

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Parâmetros Físico-Químicos e Geoquímicos na Mitigação de Drenagem Ácida de Mina Utilizando Método de Cobertura Seca: Estudos em escala piloto

PROVISÓRIA

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Dilma Vana Rousseff

Presidente

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

Clelio Campolina Diniz

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia e Inovação

Alvaro Toubes Prata

Secretário-Executivo

Kayo Julio Cesar Pereira

Coordenação-Geral das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processos Minerais

Cosme Antônio de Moraes Regly

Coordenador de Administração

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coordenador de Apoio Tecnológico às Micro e Pequenas Empresas

Jackson de Figueiredo Neto

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

ISBN 978-85-8261-017-6

STA - 78

Parâmetros Físico-Químicos e Geoquímicos na Mitigação de Drenagem Ácida de Mina Utilizando Método de Cobertura Seca: Estudos em escala piloto

Vicente Paulo de Souza

DSc. Engenharia Mineral/EPUSP (USP), Pesquisador do
CETEM/MCTI.

Mario Valente Possa

DSc. Engenharia Mineral/EPUSP (USP), Pesquisador do
CETEM/MCTI.

Anderson Borghetti Soares

DSc. Geotecnia/COPPE (UFRJ).

Paulo Sérgio Moreira Soares

DSc. Escola de Química (UFRJ).

CETEM/MCTI

2014

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Luis Gonzaga Santos Sobral

Editor

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

Mariza Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio M. Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Sílvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos A. da Costa (UERJ), Fátima Maria Z. Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (PETROBRÁS), Luis Enrique Sánches (EPUSP) e Virginia S. Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minerometalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

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

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

Valéria Cristina de Souza

Editoração Eletrônica

Andreza Milheiro

Revisão

Souza, Vicente Paulo

Parâmetros físico-químicos e geoquímicos na mitigação de drenagem ácida de mina utilizando método de cobertura seca: estudos em escala piloto / Vicente Paulo de Souza [et al.]. —Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014.

42p. (Série Tecnologia Ambiental, 78)

1. Drenagem ácida. 2. Carvão. 3. Geoquímica. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Souza, Vicente Paulo. III. Possa, Mario Valente. IV. Soares, Anderson Borghetti. V. Soares, Paulo Sergio Moreira. VI. Série.

CDD – 628.16832

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	9
1 INTRODUÇÃO	11
1.1 Objetivo	12
2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO	13
2.1 Aspectos Gerais	13
3 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E GEOQUÍMICOS	15
3.1 Lisímetro I	15
3.2 Lisímetro II	20
3.3 Lisímetro III	25
3.4 Lisímetro IV	30
4 CONCLUSÕES	36
4.1 Tratamentos	36
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	38
6 AGRADECIMENTOS	39
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

RESUMO

Os estudos, em escala piloto, realizados na Estação Experimental Juliano Peres Barbosa fizeram parte de um projeto pioneiro no Brasil e teve por finalidade a avaliação do desempenho de diferentes sistemas de materiais de cobertura (cobertura seca), por meio de instrumentação eletrônica, amostragens e monitoramento a longo prazo, visando a mitigação da geração de drenagem ácida de mina em depósitos de rejeitos piritosos de carvão mineral.

A Estação foi construída e operada na Mina Verdinho - pertencente à Carbonífera Criciúma S.A. (CCSA). O estudo consistiu no emprego do método de cobertura seca ("dry cover") como uma das metas do Projeto PROGERA (Convênio FINEP 01.02.0167.00). O presente trabalho tem por finalidade apresentar os resultados obtidos nos estudos da geoquímica do proceso ocorrido em quatro lisímetros monitorados. Os resultados de campo obtidos no monitoramento, no período de 2007 a 2012, indicaram bom desempenho dos modelos experimentais (células experimentais) projetados com cobertura que utilizaram materiais disponíveis na região de realização dos estudos. A redução dos volumes percolados anualmente nos rejeitos cobertos foi de cerca de 100% para a célula 3 e de 80 a 90% para a célula 4. No caso desta última, observou-se a manutenção de graus de saturação elevados nas camadas de cobertura, na maior parte do período de monitoramento, o que minimizou a entrada de oxigênio para o interior do rejeito inibindo as reações de geração de drenagem ácida de mina (DAM). Constatou-se que além da redução do volume das lixívias desses dois modelos, alcançou-se valores de pH (**mencionar, pelo menos, a faixa de pH**) elevados e concentrações de espécies químicas muito abaixo dos valores permitidos pela a Resolução 430 de 2011 do CONAMA, o que exige da necessidade de tratamento químico do efluente.

A exceção ocorreu para as concentrações de manganês e de sulfato para as quais é recomendado, tão somente, um tratamento passivo para reduzir essas concentrações e alcançar a conformidade com a legislação ambiental. Os resultados experimentais mostram que o uso de cobertura seca, quando devidamente projetada, é um método muito eficaz na redução dos impactos ambientais gerados pela drenagem ácida de mina, acarretando uma redução dos custos de tratamento. Ressalta-se a necessidade de estudos posteriores relacionados ao comportamento hídrico das coberturas secas aplicadas em depósitos de rejeitos (bi e tridimensionais), como também do entendimento do mecanismo de fluxo de oxigênio para o interior da pilha de rejeito. Quanto às lixívias oriundas das células 1 e 2, sem cobertura seca, torna-se necessário um tratamento químico prévio, via elevação do pH dessa lixívia com conseqüente hidrólise das espécies iônicas metálicas e formação dos hidróxidos correspondentes, seguido de tratamento passivo para reduzir as concentrações de manganês e sulfato antes do descarte.

Palavras-chave

geoquímica, carvão; drenagem ácida de mina; rejeito de carvão; lisímetro, cobertura seca.

ABSTRACT

The pilot-scale studies, carried out at the Juliano Peres Barbosa Experimental Station made up part of a pioneering project in Brazil and was aimed at assessing the performance of different coverage material systems (dry cover), by means of electronic instrumentation, sampling and long-term monitoring, in order to mitigate the generation of acid rock drainage in deposits of pyrite-bearing tailings out of coal mine.

