

29

CETEM

Série Tecnologia Ambiental

Avaliação do Potencial de Drenagem Ácida de Rejeitos da Indústria Mineral

**J. R. J. Zumarán Farfan
O. Barbosa Filho
V. P. de Souza**

Presidência da República

LUIZ INÁCIO LULA DA SILVA

JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA

Vice-Presidente

Ministério da Ciência e Tecnologia

EDUARDO CAMPOS

Ministro da Ciência e Tecnologia

LUÍS MANUEL REBELO FERNANDES

Secretário Executivo

AVÍLIO FRANCO

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

ADÃO BENVINDO DA LUZ

Diretor do CETEM

ARNALDO ALCOVER NETO

Coordenador de Análises Mineraiis

ANTONIO RODRIGUES DE CAMPOS

Coordenador de Apoio as Micro e Pequenas Empresas

COSME ANTONIO DE MORAES REGLY

Coordenador de Administração

FERNANDO FREITAS LINS

Coordenador de Assessoramento Tecnológico

RONALDO LUIZ C. DOS SANTOS

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

Avaliação do potencial de drenagem ácida de rejeitos da indústria mineral

J. R. J. ZUMARÁN FARFAN, M.Sc.

Departamento de Ciências dos Materiais e
Metalurgia / PUC-RJ

O. BARBOSA FILHO, Prof., Dr.

Departamento de Ciências dos Materiais e
Metalurgia / PUC-RJ

V. P. DE SOUZA, D. Sc.

Coordenação de Inovação Tecnológica /
CETEM

CETEM / MCT
2004

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

RICARDO MELAMED

Editor

LUIZ GONZAGA SANTOS SOBRAL

Subeditor

CONSELHO EDITORIAL

Marisa B. de M. Monte (CETEM), Paulo Sérgio Moreira Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG)

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor mineiro-metalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidas, ao menos em parte, no CETEM

O conteúdo deste trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es)

Jackson de F. Neto COORDENAÇÃO EDITORIAL

Vera Lúcia Ribeiro CAPA

Dayse Lúcia Moraes Lima **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA**

Farfán, J.R.J. Zumarán

Avaliação do potencial de drenagem ácida de rejeitos da indústria mineral./J.R.J. Zumarán Farfán; O. Barbosa Filho; V.P. de Souza./ Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.

58 p. (Série Tecnologia Mineral, 29)

1.Drenagem ácida. 2. Rejeitos industriais. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Série. III. Título. IV. Barbosa Filho, Olavo. V. Souza, V. P. de

ISBN 85-7227-183-X

ISSN 0103-7374

CDD 628.16832

Sumário

| | |
|---|-----------|
| Resumo | 7 |
| Abstract | 9 |
| 1. Visão geral da drenagem ácida | 11 |
| 1.1 Drenagem ácida de rocha (DAR) | 11 |
| 1.2 Drenagem ácida de mina (DAM) | 12 |
| 1.3 Oxidação química de sulfetos | 12 |
| 1.4 Fatores que afetam a velocidade da oxidação química .. | 14 |
| 1.5 Oxidação biológica | 15 |
| 1.6 Fontes geradoras de drenagem ácida | 15 |
| 1.7 Fatores de produção da drenagem ácida | 16 |
| 1.8 Microorganismos presentes na produção de drenagem ácida de mina | 16 |
| 1.9 Mecanismos de oxidação biológica de sulfetos | 17 |
| 1.10 Efeitos da drenagem de mina sobre o meio ambiente . | 17 |
| 1.11 Padrões da qualidade da água relacionadas com a drenagem ácida | 21 |
| 2. Métodos para avaliar o potencial de drenagem ácida | 25 |
| 2.1 Métodos cinéticos | 25 |
| 2.2 Métodos estáticos | 26 |
| 2.3 Origem e desenvolvimento do balanço ácido-base | 28 |
| 2.4 Princípios do balanço ácido-base | 31 |
| 3. Avaliação e escolha dos métodos estáticos para a experimentação | 33 |
| 3.1 Critérios de avaliação para a escolha de dois métodos . | 33 |
| 4. Materiais e métodos | 36 |
| 4.1 Amostras | 36 |
| 4.2 Análises químicas e mineralógicas | 37 |
| 4.3 Ensaio preliminares | 38 |
| 4.4 Método BABN | 39 |
| 4.5 Método da relação PPA/S_{Total} | 42 |
| 5. Resultados experimentais e discussão | 44 |
| 5.1 Análise química | 44 |
| 5.2 Caracterização mineralógica | 45 |
| 5.3 Ensaio preliminar | 46 |
| 5.4 Método BABN | 47 |
| 5.5 Método de relação PPA/S_{Total} | 50 |

| | |
|--|-----------|
| 6. Comparação de resultados | 52 |
| 7. Conclusões e recomendações | 53 |
| 7.1 Conclusões | 53 |
| 7.2 Recomendações | 54 |
| Referências bibliográficas | 55 |

Resumo

O problema da drenagem ácida, abrange todas as atividades associadas com os efeitos ambientais ocorridos devido a oxidação dos sulfetos como resultado do exercício das atividades da exploração mineral. Os métodos de predição do potencial da drenagem ácida de mina (DAM), vêm sendo utilizados com maior frequência e com caráter de obrigatoriedade para aprovação dos novos programas de exploração mineral. A avaliação do potencial da DAM destas atividades, mediante a aplicação dos "Métodos Estáticos" para os rejeitos e materiais estéreis da indústria mineral e nas jazidas, são extremamente importantes e classificados como a primeira medida a ser tomada contra este possível agente poluente. Estes métodos conduzem ao desenvolvimento de outros testes mais específicos, os quais em conjunto, determinam as futuras ações mitigadoras.

O objetivo do presente trabalho é avaliar o potencial de geração de drenagem ácida dos rejeitos do beneficiamento do carvão (amostras A1, B1) do estado de Santa Catarina e sedimentos dragados (amostra C1) da lagoa de Jacarepaguá do estado do Rio de Janeiro, no Brasil. Parte deste trabalho envolve uma pré avaliação dos métodos estáticos descritos no manual de predição de drenagem ácida de rocha (ARD), elaborado pelo projeto *Mend Program*. Os métodos, balanço ácido base modificado (BABM) e método da Relação do Potencial de Produção Alcalina / Enxofre / Total (Relação PPA/S_{Total}), foram identificados como os mais adequados para o desenvolvimento do processo experimental.

Os resultados obtidos nas amostras em estudo, como a análise química, onde os teores de enxofre total (A1 = 5,191; B1 = 1,678 e C1 = 1,342 %) e enxofre piritico (A1 = 4,450; B1 = 0,577 e C1 = 0,160 %), e a análise mineralógica (DRX, MEV/EDS), revelaram que as amostras apresentaram uma predominância de minerais sulfetados produtores de ácido (pirita) e uma presença quase nula de minerais consumidores de ácido. Os resultados destas análises estão relacionados ao processo de experimentação dos métodos (BABM e Relação PPA/S/Total), obtendo-se valores finais para o BABM, o Potencial de Neutralização Apurado (PNA) A1= -147,2508; B1= -47,2600 e C1= -44,1917; da Razão do Potencial de Neutralização (RPN) A1= 0,0364/1; B1= -0.0975/1 e C1= -0,3571) e para o método da Relação PPA/S_{Total}, o Potencial de Produção Alcalina (PPA) A1= -11,3821; B1= -15,0432 e C1= -15,6911). A determinação destes valores indica que todas as amostras estudadas são potencialmente geradoras de drenagem ácida o que implica em maiores cuidados e atenção para o gerenciamento desses sólidos.

Abstract

The problem of acid drainage encloses all the activities associated with the environmental effects that occur by the oxidation of sulfides as a result of the activities of mineral exploration. The methods for acid generation prediction, are being used with increasing frequency and with character of obligation in the new programs of mineral exploration. In the evaluation of acid generation potential from sulfide containing discarded minerals as tailings and sterile materials, the "static methods" are regarded as extremely important and considered as the first measure to be taken. These methods lead to the development of other more specific tests, which together determine the future actions aiming to mitigate the environmental impacts.

The objective of the present work is to evaluate the potential of acid drainage generation from tailings derived of coal factory treatment (samples A1 and B1) located in the state of Santa Catarina and of sediments dragged (C1 sample) from Jacarepaguá lagoon in the state of Rio de Janeiro, Brazil. Part of this work involves a daily pre-evaluation of the static methods described in the manual of prediction of acid rock drainage (ARD), elaborated as part of the project known as MEND PROGRAM. As a result of this pre-evaluation the static methods which proved to be the best suited for the subsequent experimental developments, where the Modified Acid-Base Accounting (MABA) and the method of the Alkaline Potential Production / Sulphur_{Total} Relation (APP/S_{Total} Relation).

The chemical analyses of the samples (referred as A1, B1 and C1) indicated the following total sulfur contents: A1 = 5,191 %; B1 = 1,678 % and C1 = 1,342 %, and pyritic sulfur contents: A1 = 4,450 %; B1 = 0,577 % and C1 = 0,160 %. A mineralogical characterization employing X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), demonstrated that the samples have a greater presence of acid producing sulfide minerals (pyrite) and nearly negligible amounts of acid consuming minerals. The results of these analyses are related to the process of experimentation with methods MABA and APP/S_{Total}. The final values obtained with the MBAB for the Net Neutralization Potential (NetNP) were: A1 = -147,2508; B1 = -47,2600 and C1 = -44,1917 (t CaCO₃ eq/1000 t of material); the Ratio Neutralization Potential (RNP) obtained was: A1 = 0,0364/1; B1 = -0,0975/1. C1 = -0,3571). The application of the APP/S/Total relation, yielded the following values for the Alkaline Potential Production (APP): A1 = -11,3821; B1 = -15,0432 and C1 = -15,6911 (mg eq CaCO₃/500 g of sample). The determination of these values indicates that all the studied samples present a potential for acid drainage generation, which recommends the adoption of special attention and precautions in the handling and final disposition of the solid wastes.

1. Visão geral da drenagem ácida

Cada vez mais, a indústria mineira movimenta maiores volumes de minerais, devido a automatização dos processos e às novas técnicas capazes de obter maior eficiência na lavra e processamento, incrementando também a quantidade de materiais não desejáveis. A geração destes materiais não desejáveis (estéreis e rejeitos) ricos em sulfetos, oxidam-se gerando águas ácidas que provocam sérios impactos ambientais. Este problema afeta a distintos setores da indústria mineral, incluindo a exploração de carvão, minas metálicas sulfetadas e minas de urânio. Este processo de oxidação é conhecido como "Drenagem Ácida de Mina" (DAM) ou "Drenagem Ácida de Rocha". Os fatores que afetam as reações de geração de ácido, aplicam-se tanto para pilhas de estéreis quanto para bacias de rejeitos. Existe uma variedade de fatores ambientais que controlam as taxas de dissolução de um determinado metal, bem como a geração de ácido que se processa tanto para rejeitos quanto para pilhas de estéril (Ó'KANE, 1995, apud SOUZA, 2001).

1.1 Drenagem ácida de rocha (DAR)

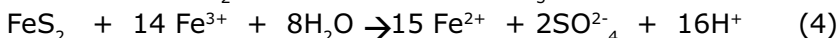
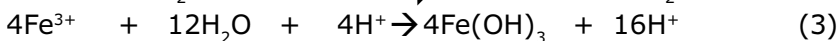
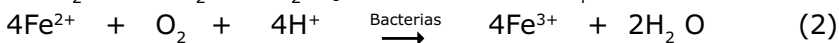
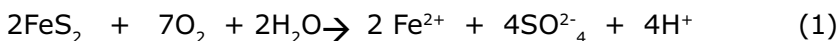
A DAR é um processo natural de oxidação química e bacteriana de rochas sulfetadas expostas a condições atmosféricas (água e ar) e com a participação natural de microorganismos do gênero *Thiobacillus*, provocando a formação de ácido sulfúrico e metais dissolvidos. Este processo pode durar centenas ou milhares de anos (Koryak M., 1994[19]; Ritchie A.I.M., 1994[26]).

1.2 Drenagem ácida de mina (DAM)

A DAM, é um processo de maior intensidade, que acontece como resultado da oxidação de minerais sulfetados pela água e o oxigênio e a natural participação de bactérias (*Thiobacillus Ferrooxidans* entre outras) que vão acelerar o processo de oxidação. Historicamente o termo DAM foi utilizado para descrever os impactos ocasionados pela oxidação da pirita. A DAM caracteriza-se por apresentar: baixo pH (pH=2,0), elevados teores de sulfatos (>

2000 mg/L) e ferro. Em algumas circunstâncias, geralmente onde estão outros sulfetos metálicos, os elevados níveis de metais solúveis podem estar presentes também em efluentes ácidos e não ácidos. Por isso a natureza da DAM está restrita a um lugar específico e depende do tipo da jazida (Environmental Austrália, 1997[8]; Grout J. A. et al., 2001[12]; Skuosen J., 1995[31]; Thomas V. D. et al., 1994[35]).

Nas seguintes reações apresenta-se em forma resumida o processo de oxidação química e bacteriana da pirita na geração de drenagens ácidas (Grout J.A. et al., 2001[12]; Kania T. [17]):



1.3. Oxidação química de sulfetos.

Os sulfetos são substâncias cristalinas que contêm enxofre combinado com um metal ou semi metal sem a presença de oxigênio. Com relação à oxidação química de sulfetos, os principais objetivos para a condução dos estudos de laboratório foram os seguintes (Jambor J. L., 1994[13]; Mend Program, 1991[22]):

1) explorar e definir os mecanismos controladores das reações de oxidação, incluindo a descrição das etapas determinantes das taxas de reações.

2) reconhecer a importância das variáveis que representam os fatores ambientais no processo de oxidação dos sulfetos.

