

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE DRENAGEM ÁCIDA DE ROCHAS: ENSAIOS CINÉTICOS APLICADOS À AMOSTRA CONTENDO SULFETOS DE COBRE¹

Thália Maria Checon Frade²

Daiany Priscila Moura Ferreira²

Claudia Lima Caldeira³

Ilda de Sousa Batista⁴

Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli⁵

Resumo

O presente trabalho visa a previsão de Drenagem ácida das rochas (DAR) através de ensaios cinéticos. Nestes, uma amostra proveniente de mineração de cobre da região do Pará é submetida a condições aceleradas de intemperismo em colunas de lixiviação. O licor drenado, periodicamente, das células é filtrado e submetido a algumas análises. Para a amostra investigada, os resultados indicam que durante os ensaios cinéticos (315 dias) ocorreram reações de oxidação de sulfetos e de dissolução de sais, pois se observaram variações nos parâmetros: (i) decréscimo da condutividade de 492 a 76 $\mu\text{S}/\text{cm}$; (ii) liberação contínua de sulfato; (iii) decréscimo continuado do pH de 5,8 a 4,2; (v) aumento de acidez em todos os ciclos (equivalente a 4,0 a 18,1 mg/L CaCO_3), conseqüentemente redução da alcalinidade; (vi) liberação constante de vários metais e ânions. O conjunto de resultados obtidos durante o ensaio cinético permite prever o potencial de DAR da amostra analisada. De posse desse tipo de informação é possível implantar métodos para mitigação de futuros impactos ambientais.

Palavras-chave: Drenagem ácida; Meio ambiente; Mineração.

EVALUATION OF POTENTIAL ACID ROCK DRAINAGE (ARD): KINETIC TESTS APPLIED TO RESIDUES OF COPPER SULPHIDE

Abstract

The objective of this paper is the prediction of Acid Rock Drainage (ARD) by means of kinetic tests. Samples from copper mines in the region of the state of Pará were submitted to accelerated weathering conditions in humidity cells. The solution drainage was filtered and submitted to chemical analyses. The following results indicate that the oxidation of sulfides occurred during the kinetic experiments (315 days): (i) decreasing conductivity from 492 to 76 $\mu\text{S}/\text{cm}$; (ii) continuous release of sulfate; (iii) decreasing the pH from 5.8 to 4.2; (v) increase in acidity in every cycle (from 4.0 to 18.1 mg/L CaCO_3), (vi) release of various metals and anions. The results indicate that the sample is potentially acid generator. Thus, methods for disposal of residues can be applied in order to reduce future environment impacts.

Keywords: Acid drainage; Environment; Mining .

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Graduanda do Engenharia Metalúrgica, UFMG. Belo Horizonte, MG, Brasil. thaliamarca93@gmail.com; dayprix@yahoo.com.br

³ Engenheira química. Dra. Pesquisadora. Depto Engenharia Metalúrgica e de Materiais. UFMG. Belo Horizonte, MG, Brasil.

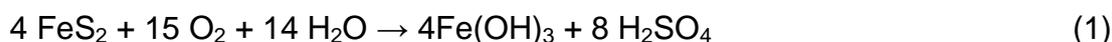
⁴ Graduanda em Gestão ambiental. Técnica, Depto Engenharia Metalúrgica e de Materiais. UFMG. Belo Horizonte, MG, Brasil.

⁵ Engenheiro químico. Dr. Orientador. Coord. INCT-Acqua – Instituto Nacional em Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade. Depto Engenharia Metalúrgica e de Materiais UFMG. Belo Horizonte, MG, Brasil. ciminelli@demet.ufmg.br

1 INTRODUÇÃO

Drenagem ácida das rochas (DAR) pode ser definida como a solução ácida gerada por minerais sulfetados quando expostos a presença de água e oxigênio. Esta solução rica em metais dissolvidos e ácido sulfúrico pode ser drenada para corpos hídricos próximos podendo contaminar suas águas tornando-as impróprias para uso. Por essa razão a DAR é um dos principais problemas ambientais enfrentados pela mineração.^(1,2)