The Pilot Scale experiment was built and operated at Verdinho Mine - belonging to Carbonifera Criciúma S.A. (CCSA). The study consisted in the use of the "dry cover" technology as one of PROGERA'S Project goals (FINEP Agreement 01.02.0167.00). The present work aims at presenting the results obtained in the geochemistry process that happened in four monitored lysimeters. Field results obtained during the monitoring period from 2007 to 2012 indicated good performance of the experimental models projected with covering that used available materials in the area. The reduction of the annually percolated volumes in the covered wastes was about 100% for the cell 3 and 80 to 90% for the cell 4. In the case of this last one, the maintenance of high saturation degrees was observed in the covering layers, in most of the monitor period, which minimized the oxygen flow to the interior of the waste heap inhibiting the DAM reactions to take place. Besides the volume reduction, the leachates of those two lysimeters presented high pH values pH 6,0 – 7,0), and chemical species concentrations far below the values allowed by the CONAMA Resolution 430, which exempt of the need of chemical treatment of the effluent. The exception happened for the manganese and of sulphate concentrations for which just a passive treatment is recommended to reduce the those concentrations so as to complying with the environmental legislation. The experimental results show that

the use of dry covers, when properly projected, is a very effective method in the reduction of the environmental impacts generated by the acid rock drainage causing treatment cost reduction. The need of subsequent studies related to the hydrous behaviour of the applied dry covers is emphasized in wastes deposits (bi and three-dimensional), as well as the understanding of the oxygen flow mechanism to the waste heap. As far as the leachates out of cells 1 and 2, without dry cover, it becomes necessary a previous chemical treatment, by raising their pH with consequent hydrolysis of metallic ionic species, generating the corresponding hydroxides, followed by passive treatment to reduce the concentrations of manganese and sulphate prior their disposal.

Keywords

Geochemistry, coal, acidy mine drainage, waste, lysimetres, dry cover.

1 | INTRODUÇÃO

Um dos principais aspectos ambientais da mineração de carvão no estado de Santa Catarina é a geração de drenagem ácida de mina (DAM) provocada pela oxidação de sulfetos minerais contidos no rejeito. A estratégia de gerenciamento mais efetiva, em termos de custos, do problema da oxidação desses sulfetos é a integração dos controles hidrogeológicos e de oxidação em todos os estágios da mineração, ou seja, desde o planejamento até o plano de fechamento da mina, e trabalhar de maneira coordenada para minimizar os riscos de geração da DAM.

Basicamente, a estratégia de controle requer a exclusão de um ou mais fatores que contribuem para a geração das águas ácidas, tais como o sulfeto mineral, oxigênio e água. Naqueles locais em que as drenagens não podem ser eliminadas, elas devem ser tratadas. A minimização da geração de DAM requer o controle dos seguintes parâmetros:

- i) taxas de oxidação dos sulfetos minerais e geração de ácido, restringindo o acesso do oxigênio e/ou da água, inibindo, desta forma, a atuação dos micro-organismos catalisadores como as bactérias das espécies *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Acidithiobacillus ferrooxidans*;
- ii) percolação da água através do material para inibir a migração ou transporte dos produtos de oxidação oriundos da superfície das partículas oxidadas; e
- iii) balanço entre alcalinidade e acidez, de forma que os produtos de oxidação e outros constituintes solúveis sejam precipitados e imobilizados dentro do material.

Dentre os fatores supramencionados, a redução da disponibilidade de oxigênio é o controle mais efetivo sobre a taxa de oxidação. Uma cobertura que apresente uma baixa permeabilidade à difusão do oxigênio, provavelmente também irá restringir o movimento da água intersticial e de percolação, reduzindo, desta forma, não só a taxa de oxidação como também o transporte dos produtos. A melhor prática de gerenciamento ambiental requer uma adaptação específica para as fontes geradoras e uma compreensão do meio ambiente local para que se obtenha a forma de cobertura mais adequada (Needham; Brook, 1997 apud Souza, 2002).

1.1 | Objetivo

O presente trabalho teve como objetivo descrever os comportamentos físico-químico e geoquímico dos experimentos realizados na Planta Piloto da Estação Experimental Juliano Peres Barbosa (EEJPB) projetada e implantada pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) na Mina Verdinho da Carbonífera Criciúma S.A. (CCSA).

2 | DESCRIÇÃO DO PROCESSO

2.1 | Aspectos Gerais

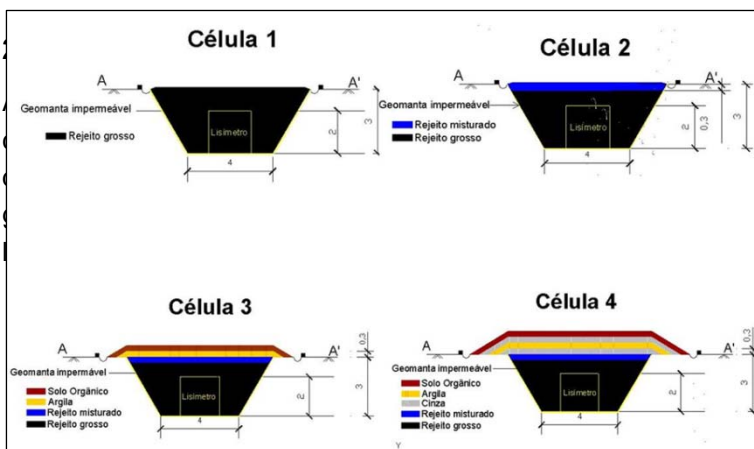
A Estação Experimental Juliano Peres Barbosa (EEJPB), que foi projetada pelo CETEM e operou sob sua supervisão entre os anos de 2007 e 2012 e teve por objetivo avaliar o desempenho da aplicação de diferentes tipos e configurações de materiais de cobertura sobre quatro células experimentais contendo rejeitos de carvão gerados no Lavador da Mina Verdinho.

A Estação é composta por três unidades físicas: quatro células experimentais, laboratório destinado à realização de análises físico-químicas expeditas e para a aquisição de dados e uma estação meteorológica.

Durante a operação da EEJPB foram desenvolvidas as seguintes atividades principais:

- i) medição regular de dados meteorológicos (evaporação em um tanque de evaporação classe A e precipitação – em um pluviômetro Ville de Paris), volumes de escoamento superficial e volumes de água percolados nas quatro células experimentais;
- ii) coleta de dados de aquisição automática, registrados em um “data logger”, junto às células experimentais, a saber: umidade, sucção e temperatura por sensores instalados nas camadas de cobertura e nos rejeitos; e de precipitação por um pluviógrafo. Também foram coletados dados climáticos da estação meteorológica (precipitação, temperatura do ar, umidade relativa, velocidade e direção dos ventos e pressão atmosférica);

- iii) coleta de amostras de efluentes (percolado nos lisímetros) para a determinação de parâmetros físico-químicos e geoquímicos; e
- iv) interpretação dos dados obtidos durante a operação da EEJPB para a avaliação da qualidade e do volume de efluentes gerados no rejeito para cada tipo de cobertura.