Nicholson R. V., 1994[24], descreve os mecanismos de oxidação dos sulfetos simulando condições ambientais no laboratório. Por exemplo, ele define o mecanismo da oxidação química de sulfetos (pirita), sob condições ácidas e com partículas de tamanho homogêneo, utilizando o modelo conhecido como redução do núcleo

ou modelo de núcleo não reagido (*shrinking core*). O diâmetro da partícula diminui com o tempo, entretanto a espessura da camada do produto aumenta (**Figura 1**), devido à difusão do oxigênio através da partícula. Este modelo é utilizado com êxito para descrever a taxa de lixiviação em pilhas de minérios de cobre.

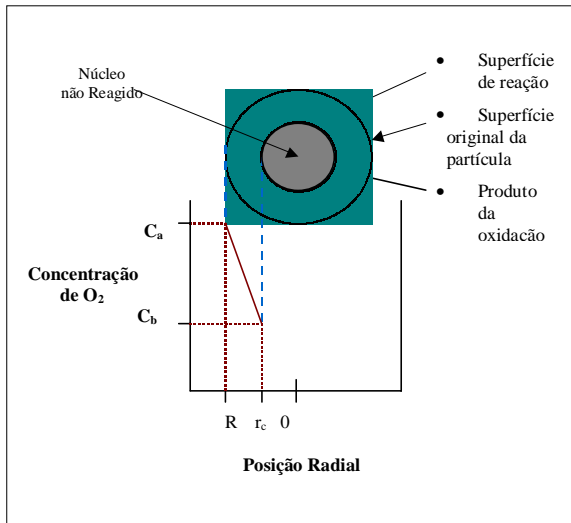
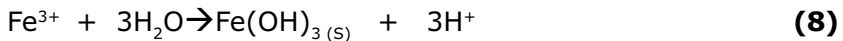
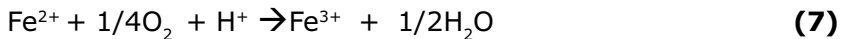
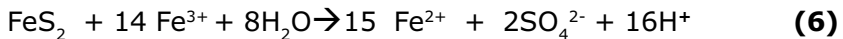


Figura 1: Desenho esquemático do mecanismo de oxidação de núcleo não reagido). Fonte: Zeballos [36]; Nicholson [24]

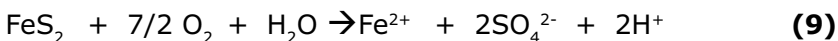


Estas reações (5 a 8) podem ocorrer simultaneamente e em forma natural. A presença de íons ferro (II) e (III) podem ser observadas nas bacias de rejeitos onde está presente o oxigênio.

1.4 Fatores que afetam a velocidade de oxidação química

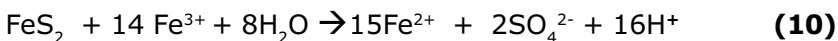
Na oxidação de sulfetos como a pirita, com relação à geração da drenagem ácida, são considerados como fatores importantes, os teores de oxigênio (O₂) e de ferro (III) (Nicholson R. V., 1994[24]).

O efeito do **oxigênio** (O₂) na velocidade de oxidação, está determinado pela sua concentração e a forma de interagir (como soluto na solução ou como gás atmosférico). Quando o oxigênio esta dissolvido (em solução) a oxidação é mais enérgica, o qual torna-se evidente pelas características da absorção na superfície da pirita. Na presença de oxigênio atmosférico a oxidação é fraca e lenta (Rao S. R. *et al.*, 1995[27]). A oxidação da pirita pelo oxigênio dissolvido é apresentada na seguinte reação:

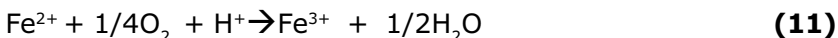


Na reação (9), o enxofre da pirita é oxidado de S₂²⁻ para SO₄²⁻, sendo liberados 7 elétrons por átomo de enxofre oxidado, o ferro (II) permanece sem oxidar. Durante o processo de oxidação podem-se formar compostos intermediários de enxofre tais como: S₂O₃²⁻ e S⁰, os quais são também, dependentes da taxa de reação (Nicholson R. V., 1994[24]).

A reação de oxidação da pirita com o ferro (III) em solução, é aparentemente mais complexa, que a do oxigênio. A oxidação da pirita com o Fe (III) é descrita na seguinte reação:



Na reação (10) obrigatoriamente, se requer 14 íons de ferro (III), para proporcionar elétrons necessários para oxidar 2 átomos de enxofre (S₂²⁻ para SO₄²⁻). Esta é uma reconhecida reação rápida, pois é uma etapa importante nos processos de oxidação de minerais sulfetados. A origem do ferro (III) é mostrada no ciclo da oxidação de ferro (II). Esta reação é apresentada a seguir (Nicholson R. V., 1994[40]):



A reação (11) acontece dentro de condições ácidas (pH = 3,5), e por isso uma quantidade significativa do ferro (III) pode permanecer na solução reagindo com a pirita, como pode ser observado na equação (10). Quando o pH for maior que 3,5, as concentrações do ferro (III) são mantidas baixas através da precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e/ou outros oxi-hidróxidos.

1.5 Oxidação biológica

Os microorganismos, metabolizam substâncias químicas e em consequência geram produtos, sendo que o metabolismo pode ser intracelular ou extracelular e precisa de várias reações para reduzir os complexos compostos inorgânicos e orgânicos (Clair N. S. *et al.*, 1994[6]). Com relação à oxidação biológica dos sulfetos (pirita), as reações acontecem intracelularmente e em meio aquoso onde o ferro é oxidado de ferro (II) para ferro (III). Neste processo de biooxidação, libera-se energia necessária para a sobrevivência dos microorganismos (Zeballos F. C., 2001[36]).

1.6 Fontes geradoras de DAM

A indústria mineral produz diversas fontes geradoras de DAM, a saber (Gray F. N., 1998[11]; Grout J. A. *et al.*, 2001[12]; Mend Program, 1991[22]) : cava da mina, pilhas de estéreis, bacias de rejeitos, pilhas de lixiviação, pilhas de estoque de concentrados sulfetados, entre outros.

O sulfeto, fonte principal na geração da DAM, está associado com os minerais de maior valor e em variadas combinações (Skousen J. *et al.*, 1995 [30]). As fontes classificadas, em relação a formação de ácido sulfúrico, sob condições de oxidação são apresentadas na Tabela 2.1 (Gray F. N., 1998[11]; Souza V. P., 2001[33,34]). Mas, outra classificação (**Tabela 1**) pode também, ser feita, considerando seus produtos finais da oxidação completa e os possíveis minerais secundários formados a um pH neutro (Souza V. P., 2001 [34]).

Tabela 1: Sulfetos mais comuns na geração de ácido sulfúrico sob condições de oxidação

| Sulfeto | Fórmula |
|--------------|--------------------------------|
| Pirita | FeS ₂ |
| Pirrotita | Fe _x S _x |
| Calcosita | Cu ₂ S |
| Covelita | CuS |
| Calcopirita | CuFeS ₂ |
| Arsenopirita | FeAsS ₂ |
| Molibdêmite | MoS ₂ |
| Galena | PbS |
| Millerita | NiS |
| Esfalerita | ZnS |

1.7 Fatores da produção da drenagem ácida

Vários fatores contribuem na formação e produção da drenagem ácida como: físico-químicos, bioquímicos, mineralógicos e hidrogeológicos (Cheng-Kuo L. *et al.*, 1997[**5**]; Mend Program, 1991[**22**]). Estes fatores atuam de diferente forma, segundo o lugar onde se encontram as fontes. Os rejeitos são constituídos basicamente de silicatos, óxidos e minerais sulfetados, e partículas de tamanho homogêneo, descartados durante o processamento e descarregadas em bacias, e os estéreis são essencialmente material de rocha encaixante e/ou de baixo teor do mineral de interesse econômico e com partículas de tamanho heterogêneo, que foram removidos para se ter acesso ao corpo do mineral principal. Os fatores que afetam as pilhas de estéreis e bacias de rejeitos, são similares, enquanto aos processos químicos e biológicos que acontecem, mas apresentam algumas diferenças no que diz respeito às condições físicas (Souza V. P., 2001[**33,34**]).

1.8 Microorganismos presentes na produção da drenagem ácida de mina

A presença dos microorganismos (bactérias) na produção da DAM são predominantemente do gênero *Thiobacillus*, capazes de

oxidar minerais sulfetados e o enxofre, produzindo metais solúveis e ácido sulfúrico. Os microorganismos do gênero *Thiobacillus* podem ser autotrófos, mesofílicos e aeróbios. As várias espécies (cepas) existentes podem ser classificadas com relação as suas características comuns tais como: temperatura de desenvolvimento, substrato (fonte de energia e alimentação), entre outros (Koryak M., 1994[19]).

1.9 Mecanismos da oxidação biológica de sulfetos

As circunstâncias específicas em que se iniciam os processos de biooxidação não foram ainda bem definidas. Porém, os mecanismos de oxidação em relação aos minerais sulfetados, apresentam dois bem definidos (**Figura 2**). O *mecanismo direto* de dissolução biológica ocorre pela ação direta da bactéria (contato direto entre a bactéria e o mineral), a qual é descrita pela seguinte reação:

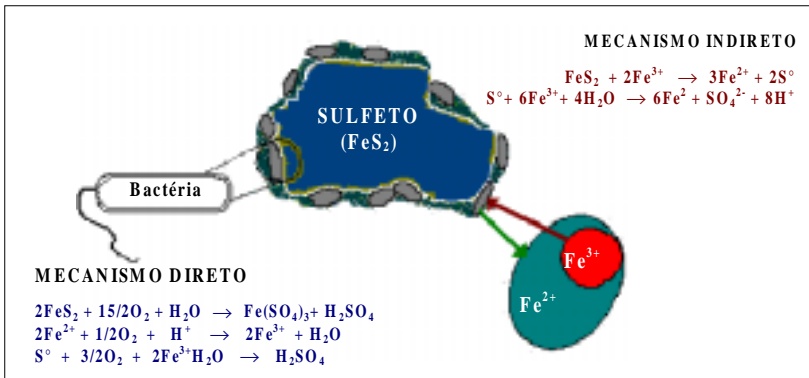
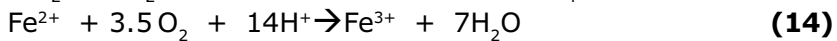
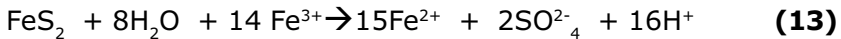


Figura 2: Desenho esquemático dos mecanismos indireto e direto de oxidação bacteriana. Fonte: Zeballos [36]

Croundwell F. K. *et al.*, 2001[7], incluíram três mecanismos de oxidação que ainda estão sendo discutidos. **O mecanismo Indireto**, a bactéria oxida o ferro (II) para ferro (III) na solução, e em seguida o ferro (III) oxida o sulfeto. **O mecanismo de contato indireto**, a bactéria associa-se aos íons ferro (II) que são absorvidos

na camada bactéria - mineral e os oxida para ferro (III). No **mecanismo de contato direto** a bactéria oxida o sulfeto diretamente (bactéria – sulfeto) sem requerimento de íons ferro (III) .

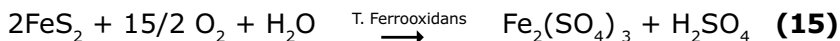
A variedade de microorganismos encontrados na drenagem ácida, depende de diferentes fatores, como a temperatura (Tabelas 2.4 e 2.4a) entre outros. A presença das bactérias mais comuns na drenagem ácida, são descritas na **Tabela 2** (Gouldg W. D., 1996[**10**]; Phillip E. *et al.*, 1998[**25**]; Sasaki K. *et al.*, 1998[**28**]; Schipper A. *et al.*, 2000[**29**]).

Tabela 2: Microorganismos comuns encontrados na DAM com relação ao substrato

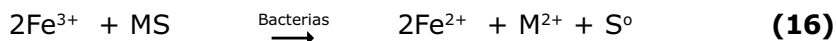
| <i>Espécie</i> | <i>Faixa de pH de atuação</i> | <i>Substrato</i> |
|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> | 1,5 - 4,5 | $FeS_2, S^0, S_2O_3^{2-}, Fe^{2+}$ |
| <i>Thiobacillus thiooxidans</i> | 1,0 - 4,5 | $S^0, S_2O_3^{2-}$ |
| <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> | 6,0 - 8,5 | $S^0, S_2O_3^{2-}$ |

Fonte: W. D. Gouldg [10]

O ***Thiobacillus ferrooxidans*** ou *Acidophilic Thiobacilli*, é o microorganismo mais caracterizado, capaz de acelerar e obter energia da oxidação de inumeráveis minerais sulfetados e compostos semelhantes. Obtém energia via oxidação de ferro (II) para ferro (III), sendo as reações resumidas do processo as seguintes:



Para valores baixos de pH (<3,5), o sulfato férrico (reação 15) produzido pela oxidação da bactéria, pode também oxidar e solubilizar adicionalmente outros íons metálicos. A reação geral desta oxidação pode ser representada como:



Sendo M um metal bivalente. O enxofre elementar (reação 16) é oxidado subseqüentemente pelos outros microorganismos acidófilos (tolerantes a vários íons metálicos e alguns ânions, como arseniatos), para formar o ácido sulfúrico.

O *Leptospirillum ferrooxidans* é muito similar aos *Thiobacillus ferrooxidans* em seu processo de oxidação. O *Thiobacillus thiooxidans*, formador de ácido sulfúrico, é incapaz de oxidar o ferro, mas oxida os sulfetos, enxofre elementar, tiosulfetos e tiocianetos, sendo o *Thiobacillus* mais tolerável à acidez e estando sua faixa de pH de atuação entre 0,5 – 4,5 (Banner S. G. *et al.*, 2000[1]; Clair N. S. *et al.*, 1994[6]; Gould W. D., 1996[10]; Morin K. A. *et al.*, 2001[23]; Phillip E. *et al.*, 1998[25]; Ritcie. A. I. M., 1994[26]; Sasaki K. *et al.*, 1998[28]; Zeballos F. C., 2001[36]).

