deste efluente foi baseada nas condições precárias que se encontra a Barragem Mãe D'água, corpo receptor do esgoto do Campus do Vale da UFRGS. O processo ocorre exclusivamente em um reator biológico seqüencial em batelada (RSB) de 430m<sup>3</sup>. O RSB funciona por ciclos seqüenciais (de segunda-feira a sexta-feira) de operação de tratamento. Um ciclo envolve as fases de enchimento, reação aeróbica, sedimentação dos sólidos em suspensão, drenagem do efluente tratado e repouso (De Luca, 1993).

Aplicaram-se duas metodologias distintas. Na primeira adicionou-se 15 mL de DAM a 1L de esgoto, aguardando-se 1h para que o contato com a DAM permitisse a redução dos organismos patogênicos. Após, prontamente ajustou-se o pH para 9,0 com NaOH para a formação dos coágulos e separação do clarificado em cone de Imhoff. Na segunda metodologia, utilizou-se a reação de Fenton, quando se adicionou os mesmos 15 mL de DAM a 1L de esgoto. Ajustou-se o pH para 3,5 (condição necessária para ocorrer a reação); adicionou-se 1,25 mL/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% (m/v) e esperou-se um período de 3 h. Após adicionou-se álcali para que o pH chegasse a 9,0 para a formação dos coágulos e separação do clarificado em cone de Imhoff. Os parâmetros analisados nas amostras finais das duas metodologias aplicadas acima foram: pH, sólidos totais, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos, sólidos sedimentáveis, coliformes termotolerantes, coliformes totais, Fe total, Al total, DQO, DBO<sub>5</sub>, nitrogênio total Kjeldahl, fósforo, sulfatos e massa de lodo gerada (APHA, 2005).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela II são apresentados os resultados médios obtidos durante 9 semanas de monitoramento do esgoto bruto e tratado no reator biológico seqüencial em batelada (RSB) da UFRGS. Pode-se observar que o tratamento biológico realizado pelo reator seqüencial em batelada (RSB), para a remoção de DQO e DBO<sub>5</sub>, apresentou valores razoáveis, assim como os nutrientes Nitrogênio e Fósforo. Os valores de redução dos organismos patogênicos (coliformes termotolerantes e coliformes totais) apresentaram apenas o decaimento de uma ordem de grandeza, evidenciando assim, a necessidade de uma operação de polimento posterior. Os acréscimos de sólidos sedimentáveis e de massa de lodo são explicados pela característica do RSB, pois o mesmo opera sem uma etapa de remoção de sólidos suspensos a posteriori.

Tabela II. Características do esgoto bruto e tratado biologicamente (RSB) (média de n = 9).

| Parâmetro                               | Esgoto Bruto | Tratamento Biológico (RSB) | Eficiência (%) |
|---|--------------|----------------------------|----------------|
| pH                                      | 7,63         | 6,86                       | -              |
| Sólidos Totais (mg/L)                   | 1083         | 692                        | 36             |
| Sólidos Suspensos (mg/L)                | 191          | 93                         | 51             |
| Sólidos Dissolvidos (mg/L)              | 892          | 599                        | 33             |
| Coliformes Termotolerantes (NMP/100 mL) | 1,04E+09     | 2,20E+08                   | 78             |
| Coliformes Totais (NMP/100 mL)          | 1,84E+09     | 2,40E+08                   | 87             |
| Ferro (mg/L)                            | 1,77         | 1,16                       | 35             |
| Alumínio (mg/L)                         | 2,40         | 2,23                       | 7              |
| DQO (mg/L)                              | 406          | 204                        | 50             |
| DBO <sub>5</sub> (mg/L)                 | 151          | 57                         | 62             |
| Nitrogênio (mg/L)                       | 89,18        | 54,36                      | 39             |
| Fósforo (mg/L)                          | 14,78        | 7,19                       | 51             |
| Sulfatos (mg/L)                         | 17,16        | 32,38                      | -              |

|                              |      |      |   |
|------------------------------|------|------|---|
| Sólidos Sedimentáveis (mL/L) | 1,31 | 4,89 | - |
| Massa de lodo (g/L)          | 0,47 | 0,60 | - |

**Tabela III. Características do esgoto bruto e tratado por coagulação com a DAM (média de n = 9).**

| Parâmetro                               | Esgoto Bruto | Tratamento Coagulação | Eficiência (%) |
|---|--------------|-----------------------|----------------|
| pH                                      | 7,63         | 7,77                  | -              |
| Sólidos Totais (mg/L)                   | 1083         | 1513                  | -              |
| Sólidos Suspensos (mg/L)                | 191          | 49                    | 74             |
| Sólidos Dissolvidos (mg/L)              | 892          | 1464                  | -              |
| Coliformes Termotolerantes (NMP/100 mL) | 1,04E+09     | 3,30E+05              | 99             |
| Coliformes Totais (NMP/100 mL)          | 1,84E+09     | 1,37E+06              | 99             |
| Ferro (mg/L)                            | 1,77         | 9,14                  | -              |
| Alumínio (mg/L)                         | 2,40         | 3,77                  | -              |
| DQO (mg/L)                              | 406          | 151                   | 62             |
| DBO <sub>5</sub> (mg/L)                 | 151          | 52                    | 65             |
| Nitrogênio (mg/L)                       | 89,18        | 63,81                 | 28             |
| Fósforo (mg/L)                          | 14,78        | 0,40                  | 97             |
| Sulfatos (mg/L)                         | 17,16        | 1131                  | -              |
| Sólidos Sedimentáveis (mL/L)            | 1,31         | 267                   | -              |
| Massa de lodo (g/L)                     | 0,47         | 1,01                  | -              |

