

precipitação do níquel presente no afluente do reator, sob a forma de sulfeto de níquel insolúvel.

AGRADECIMENTOS

Ao geoquímico Arnaldo Alcover Neto e ao geólogo Reiner Neumann pelas análises de microscopia eletrônica (MEV) realizadas com presteza e boa vontade.

BIBLIOGRAFIA

1. BERGEY, D.H. et al. *Bergey's manual of systematic bacteriology*. 9º ed. Baltimore: Williams & Wilkins, 1984.
2. POSTGATE, J. R. *The sulphate-reducing bacteria*. 2º ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1984.
3. CLESCERI, L.S., GREENBERG, A.E., TRUSSEL, R.R. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 17º ed. Amer. Pub. Health Ass. 1989.
4. JAIN, D.K. Evaluation of the semisolid postgate's B medium for enumerating sulfate-reducing bacteria. *Journal of Microbiological Methods*, v.22, p.27-38. 1995.
5. SHIN, H.S., OH, S.E., BAE, B.U. Competition between SRB and MPB according to temperature change in the anaerobic treatment of tannery wastes containing high sulfate. *Environmental Technology*, v.7, p.361-370. 1996.
6. FORTIN, D., BEVERIDGE, T.J. *Presence of sulfate-reducing bacteria in two sulfidic mine tailings and their potential role in the formation of diagenetic iron sulfide minerals*. In: BIOTECHNOLOGY AND THE MINING ENVIRONMENT - PROCEEDINGS OF 11TH ANNUAL GENERAL MEETING OF BIOMINET, 1995, Ottawa. Canada. p.87-101.
7. BEECH, I.B., CHEUNG, C.W.S. Interactions of exopolymers produced by sulphate-reducing bacteria with metal ions. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v.35, p.59-72. 1995.

Neutralização da Drenagem Ácida de Minas pela Nefelina Sienito

Franciane Martins de Carvalho
Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UERJ

Miguel A. Díaz
Orientador Engenheiro Metalúrgico, Ph.D.

RESUMO

Experimentos realizados indicam que a composição da drenagem ácida influencia a capacidade de materiais alcalinos em neutralizar acidez. No caso da nefelina sienito, a capacidade de neutralização diminui em quase 30%, quando comparada com o controle, composto de ácido sulfúrico, devido à precipitação de hidróxido férrico.

1. INTRODUÇÃO

Drenagem ácida é um fenômeno natural e ocorre sempre em locais onde o material alcalino apresenta-se em quantidade insuficiente ou efetiva para neutralizar a acidez resultante da oxidação dos sulfetos contidos nos minerais presentes. Esta oxidação ocorre naturalmente e envolve fatores químicos (ação da água e do ar), biológicos (bactérias) e físicos (transportes de reagentes). Novas superfícies vão se formando, a partir da desintegração da rocha mineral, facilitando a sua decomposição química, que é catalizada por grupos específicos de bactérias (T. Ferroxidans), as quais sob condições ótimas de pH ($\text{pH} < 4$), e temperatura, aceleram a geração de acidez.

Os problemas ambientais ocasionados por drenagens ácidas não se constituem em um fato novo, tendo sido registrados por Agrícola (1) durante a idade média. Estes problemas vem se tornando mais sérios, a medida que a escala de extração mineral eleva-se, já que, com esse procedimento, há um aumento proporcional na quantidade de rejeitos e estéreis de minerais sulfetados exposta a ação da água, do ar e das bactérias,

produzindo lixívia ácida. Os efeitos impactantes são causados principalmente pela acidez, assim como pelos metais pesados e íons tóxicos em concentrações superiores àquelas permitidas pela legislação vigente, acarretando na acidificação dos solos e aquíferos, precipitação incontrolada de hidróxidos, óxidos e carbonatos, alto nível de acidez e sulfatos, além do baixo pH que restringe e/ou elimina os organismos aquáticos.

Os problemas acima mencionados tem se constituído em impactos ambientais significativos em determinadas regiões, tal como a região do Appalachian (E.U.A.), onde 10.500 milhas de córregos em oito estados foram afetados. Há 20 anos, calculou-se que 6.000 toneladas de ácido sulfúrico eram produzidos todos os dias nesta região (2). Drenagens de minas em Santa Catarina, com valores de pH em torno de 4, já foram registrados (3). Em 1994, o ministério de Recursos Naturais do Canada informou que o custo com os problemas relacionados com as drenagens ácidas esta entre C\$ 2.000 bilhões a C\$ 5.000 bilhões (4).