A biooxidação dos sulfetos se realiza através do mecanismo direto, mecanismo indireto ou pela ação combinada dos dois mecanismos.

1.10 Efeitos da drenagem ácida de mina sobre o meio ambiente

Na região carbonífera de Santa Catarina – Brasil, a poluição hídrica causada pelas drenagens ácidas é provavelmente o impacto mais significativo das operações de mineração, beneficiamento e rebeneficiamento. Esta poluição é decorrente da percolação da água de chuva através dos rejeitos gerados nas atividades de lavra e beneficiamento, alcançando os corpos hídricos superficiais e subterrâneos. Para ter uma melhor visão das atividades da mineração e seus vários comportamentos ambientais, a **Figura 3** mostra os constantes desequilíbrios no ecossistema (CETEM, 2001[4]).

A DAM, degrada seriamente o habitat natural, e assim a qualidade da água fica imprópria para uso doméstico e para o desenvolvimento natural da flora e fauna aquática. O dano ocasionado, depende de vários fatores incluindo a frequência, volume e as espécies químicas presentes na DAM.

Os valores de pH abaixo de 4 e as elevadas concentrações dos metais (100-3000 mg/L), são considerados os componentes mais críticos da DAM. Eles ocasionam reações de redução e oxidação aumentando a toxicidade no entorno, e atuando como veneno para a fauna aquática. As concentrações de zinco (Zn), cádmio (Cd) e

cobre (Cu) são tóxicas em pequenas quantidades (<1mg/L), e cooperam para suprimir o crescimento da flora aquática. A precipitação de seus hidróxidos, além de diminuir o oxigênio, aumentam a turbidez, formando flóculos e sólidos suspensos (100 – 30000 mg/L) que envenenam o alimento dos peixes (CETEM, 2001[4]; Marre J. P. et al., 1999[21]).

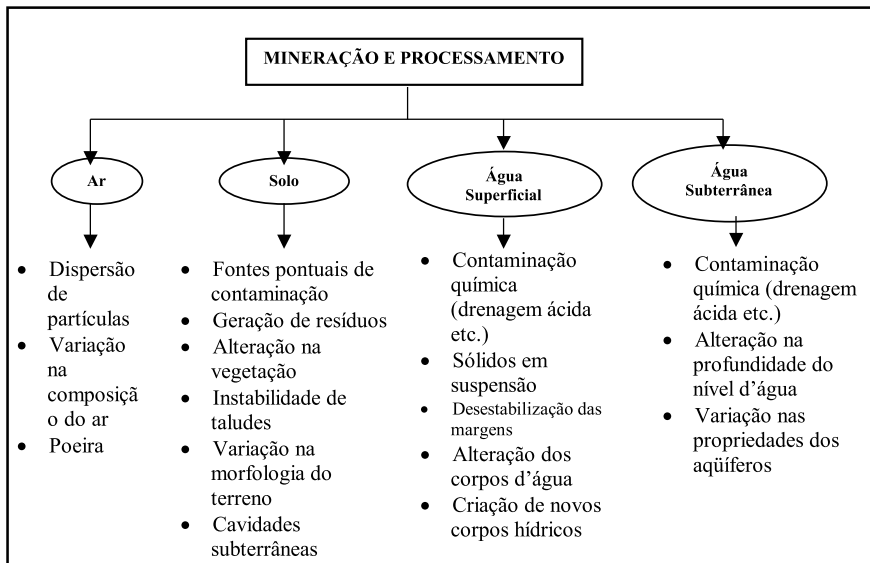


Figura 3: Aspectos das atividades de mineração e processamento relacionados aos vários comportamentos ambientais. Fonte: CETEM[4]

Simplesmente com a neutralização da DAM, não se resolve o problema ecológico, é necessário fazer uma pós precipitação de metais e uma estrita bio - avaliação de toxicidade. Na **Figura 4**, apresenta-se esquematicamente o circuito de contaminação dos rios e os efeitos ocasionados ao ecossistema pela DAM.

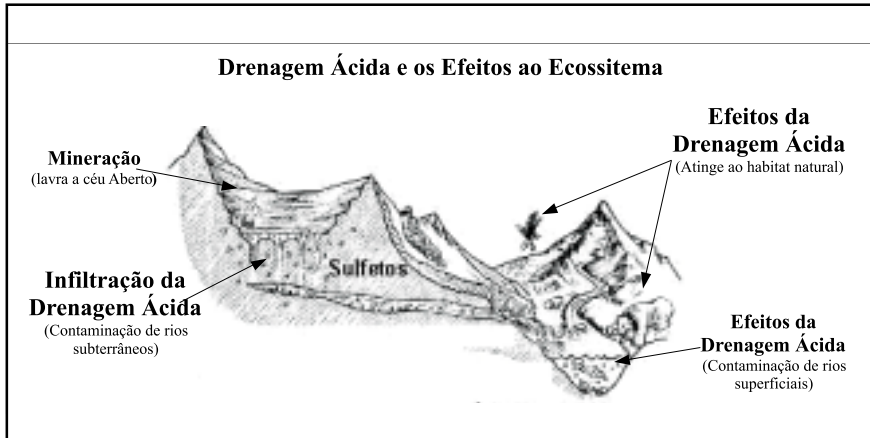


Figura 4: Esquema representativo dos efeitos da drenagem ácida de mina ao meio ambiente

1.11 Padrões de qualidade da água relacionados com a drenagem ácida

A resolução CONAMA N° 20/86 Brasil (Classificação de águas segundo seus usos preponderantes e as normas para o lançamento de efluentes líquidos), estabelece uma classificação das águas em: doces, salobras, salinas e suas classes 1 até 9, que são essenciais para a defesa da qualidade das águas, as quais são avaliadas por parâmetros e indicadores específicos. Na **Tabela 3** observa-se os indicadores específicos da qualidade da água e os aspectos ambientais provocados pela exploração mineral (CETEM, 2001[4]).

A amostragem, caracterização e monitoramento das águas superficiais e efluentes, são de vital importância, para manter as quantidades dos contaminantes dentro de parâmetros aceitáveis. Por enquanto, um projeto de recuperação ambiental de áreas degradadas, dentre as suas etapas de desenvolvimento têm os seguintes objetivos (CETEM, 2001[4]) :

1) caracterizar o balanço hídrico e o regime de vazão dos principais corpos hídricos receptores e seus efluentes na área de estudo.

2) fazer uma análise descritiva da qualidade das águas fluviais na área de estudo: investigar a influência do comportamento hidrológico na distribuição espacial e temporal da concentração total de metais pesados e comparar as concentrações observadas com os índices e critérios estabelecidos pela legislação brasileira (CONAMA).

3) fazer uma análise dinâmica da qualidade das águas fluviais na área de estudo: estimar os fluxos de metais pesados (a partir da concentração total); e

4) avaliar o risco potencial à saúde humana.

Tabela 3: Indicadores específicos da qualidade de água relacionados com os aspectos contaminantes

| <i>Aspectos</i> | <i>Impactos</i> | <i>INDICADORES</i> |
|--|---|--|
| <i>Drenagem Ácida</i> | <ul style="list-style-type: none"> . Acidificação de águas superficiais . Redução de produtividade biológica nos rios . Aumento da concentração de metais nas águas dos rios . Contaminação de águas subterrâneas | <ul style="list-style-type: none"> . pH, Eh, condutividade elétrica . Oxigênio dissolvido . Concentração de metais pesados . Sólidos em suspensão . Concentração de sulfato . Extensão de rio impactado . Número de poços com qualidade d'água inadequada para consumo humano . Áreas agricultáveis perdidas . Balanços de massas de materiais nas bacias hidrográficas |
| <i>Rebaixamento do Lençol Freático</i> | <ul style="list-style-type: none"> . Redução de disponibilidade de recursos hídricos | <ul style="list-style-type: none"> . Número de poços secos . Mudança de nível do lençol d'água . Análises químicas da água . (estabilidade física dos taludes) |
| <i>Erosão</i> | <ul style="list-style-type: none"> . Instabilidade física das margens dos rios . Aumento da carga de sólidos em suspensão nas águas superficiais | <ul style="list-style-type: none"> . Sólidos em suspensão . Fator de segurança (estabilidade física dos taludes) . Extensão do rio assoreado |

Fonte: Cetem [4]

A DAM apresenta características típicas em diversos lugares onde ocorre. Na **Tabela 4**, encontram-se as espécies químicas, concentrações e os impactos provocados (CETEM, 2001[4]). Um exemplo de aplicação dos padrões de qualidade da água que implica na contaminação pela DAM, é a caracterização do rio SANGÃO em Santa Catarina (Brasil), feito pelo CETEM (Centro de Tecnologia Mineral - Rio de Janeiro), no "Projeto Conceitual para a Recuperação

Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense”. Os resultados apresentados na **Tabela 5**, indicam como o rio sem influência dos contaminantes da mineração, mantém os níveis de elementos tóxicos abaixo dos padrões, mas com a influência dos efluentes estes limites são ultrapassados.

Tabela 4: Características típicas da drenagem ácida de mina

| <i>Propriedades</i> | <i>Espécies Químicas Típicas Associadas</i> | <i>Faixa de Concentração</i> | <i>IMPACTO</i> |
|-----------------------|---|----------------------------------|---|
| <i>Acidez</i> | <i>Ácido Sulfúrico</i> | <i>2,0 - 4,0 (pH)</i> | <i>Mobilização de íons metálicos</i> |
| <i>Ferro</i> | <i>Íons Ferrosos e férico, Óxido férico, Hidróxidos</i> | <i>100-3000 (mg/L)</i> | <i>Descoloração e turbidez nas águas, Incremento do pH, precipitação do Fe III</i> |
| <i>Metais Pesados</i> | <i>Cu, Mg, Zn, Cd, Hg, Pb, As.</i> | <i>1-200 (mg/L)</i> | <i>Redução da flora e fauna aquática, bio-acumulação e redução da qualidade e abastecimento da água Potável</i> |
| <i>Sólidos Totais</i> | <i>Ca, Mn, Al, SO₄</i> | <i>100-30 000 (mg/L)</i> | <i>Redução da qualidade da água no abastecimento</i> |

Fonte: Cetem [4]

Tabela 5: Principais características do rio Sangão

| Parâmetro | Rio sem influência da mineração de carvão | Rio com influência da mineração de carvão | Padrão, Resolução 20/86 do CONAMA |
|----------------------------------|--|--|--|
| <i>pH</i> | <i>6,5 a 7,4</i> | <i>2,0 a 0,4</i> | <i>6,0 a 9,0</i> |
| <i>Ferro Total</i> | <i>Menor 4,0 (mg/L)</i> | <i>10 - 100 (mg/L) 190 (mg/L)</i> | <i>0,3 (mg/L)¹ 5,0 (mg/L)²</i> |
| <i>Sulfatos</i> | <i>8 a 25 (mg/L)</i> | <i>100 - 10000 (mg/L) 2.000 (mg/L)</i> | <i>250 (mg/L)¹ 250 (mg/L)²</i> |
| <i>Alumínio</i> | <i>0,2 a 0,5 (mg/L)</i> | <i>10 - 100 (mg/L) 1000 (mg/L)</i> | <i>0,1 (mg/L)¹ 0,1 (mg/L)²</i> |
| <i>Metais Pesados Chumbo</i> | <i>Nd</i> | <i>0,02 - 0,2(mg/L) 2 (mg/L)</i> | <i>0,03 (mg/L)¹ 0,05 (mg/L)²</i> |
| <i>Zinco</i> | <i>Nd</i> | <i>1 - 5 (mg/L) 10 (mg/L)</i> | <i>0,18 (mg/L)¹ 0,5 (mg/L)²</i> |
| <i>Manganês</i> | <i>Nd</i> | <i>0,5 - 10 (mg/L) 15 (mg/L)</i> | <i>0,1 (mg/L)¹ 0,5 (mg/L)²</i> |

Fonte: Cetem [4]; Resolução CONAMA - Brasil. ¹ : Padrões para águas de classe 1 e 2. ² : Padrões para águas de classe 3

A finalidade dos parâmetros considerados pelos padrões, é a de servir como indicadores da qualidade de água, para que ela se mantenha dentro de suas características naturais. Os indicadores mais importantes, no caso específico da DAM, temos: Turbidez , Sólidos Totais em Suspensão (STS), pH, Temperatura , Sulfato, Metais Pesados, dentre outros.

2. Métodos para avaliar o potencial de drenagem ácida

Diversos métodos são usados para avaliar e prever o potencial da drenagem ácida, embora, alguns tenham só o propósito de caracterizar os minerais. Apesar de várias pesquisas terem sido realizadas, para determinar se um só método pode fornecer toda a informação na avaliação como geradores de ácido dos rejeitos e estéreis da indústria mineral, determina-se que a combinação de dois ou mais métodos proporcionam uma avaliação mais exata. Nos processos de avaliação destes métodos, eles preveem e fornecem dois importantes resultados, os quais são descritos a seguir (Skousen J. *et. al.*, 1995 [32]):

1) o potencial para gerar ácido e o potencial de neutralização dos diversos minerais que serão expostos durante o processo de exploração mineral;

2) potencial de elementos tóxicos (metais) dos minerais que estarão expostos e podem atingir ao meio ambiente;

Estes métodos estão divididos em duas categorias; métodos **Cinéticos** e métodos **Estáticos** (Mend Program [22]).

2.1 Métodos cinéticos

O objetivo dos métodos cinéticos é prever o potencial de drenagem ácida a longo prazo dos materiais de mineração (rejeitos e estéreis), simulando condições ambientais em função do tempo. Usualmente, os métodos cinéticos são o passo a seguir, após serem determinadas as amostras com os métodos estáticos (Environmental Austrália, 1997[8]; Mend Program [22]; Morin K. A., 1998[23]). Especificamente os objetivos destes métodos cinéticos são os seguintes:

- 1) fornecer a confirmação do potencial de DAM
- 2) avaliar as taxas de oxidação de enxofre e geração do ácido
- 3) determinar a relação, se existir, entre o início da DAM e a decréscimo do potencial da neutralização
- 4) determinar o efeito das bactérias
- 5) avaliar o grau de metais lixiviáveis e fornecer a indicação das concentrações de cátions/ânions, que se pode esperar nas drenagens ácidas
- 6) selecionar o teste para avaliar e gerenciar os resíduos, plantas e as respectivas estratégias de controle.