Fonte: modificado de Borghetti Soares *et alii.*, 2009.

Figura 1. Configurações das quatro células experimentais da EEJPB.

3 | PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E GEOQUÍMICOS

As análises de parâmetros físico-químicos e geoquímicos foram realizadas em amostras coletadas dos efluentes gerados nos lisímetros de cada uma das células experimentais.

3.1 | Lisímetro I

O lisímetro I, instalado na célula 1, representa a condição do rejeito sem qualquer tipo de cobertura para mitigar a geração da drenagem ácida de mina. Desta forma é o modelo experimental referencial aos demais reproduzidos na unidade piloto, permitindo o acompanhamento da variação dos valores de pH e Eh como uma medida indireta da oxidação da pirita.

3.1.1 | Variação do pH e Eh

A Figura 2 mostra a variação do pH e do potencial de oxi-redução (Eh) do efluente percolado no lisímetro I, considerando um período que compreende o início do monitoramento final de 2007 até o final do ano de 2011. Os dados apresentados caracterizam o efluente percolado como ácido, com baixos valores de pH, entre 0,5 e 2,0, e altos valores de potencial de oxi-redução, entre 600 e 700mV x pH indicando com isso, uma forte atuação bacteriana e apresentando um efluente marrom alaranjado típico de presença de íons Fe^{3+} .

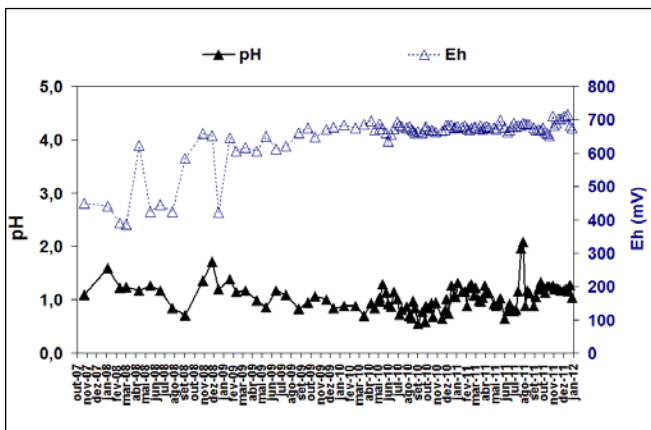
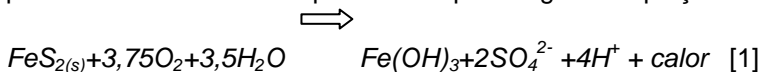


Figura 2. Gráfico pH vs. Eh do efluente do lisímetro I durante o período de monitoramento.

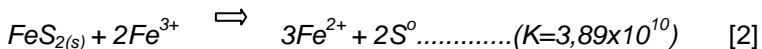
Do início do monitoramento até o final do ano de 2008 observou-se uma grande dispersão nos valores de Eh do efluente percolado no lisímetro I, que são inconsistentes com os valores de pH lidos neste período, como pode ser visto na Figura 2. A partir de 2009 o efluente percolado no lisímetro I apresentou valores de pH baixos (em torno de 1,0) e Eh elevados (entre 600 e 700mV vs.pH), sendo a temperatura na faixa de 37 a 70°C, devido às reações exotérmicas de biolixiviação.

Teoricamente, esses valores de Eh e pH correspondem a região do diagrama de estabilidade termodinâmica (diagrama de Pourbaix) das condições ótimas de operacionalidade para o desenvolvimento dos micro-organismos atuantes. Esses resultados são bastante coerentes uma vez que o rejeito no lisímetro I ficou totalmente exposto às intempéries.

A geração do efluente ácido no lisímetro I pode ser entendida pelo conhecimento do mecanismo de oxidação da pirita. A reação geral estequiométrica que representa a oxidação da pirita e da marcassita é representada pela seguinte equação:



Na maioria das amostras de drenagem, oriundas da mineração de carvão, a abundância de íons ferrosos (Fe^{2+}) indica que as reações químicas estão em um estágio intermediário de uma série de reações que, em conjunto, representam a oxidação da pirita. Em meios com valores de pH um pouco abaixo de 3, a pirita pode reagir com os íons Fe^{3+} de acordo com a equação (2) (Stumm e Morgan, 1996; Edwards *et. al.*, 2000):



Em meio ácido, com pequena concentração de oxigênio, ou mesmo na sua ausência, os íons Fe^{3+} constituem o principal oxidante dos íons sulfeto da pirita, sendo a reação global dada pela equação (3):



A oxidação da pirita pela ação dos íons Fe^{3+} pode ocorrer com uma velocidade até cem vezes maior do que com o oxigênio.

3.1.2 | Ferro (Fe_{total} e Fe^{2+})

Um conjunto de parâmetros dos mais importantes a ser considerado engloba as condições de oxidação como avaliadas a partir das medidas do potencial redox que é diretamente proporcional à razão $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$. As amostragens dos efluentes foram realizadas na parte inferior do lisímetro. A amostragem

em pontos intermediários, ao longo do percurso de percolação da fase aquosa pelo lisímetro, não foi possível no experimento realizado. Para tanto, teria que se realizar uma modelagem acoplado os modelos de fluxo e geoquímico.

Na Figura 3 é possível observar as concentrações de ferro total e íons ferrosos observadas no efluente percolado do lisímetro I.

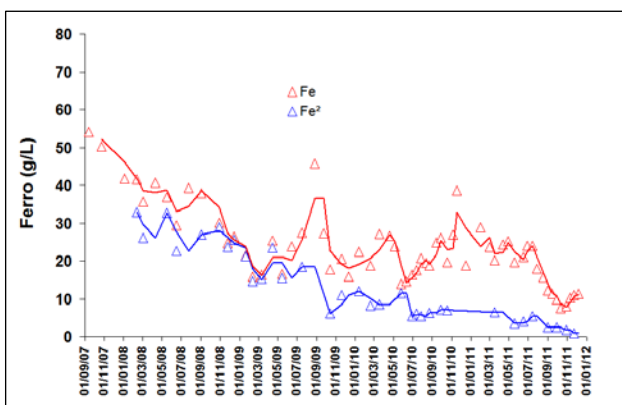


Figura 3. Variação de Fe_{total} e Fe^{2+} do efluente percolado no lisímetro

Os dados mostram elevada concentração de ferro total e ferro ferroso dissolvido, acarretando, com isso, também valores elevados de ferro férrico (que se pode deduzir pela diferença entre ferro total e ferro ferroso), muito provavelmente devido a catalise que se verifica com a oxidação biológica dos sulfetos realizada pelas bactérias *Acidithiobacillus* com conseqüente elevação de temperatura devido às reações exotérmicas. Como o ambiente é bastante favorável verifica-se um elevado potencial redox uma vez que a pirita está totalmente exposta ao ar e água da chuva. As concentrações de ferro total variaram entre $50g.L^{-1}$ (no início do experimento) até $10g.L^{-1}$ (no final do período considerado).