A DAR ocorre principalmente em resíduos de mineração (minério, rejeito ou estéril) onde estão presentes minerais que contêm sulfetos, que foram oxidados a sulfatos pela presença de água, oxigênio e microorganismos.⁽²⁾ A pirita (FeS_2) é o mineral sulfetado onde a DAR é mais frequente, devido à sua maior abundância na crosta terrestre, sendo sua oxidação representada simplificadamente pela equação:



O ácido produzido durante a oxidação dos sulfetos pode ser consumido em reações com constituintes tais como os carbonatos e aluminossilicatos presentes no próprio depósito mineral.⁽²⁾ A denominação drenagem ácida das minas (DAM) muitas vezes é empregada exclusivamente para atividades de mineração, já DAR, é uma expressão mais generalizada.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de geração de acidez de uma amostra contendo sulfetos de cobre, bem como a taxa de liberação de metais. Ensaio estáticos realizados anteriormente pelo grupo indicaram que a amostra é potencialmente geradora. Para a confirmação desses indicativos de DAR foi necessário a realização dos ensaios cinéticos, que por serem dinâmicos, levam à resultados mais conclusivos. A partir do conjunto dessas técnicas será possível prever riscos ambientais na disposição e estocagem de minério/estéril/rejeito e adotar medidas de prevenção.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A primeira etapa foi a secagem, quando as amostras foram levadas a estufa à 40°C por 24 horas. A retirada de umidade em temperatura relativamente baixa impede que possíveis sulfetos presentes na amostra se decomponham, prejudicando as futuras análises. Em seguida a amostra foi cominuída em britadores e moinhos, de modo a adequá-la à granulometria exigida para o ensaio cinético. Posteriormente, foi realizado o quarteamento, até se atingir as massas suficientes para cada ensaio.

Os ensaios cinéticos foram conduzidos de acordo com a norma ASTM D5744-96.⁽³⁾ Nestes as amostras foram submetidas a condições aceleradas de intemperismo em colunas de lixiviação (células) por um longo período de tempo (no mínimo 6 meses). As amostras semanalmente receberam fluxo de ar seco por 3 dias (umidade menor 10%) e fluxos de ar úmido por 3 dias (umidade maior 95%) e etapas de lavagem em um dia (adição de água deionizada). As condições do ensaio estão resumidas na tabela 1. O licor drenado das células após a etapa lavagem foi filtrado e submetido a análises de pH, Condutividade, Potencial de Oxi-redução, Alcalinidade e Acidez, Concentração de Sulfato e Elementar (concentração de metais).

Tabela 1. Condições operacionais dos ensaios cinéticos. 08/03/2013

| | |
|------------------------------|---|
| Célula tipo alta | 102x203 cm (dimensões) |
| Massa de amostra | 1000,0 g |
| Fluxo de ar | Seco (10%) e úmido (95%) |
| Volume de água adicionado | 750 mL (1 ^a semana); 500 mL (demais semanas) |
| Modo de adição de água | Distribuído homoganeamente sobre amostra |
| Freqüência de adição de água | Semanalmente |

A análise de pH foi realizada por um pHmetro (Metrohm). Esse aparelho é acoplado a um eletrodo combinado de pH que, por sua vez, foi calibrado o utilizando o tampões pH 4 e pH 7. Analogamente, o potencial de Oxi-Redução foi analisado por um pHmetro acoplado a um eletrodo combinado de platina referência Ag/AgCl (Digimed). A análise da condutividade foi realizada por um condutímetro (Corning). Primeiramente mediu-se o padrão de condutividade e anotou-se a leitura. O eletrodo foi lavado e deixado imerso em água por um tempo.