A drenagem ácida é representada geralmente, de acordo com as seguintes equações:



O aspecto da neutralização do problema é geralmente representado pela equação abaixo:



2. OBJETIVO

Esse projeto visa investigar a capacidade de neutralização dos diversos tamanhos granulométricos da nefelina sienito, frente a diferentes composições das drenagens ácidas sintetizadas em laboratório.

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais

3.1.1 Preparo da Amostra Sólida

A amostra de nefelina sienito foi cedida pela Pedreira Vigné Ltda., produtora de brita no município de Nova Iguaçu, RJ e apresentava granulometria inferior a 9 mm.

A nefelina sienito é uma rocha natural constituída a partir da nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e do feldspato $\text{X}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, onde X pode ser substituído pelos elementos Na, Ba, K ou Ca (5).

Montou-se uma pilha de homogeneização, onde foram tomadas amostras de 1,0 kg para análises químicas e mineralógicas.

Após o conhecimento dos resultados da caracterização mineralógica, a amostra foi moída a seco, e a seguir, foi realizada análise granulométrica, usando uma série de peneiras Tyler, com aberturas de 0,59, 0,29, 0,149, 0,074, e 0,037 mm, correspondentes as frações de +28, +48, +100, +200, e +400 #, respectivamente.

Foram feitas análises químicas por espectroscopia de absorção atômica, após a abertura das amostras.

A tabela abaixo apresenta a análise química para a amostra média com um balanço de massa total de 98,12%:

Tabela 1 - Análise química da nefelina sienito

Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	SO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
4,50	4,10	2,60	0,60	1,42	23,80	3,30	58,40

3.1.2 Sintetização da Drenagem Ácida

Para a realização dos experimentos desejados, foram sintetizadas três tipos de drenagens ácidas, que se distinguiam pela concentração dos íons Fe⁺², Fe⁺³, Zn⁺² e Mn⁺². A acidez final das drenagens sintetizadas foram ajustadas a um valor correspondente a 2.500 mg/L de CaCO₃, pela adição de ácido sulfúrico concentrado, quando necessário.

A tabela a seguir descreve a composição aproximada das drenagens sintetizadas em laboratório:

Tabela 2 - Composição das dreangens ácidas sintetizadas

Composição	1	2	3
Fe ₂ SO ₄ .7 H ₂ O	0,089 g/L	0,833 g/L	-
Fe ₂ (SO ₄) ₃ .nH ₂ O	0,600 g/L	-	-
ZnSO ₄	0,073 g/L	-	-
MnSO ₄ H ₂ O	-	0,166 g/L	-
H ₂ SO ₄ (98%)	0,125 mL/L	0,125 mL/L	0,33 mL/L

Para certificar-se que a acidez apresentava o valor desejado, tomaram-se alíquotas de 20 mL de cada drenagem e foram realizadas titulações com 0,05 N NaOH.

As drenagens ácidas foram sintetizadas com o propósito de representar as drenagens das minas de carvão (composição 2) e as minas de metais básicos (composição 1). A drenagem ácida correspondente à composição 3, a qual é somente composta por ácido sulfúrico, constitui-se em uma drenagem irreal, sendo utilizada como controle.

3.2 Métodos

Os experimentos, consistiram na adição de 75,0 g de nefelina sienito a 1.500 mL de drenagem sintetizada em um reator de capacidade de 2.000 mL. Os experimentos foram conduzidos com agitação moderada, de tal forma que todas as partículas permaneceram em suspensão. A medição do pH foi obtida através do uso do aparelho "Digigraf led da Renè Graf", com eletrodo de vidro Analion V-620 combinado, sendo a calibração deste equipamento realizada com soluções tamponadas Merck. As drenagens sintetizadas tiveram seu valor de acidez reajustado para 2.500 mg/L de CaCO₃, com adição de ácido sulfúrico concentrado.