Observou-se uma tendência de queda nas concentrações iônicas com o decorrer dos quatro anos de monitoramento. Esta queda também foi observada nas concentrações do íon Fe^{2+} , que foram inferiores às concentrações de ferro total, indicando uma presença significativa de íons Fe^{3+} .

3.1.3 | Sulfato

As concentrações de sulfato presentes no efluente percolado do lisímetro I foram elevadas, acima de 180g.L^{-1} , mas ao longo do tempo decresceram, para valores entre 100 e 40g.L^{-1} , indicando uma tendência de redução na geração de sulfato (Figura 4).

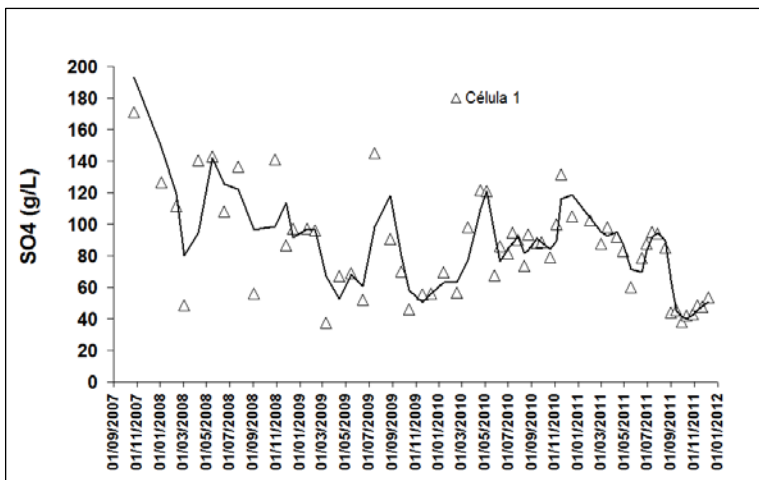


Figura 4. Variação da concentração de íons sulfato do efluente percolado do lisímetro I.

A Resolução 430 de 2011 do CONAMA não fixa um valor máximo para a concentração de sulfato em lançamento de

efluentes. Por outro lado, a Resolução 357 do CONAMA de 2005, estabelece para águas doces (com salinidade igual ou inferior a 0,5%, para consumo humano, atividades de pesca e agricultura) valores máximos de concentração de sulfato de 250mg.L^{-1} . Como pôde ser observado, expor o rejeito às condições ambientais sem qualquer tipo de tratamento, gera efluentes com elevada concentração de sulfato, muito acima dos limites permissíveis para a utilização da água em diferentes atividades.

3.2 | Lisímetro II

O lisímetro II foi instalado na célula 2, que continha uma camada de cobertura de 30cm de rejeito misturado (mistura de rejeito grosso e fino) na superfície do rejeito grosso. O diâmetro médio dos grãos do rejeito grosso varia de 1 a 31mm. O rejeito fino apresenta partículas com diâmetro médio inferiores à 1 mm. Devido a presença dos finos no rejeito misturado, que ocupam os vazios do rejeito grosso, o rejeito misturado é um material menos permeável que o rejeito grosso e, conseqüentemente, esperava-se uma redução do volume de água percolado na célula 2.

Os resultados obtidos nesta célula, permitiram avaliar a eficácia desta pré-cobertura de rejeito misturado (não é uma cobertura, pois, por definição, uma cobertura é composta por materiais não reativos) na mitigação de geração de DAM. A apresentação dos resultados seguirá o mesmo formato daquela apresentada para a célula 1.

3.2.1 | Variação do pH e Eh

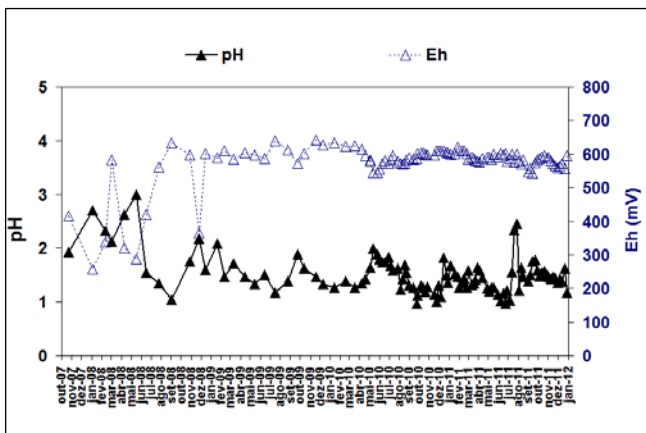


Figura 5. Gráfico pH vs. Eh do efluente do lisímetro 2 durante o período de monitoramento.

A Figura 5 mostra a variação do pH e do potencial de oxidação-redução (Eh) do efluente percolado no lisímetro II, considerando um período que compreende o início do monitoramento até o final do ano de 2011. Os dados apresentados caracterizam um efluente percolado como ácido (coloração esverdeada), com baixos valores de pH, entre 1,0 e 2,0, e valores de potencial de oxidação-redução em torno de 600mV vs.pH. A aplicação de uma camada de rejeito misturado acima da camada de rejeito grosso não refletiu num aumento significativo do pH do efluente. Por outro lado, ao que tudo indica, houve uma inibição da penetração do O_2 e ausência de bactérias como se verificou com a solução indicando predominância do Fe^{2+} em detrimento do Fe^{3+} .

Assim como no lisímetro I, do início do monitoramento até o final do ano de 2008, observou-se uma grande dispersão nos valores de Eh do efluente percolado na célula 2, algumas vezes inconsistentes com os valores de pH lidos neste período, como pode ser visto na Figura 5. A partir de 2009, o efluente percolado no lisímetro II apresentou valores de pH entre 1,0 e 2,0) e Eh entre 550 e 600mV vs. pH. Como se sabe, a oxidação da pirita é o fator mais importante para a formação da DAM, e por este motivo os principais mecanismos de oxidação da pirita são descritos a seguir. As principais equações químicas usadas para descrever o intemperismo da pirita são mostradas na Tabela 1, incluindo suas respectivas constantes de equilíbrio (K) que demonstram um equilíbrio químico grandemente deslocado no sentido dos produtos.