A análise da Acidez foi determinada segundo a norma NBR 13736.⁽⁴⁾ Esse método consiste em uma titulação ácido-base. Utilizou-se um titulador automático (Mettler Toledo modelo DL15 Titrator). O eletrodo ligado ao aparelho foi calibrado utilizando os tampões pH 4 e pH 7, lavado e seco. Pipetou-se em duplicada 25 mL do licor drenado. Com solução de NaOH 0,01N devidamente padronizada titulou-se a amostra até atingir o pH 8,3. O valor da acidez foi dado pela seguinte fórmula:

$$\text{Acidez (em mg/L CaCO}_3\text{)} = (a \times N_{\text{NaOH}}) \times 5000 / \text{mL da amostra} \quad (2)$$

Onde: a = volume (mL) de NaOH usado na titulação até atingir pH 8,3.

N_{NaOH} = Concentração de hidróxido de sódio titulado

A análise da alcalinidade foi realizada de forma semelhante à análise da acidez, norma NBR 13736⁽⁴⁾. Utilizou-se um titulador automático (Metrohm modelo 716 DMS Titrino). Com solução de H₂SO₄ 0,01N devidamente padronizada a titulação automática ocorreu até a amostra atingir pH 4,5, em seguida foi realizada a titulação manual até que o pH atingisse 4,2. Ao fim da titulação foi aplicada a seguinte fórmula:

$$\text{Alcalinidade(mg/L CaCO}_3\text{)} = (2a - b) \times N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 5000 / \text{mL amostra} \quad (3)$$

onde:

a = volume(mL) de H₂SO₄ usado na titulação até atingir pH 4,5

b = Volume de H₂SO₄ usado na titulação até atingir pH 4,2

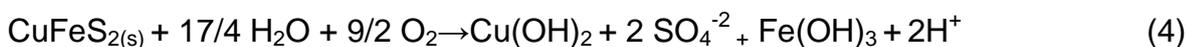
$N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ = Concentração de ácido sulfúrico titulado

A concentração de sulfato da solução drenada foi realizada por cromatografia líquida em um cromatógrafo (Dionex modelo DX-500), na coluna AS 12, com detector eletroquímico(modelo ED40), por condutividade elétrica. Após calibração do aparelho para sulfato a amostra foi injetada in natura durante 13 minutos. O eluente utilizado foi 2,7mM Na₂CO₃/ 0,3mM NaHCO₃. A análise elementar da solução foi realizada por Espectroscopia de Emissão por Plasma - ICPOES (Perkin Elmer modelo Optima 7300DV). Conectado ao aparelho, existe um software próprio, que exhibe os resultados da análise.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra identificada como - Amostra A – é proveniente de uma mineração de cobre e constituída principalmente de calcopirita, bornita e, minoritariamente, pirita. Estudos anteriores realizados pelo grupo mostram a presença de calcita e dolomita na amostra e indicam que a mesma é potencialmente geradora de acidez de acordo com os resultados estáticos (balanço ácido-base modificado⁽⁵⁾ e pH de pasta⁽⁶⁾). De acordo com estes ensaios, o valor encontrado para o potencial de neutralização da amostra (NP) foi 40 kg CaCO₃/t, enquanto o potencial de geração de acidez (AP) foi 55 kg CaCO₃/t. Dessa forma, a razão NP/AP é 0,7 kg CaCO₃/t. O teor de enxofre-sulfeto presente na amostra é 1,8%.

O ensaio cinético foi conduzido ao longo de 45 semanas (315 dias). A partir das análises de pH e condutividade (Figura 1) é possível observar que o pH da solução decresce de 5,8 a 4,2 ao longo de todo o ensaio. Além disso, nos intervalos de 60 a 90 dias e 140 a 170 dias, o valor do pH decresce mais acentuadamente. Isso pode ser um indicio que houve oxidação de sulfetos, como exemplificado pela equação da calcopirita:⁽⁷⁾



Ainda na Figura 1, é possível notar que a condutividade da solução é alta nos primeiros ciclos. Isso é comum ocorrer e se deve à solubilização de sais solúveis presentes na amostra ao ser coletada. Após o 30^o dia a condutividade tende a se manter em torno de 100 µS/cm. Esse valor, se comparado à condutividade da água deionizada (branco - ~1,4 µS/cm), é elevado. Esse é um indicio da presença de metais e anions que foram oxidados ou solubilizados ao longo do ensaio.