Dentre os principais métodos cinéticos podemos citar:

- 1) método das células úmidas e
- 2) método de colunas e lisímetros

2.2 Métodos estáticos

Os métodos estáticos são procedimentos laboratoriais que avaliam o equilíbrio entre o potencial de geração de ácido (oxidação de minerais sulfetados) e a capacidade de neutralização da acidez (dissolução dos carbonatos e outros minerais geradores de alcalinidade) (Environment Australia, 1997[8]). A maioria dos métodos estáticos (**Tabela 6**), fornecem ótimos resultados, mas apresentam determinadas características que fazem deles difíceis de serem aplicados. Dentre destas dificuldades podemos citar (Mend Program, [22]):

- 1) complexidade no procedimento e interpretação dos resultados
- 2) prolongados tempos para conseguir os resultados
- 3) custos maiores na realização dos testes.

Tabela 6: Resumo dos métodos de predição da drenagem ácida (DAM)

| <i>Métodos em Função do Enxofre</i> | | |
|--|--|--|
| <i>Método</i> | <i>Abreviação</i> | <i>Referência</i> |
| <i>Dissolução Seletiva Pirita / Pirronita</i> | <i>Py / Po Método Úmido</i> | <i>McLachlin 1934</i> |
| <i>HNO₃ Oxidação / Análise de Sulfato</i> | <i>HNO₃/ Oxid. / Sulfato</i> | <i>N/a</i> |
| <i>Sulfuro – Lixiviação Seletiva / AA Análise de Metais</i> | <i>KClO₃ – HCl Lix.</i> | <i>Olade e Fletcher 1974, 1976</i> |
| <i>Microscópio Eletrônico</i> | <i>Microscópio Eletrônico</i> | <i>N/a</i> |
| <i>Análise Diferencial Térmico – Envolvi análise de Gás</i> | <i>ADT – EAG</i> | <i>N/a</i> |
| <i>Difração Quantitativa de Raio X</i> | <i>DRX Quantitativa</i> | <i>N/a</i> |
| <i>Difração Qualitativa de Raio X</i> | <i>DRX Qualitativa</i> | <i>N/a</i> |
| <i>Oxidação da Pirita com H₂O₂</i> | <i>Oxidação H₂O₂</i> | <i>Finkelmann e Giffen 1986</i> |
| <i>Atomização Slurry / ICP Análise de Metais</i> | <i>Slurry / ICP Metais</i> | <i>Foulkes 1988;Halicz e Bremer 1987</i> |
| <i>Fusão Na₂O₂/ Análise Sulfeto por Cromatografia Ionica</i> | <i>Cromatografia Iônica</i> | <i>Stallings et. al. 1988</i> |
| <i>Enxofre Total por Combustão em Forno Leco</i> | <i>Leco – Enxofre Total</i> | <i>N/a</i> |
| <i>Digestão NaOH / ICP Análise de Metais</i> | <i>NaOH / ICP Metais</i> | <i>Floyd et. al. 1980</i> |
| <i>Separação de Minerais</i> | <i>Separação de Minerais</i> | <i>N/a</i> |
| <i>Digestão, HCl -HNO₃ / ICP Análise de Metais</i> | <i>HCl – HNO₃/ ICP Metais</i> | <i>Zeng et. al. 1986</i> |
| <i>Espectroscopia de Fluorescência Raio – X</i> | <i>FRX</i> | <i>Fabbi e Moore 1970</i> |
| <i>Digestão Na₂OBr / ICP Análise de Enxofre</i> | <i>Digestão / ICP Enxofre</i> | <i>Pritchard e Lee 1984</i> |
| <i>Métodos em Função da Capacidade de Neutralização dos Minerais</i> | | |
| <i>Digestão HCl / AA Análise de Metais</i> | <i>HCl / AA Metais</i> | <i>N/a</i> |
| <i>Digestão HCl / ICP Análise de Metais</i> | <i>HCl / ICP Metais</i> | <i>N/a</i> |
| <i>Difração Quantitativa de Raio X</i> | <i>DRX Quantitativa</i> | <i>N/a</i> |
| <i>Difração Qualitativa de Raio X</i> | <i>DRX Qualitativa</i> | <i>N/a</i> |
| <i>Métodos Clássicos (Volumétrico, Gravimétrico, Titulação)</i> | <i>Métodos Clássicos</i> | <i>Vários</i> |
| <i>Manometria de Carbonatos</i> | <i>Manometria de Carbonatos</i> | <i>Evangelou et. al. 1985</i> |
| <i>Análise Diferencial Térmico – Envolvi Análise de Gás</i> | <i>ADT – EAG</i> | <i>Vários</i> |
| <i>Microscópio Eletrônico</i> | <i>Microscópio Eletrônico</i> | <i>N/a</i> |
| <i>Testes de Investigação de consumo de ácido B.C</i> | <i>BCR Consumo de Ácido</i> | <i>N/a</i> |
| <i>EPA Potencial de Neutralização</i> | <i>EPA – PN</i> | <i>Sobek et al. 1978</i> |
| <i>Coulometria Carbonatos</i> | <i>Coulometria Carbonatos</i> | <i>Morrison 1990; Sviridenko 1983</i> |
| <i>Decomposição com água regia/ ICP Análise de Metais</i> | <i>Água Regia / ICP Metais</i> | <i>Geddes Resources 1990</i> |
| <i>EPA – PN Procedimento Modificado por Coastech</i> | <i>Modificado PN – Coastech</i> | <i>MEND 1990</i> |
| <i>EPA – PN Procedimento Modificado por adição H₂O₂</i> | <i>Modificado PN– H₂O₂</i> | <i>Morrison et al. 1990</i> |
| <i>Testes de Impurezas no Carbonato</i> | <i>Testes de Impurezas</i> | <i>N/a</i> |
| <i>Petrologia</i> | <i>Petrologia</i> | <i>N/a</i> |
| <i>Teste Fizz- Adicionando HCl</i> | <i>Teste Fizz</i> | <i>N/a</i> |
| <i>Determinação Total de Metais</i> | <i>Metais Total</i> | <i>N/a</i> |
| <i>Carvão Total Por Combustão em Forno LECO</i> | <i>Leco C_{Total}</i> | <i>N/a</i> |
| <i>Separação de Minerais</i> | <i>Separação de Minerais</i> | <i>N/a</i> |

Os métodos estáticos *Sobek et al. 1978 "EPA NP", "BCR Acid Consumption test"* e os métodos do *Mend project 1.16.1b* (Mend Program [22]) são utilizados com maior frequência na avaliação do potencial de drenagem ácida, e também são denominados como "métodos do protocolo Sobek" (Evans P. *et al.*, 1995[9]; Souza V. P., 2001[34]). Estes métodos, além de avaliarem a geração de ácido e a capacidade de neutralização de múltiplas amostras, os resultados são comparados com os valores teóricos (estequiometria) para observar se representam uma avaliação confiável.

2.3 Origem e desenvolvimento do balanço ácido - base (BAB)

Os métodos baseados no balanço ácido - base (BAB), entre eles os do protocolo Sobek, que anteriormente foram citados, surgem nos anos 30, com o simples objetivo de estimar a composição da crosta terrestre. Esta estimativa foi discutida em muitos textos clássicos de Mineralogia e Geologia (Skousen J. *et al.*, 1995[32]). Neles foi determinado que a crosta terrestre, está constituída por uma porcentagem elevada de elementos cátonicos, isto é: Ca, Mg, K e Na, e suas formas reativas ou elementos anionicos produtores de ácidos, tais como: S, Cl, F e P, e também à presença de outros elementos incluindo Fe, Al, Si e O, que encontram-se fracamente associados com outros e relativamente inativos frente aos ácidos ou álcalis. A partir destes estudos, foram surgindo novas idéias relacionadas com a predominância de um ou outro tipo de elemento constituintes nas rochas, que podem determinar o potencial futuro para produzir alcalinidade ou acidez (Skousen J. *et al.*, 1995[32]).

Smith e Tyner *et al.*, *apud* Skousen J. *et al.*, 1995[32], em 1945 até 1948, descrevem os impactos ocasionados pelas operações de mina no processo de produção do carvão, os quais afetam o crescimento das plantas no reflorestamento destas áreas exploradas. Nessas áreas foi observado que a pirita associada ao carvão e pela ação do intemperismo provocam condições ácidas, afetando o solo e causando problemas de drenagem ácida.

Estes mesmos autores (Smith e Tyner *et al.* *apud* Skousen J.

et al., 1995[32]), em 1945 relatam sistemas de classificação destes materiais (estéreis e rejeitos), identificando três tipos, baseando-se na composição das rochas e o grau de acidez e descrevem a seguinte classificação: o material tipo A, é classificado como um material extremamente ácido, derivado de seções geológicas consistentes em argila e arenito com pirita coberta de carvão. Estes sistemas de classificação dos materiais foram utilizados como valores práticos para o reflorestamento. Posteriormente desenvolveu-se sistemas similares de classificação para outras regiões dos Estados Unidos, onde se explora o carvão, tais como Pensilvânia e Kentucky (Limstrom et al. 1948, Davis et al. 1965, Soil Conservation Service 1973 *apud* Skousen J. *et al.*, 1995[32]). Esta classificação dos materiais determinou a utilização das quantidades aproximadas de cal e fertilizante para recuperar as áreas afetadas e a identificação ao semear as espécies de plantas que mais se adaptam neste tipo específico de solo.

Knabe et al. *apud* Skousen J. *et al.*, 1995[32], em 1964 desenvolveram os primeiros exemplos na caracterização de minerais alcalinos e jazidas ácidas, melhorando a classificação feita em 1945 por Smith e Tyner, dos tipos de materiais encontrados nos rejeitos, estéreis e áreas de mineração. Utilizaram números subscritos positivos ou negativos na classificação. O número subscrito positivo (A_{+20}), representa a porcentagem de CaCO_3 no material, o qual é considerado como uma área pouco danificada e adequada para a agricultura. O número negativo (A_{-10}), representa o percentagem potencial de SO_4 sem neutralizar (sulfetos ou pirita expresso em SO_4). Por exemplo, a denominação A_{20} indica que, o dano foi aceitável para a agricultura, com 20 % CaCO_3 no material sem neutralizar. O material de tipo T_{-10} classifica o material como tóxico, com mais de 10% do potencial de SO_4 sem neutralizar.

No início de 1971, os pesquisadores da Universidade do estado da Virgínia do Oeste começaram a desenvolver o sistema para o balanço do potencial de produção ácida e alcalina dos materiais, antes de começar a geração de acidez. Definiram o potencial de produção de acidez das rochas e quantificaram o potencial de neutralização dos materiais e seus resultados foram aplicados em outras regiões do estado de Virgínia (E.U.). Utilizaram também o termo potencial de neutralização (PN) pela primeira vez.

Também em 1971 Smith *et al.*, *apud* Skousen J. *et al.*, 1995[32], associados com os pesquisadores da Universidade de Virginia do oeste, recomendaram que o enxofre e as capacidades de neutralização dos materiais, devem ser determinados em todas as camadas estratográficas para desta forma calcular a acidez e a alcalinidade delas, podendo assim ser prognosticadas a qualidade da água e dos solos das minas para cada região em particular, antes que as mesmas sejam exploradas.

Knabe *et al.* *apud* Skousen J. *et al.*, 1995[32] em 1973, descreveram o uso do sistema "Balanço Ácido – Base", avaliando a soma de todos compostos alcalinos e ácidos presentes nos materiais, para tratar os minerais produtores de ácido (sulfetos). Este sistema explica a quantidade final de acidez ou alcalinidade, que poderia ser produzida pelos materiais dos solos de mina sob ação do intemperismo.

Conforme mencionado em 1974 por Smith *et al.* *apud* Skousen J. *et al.*, 1995[32], realizaram estudos que confirmaram a utilidade do Balanço Acido – Base, que aproxima-se assim dos procedimentos finais do BAB de campo e laboratório, que foram publicados em 1978 por Sobek *et.al.*

Em 1988, Erickson e Heldin *apud* Skousen J. *et al.*, 1995[32]. descrevem a ampla utilização do balanço ácido – base (BAB), como uma ferramenta para ser utilizada na predição da drenagem ácida após o encerramento da mina. A aplicação do BAB foi também direcionada para determinar a qualidade da água. Nesta aplicação, as leis e regulamentações estabelecem a identificação dos materiais potencialmente produtores de ácido; também as prováveis conseqüências hidrológicas que possam acontecer, embora, o BAB nesta avaliação gera discussões para sua viabilidade na predição da qualidade da água.

As leis e regulamentações foram desenvolvidas e registradas nas legislações em diversos países do mundo, formulado-se os conceitos de programação, pré - planejamento de mina, recuperação das áreas possivelmente afetadas, procedimentos na identificação de todos os materiais potencialmente produtores de ácido e os elementos tóxicos gerados pelos processos de exploração mineral.

Para o caso do Brasil o EIA/RIMA (Estudo de impacto ambiental

/ Relatório de Impacto do Meio Ambiente), descrevem detalhadamente todos os impactos que a indústria de mineração possam ocasionar ao ecossistema, na qual não só atinge a ela, mas também a qualquer outra atividade humana poluente.

No pré – planejamento da mina, descrevem-se as diversas etapas que se apresentarão ao longo de seu desenvolvimento. Entre elas encontram-se distintas análises químicas, caracterizações mineralógicas, testes para a determinação dos metais que serão extraídos entre outras, que envolvem prioritariamente a procura dos minerais de interesse econômico. Também nestas etapas, podem ser aproveitados para avaliar o potencial de drenagem ácida e os problemas ambientais ocasionados por ela.