Tabela 1. Reações de intemperismo da pirita.

Reação		K
$FeS_2(s) + 3,75 O_2 + 3,5 H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3(s) + 2 SO_4^{2-} + 4 H^+$		
As reações a seguir caracterizam vários estágios na reação total:		
$FeS_2(s) + 3,5 O_2 + H_2O \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2 SO_4^{2-} + 2 H^+$		$1,18 \times 10^{204}$
$Fe^{2+} + 0,25 O_2 + H^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + 0,5 H_2O$		$3,60 \times 10^{15}$
$FeS_2 + 14 Fe^{3+} + 8 H_2O \rightleftharpoons 15 Fe^{2+} + 2 SO_4^{2-} + 16 H^+$		$1,48 \times 10^{95}$
$Fe^{3+} + 3 H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3(s) + 3 H^+$		$6,09 \times 10^4$

Fonte: Stumm and Morgan, 1981, pp 470).

3.2.2 | Ferro (Fe_{total} e Fe^{2+})

A Figura 6 apresenta as concentrações de ferro total e ferro ferroso observadas no efluente percolado no lisímetro II. O efluente percolado no lisímetro II indicou concentrações de ferro total um pouco inferiores às observadas no efluente da célula 1, variando entre 20g.L^{-1} e 10g.L^{-1} (Figura 6). Neste caso não houve uma queda das concentrações de ferro em relação ao início do experimento, como foi observado no efluente do lisímetro I. Percebe-se que as concentrações de ferro total e Fe^{2+} são próximas, indicando uma maior quantidade de íons ferrosos Fe^{2+} no efluente do lisímetro II se comparados com o efluente do lisímetro I.

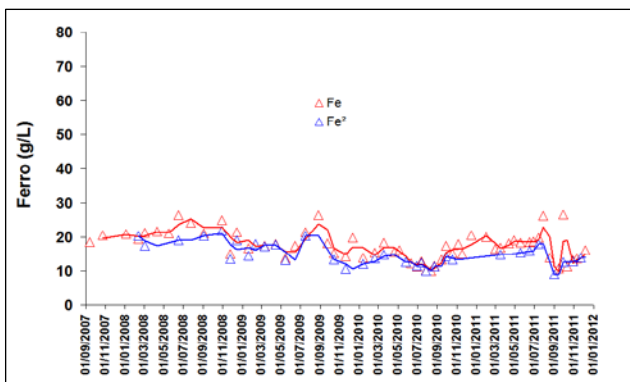


Figura 6. Variação das concentrações de Fe_{total} e Fe^{2+} do efluente percolado no lisímetro II.

Na maioria das amostras de drenagem oriundas da mineração de carvão, a abundância de íons ferrosos (Fe^{2+}) indica que as reações químicas estão em um estágio intermediário de uma série de reações que, em conjunto, representam a oxidação da pirita (Tabela 1). Tal fenômeno é verificado no efluente

percolado no lisímetro II, que é acentuadamente esverdeada indicando a predominância do íon Fe^{2+} , como previsto na região de equilíbrio mostrada na Figura 6.

Sato (1960) descreve que quando o valor do Eh é de cerca de 600mV vs. pH, o ferro em solução encontra-se predominantemente sob a forma de ferro ferroso (Fe^{2+}), como foi observado no lisímetro II. Isto permite inferir que a concentração dos íons ferrosos corresponde à mesma concentração de ferro total (Figura 6).

3.2.3 | Concentração de Sulfato

As concentrações de sulfato no efluente percolado pela célula 2 foram elevadas, entre 40 e 120 g.L^{-1} , como mostra a Figura 7. Assim como nas concentrações de ferro apresentadas anteriormente, as de sulfato no percolado do lisímetro II foram um pouco menores do que as observadas no efluente percolado no lisímetro I. Nos dois casos, porém, essas concentrações são extremamente elevadas e o efluente gerado necessita de tratamento químico antes do descarte.

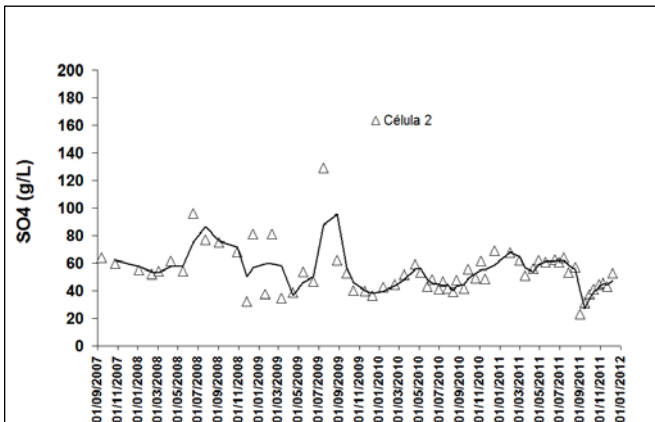


Figura 7. Variação da concentração de sulfato do efluente percolado no lisímetro II.

3.3 | Lisímetro III

No lisímetro III, instalado na célula 3, a célula representa um modelo físico onde camadas de cobertura seca foram projetadas para cobrir o rejeito de carvão. Acima da camada de rejeito grosso foi aplicada uma camada de rejeito misturado, e sobre esta camada de rejeito misturado, uma camada de argila (argila Empresa). Estas duas camadas, rejeito misturado e argila Empresa, foram compactadas na espessura de 30cm (em duas camadas de 15cm). Sobre a camada argilosa foi aplicada uma camada de 30cm de solo vegetal, não compactada, para proteção da camada argilosa contra o ressecamento e erosão (e também com a função de suporte à vegetação). Os resultados obtidos neste modelo permitiram avaliar a eficácia do uso de uma camada de argila compactada na redução da geração de DAM.

3.3.1 | Variação de pH e Eh

A Figura 8 mostra a variação do pH e do potencial de oxidação-redução (Eh) do efluente percolado no lisímetro III, considerando um período que compreende o início do monitoramento até o final do ano de 2011. Este efluente apresentou, na maior parte do tempo do monitoramento, aspecto incolor e valores de pH entre 6,5 e 7,5 denotando, com isso, que não ocorreu a geração de drenagem ácida devido a não penetração do oxigênio do ar para o interior do lisímetro.