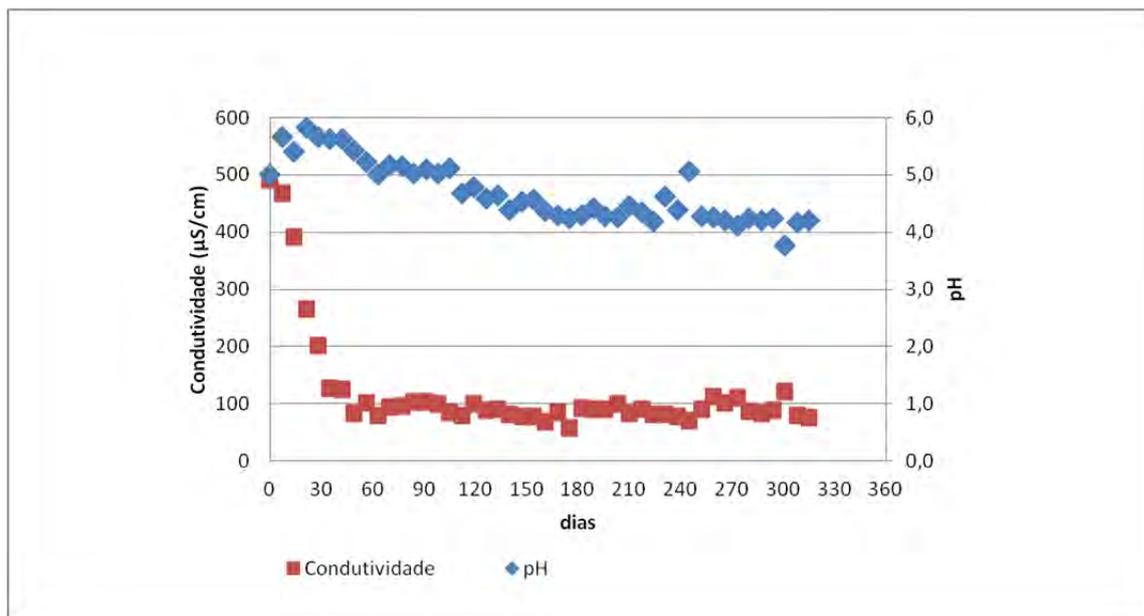


Figura 1. pH e Condutividade para a amostra "A" em função do tempo.

Outros dois parâmetros analisados foram a Acidez e Alcalinidade (Figura 2), e observou-se que inicialmente (tempo 0 dia) a amostra apresentou elevada acidez. Segundo o ensaio estático pH de pasta (pH = 5,9) valores de pH abaixo de 6 indicam que a amostra contém acidez proveniente da degradação de sulfetos ou ácidos orgânicos devido à ações de intemperismo previamente à coleta da amostra.

Logo, essa acidez foi liberada nos primeiros ciclos dos testes cinéticos. Ao longo do ensaio, observou-se um grande aumento de acidez em torno do 80^o e 170^o dia. Esse aumento coincide com os decréscimos nas medidas de pH e diminuição da alcalinidade. Isso reforça a suposição que ocorreu oxidação de sulfetos. A alcalinidade apresentou níveis mínimos (~1-2mg/L).

Sabe-se que quando a amostra é submetida às condições do ensaio cinético, a concentração de sulfato fornece dados sobre sua atividade oxidativa, ou seja, sobre a oxidação de sulfetos a sulfatos. Os elevados valores iniciais da concentração do sulfato encontrado na soluções drenadas são justificados pela liberação e presença de sulfatos solúveis da amostra. Apesar da concentração de sulfato não apresentar valores elevados ao longo do ensaio cinético, foram observados ligeiros aumentos em aproximadamente 80 e 170 dias, que coincidem com o aumento da acidez analisada nesses períodos. Essas observações reforçam a hipótese das reações de oxidação de sulfetos durante o ensaio.