2.4 Princípios do balanço ácido-base (BAB)

Skousen J. *et al.*, 1995[32], descrevem os princípios do BAB, citando vários autores como Grube *et al.* 1973, que descreveram o BAB detalhadamente através de um perfil geológico, distinguindo as camadas, e conseguiram diferenciar umas das outras baseando-se nas propriedades físicas e químicas das rochas; tais como: (a) cor, (b) dureza, (c) segmentação, (d) granulação e (e) camadas. O potencial de toxicidade (acidez) e produção de alcalinidade das camadas são definidas por três parâmetros: a) pH, b) enxofre total, e c) potencial de neutralização.

Muitos outros fatores e interações complexas, têm influência no potencial de produção de ácido das rochas, que conduzem a geração de contaminantes. Por isso, o diagnóstico destes fatores e interações são importantes no fornecimento de oportunidades na solução dos problemas relacionados com a drenagem ácida resultante dos processos de produção do carvão e outros minerais.

O processo para a formação de ácido pela oxidação da pirita e de outros compostos de enxofre é bem conhecido. O objetivo principal da BAB, além de prever é determinar o potencial de neutralização, quantificar o material que é necessário para neutralizar a acidez total, gerada pelos materiais (rejeitos e estéreis), especialmente quando é detectada a presença de pirita nestes materiais.

Um material contendo 0,1% S (pirita) e uma reação completa de oxidação, renderia uma quantidade de ácido sulfúrico que necessitaria de 3,125 toneladas de CaCO_3 para neutralizar 1000 toneladas do material. Dessa forma, esta quantidade de carbonato (descrito em forma resumida no item 2.8.2), é calculado, dividindo-se o peso molecular do CaCO_3 (100) pelo peso molecular do S (32), isto é, para um material que contenha 0,1% S, necessita-se 3,125 toneladas de CaCO_3 para neutralizar o ácido que pode-se formar a partir de 1000 toneladas de material. Esta quantidade fornece uma margem de segurança na neutralização, do que diz respeito às porcentagens de enxofre, uma vez que, nem todo o enxofre presente no material é o enxofre pirítico (Jambor J. L. *et al.*, 1998[14]).

Três considerações básicas devem ser entendidas no uso do BAB, as quais foram sugeridas por Perry 1985, e são descritas a seguir:

1) os valores para o potencial de acidez (PA) e o potencial de neutralização (PN), representam as quantidades máximas ou finais na análise total das rochas. A reação completa da pirita e os elementos alcalinos, provavelmente não ocorra, afetando assim a quantidade total de acidez ou de alcalinidade que seria produzida.

2) a existência de três espécies químicas de enxofre associadas ao carvão: enxofre pirítico ($S_{\text{pirítico}}$), enxofre sulfático ($S_{\text{sulfático}}$) e o enxofre orgânico ($S_{\text{orgânico}}$). O enxofre pirítico é o predominante para produzir ácido. A análise de enxofre total (S_{Total}), ultrapassa o teor do enxofre pirítico, porque usualmente estão presentes as três espécies.

3) BAB reconhece somente as quantidades finais de acidez ou de alcalinidade que a rocha produzirá. As taxas de reação da pirita e carbonatos não são determinados por estes métodos.

Destas considerações, os autores Jennings S. R. *et al.* 1995[16], desenvolveram métodos experimentais salientando a importância das espécies de enxofre presentes nos materiais, nas quais, determinam que os métodos BAB, não fornecem valores reais na avaliação do potencial de drenagem ácida, devido aos erros analíticos cometidos relacionados com as espécies de enxofre. Por outro lado, os referidos autores apresentam métodos novos que ainda estão em discussão.

3. Avaliação e escolha dos métodos estáticos para a experimentação

Para avaliar o potencial de drenagem ácida, no presente trabalho, foram escolhidos dois dos seis métodos estáticos descritos no manual da predição da drenagem ácida de rocha, MEND Project 1.16.1b (Mend Program [22]), os quais são utilizados em diversas regiões do mundo como Canadá, Austrália e Estados Unidos, com ótimos resultados, e são os seguintes: método da determinação do pH da pasta, método do balanço ácido – base padrão, método do balanço ácido – base modificado, método de teste de pesquisa inicial *B. C.*, método da produção de ácido apurado, método da relação potencial de produção alcalina / Enxofre total.

Dentre estes métodos estáticos, conta-se também com os métodos não laboratoriais (caso do método pH da pasta), que se desenvolvem diretamente no laboratório e no campo. Eles são procedimentos simples que não precisam de sofisticados equipamentos analíticos para obter resultados indicativos e são complementares de outros, que facilitam as decisões a serem tomadas quando se tem a necessidade de realizar testes e análises mais completos no laboratório.

3.1 Critérios de avaliação para a escolha dos dois métodos

Os conceitos utilizados para avaliar e escolher os métodos que serão testados, esteve baseada através do critério de numeração ponderada (Mend Program [22]), os quais são considerados em função dos objetivos do presente trabalho.

Os critérios de avaliação aplicados foram seis (6), os quais mencionamos a seguir: detecção limite, etapa de análise, equipamentos utilizados, tempo requerido para o teste, eficiência, custos e condição do método. Estes critérios abrangem os requerimentos gerais necessários, para adotar uma opção na escolha de dois (2) métodos que permitiram avaliar adequadamente o

potencial de drenagem ácida das amostras. Em resumo, esta avaliação foi feita considerando:

1) pontuação para os critérios nos quais se considerou uma suposta aplicação para o desenvolvimento de resultados dos métodos para uma única amostra.

2) vantagens e desvantagens dos métodos em experiências de aplicação anteriores da DAM (Mend Program [22]).

Na **Tabela 7** apresenta-se os critérios e valores numéricos estabelecidos para avaliar os 6 métodos, Obtendo assim os métodos Balanço Ácido - Base Modificado (BABM) e a Relação do Potencial de Produção Alcalina / enxofre total (Relação PPA/S) que obtiveram a maior pontuação, qualificando-se, portanto, como os mais adequados para serem testados.

Tabela 7: Sistema de aplicação numérica para avaliar os métodos estáticos

| Critério | Descrição de Valores |
|------------------------------|--|
| Detecção Limite | 0 = Semi quantitativa 1 = Quantitativo 2 = Comparação com parâmetros pré estabelecidos ¹ |
| Etapas de Análise | 0 = Método Complexo 1 = Método que precisa um teste separado 2 = Método desenvolvido em uma única etapa 3 = Método direto |
| Equipamentos | 0 = Comercialmente não disponível 1 = Comercialmente disponível 2 = Manipulado em pequenos laboratórios 3 = Instrumentação barata |
| Tempo Requerido para o Teste | 0 = Uma semana 1 = Um dia 2 = Horas |
| Eficiência | 0 = Baixa 1 = Relativamente baixa 2 = Relativamente Alta 3 = Alta |
| Custo | 0 = Método Caro 1 = Método relativamente barato 2 = Método barato |
| Condições do Método | 0 = Descrita só por um Autor 1 = Geralmente Aceito, não testado comercialmente 2 = Comercialmente disponível |

¹ Parâmetros pré estabelecidos no critério de detecção limite (Mend Program [22])

Detecção Limite

Potencial de Neutralização : 1 Kg. CaCO₃ / t; Enxofre Total: 0,001 % S;
Sulfato (H₂O / HCl): 0,01 % S

4. Materiais e métodos

4.1 Amostras

Para o desenvolvimento do presente trabalho de avaliação do potencial da drenagem ácida, contou-se com um total de três (3) amostras, duas (2) das quais são rejeitos procedentes do beneficiamento do carvão e uma (1) amostra provem de sedimentos drenados, a mesma que será avaliada paralelamente como uma aplicação dos métodos escolhidos em outros materiais que não sejam de procedência mineral.

As amostras A1 e B1 são procedentes dos rejeitos do beneficiamento do carvão da mineradora "Carbonífera Metropolitana S. A.", especificamente das minas Esperanza (rejeitos grossos) e Fontanella (rejeitos finos). Esta companhia está localizada no município de Treviso no Estado de Santa Catarina e as minas Esperanza e Fontanella são de lavra subterrânea e lavram pelo método de câmaras e pilares. O processamento para obtenção de cerca de 130 mil t/mês, de carvão gera 78 mil t/mês de rejeitos que são transportados por caminhão até os depósitos. A empresa estima a vida útil deste depósito em 8 a 10 anos, e segundo a companhia, o local onde se situa o depósito de finos deverá ser futuramente empregado para a construção de uma usina termelétrica.

A amostra C1, a qual pode ser observada na Fotografia 4.3, composta de sedimentos dragados da lagoa de Jacarepaguá, situada no litoral sul do estado de Rio de Janeiro, compreendida por uma área aproximada de 102 km², os quais 13 km² são ocupados por lagoas. Segundo Borma L. S., 1998[2], a origem dos sedimentos dragados (C1) que, independentemente do processo de ocupação, crescimento urbano e industrial, refletem na degradação dos corpos da água, também o assoreamento natural é significativo pois alia-se ao transporte eólico do material arenoso, resultando numa elevada taxa de sedimentação dentro das lagoas. As operações de dragagem são freqüentemente adotadas para manutenção do calado de portos e rios navegáveis. No estado de Rio de Janeiro, as dragagens

especificamente da lagoa de Jacarepagua têm sido praticadas para a melhoria das condições de drenagem e minimização do risco de enchentes nas épocas de grandes chuvas. Entretanto a disposição destes sedimentos, a seleção do local de disposição requer um conhecimento dos contaminantes que comumente estão presentes nos sedimentos, como metais pesados que apresentam grande afinidade de ligação (ocorrência de reações químicas) com os constituintes sólidos dos solos e sedimentos, tais como matéria orgânica, óxidos/hidróxidos de Fe, carbonatos, sulfetos e argilominerais. Devido ao caráter potencial dessas substâncias, o grande número de variáveis envolvidas na retenção/liberação de metais pesados em solos e sedimentos, o caráter reversível da maioria das reações químicas envolvidas, a falta de conhecimento das situações nas quais os metais assumem maior mobilidade, pode ocasionar sérios riscos ao meio ambiente. A amostra C1, para este trabalho é utilizada para confirmar a avaliação do potencial de acidificação, feita pelo autor mencionado neste parágrafo.

As amostras foram codificadas em três grupos e para cada grupo foram testadas três amostras (triplicatas), para uma melhor certificação dos resultados. Os códigos de cada grupo são mostrados na **Tabela 8**

Tabela 8: Codificação das amostras

| Rejeito Grosso | Rejeito Fino | Lodo Sedimentado |
|----------------|--------------|------------------|
| A1 | B1 | C1 |
| A2 | B2 | C2 |
| A3 | B3 | C3 |

4.2 Análises químicas e mineralógicas

As análises químicas realizadas para cada amostra com suas respectivas triplicatas, foram realizadas segundo as necessidades das técnicas de experimentação dos métodos e os componentes geradores de ácido. Em função disso, as seguintes análises foram feitas:

1) análise química quantitativa dos principais componentes encontrados nas amostras.

2) análise quantitativa dos componentes relacionados ao enxofre tais como: enxofre total (S_{Total}), enxofre sulfático ($S_{\text{Sulfático}}$), enxofre piritico ($S_{\text{Sulfático}}$) e enxofre orgânico ($S_{\text{orgânico}}$).

Estas análises químicas quantitativas foram feitas nos laboratórios do departamento de química da PUC-Rio.

De igual forma, as amostras com suas respectivas triplicatas foram enviadas para caracterização mineralógica com o objetivo de determinar quais os minerais presentes e qual é a ordem de grandeza dos mesmos nas amostras. Esta caracterização foi realizada nos equipamentos dos laboratórios do departamento de ciências dos materiais e metalurgia da PUC - Rio, descritos a seguir.

1) Difratorômetro de Raios - X (DRX), marca *SIEMENS*, modelo D5000

2) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Marca *ZEISS*, modelo DSM-960, tensão 20 kV.

4.3 Ensaios preliminares

Esta etapa consistiu no desenvolvimento dos testes, determinação do pH da pasta e testes *fizz*, com o objetivo de ter uma idéia geral de como é que se encontram as amostras em relação a acidez ou a alcalinidade (determinação do pH da pasta), e também permite avaliar as características do reagente HCl (volume e concentração) a serem utilizados (teste *fizz*) no método BABM e como guia para o método relação PPA/S total.

Para a determinação do pH da pasta, foi realizado, preparando-se 10,0 g de cada amostra com 9 mL de água destilada para formar uma pasta de consistência moderada, comprovada pelo fácil deslizamento de uma espátula de borracha sobre a pasta. A quantidade da água destilada acrescentada pode ser adicionada sem limite, até atingir o ponto de saturação, levando-se em consideração a característica antes descrita. A etapa seguinte foi a leitura do pH das amostras, após o pHmetro ter sido calibrado com soluções padrões. O procedimento para obter os valores de pH consistiram em introduzir o eletrodo dentro da pasta e mexendo

cuidadosamente para obter um bom contato entre a amostra preparada e o eletrodo.

O teste *fizz* indica o volume e a concentração do reagente (HCl) que será utilizado na determinação do potencial de neutralização (PN) do método BABM. O desenvolvimento deste teste é descrito da seguinte forma: duas (2) gotas de uma solução de HCl 25% (1 parte de HCl concentrado por 3 de água destilada) adicionou-se a 0,5 g de cada amostra, que previamente foram pesadas e colocadas sobre num vidro de relógio. O objetivo da adição do ácido é verificar a presença de carbonatos nas amostras, o qual pode ser reconhecido pelo borbulhamento ou pelo som efervescente (*fizz*).

Dependendo da intensidade do som (*fizz* ou efervescência), as amostras foram padronizadas segundo a classificação da **Tabela 9** (Mend Program [22]), na qual descreve-se também o volume e concentração normal do HCl utilizado com uma amostra de dois gramas.