No período de janeiro a maio de 2009, ocorreu uma queda no do pH do efluente percolado nesta célula, que atingiu valores menores que 4 e apresentou cor marrom-alaranjada. Após este período o pH normalizou-se, mantendo-se novamente em uma faixa neutra até o final de 2011. Em janeiro de 2009 o volume de efluente percolado pelo rejeito grosso da célula 3 foi cerca de 19 vezes maior (83 litros medido no lisímetro) que a média dos volumes percolados em janeiro, dos demais anos de monitoramento (4,3 litros medido no lisímetro). Neste período houve um evento de chuva intenso registrado nos primeiros dias de janeiro (quase 200mm em dois dias), sendo o maior volume registrado no período de monitoramento. A qualidade do efluente parece estar associada a um aumento da percolação da água no rejeito grosso que ocorreu em função deste evento de chuva.

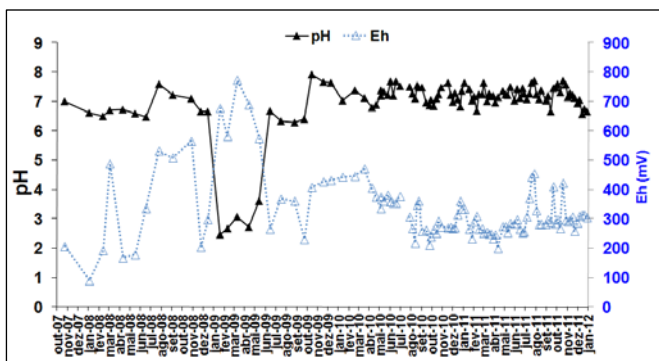


Figura 8. Gráfico de pH vs. Eh do efluente do lisímetro III durante o período de monitoramento.

Os valores de Eh observados no efluente do lisímetro III sempre concordaram com a variação dos valores de pH (Eh elevados, 600-700mV *vs.* pH em pH menor que 4,0; e Eh menores, 300-400mV *vs.* pH em pH maiores que 6,0).

Berner(1978) *apud* Franklin (2007), demonstra quantitativamente que o aumento de fluxo de água através de um sistema pode aumentar a taxa de dissolução de minerais presentes neste sistema. Entretanto, se o escoamento é contínuo e suficientemente rápido, os cálculos do referido autor mostram que um limite deve ser atingido, no qual a taxa de escoamento não influencia mais na taxa de dissolução. É possível estimar se este limite é atingido ou não em um dado sistema natural. Para isso, é necessário determinar o estado de saturação da água com respeito ao mineral que está se dissolvendo. Alguns autores mostram que em determinados casos a reatividade dos grãos minerais é mais importante no controle da dissolução do que o fluxo de água (Helgeson,1968; Helgeson *et al.*, 1969 *apud* Franklin, 2007).

3.3.2 | Concentração de Ferro (Fe_{total} e Fe^{2+})

A Figura 9 apresenta as concentrações de ferro total e ferro ferroso observados no efluente percolado do lisímetro III. Estas concentrações são muito inferiores às observadas nos efluentes das células descobertas 1 e 2 (em geral inferiores a 80mg.L^{-1}). Somente em janeiro de 2009 foi observado um pico nas concentrações de ferro no efluente do lisímetro III que atingiu um valor de $2,38\text{g.L}^{-1}$ (fora de escala na Figura 9). Este dado está de acordo com os parâmetros físico-químicos medidos neste mesmo período. Nota-se que a concentração de ferro total é muito próxima da concentração de Fe^{2+} , indicando uma pequena quantidade de Fe^{3+} na lixívia do lisímetro III.

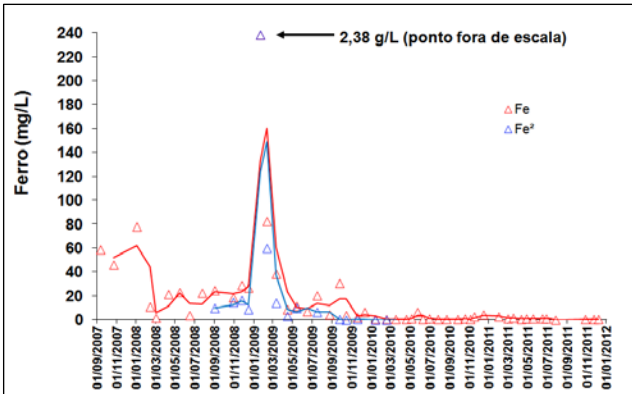


Figura 9. Variação das concentrações de Fe_{total} e Fe^{2+} do efluente percolado no lisímetro III.

3.3.3 | Concentração de Sulfato

As concentrações de sulfato do efluente percolado na célula 3 foram elevadas, em média próximas a 3g.L^{-1} , porém inferiores aos valores de concentração verificados nas células descobertas, como pode ser observado na Figura 10. A resolução 430 de 2011 do CONAMA não fixa um valor máximo para a concentração de sulfato em lançamento de efluentes. Por outro lado, a Resolução 357 do CONAMA de 2005, estabelece que para águas doces (com salinidade igual ou inferior a 0,5%, para consumo humano, atividades de pesca e agricultura) a concentração máxima de sulfato é de 250mg.L^{-1} .

Mesmo com o uso da cobertura seca projetada na célula 3 há necessidade de um tratamento posterior para a redução do teor de sulfato. Os resultados mostraram que o efluente percolado no lisímetro III é neutro (pH entre 6,5 e 7,5), de aspecto incolor, com condutividade e potencial redox com valores baixos (300 – 400mV) e concentrações de diferentes espécies químicas menores que o máximo recomendado pela legislação ambiental RESOLUÇÃO Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011 que é de 15 mg/L. A aplicação de camadas de cobertura, contendo uma camada de argila compactada na espessura de 30cm, não só minimizou o fluxo de água para o interior do rejeito (redução quase total), como melhorou as condições do efluente percolado que diz respeito ao tratamento posterior. É possível supor uma redução dos custos de tratamento químico do efluente percolado nos rejeitos, que poderá ser apenas a de um tratamento anaeróbico para reduzir as concentrações de sulfato e de manganês.

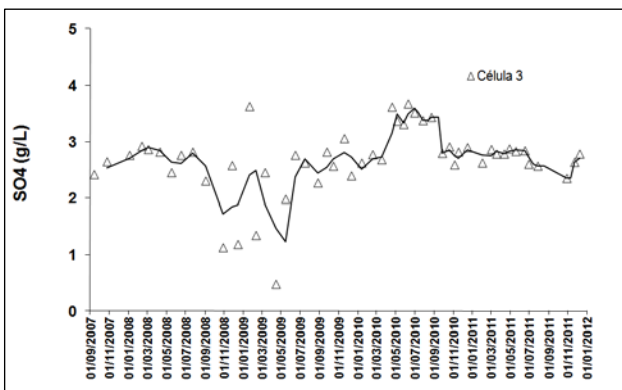


Figura 10. Variação da concentração de sulfato do efluente percolado no lisímetro III.