Após a medição pH inicial do sistema, foram tomadas alíquotas em intervalos de tempo pré-determinados. Essas amostras foram filtradas, para evitar que a neutralização se prolongasse, e sua acidez medida. A acidez foi determinada seguindo o método padrão de AWWA para águas de drenagem ácida (6). Para tal, as amostras filtradas, foram tratadas com uma pequena quantidade de H₂O₂, seguidas de aquecimento durante 4 minutos, com o propósito de oxidar os íons metálicos de valência reduzida. Após o resfriamento das amostras à temperatura ambiente, realizou-se a titulação, pela utilização de NaOH, com normalidade aproximadamente igual a 0,05 N, até obter-se um valor de pH = 8,3.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os gráficos a seguir (Figuras 1 a 3) mostram os resultados obtidos para a alcalinidade gerada pela nefelina sienito em função do tempo, frente as diferentes composições de drenagens ácidas e frações apresentadas pelo material analisado.

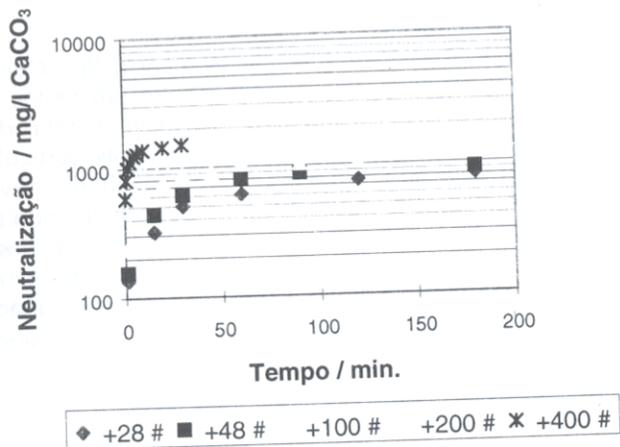


Figura 1- Neutralização do controle (2.500 mg CaCO₃ /L - H₂SO₄) pela nefelina sienito

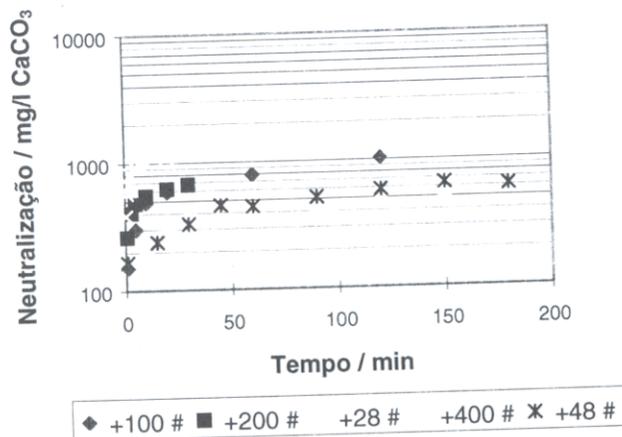


Figura 2- Neutralização da solução composta por Fe⁺², Fe⁺³ e Zn⁺² (2.500 mg CaCO₃ /L) pela nefelina sienito

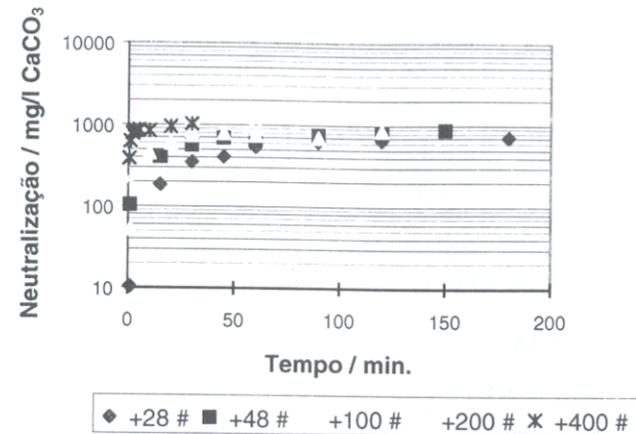


Figura 3 - Neutralização da solução composta por Fe⁺² e Mn⁺² (2.500 mg CaCO₃ /L) pela nefelina sienito

De acordo com as Figuras 1-3, o material na fração correspondente a 0,037 mm (+400#) apresenta-se com a maior eficiência na neutralização da drenagem sintetizada, independente de sua composição, sendo que a alcalinidade gerada por este material é maior, quando a drenagem é composta de apenas ácido sulfúrico. Estes resultados estão de acordo com a teoria.