Tabela 9: Volume e normalidade de HCl, para ser usado na determinação do PN tomando como base 2,0 g de amostra

| Testes Fizz | HCl | |
|----------------|-------------|-----------------|
| | Volume (mL) | Normalidade (N) |
| Nenhum | 20 | 0,1 |
| Fraco | 40 | 0,1 |
| Moderado | 40 | 0,5 |
| Forte | 80 | 0,5 |

Fonte: Mend Program [22]

Após obter estes dados nos ensaios preliminares (pasta de pH e teste *fizz*), continua-se com os testes para determinar o potencial de drenagem ácida, utilizando os métodos BABM e relação PPA/S anteriormente escolhidos

4.4 Método BABM

O procedimento experimental deste método para a determinação do potencial de drenagem ácida, consiste basicamente

em duas etapas, as quais são descritas a seguir. Para um melhor entendimento, essas etapas podem ser observadas na figura 5 do esquema do procedimento total do método.

Na primeira, para a determinação do potencial de neutralização (PN), foram pesados 2 g de cada amostra e adicionado o volume de HCl obtido na classificação *fizz*, seguido de agitação moderada durante 24 horas. Após as primeiras 6 horas o pH deve ser medido. Se o valor de pH for $>2,0$ aumenta-se o volume para um valor igual ao volume e HCl obtido na classificação *fizz*. Ao final das 24 horas o pH deve ser novamente conferido e caso encontra-se na faixa 1,5 a 2,0, indica que o volume de HCl adicionado inicialmente é o adequado, porque a reação entre os componentes alcalinos das amostras com o ácido é completa. No caso de ultrapassar ($\text{pH} > 2,0$), o volume de HCl é considerado como insuficiente para a reação, no caso do $\text{pH} < 1,5$ é considerado como excesso de ácido (sobre reação). Nestes casos, experimenta-se desde o início novamente, só que esta vez com o volume de HCl próximo ou anterior ao inicialmente adicionado (indicado no teste *fizz*). Sequencialmente, devem ser tituladas as amostras usando-se uma solução de NaOH, até um valor de $\text{pH} = 8,3$. Dessa forma, obtidos os resultados foi calculado o PN para cada caso.

Na segunda parte, para o cálculo do potencial de acidez (PA) aproximadamente 5,0 g de cada amostra foi analisada e determinou-se os teores de S_{Total} e $S_{\text{Sulfático}}$, por diferencia entre os teores ($S_{\text{Total}} - S_{\text{Sulfático}}$) se determinou-se o teor de $S_{\text{Pirítico}}$. Este valor foi multiplicado por 31.25, obtendo-se assim o valor do PA.

Finalmente, com os valores determinados para PN e PA, foi calculado o potencial de neutralização apurado (PNA). Os resultados expressos em toneladas equivalentes de CaCO_3 por 1000 toneladas de material, permitiram determinar o potencial gerador de ácido das amostras.

Considerando as observações feitas por vários autores (Jambor J. L. *et al.* 1998[**13**]; Lawrence R. W. [**20**]; Mend Program [**22**]; Souza, V. P., 2001[**33**], que dão como incertos os resultados do PNA na classificação das amostras, pode também ser calculada a razão ou PN:PA (razão do potencial de neutralização, RPN), como outro parâmetro utilizado para a classificar as amostras.

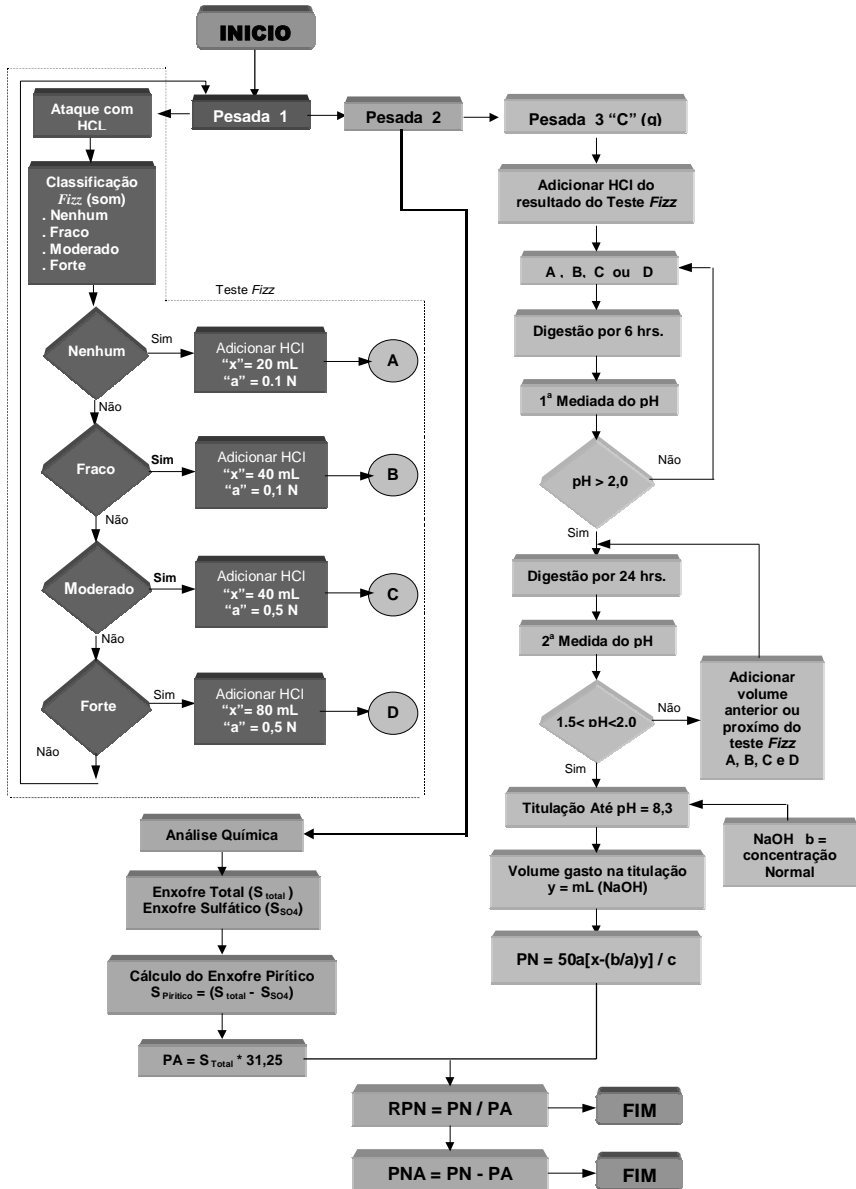


Figura 5: Esquema do processo de experimentação do método BAMB

4.5 Método da relação PPA/S total

Para o desenvolvimento experimental do método, foram pesadas 6 amostras de carbonato de cálcio (1,5; 3,0; 5,0; 10,0; 15,0; e 25,0 mg), e diluídas em 20 mL de HCl 0.1N cada amostra, para logo ser agitadas por 2 horas, depois foi adicionado 20 mL de água destilada. A condição final da solução é 20 mL de HCl 0,1N e 20 mL de água destilada. Posteriormente titulou-se com uma solução de NaOH 0,1N padronizado até um pH=5,0, e o processo geral do ensaio experimental pode ser visto na **Figura 6**.

Com os valores obtidos do peso de CaCO_3 (quantidades conhecidas) versus volume de NaOH (valores experimentais), foi construída a curva e desta obteve-se a equação de tendência. Esta equação nos permite calcular o potencial de produção alcalina (PPA), em mg de CaCO_3 eq / 500 mg de amostra para um volume NaOH (mL) adicionado na titulação de cada amostra estudada.

Para a determinação do potencial alcalino das amostras escolhidas podem ser utilizados os métodos BAB, assim como o procedimento para a obtenção da curva padrão (anteriormente descrita); tal é assim que desta vez com 500 mg da amostra escolhida CaCO_3 (reagente químico), a finalidade deste procedimento é determinar a presença de minerais alcalinas nas amostras. E a partir desta determinação calcula-se o PPA de cada amostra, pela equação de tendência, primeiramente obtida (os quais são relacionados com o gasto de NaOH (mL) na titulação). O passo seguinte constitui-se em outra curva entre o PPA versus enxofre total (S_{Total} , valores obtidos na análise química das amostras em estudo). Com este gráfico pode-se obter valores de PPA a partir dos valores de enxofre total (S_{Total}) conhecidas para outra amostra da mesma unidade geológica.

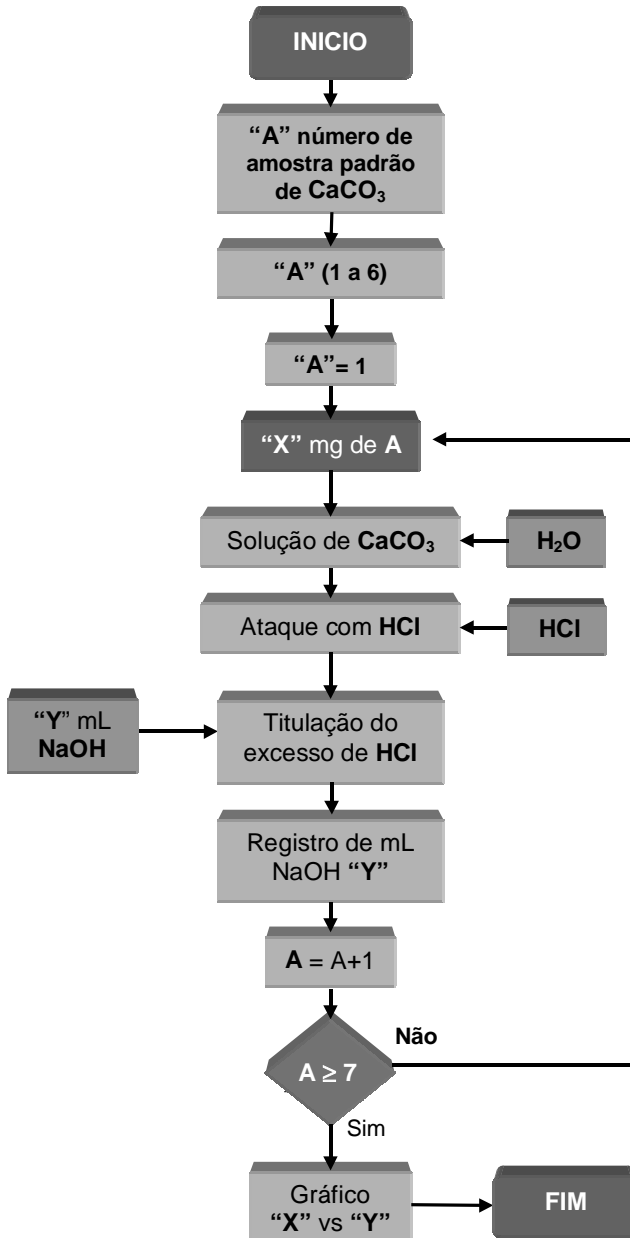


Figura 6: Esquema do processo de experimentação do método da relação APP/S

5. Resultados experimentais e discussão

Para o desenvolvimento do presente trabalho foram realizadas a análise química e a caracterização mineralógica, com o objetivo de determinar a composição elementar, bem como a constituição mineralógica.

De outro lado, as codificações realizadas nas amostras, isto é; A1, B1 e C1, que são descritas neste capítulo, representam os valores dos resultados em média aritmética das triplicatas de cada amostra.

5.1 Análise química

Os resultados obtidos das análises químicas das amostras, encontram-se nas **Tabelas 10 e 11**, sendo esta ultima especificamente para os teores de enxofre presentes nas amostras.

Tabela 10: Análise química das amostras A1, B1 e C1

| Amostras (%) | | | |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Espécie | A1 | B1 | C1 |
| TiO ₂ | 1,570 | 1,200 | 1,430 |
| MnO ₂ | 0,050 | 0,020 | 0,030 |
| Fe ₂ O ₃ | 8,530 | 3,430 | 7,400 |
| MgO | 0,570 | 0,293 | 0,937 |
| SiO ₂ | 46,670 | 29,670 | 33,670 |
| CaO | 0,420 | 0,143 | 0,640 |
| ZrO ₂ | 0,030 | 0,040 | 0,020 |
| Al ₂ O ₃ | 20,000 | 15,00 | 17,000 |
| Na ₂ O | 0,270 | 0,180 | 1,800 |
| K ₂ O | 1,830 | 1,630 | 1,200 |

Observação: Os resultados apresentados nesta tabela é a media aritmética das amostras em suas triplicatas

Observa-se da tabela 11, que a amostra A1 possui elevados teores de enxofre total e enxofre pirítico (5,191 e 4,450%) em relação às amostras B1 e C1, que apresentam menores teores. Apesar disso, estes teores indicam que, em termos de drenagem ácida as amostras apresentam uma elevada tendência para a geração deste agente poluente.

Tabela 11: Análise química referente as formas de enxofre presentes nas amostras A1, B1 e C1

| | Espécies de Enxofre (%) | | | |
|----|-------------------------|------------|-------------|------------|
| | S Total | S Pirítico | S Sulfático | S Orgânico |
| A1 | 5,191 | 4,450 | < 0,3 | 1,057 |
| B1 | 1,678 | 0,577 | < 0,3 | 0,910 |
| C1 | 1,342 | 0,160 | < 0,3 | 1,193 |

Observação: Os resultados apresentados nesta tabela é a media aritmética das amostras em suas triplicatas

5.2 Caracterização mineralógica

Aproximadamente 5 gramas de cada amostra foram utilizadas na análise estrutural utilizando MEV e DRX. Através destas técnicas podemos determinar os minerais que compõem as amostras.

Com o MEV analisou-se as amostras A1,B1 e C1 inicialmente com aumento de 50x, em forma geral. A outra condição foi considerar um aumento maior, ou seja de 500x, os quais podem ser observadas nas Fotomicrografias da Figura 7.

Na **Tabela 12** podemos observar os resultados das análises feitas com o MEV e o sistema de microanálise pontual pelo sistema de energia EDS (*Energy Dispersion System*).