3.4 | Lisímetro IV

O modelo físico reproduzido no lisímetro IV, foi projetado para atuar como uma barreira capilar dupla, utilizando as cinzas de fundo, obtidas a partir da queima do carvão mineral, como material drenante. Modelagens preliminares, que serviram para definir as configurações mais adequadas a serem testadas na unidade piloto, indicaram bons resultados desta cobertura na mitigação de geração de DAM, principalmente pela manutenção de elevados graus de saturação na camada argilosa. Como descrito anteriormente, acima da camada de rejeito grosso foi aplicada uma camada de rejeito misturado e sobre esta camada, uma camada de cinzas de fundo (cinzas inferiores), seguida por uma camada de argila (argila Empresa) e outra camada de cinzas de fundo (cinzas superiores). Todas estas camadas foram compactadas e configuradas com espessura de 30cm. Sobre este conjunto de camadas foi

disposta uma camada de 30cm de solo vegetal, que serviu de proteção às camadas anteriores contra o ressecamento e erosão (e também com a função de suporte à vegetação). Os resultados obtidos neste modelo permitiram avaliar a eficácia da barreira capilar dupla na redução da geração de DAM.

3.4.1 | Variação do pH e Eh

Como se observa na Figura 11, os valores de pH e Eh, no período compreendido entre agosto de 2010 a fevereiro de 2011, refletem uma mudança drástica no comportamento dos parâmetros físico-químicos do processo. Na maior parte do tempo o pH permaneceu entre 6,5 – 7,0 e o potencial redox na faixa de redução de 200 a 500mV *vs.pH*. O pH do efluente percolado no lisímetro IV foi maior que o valor mínimo recomendado pela legislação ambiental na maior parte do tempo de monitoramento, exceto em períodos em que ocorreu a diminuição da umidade nas camadas de cobertura, em decorrência de períodos de estiagem observados durante o monitoramento. A cobertura aplicada nesta célula melhorou a qualidade do efluente na maior parte do tempo do monitoramento.

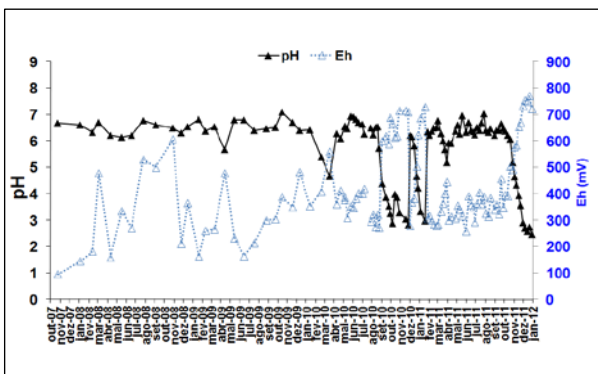


Figura 11. Gráfico pH vs. Eh do efluente do lisímetro IV durante o período de monitoramento.

3.4.2 | Variação da concentração de Ferro (Fe_{total} e Fe^{2+})

A Figura 12 apresenta as concentrações de ferro total e ferro ferroso observados no efluente percolado do lisímetro IV. Estas concentrações são muito inferiores às observadas nos efluentes das células descobertas (em geral inferiores a $60mg.L^{-1}$).

Este dado está de acordo com os parâmetros físico-químicos medidos neste mesmo período que foi apresentado anteriormente. Nota-se que a concentração de ferro total é muito próxima da concentração de Fe^{2+} , indicando uma pequena quantidade de Fe^{3+} no efluente do lisímetro IV.

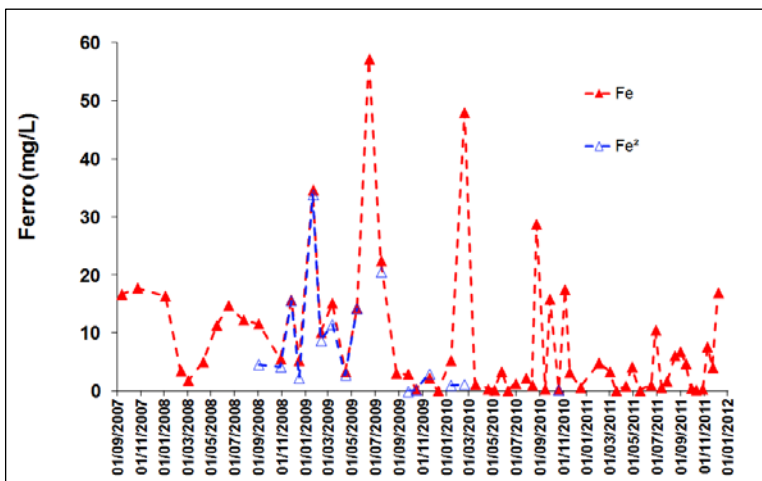


Figura 12. Variação das concentrações de Fe_{total} e Fe^{2+} do efluente percolado no lisímetro IV.

Como se observa no gráfico da Figura 13, a região de operação do lisímetro IV- Eh 200 – 500mV vs. pH e; pH 6,0 – 7,0, corresponde à região compreendida entre os números 4 e 5, região essa de água de chuva e águas de rio.

3.4.3 | Concentração de Sulfato

As concentrações de sulfato do efluente percolado no lisímetro IV foram elevadas, em média, próximas a 3g.L^{-1} , sendo inferiores aos valores de concentração observados nas células descobertas, como podem ser observados na Figura 14. A resolução 430 de 2011 do CONAMA não fixa um valor máximo para a concentração de sulfato em lançamento de efluentes. Por outro lado, a Resolução 357 do CONAMA de 2005, estabelece que para águas doces (com salinidade igual ou inferior a 0,5%, para consumo humano, atividades de pesca e agricultura) concentrações máximas de sulfato de 250mg.L^{-1} .

Mesmo com o uso da dupla camada drenante e de argila compactada sobre o rejeito grosso há necessidade de um tratamento anaeróbico posterior para a redução do teor de sulfato, como também recomendado no caso do manganês.