As frações granulométricas correspondentes as frações +28# e +48#, assim como as frações +100# e +200# produziram neutralizações semelhantes num mesmo intervalo de tempo, quando a drenagem era composta por Fe⁺², Fe⁺³ e Zn⁺². Quando a sintetização é feita a partir do Fe⁺² e Mn⁺², a neutralização obtida pela fração +400# e +200# se igualam, ou seja, produzem o mesmo efeito. Conclusões definitivas a respeito desses resultados requerem medidas das áreas superficiais das diferentes frações (em andamento).

5. CONCLUSÕES

A menor capacidade de neutralização obtida pelas diferentes frações do material utilizado, perante a drenagem ácida constituída por Fe^{+3} , Fe^{+2} , Zn^{+2} e Mn^{+2} (composições 1 e 2), é explicada pela precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sobre a superfície da nefelina sienito, influenciando, portanto, na completa eficiência do material.

O material mais fino (+400#) confere uma neutralização mais rápida, seja qual for a composição da drenagem usada.

BIBLIOGRAFIA

1. AGRICOLA, R. De re metálica. Dover: Dover Publications, 1556.
2. KIM, A.G., HEISEY, B.S., KLEINMANN, R.L.P. et al. Acid mine drainage: control and abatement research. United States Bureau of Mines, USBM IC 8905, 1982, pp.22.
3. SANCHEZ, L.E., HENNIES, W.T., MÉDICI DE ESTON, S. et al. Cumulative impact and environmental liabilities in the Santa Catarina coalfield in southern Brazil. 3rd. Int.Conf. on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production Proceedings. 30th August-1st September 1994, Perth: Western Australia, pp.75-85.
4. NATURAL Resources Canada. Mend Programme. <http://www.NRCan.gc.ca/Mets/MEND>.
5. HAMILTON, W.R., WOOLLEY, A.R., BISHOP, A.C. The Hamlyn guide to minerals, rocks and fossils. London: Hamlyn Publishing Group Limited, 1974.
6. STANDARD methods for the examination of water and wastewater. In: Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Trussel, R.R. (eds.). 17th ed., Washington, D.C.: APHA, AWWA, WPCF, Part 2310, 1989.

Reciclagem de Pilhas Secas

Adriana Vazquez Estevez

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFRJ

Juliano Peres Barbosa

Orientador, Químico, M.Sc.

Paulo Sérgio Moreira Soares

Co-orientador, Engenheiro Metalúrgico, M.Sc.

RESUMO

As pilhas secas, presentes no dia-a-dia do homem moderno contêm elementos tais como Hg, Cd e Zn, os quais podem causar sérios problemas ambientais. O presente trabalho apresenta dados quantitativos e qualitativos a cerca do tipo de pilhas consumidas no mercado brasileiro, como primeiro passo para o desenvolvimento de um processo de reciclagem economicamente viável para estes produtos, visando a minimização de impactos ambientais.

1. INTRODUÇÃO

As pilhas secas estão presentes no dia-a-dia do homem moderno, sendo normalmente utilizadas em aparelhos como rádios, brinquedos, câmeras, relógios, calculadoras, telefones e computadores(1). Essas pilhas contêm elementos poluentes, tais como Hg, Cd, Pb, Cr e Zn, os quais, se introduzidos no meio ambiente, podem causar sérios problemas devido às suas propriedades de bioacumulação através da cadeia alimentar e seus efeitos tóxicos no organismo humano e de outros animais.

Em geral, após utilizadas, as pilhas secas são descartadas no lixo doméstico e acabam sendo encaminhadas aos aterros sanitários das grandes metrópoles(2). As duas principais conseqüências desse fato são: primeiramente, isso pode tornar o processo de reciclagem dos constituintes das pilhas economicamente inviável, o que é lamentável, pois as pilhas secas, se aproveitadas, poderiam trazer um aporte adicional às quantidades recicladas dos metais nelas contidos, possíveis de serem regenerados como