Tabela 12: Resultados das análises das amostras com o MEV

| | Geral (50x) | Pontos Específicos (50x) | Pontos (500x) |
|----|-------------------------------|---|--|
| A1 | Si, Al, S, Ca, K, Fe, Ti e Zn | <ol style="list-style-type: none"> 2. S, Fe 3. S, Zn, Fe 4. Si 5. Si, Al, K | <ul style="list-style-type: none"> • Si, Ti • Ti • S, Fe, Si • Si, Al, K, Ti, Fe |
| B1 | Si, Al, S, K, Fe, Ti | <ul style="list-style-type: none"> • S, Fe • Si, Al, K • Si, Al, K, Ti, Fe • Si, Al | <ol style="list-style-type: none"> 2. Ca, P 3. Si 4. S, Ba, Si, Al |
| C1 | Zn, Si, S, O, Fe | <ol style="list-style-type: none"> 1 Si, Al, Fe, S, K, O 2 Si, Al, Fe, S, O 3 Si, Fe, Al, Ca, S, O | (1*) Si, O, Fe |

EDS : Sistema de microanálise pontual por dispersão de energia .
Observação; (1*) amostra C1 = 10000X

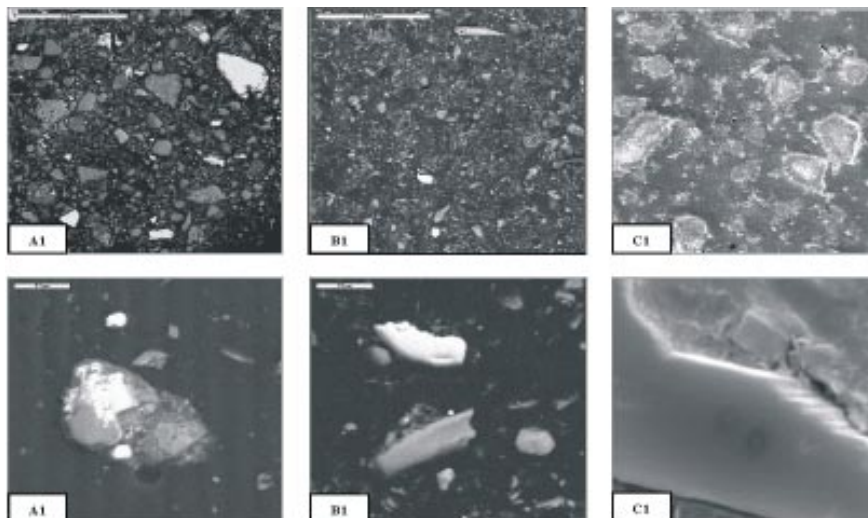


Figura 7 Caracterização mineralógica das amostras A1, B1 e C1 aumento de 50x e 500x e para C1 de 10000x

Usando a técnica de DRX, identificou-se os diversos compostos que compõem as amostras. Os resultados da caracterização mineralógica do MEV e DRX são descritos na **Tabela 13**.

Tabela 13: Composição mineralógica das amostras determinada pelo MEV e DRX

| <i>Mineralogia (DRX e MEV)</i> | |
|--------------------------------|--|
| A1 | Quartzo, Pirita, Esfalerita, Caolinita, ilmenita, K-feldspato e Carvão |
| B1 | Quartzo, Pirita, Esfalerita, Caolinita ilmenita, K-feldspato, e Carvão |
| C1 | Quartzo, Pirita, Jarosita, Caolinita, Sulfeto de alumínio, Microclínio |

Dos resultados das análises química e caracterização mineralógica podemos dizer que as amostras estudadas (A1, B1 e C1), apresentam os seguintes minerais, quartzo, pirita, esfalerita, caolinita e feldspato, ilmenita, jarosita e microclínio, não tendo sido detectada a presença de minerais carbonáticos.

5.3 Ensaios preliminares

Os resultados preliminares deste ensaio para as amostras A1, B1 e C1, apresentaram valores de pH de **5,0 3,0 e 4,0**

respectivamente. Com estes valores de pH obtidos, podemos dizer que as mostras têm alguma tendência para gerar ácido, e também estes valores de pH admitem a presença de algum ácido anteriormente formado.

Os resultados do teste *fizz* que indicam o som efervescente, apresentaram os seguintes resultados; "Nenhum" para as amostras A1 e B1, e "Fraco", para a amostra C1. Esta ausência de som para as amostras A1 e B1, indica a baixa presença de minerais consumidores de ácido, principalmente do tipo calcários. Para o caso da amostra C1, a presença de um som "Fraco", indica a existência de alguma quantidade presente destes compostos. Mas pelo origem da amostra (lodo sedimentado) o som emitido foi ocasionado muito mais pela reação do HCl com o material orgânico que se encontra na amostra, do que devido a presença de algum material carbonáceo. A **Tabela 14** mostra os resultados obtidos no teste *fizz*.

Tabela 14: Resultados da classificação *Fizz* das amostras

| Amostra | Presença de som |
|---------|-----------------|
| A1 | Nenhum |
| B1 | Nenhum |
| C1 | Fraco |

Observação: Os valores apresentados nesta tabela são a média aritmética dos resultados das triplicatas

Com a classificação feita para as amostras com o teste *fizz*, determinou-se o uso da concentração dos reagentes para digestão e a titulação na determinação do potencial de neutralização (PN), os quais são descritos a seguir.

- 1) 20 mL HCl 0,1 N para a digestão
- 2) NaOH 0,1 N para a titulação

5.4 Método BABM

Os resultados do PN obtidos e mostrados na tabela 15, podemos dizer que as amostras não contêm minerais para atuar

como consumidores de ácido, de tipo calcita. A presença de Quartzo (SiO_2), nas amostras, são muito pouco prováveis de serem atacados nos testes de laboratório, por esta razão a ação destes minerais para neutralizar o ácido é completamente fraca (Mend Program [22]). Além disso, os autores (Bowel R. J. *et al.*, 2000[3]; Souza V. P., 2001[33]) descrevem as capacidades de neutralização de vários minerais (capítulo 2, tabela 2.6), na qual aparece o quartzo considerado como inerte, dentro de uma faixa de pH de 3,3 a 3,5 e com uma capacidade de neutralização aproximadamente menor que 0,01. Para a Caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) a capacidade de neutralização considera-se um imtemperismo lento com valores na faixa de 0,5 a 2,9 numa faixa de pH de 2,4 a 5,1. Para o K-feldspato a capacidade de neutralização, descrita também pelos mesmos autores, é muito baixa, aproximadamente numa faixa de 0,2 a 0,6, dentro dos valores de pH de 2,2 a 4,1. Eles são considerados como minerais inertes em termos de potencial de neutralização; por conseguinte as amostras A1, B1, e C1, carecem de minerais potencialmente consumidores de ácido.

O potencial de acidez calculado para qualquer amostra, está relacionado com os minerais geradores de ácido (sulfetos). Nos resultados apresentados nas tabelas 10 e 11, correspondentes às análises química e mineralógica, podemos observar uma elevada presença destes minerais geradores de ácido, tais como pirita e esfalerita. Desta forma a pirita (FeS_2) principal sulfeto gerador de ácido presente nas amostras e os teores das espécies de enxofre presentes nas amostras (S_{Total} , $S_{\text{Pirítico}}$ e $S_{\text{Sulfático}}$), serão as que definirão a geração de ácido. A esfalerita (ZnS), presente também nas amostras possui uma certa capacidade de gerar ácido (Jeninngs S. R., 2000 [16]). A ilmenita (FeTiO_3), principalmente contribui com elementos tóxicos como o titânio e o ferro. Este último pode contribuir na oxidação dos sulfetos como um agente oxidante (Nicholson R.V. 1994[24]). Em consequência, com os valores obtidos para o potencial de acidez (PA), mostrados na **Tabela 15**, podemos afirmar que as amostras estudadas são **geradoras de ácido**.

Pelos resultados obtidos para o potencial de neutralização apurado (PNA) descritos na **Tabela 15**, e Pode-se observar que estes valores negativos classificam as amostras como **“potencialmente produtoras de ácido ou fontes geradoras de drenagem ácida”** (Kontopoulos A. *et. al*, 1995 [18]; Mend Program [22]). Por outro lado, quando são considerados os valores

na faixa de PNA -20 a +20 (Souza V. P., 2001[**33**]), eles podem ser denominados sensíveis em sua classificação e desta forma, ser incluídos dentro do campo denominado das incertezas. Como os valores obtidos para as amostras que foram objeto de estudo ultrapassam a faixa com valores muito negativos (<-20), estes não se encontram no campo das incertezas, classificando-se diretamente.

Em relação aos métodos do Balanço Ácidos-Base (BAB), foram feitas algumas observações no que respeita ao enxofre total para a determinação do potencial de acidez (PA), segundo as quais o enxofre total é a única forma de enxofre presente nas amostras, sendo assim, sobre estimados os valores finais do Potencial de Neutralização Apurado (PNA). Assim, mesmo essas observações recomendam que para evitar este erro analítico devem ser consideradas todas as formas de enxofre presentes nas amostras, afirmando que elas contribuem na formação de drenagem ácida. No presente trabalho levou-se em consideração essa observação, e os resultados do PA foram obtidos pela determinação de três formas de enxofre. Também, na pesquisa feita pelo Programa Mend Canada, 1989 [**22**], no qual se descreve a avaliação do potencial de drenagem ácida de várias amostras utilizando-se diversos métodos, as análises dos resultados revelaram que as amostras **“...apresentam leves variações, mas que não prejudicam a classificação final das amostras...”**. Para estes casos, as diferenças deste e outros critérios não influenciam significativamente a interpretação dos resultados.

Os valores obtidos da RPN nos indicam o equilíbrio entre os componentes consumidores e os componentes geradores de ácido, que estejam na amostra a ser avaliada numa relação de 3 a 1. Isto quer dizer, que com os resultados obtidos (**A1 = 0,0364; B1 = -0,0975 e C1 = -0,3571**) para o RPN, são baixos, confirmando a carência de compostos consumidores de ácido. Dessa forma, os resultados obtidos para RPN podemos dizer que as amostras em estudo têm um **“elevado potencial para a formação de drenagem ácida”**. Estes resultados são apresentados na **Tabela 15**.

Tabela 15: Resultados do método BABM, no PN, PA, PNA e RPN

| Amostra | Resultados de Método BABM (t eq de CaCO ₃ / 1000 t de material) | | | | |
|---------|---|----------|-----------|-----------|------|
| | PN | PA | APN | RPN | DAM? |
| A1 | 5,5617 | 152,8125 | -147.2508 | 0,0364:1 | Sim |
| B1 | - 4,1975 | 43,0625 | -47.2600 | -0,0975:1 | Sim |
| C1 | -11,6292 | 32,5625 | - 44,1917 | -0,3571:1 | Sim |

Observação: Os valores apresentados nesta tabela são a media aritmética dos resultados das triplicatas

PN = $\{50(a)[x-(b/a)y]\}/c$ **Onde:** **c** = Peso (g) da amostra; **x** = Volume de HCl gasto (mL); **a** = Concentração normal de HCl; **b** = Concentração normal de NaOH; **y** = Volume de NaOH gasto na titulação (mL)

PA = $(\%S_{\text{Pirítico}})(31,25)$; $\%S_{\text{Pirítico}} = S_{\text{Total}} - \%S_{\text{Sulfático}}$

PNA = PN - PA

RPN = PN/PA

5.5 Método da relação PPA/S_{Total}

A curva padrão (CaCO₃ vs NaOH) e a tendência da mesma podem ser observadas na **Figura 8**. Os valores calculados pela equação da curva para PPA são: **A1 = - 11,3821**; **B1 = - 15,0432** e **C1 = - 15,6911**. Observa-se que estes valores encontram-se fora dos valores positivos do eixo "X" (mg eq CaCO₃ / 500 mg de amostra). A razão pela qual se obtiveram estes valores tem a seguinte explicação: quando as amostras foram atacadas com o HCl, no processo de digestão, o ácido, ao não encontrar componentes consumidores de ácido do tipo carbonático (determinados pelos análises DRX e MEV), na titulação o gasto de NaOH foi maior e, por conseguinte, levou os cálculos a apresentarem resultados muito negativos.

Outro aspecto a ser destacado em relação ao gráfico da Figura 8, é que o mesmo somente fornece a determinação de PPA de amostras contendo minerais que gerem alcalinidade. Por essa razão não deve ser descartada sua utilização, já que neste caso

as amostras estudadas com este método, não contêm nenhum mineral potencialmente gerador de alcalinidade e desta forma podem ser classificadas como potencialmente geradoras de drenagem ácida. Os resultados podem ser observados na **Tabela 16**.

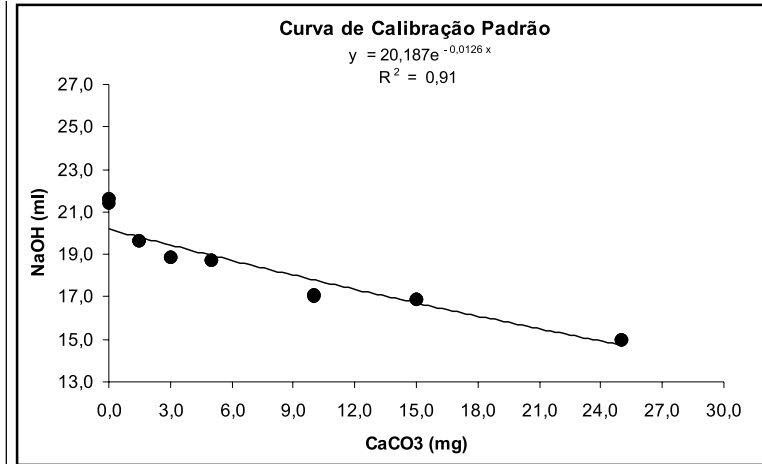


Figura 8: Curva padrão e tendência da curva

Dos resultados apresentados na **Tabela 16**, observa-se que as amostras são totalmente geradoras de ácido. A razão do PPA/ S_{Total} com estes valores podem ser relacionados com várias amostras da mesma unidade geológica e comparados com valores resultantes dos métodos cinéticos.