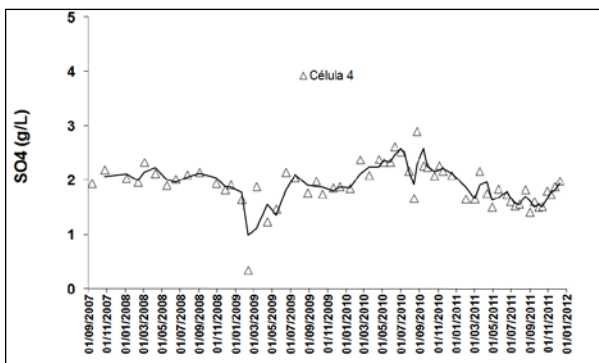


Figura 14. Variação da concentração de sulfato do efluente percolado no lisímetro IV

4 | CONCLUSÕES

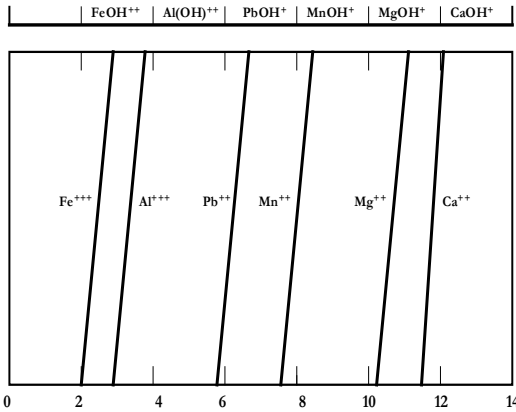
4.1 Tratamentos

Como se observa na Tabela 2 e Figura 15, e analisando-se os dados dos efluentes oriundos dos lisímetros, obrigatoriamente as drenagens dos lisímetros I e II teriam que ser tratadas para a formação dos precipitados oxi-hidróxidos, seguido de tratamento passivo para a redução das concentrações de manganês e de sulfato. Quanto às lixívias dos lisímetros III e IV não existe a necessidade de um tratamento químico, recomendando-se, tão somente, um tratamento passivo. Além deste importante fator, acrescenta-se que com a sensível redução de volume de geração de DAM (cerca de 100% e de 80 a 90% para os lisímetros III e IV, respectivamente) maior será a economicidade do tratamento.

Tabela 2. Ordem de precipitação em soluções diluídas, com o aumento do pH.

Íon	pH	Íon	pH
Fe ³⁺	2,0	Ca ²⁺	6,7
Al ³⁺	4,1	Cd ²⁺	6,7
Cr ³⁺	5,3	Co ²⁺	6,9
Cu ²⁺	5,3	Zn ²⁺	7,0
Fe ²⁺	5,5	Hg ²⁺	7,3
Pb ²⁺	6,0	Mn ²⁺	8,5

Fonte: Dean e Bosqui (1972).



Fonte: Fuersteneau, B. C. e Palmer, B.R.(apud Souza 2002)

Figura 15. pH de formação dos hidróxicomplexos.

Em futuros experimentos é recomendável a determinação de taxas de evaporação reais em células com ou sem cobertura, de forma a aprimorar o modelo experimental adotado no presente trabalho.

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A aplicação de coberturas secas permite a redução de até cerca de 100% no volume dos efluentes ácidos gerados em depósitos de rejeitos piritosos, bem como a simultânea redução da carga de metais dissolvidos de até 100% nesses efluentes.

A presente publicação, aborda resultados parciais obtidos das análises físico-químicas dos efluentes aquosos das células experimentais em escala piloto construídas para avaliação do desempenho de coberturas secas para mitigação de drenagem ácida de mina durante os cinco anos de duração do Projeto.

Além dos parâmetros físico-químicos e espécies químicas solubilizadas, apresentados na presente publicação, também foram monitorados os seguintes parâmetros: temperatura, condutividade, acidez, bem como as concentrações de Cu, Mn, Cd, Al, As, Pb, Hg, Ni, Se, V, Ba.

O registro completo desses resultados encontra-se no ***“Relatório final de operação da Estação Experimental Juliano Peres Barbosa: desempenho de cobertura seca sobre rejeitos de carvão”*** disponível na Biblioteca do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM.

6 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos e a Carbonífera Criciúma S.A. pelo apoio financeiro e de infra-estrutura na realização deste trabalho bem como à Tractebel Energia pela disponibilização das cinzas de fundo para realização dos estudos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BORGHETTI SOARES A,UBALDO MO,SOUZA VP, SOARES,PSM, BARBOSA MC, MENDONÇA RG (2009) Design of a dry cover pilot test for acid mine drainage abatement in southern Brazil. Part 1: material characterization and numeric modeling. Mine Water and the Environment 28(3): 219-231.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005, MMA.
- CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, MMA.
- FRANKLIN, M.R. Modelagem Numérica do Escoamento Hidrológico e dos Processos Geoquímicos Aplicados à Previsão da Drenagem Ácida em uma Pilha de Estéril da Mina e Urânio de Poços de Caldas – MG – Tese submetida à COPPE/ UFRJ, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em ciências em engenharia civil, 2007.
- PERKINS, E. H.; NESBITT, H. W.; GUNTER, W. D.; ST-ARNAUD, L. C.; MYCROFT, J. R. Critical review of geochemical processes and geochemical models adaptable for prediction of acid drainage from waste rock. Mend Project 1.42.1, April 1995, CANMET, 1995.
- RITCEY, G.M. Tailing Management – Problems and solutions in the Mining Industry.Process Metallurgy 6 - ELSEVIER; 970p., 1989.
- SOUZA, V.P Formação de Barreira Geoquímica para Abatimento de Drenagem Ácidas de Pilhas de Estéril Piritoso. Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do grau de doutor em engenharia mineral, 2002.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. Aquatic Chemistry - Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters 3rd. Ed. 1996. John Wiley & Sons, Inc, (eds.).1022 p.,1996.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2010, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 200 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

- STA- 77 – Uso de espumas na remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos e metais pesados: Uma revisão.** Regina Coeli Casseres Carrisso, 2014.
- STA- 76 – Construção e operação da estação experimental Juliano P. Barbosa: Estudo em escala piloto para avaliação do desempenho de coberturas secas na mitigação da drenagem ácida de mina -DAM.** Mario Valente Possa, Anderson Borghetti Soares, Vicente Paulo de Souza e Paulo Sérgio Moraes Soares, 2014.
- STA-75 – Tratamento de efluentes empregando membranas filtrantes – Remoção de sulfatos.** Ivan Ondino de C. Masson e Flávio de Almeida Lemos, 2014.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Geral: (21) 3865-7222

Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233

Telefax: (21) 2260-2837

E-mail: biblioteca@cetem.gov.br

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.