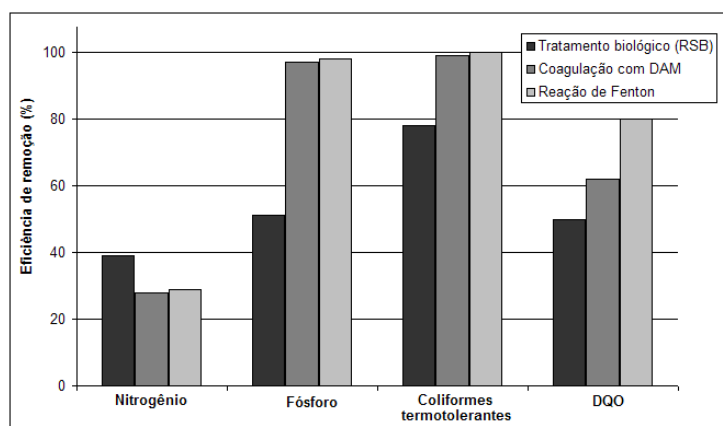
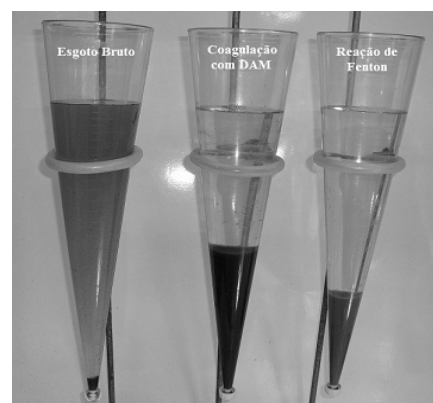
ND= Não detectado

A Tabela III mostra os resultados obtidos na realização do processo de coagulação com DAM. O tratamento apresentou uma boa remoção dos sólidos suspensos, com uma eficiência média de 76%, evidenciando o poder de coagulação da DAM quando adicionado ao esgoto com ajuste de pH. Em relação à remoção de matéria orgânica os valores de DBO<sub>5</sub> e DQO (62% e 65% respectivamente) apresentaram uma eficiência média de remoção superior ao tratamento biológico. Os valores de eficiência de remoção dos nutrientes Nitrogênio (28%) e Fósforo (97%) podem ser considerados satisfatórios e comparáveis com os valores obtidos no RSB. A remoção dos organismos patogênicos (colif. termotolerantes e totais) apresentaram valores médios de redução muito bons, evidenciando uma eficiência de 99% para os dois parâmetros, com um decaimento de 4 e 3 ordens de grandeza, o resultado se explica devido ao contato prolongado da DAM com o esgoto que ocasiona um choque de pH.

**Tabela IV.** Resultados obtidos através da Reação de Fenton (Processo oxidativo avançado) (média de n = 9).

| Parâmetro                               | Esgoto Bruto | Reação de Fenton | Eficiência (%) |
|---|--------------|------------------|----------------|
| pH                                      | 7,63         | 8,21             | -              |
| Sólidos Totais (mg/L)                   | 1083         | 1554             | -              |
| Sólidos Suspensos (mg/L)                | 191          | 41               | 78             |
| Sólidos Dissolvidos (mg/L)              | 892          | 1513             | -              |
| Coliformes Termotolerantes (NMP/100 mL) | 1,04E+09     | 8,15E+03         | 99,9           |
| Coliformes Totais (NMP/100 mL)          | 1,84E+09     | 4,21E+04         | 99,9           |
| Ferro (mg/L)                            | 1,77         | 4,08             | -              |
| Alumínio (mg/L)                         | 2,40         | 5,15             | -              |
| DQO (mg/L)                              | 406          | 82               | 80             |
| DBO <sub>5</sub> (mg/L)                 | 151          | 30               | 80             |
| Nitrogênio (mg/L)                       | 89,18        | 63,55            | 29             |
| Fósforo (mg/L)                          | 14,78        | 0,26             | 98             |
| Sulfatos (mg/L)                         | 17,16        | 1049             | -              |
| Sólidos Sedimentáveis (mL/L)            | 1,31         | 141              | -              |
| Massa de lodo (g/L)                     | 0,47         | 0,86             | -              |

A Tabela IV acima mostra os resultados obtidos no Tratamento pela Reação de Fenton. Pode-se observar que a Reação de Fenton é bastante útil no tratamento de efluentes líquidos como esgoto sanitário. A redução dos sólidos suspensos apresentou um valor de eficiência média muito boa (78%) este resultado é explicado pelo poder de remoção de turbidez que coagulação seguido do processo oxidativo. Os níveis de redução de 80% de DBO<sub>5</sub> e DQO podem ser considerados excelentes devidos ao forte poder oxidativo que do radical hidroxila (OH<sup>-</sup>) sobre a matéria orgânica. O nutriente fósforo apresentou um valor médio de (98%), demonstrando que o processo é muito eficaz em relação a este parâmetro. Já a remoção de nitrogênio foi bastante modesta (29%). Houve também um forte efeito desinfetante, com uma significativa redução de organismos do grupo coliforme (termotolerantes e totais), com resultados excelentes (99,99% de eficiência).