Tabela 16: Resultados do método da relação PPA/S no que respeita ao PPA e Razão PPA/ S_{Total}

| R Resultados do PPA e da Razão do PPA/ S_{Total} (mg eq CaCO ₃ / 500 mg de amostra) | | | |
|--|----------|---------------|------------------------|
| Amostra | PPA | % S_{Total} | Razão PPA/ S_{Total} |
| A1 | -11,3821 | 5,191 | -2,1927 |
| B1 | -15,0432 | 1,678 | -8,9650 |
| C1 | -15,6911 | 1,342 | -11,6923 |

Observação: Os valores apresentados nesta tabela são a media aritmética dos resultados das triplicatas. PPA: $\ln(Y/20,187) = -0,0126X$; % S_{Total} : por análise química

6. Comparação dos resultados dos métodos

Dos resultados apresentados na **Tabela 17** podemos observar que os dois métodos têm uma coerência nos seus resultados e a classificação das amostras. Os valores são baixos com respeito ao consumo de ácido (PN) e também o potencial de produção alcalina (PPA).

Os valores de PNA comparados com PPA para as amostras, demonstram uma enorme variação. Isto se deve à técnica de determinação utilizada para os métodos. Porém em termos de drenagem ácida, os dois apresentam um elevado potencial na geração de ácido.

Os valores de RPN e PPA/S_{Total} são muitos similares com algumas variações os quais também se devem aos procedimentos (técnicas experimentais), mas os resultados que classificam as amostras também como potencialmente geradores de drenagem ácida são coerentes.

Tabela 17: Comparação dos resultados dos métodos BABM e PPA/S_{Total}

| | <i>Método BABM</i> (t eq de $CaCO_3$ / 1000 t de material) | | | <i>Método PPA/S_{Total}</i> (mg eq $CaCO_3$ / 500 mg de amostra) | | |
|-----------|---|------------|--------------|--|---|--------------|
| | <i>PN</i> | <i>RPN</i> | <i>DAM ?</i> | <i>PPA</i> | <i>Razão PPA/S_{Total}</i> | <i>DAM ?</i> |
| <i>A1</i> | 5,5617 | 0,0364 | <i>Sim</i> | -11,3821 | -2,1927 | <i>Sim</i> |
| <i>B1</i> | -4,1975 | -0,0975 | <i>Sim</i> | -15,0432 | -8,9650 | <i>Sim</i> |
| <i>C1</i> | -11,6292 | -0,3572 | <i>Sim</i> | -15,6911 | -11,6923 | <i>Sim</i> |

Observação: Os valores apresentados nesta tabela são a media aritmética dos resultados das triplicatas

7. Conclusões e recomendações

7.1 Conclusões

1) Em função dos resultados obtidos conclui-se que os métodos mais adequados para avaliar o potencial da drenagem ácida de rejeitos são; o balanço ácido base modificado (BABM) e o método do potencial alcalino (PPA/S_{Total}).

2) Pelo método BABM, determinou-se que as amostras estudadas, rejeitos grossos (A1) da mina Esperanza - Carbonífera Metropolitana S.A. , Santa Catarina e Brasil, rejeitos finos (B1) da mina Fontanella - Carbonífera Metropolitana S.A., Santa Catarina - Brasil e lodo sedimentado (C1) da lagoa de Jacarepaguá, Rio de Janeiro - Brasil, apresentam um potencial para gerar drenagem ácida, pois os valores obtidos do potencial de neutralização apurado (PNA), para; A1 = - 147,2508; - 42, 2600 e C1 = - 44,1917, são inferiores aqueles compreendidos na faixa das incertezas (-20 a +20).

3) Destas amostras A1, B1 e C1, a amostra da mina Esperanza (A1), apresenta maior potencial para gerar drenagem ácida (PNA = - 147,2508). Por outro lado, seus teores de enxofre piritico e enxofre total A1 = 4,450 % e 5,191 %, respectivamente, também são maiores. O método BABM permite-nos inferir que um teor de enxofre piritico alto, aumenta o potencial de drenagem ácida.

4) Baixos teores dos agentes neutralizantes e/ou total ausência (calcários), associados aos maiores teores de enxofre piritico, também incrementa o potencial de drenagem ácida.

5) Através do método PPA/S_{Total} também calculou-se que as amostras estudadas rejeitos grossos (A1) da mina Esperanza - Carbonífera Metropolitana S.A., Santa Catarina - Brasil, rejeitos finos (B1) da mina Fontanella - Carbonífera Metropolitana S.A., Santa Catarina - Brasil e lodo sedimentado (C1) da lagoa de Jacarepaguá, Rio de Janeiro - Brasil, apresentam um potencial para

gerar ácido, pois seus valores de PPA são negativos ($A1 = - 11,3821$; $B1 = - 15,0432$ e $C1 = - 15,6911$).

7.2 Recomendações

1) Trabalhar com um número maior de amostras e submetendo-as também a um maior número de métodos preditivos que representem um maior grau de confiabilidade ao universo estudado.

2) Avaliar outros métodos através de critérios ponderados considerando-lhos como melhores, intermédios e baixos, e determinar as diferenças ao serem aplicados na determinação do potencial de drenagem ácida para as mesmas amostras a estudar.

3) Elaborar um programa de simulação do método mais adequado para a determinação do potencial da drenagem ácida.

4) Cuidados especiais devem ser tomados pelos responsáveis por esses rejeitos e a dragagem do lodo sedimentado, no que diz respeito ao manuseio e disposição, uma vez que poderão causar sérios problemas ambientais.

Referências bibliográficas

- [1] BANNER S. G.; GOULD G. W.; D. W. BLOWES D. W., "Microbial Populations Associated with the Generation and Treatment of Acid Mine Drainage", *Chemical Geology*, V. 169, pp. 435 – 448, 2000
- [2] BORMA L. S., "Acidificação e Liberação de Metais Pesados em Sedimentos Dragados Ricos em Sulfetos de Fe", Tese de Dissertação de Doutorado, 186 pp, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 1998
- [3] BOWEL R. J.; REES S. B.; PARSHLEY J. V., "Geochemical Prediction of Metal Leaching and Acid Generation: Geologic Controls and Baseline Assessment", *Geology and Ore, Great Basin and Beyond Processing*, V. II, pp. 799 – 822, 2000
- [4] CETEM/MCT, Projeto Conceitual para a Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense, RT33/2000, RT45/200, RT46/200 - Relatório Técnico Elaborado para SIECESC Volume 1, 2 e 3, 2001
- [5] CHENG-KUO L.; TRUJILLO E. N.; WILLIAM W., "A Tree-Dimensional, Three Phases Geochemical Kinetic Model for Acid Rock Drainage", 4th Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, British Columbia, Canada, 1997
- [6] CLAIR N. S.; PERRY L. M.; GANE F.; PARKIN F., *Chemical Environmental Engineering*, Mc Graw-Hill, INCORRETO, 4th Edition, 1994
- [7] CROUNDWELL F. K., "How do Bacteria Interact with Minerals", *Biohydrometallurgy, Fundaments Technology and Sustainable Development*, IBS-2001, Part. A, pp. 149 – 158, 2001
- [8] ENVIRONMENT AUSTRALIA, *Managing Sulphidic Mine Wastes and Acid Drainage*, One Booklet in a Series on, Best Practice Environmental Management in Mining, Australia, May 1997
- [9] EVANS P.; SKOUSEN J., "Effect of Digestion Method on Neutralization of Overburden Samples Containing Siderite", *Acid Mine Drainage Control & Treatment*, Compiled West Virginia University, pp. 21 – 33, 1995
- [10] GOULD W. D., "The Role of Microbiology in the Prevention and Treatment of Acid Mine Drainage", *Workshop, CANMET/CETEM, Mining and Environment*, pp. 68 – 77, 1996
- [11] GRAY F. N., "Acid Mine Drainage Composition and the Implications for Its Impact on Logic System", *Water Resources*, V.32, n.7, pp. 2122– 134, 1998

- [12] GROUT J. A.; LEVINGS C. D., "Effects of Acid Mine Drainage from an Abandoned Copper Mine, Britannia Mines, Howe Sound, British Columbia, Canada, on Transplanted Blue Mussels (*Mytilus Edulis*)", *Marine Environmental Research*, V. 51, pp. 265 – 288, 2001
- [13] JAMBOR J. L., "Mineralogy of Sulfidic-Rich Tailings and their Oxidation Products", *Mineral Association of Canada, Short Course, Handbook on Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes*, V. 22, pp. , 1994
- [14] JAMBOR J. L.; BLOWES D. W., "Theory and Applications of Mineralogy in Environmental Studies of Sulfide Bearing Mine Wastes", *Environmental Mineralogy, Mineral Association of Canada, Short Course*, v. 27, Ottawa Ontario, pp. 367 – 401, 1998
- [15] JENNINGS S. R.; DOLKLHOPF D. J., "Acid-Base Account Effectiveness for Determination of Mine Wastes Potential Acidity", *Journal of Hazardous, Materials*, V. 41, pp. 161 – 175, 1995
- [16] JENNINGS S. R.; DOLKLHOPF D. J.; INSKEEP W. P., "Acid production from Sulfide Minerals Using Hydrogen Peroxide Weathering", *Applied Geochemistry*, v. 15, pp. 247 – 255, 2000
- [17] KANIA T., "Laboratory Methods for Acid-Base Accounting: an Update", *Pennsylvania, Department of Environmental Protection, Ebensburg, PA15931*
- [18] KONTOPOULUS A.; KOMNITSAS K.; XENIDIS A.; PAPASSIOPI N., "Environmental Characterization of the Sulphidic Tailings in Lavrion", *Minerals Engineering*, v. 8, n. 10, pp. 1209 – 1219, 1995
- [19] KORYAK M., "Origins and Ecosystem Degradation Impacts of Acid Mine Drainage", *EPA/625/R-95/007, Anaconda, MÉTODO, Denver Co., Sacramento Ca., 1994*
- [20] LAWRENCE R. W., "Prediction of the Behavior of Mining and Processing Wastes in the Environment", *Western Regional Symposium on Mining and Mineral Processing Wastes, Littleton Colorado*, pp. 115 – 121, AIME – SME
- [21] MAREE J. P.; STRYDOM W. F.; DE BEER M., "Integrated Iron (II) Oxidation and Limestone, Neutralization of Acid Mine Water", *Water Science and Technology*, V. 39, n. 10-11, pp. 231 – 238, 1999
- [22] MEND PROGRAM - Environment Canada, Investigation of

- Prediction Techniques for Acid Mine Drainage, Mend, Project 1.16.1a; 1.16.1b; 1.16.1c, CANMET, 1991
- [23] MORIN K. A.; HUTT N. M., "Discrete-Zone Mixing of Net-Acid-Neutralizing and Net-Acid Generating Rock: Avoiding the Argument Over Appropriate Ratios", 5th International Conference on Acid Rock Drainage, Denver USA, V. 2, pp. 797 – 803, 2000
- [24] NICHOLSON R. V., "Iron Sulfide Oxidation Mechanisms: Laboratory", Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook on Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes, V. 22, pp. 163 - 183, 1994
- [25] PHILLIP E.; SANTO R.; DAVID C., "Growth of Sulfate-Reducing Bacteria Under Acidic Conditions in an Upflow Anaerobic Bioreactor as a Treatment System for Acid Mine Drainage", Water Resources, V. 32, n. 12, pp. 3724 – 3730, 1998
- [26] RITCHIE A. I. M., "The Waste-Rock Environmental", Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook on Chemistry of Sulfide Mine-Wastes, V. 22, pp. 133 – 161, 1994
- [27] RAO S. R.; FINCH J. A.; KUYUCAK N., "Technical Note Ferrous-Ferric Oxidation in Acid Mineral Process Effluents: Comparison of Methods", Minerals Engineering, V. 8, n. 8, pp. 905 – 911, 1995
- [28] SASAKI K.; TSUNEKAWA M.; OHTSUKA T.; KONNO H., "The Role of Sulfur- Oxidizing Bacteria Thiobacillus Thiooxidans in Pyrite Weathering", Colloids and Surfaces, V. 133, pp. 269 – 278, 1998
- [29] SCHIPPER A.; JOZSA P. G.; SAND W.; KOVACS W. M.; JALEA M., "Microbiological Pyrite Oxidation in a Tailings Heap and its Relevance to the Death of Vegetation", Geomicrobiology Journal, V.17, pp. 151 – 162, 2000
- [30] SKOUSEN J.; FAULKNER B.; STERNER P., "Passive Treatment Systems and Improvement of Water Quality", Acid Mine Drainage Control & Treatment, Virginia University, pp. 243 – 255, 1995
- [31] SKOUSEN J., "Prevention of Acid Mine Drainage", Acid Mine Drainage Control & Treatment, Compiled West Virginia University, pp. 13 – 14, 1995
- [32] SKOUSEN J.; SMITH R.; SENCINDIVER J., "The Development of the Acid-Base Account", Acid Mine Drainage Control & Treatment, Compiled West Virginia University, pp. 15 – 20, 1995

- [33] SOUZA V. P., "Drenagens Ácidas do Estéril Piritoso da Mina de Urânio de Poços de Caldas: Interpretação e Implicações Ambientais", Tese de Dissertação de Mestrado, 143 pp, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP, 1995
- [34] SOUZA V. P., "Formação de Barreira Geoquímica para Abatimento de Drenagens Ácidas de Pilhas de Estéril Piritoso", Tese de Doutorado, 143 pp, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP, 2001
- [35] THOMAS V. D.; HERRMANN J. G., "Focusing on the Problem of Mining Wastes an Introduction to Acid Mine Drainage", EPA/625/R-95/007, Anaconda MT, Denver Co, Sacramento, CA, 1994
- [36] ZEBALLOS F. C., "Modelagem matemática da Lixiviação Química e Bacteriana de Minérios de Cobre em Pilha", Tese de Dissertação de Mestrado, 115 pp., Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, RJ, 2001