**Figura I.** Eficiências de remoção para os tratamentos de esgoto sanitário.**Figura II.** Comparativo entre os tratamentos do esgoto sanitário. (Da esquerda para direita: esgoto bruto, tratado por coagulação com DAM, tratado pela Reação de Fenton).

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados demonstram que a DAM, especialmente as mais concentradas e ricas em ferro podem ser empregadas no tratamento de águas residuárias. O ferro e o alumínio presentes na DAM realizam a coagulação dos sólidos suspensos do esgoto, reduzindo significativamente a carga poluidora. A principal vantagem dos processos aqui descritos é a quase não necessidade de adição de reagentes para o ajuste de pH e para a coagulação dos sólidos suspensos, além da rapidez do processo de coagulação/floculação. As DAM ricas em  $\text{Fe}^{+2}$  podem ser empregadas a baixo custo como fonte de ferro para a Reação de Fenton. Estudos complementares para otimização da concentração de reagentes estão sendo conduzidos. Ainda, no caso de Reação de Fenton, estão sendo analisados os efeitos da concentração residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em bioindicadores da qualidade da água (peixes e microcrustáceos).

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelos recursos financeiros (processo CNPq 484881/2007-8) e bolsas concedidas para o desenvolvimento do presente trabalho. Também agradecemos ao Instituto de Pesquisas Hidráulicas – IPH/UFRGS e a Carbonífera Criciúma S/A pela disponibilidade das amostras de efluentes, assim como aos demais colegas do LEAMET pelo apoio.

## 7. REFERÊNCIAS

AWWA-APHA-WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Editado por Eaton, A.D.; Clesceri, L.S.; Rice, E.W.; Greenberg, A.E. 21th Edition. Washington: American Public Health Association, 2005.

Colling, A.V., Menezes, J.C.S.S., Schneider, I.A.H. Bioprocessing of pyrite concentrate from coal tailings for the production of the coagulant ferric sulphate. *Minerals Engineering*, v. 23, p.1185-1187, 2011.

De Luca, S.J; Marques, D.M; Monteggia, L.O. Eficiência Operacional de Reator Sequencial em Batelada. Campus do Vale/IPH/UFRGS. Anais do XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Vol. 2, Tomo I, p. 440-457 Rio de Janeiro, RJ, 1993.

Fenton, H.J.H., 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of Chemical Society* 65, 899–910.

Jordão, E.P., Pessoa, C.A. Tratamento de Esgotos Domésticos. Rio de Janeiro: ABES, 1995.

Kontopoulos, A. Acid mine drainage control. In: Castro, S.H.; Vergara, F.; Sánchez, M.A (eds.). Effluent treatment in the mining industry. University of Concepción, 1998.

Magená, S.J., Application of a life cycle impact assessment framework to evaluate and compare environmental performances with economic values of supplied coal products. *Journal of Cleaner Production*, v.14, p.1071-1084, 2004.

Menezes, J.C.S.S.; Schneider, I.A.H. Produção de um coagulante a base de ferro ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) a partir de rejeito de mineração de carvão (pirita). Anais do XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia, CD ROM, Ouro Preto, MG, 2007.

Menezes, J.C.S.S., Silva, R.A., Arce, I.S., Schneider, I.A.H. Production of a polyferric sulphate chemical coagulant by selective precipitation of iron from acidic coal mine drainage. *Mine Water and the Environment*, v.28, p.311–314, 2009.

Menezes, J.C.S.S., Silva, R.A., Arce, I.S., Schneider, I.A.H. Production of a polyaluminio-iron sulphate coagulant by chemical precipitation of a coal mining acid drainage. *Minerals Engineering*, v.23, p. 249-251, 2010.

Metcalf & Eddy. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 2003.

Rao, S.R., Gehr. R., Rindeau. M., Lu. D., Finch, J.A. Acid mine drainage as a coagulant. *Minerals Engineering*, v.5, n.9, p.1011-1020, 1992.

Soares, A.B., Ubaldo, M.O., Souza, V.P., Soares, P.S.M., Barbosa, M.C., Mendonça, M.G. Design of a Dry Cover Pilot Test for Acid Mine Drainage Abatement in Southern Brazil. I: Materials Characterization and Numerical Modeling. *Mine Water and the Environment*, v. 28, n.3, p. 219-231, 2009.

Von Sperling, M. *Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.