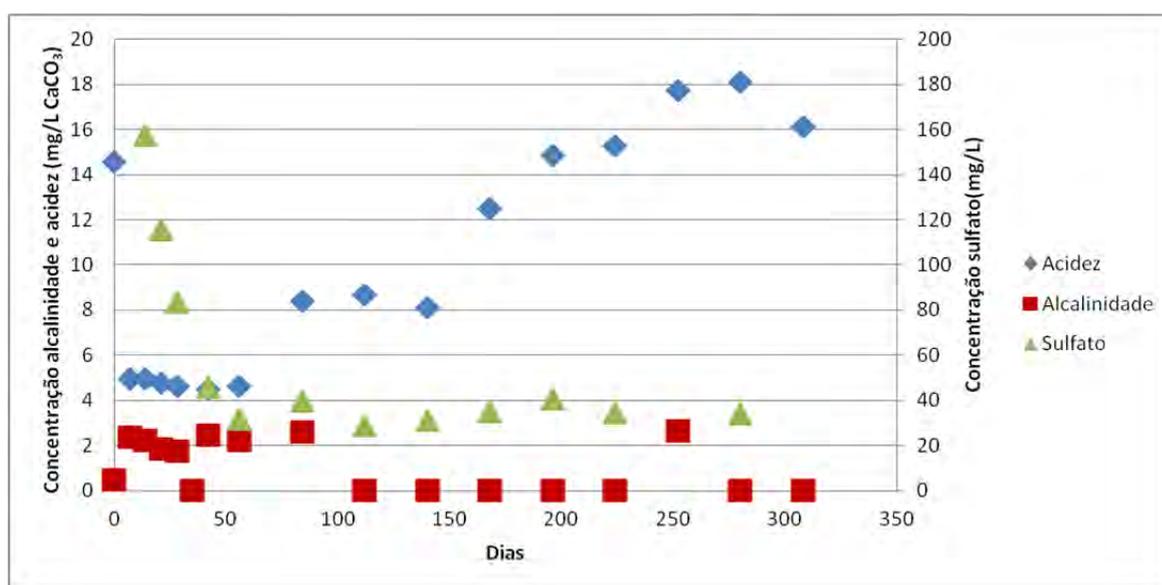


Figura 2. Variação das concentrações de acidez, alcalinidade e sulfato com o tempo.

As medidas de potencial de oxi-redução variaram numa faixa estreita entre os valores de 447 e 550 mV. Observou-se que próximo a 70 dias e a 160 dias houve ligeiros aumentos de Eh que coincidem com a diminuição do pH, como discutido anteriormente. Segundo Capanema e Ciminelli⁽¹⁾ maiores valores de potencial redox favorecem a oxidação de materiais sulfetados, com a decorrente diminuição do pH da água lixiviada. Portanto, o potencial de oxi-redução também reforça a hipótese de que estão ocorrendo oxidação de sulfetos e geração de DAR.

Já os resultados da concentração de metais (Figura 3) indicam houve significativa e contínua liberação de metais ao longo do ensaio. Esse é um indício que reações estão ocorrendo continuamente e provavelmente está ocorrendo oxidação dos sulfetos ligados a esses metais (Cu, Ni, Co), tais como CuFeS_2 e FeS_2 . Essa liberação contínua de metais contribui para o aumento da condutividade e reforça a hipótese de que está ocorrendo a oxidação de sulfetos.

Essa análise chama a atenção para outro problema ambiental. Além da DAR, ocorreu liberação de metais tóxicos que podem contaminar corpos hídricos atingindo concentrações que excedem o limite ambiental e provocam danos à saúde. Por exemplo, o limite definido pelo CONAMA no caso da concentração do cobre é de 0,009mg/L⁽⁸⁾ e ocorre a liberação em torno de 11 mg/L/semana desse metal.

Também para o níquel, o limite máximo permitido por lei é de 0,025mg/L⁽⁸⁾ e ao longo dos ensaios esse metal chegou a apresentar liberação de 0,24mg/L/semana.

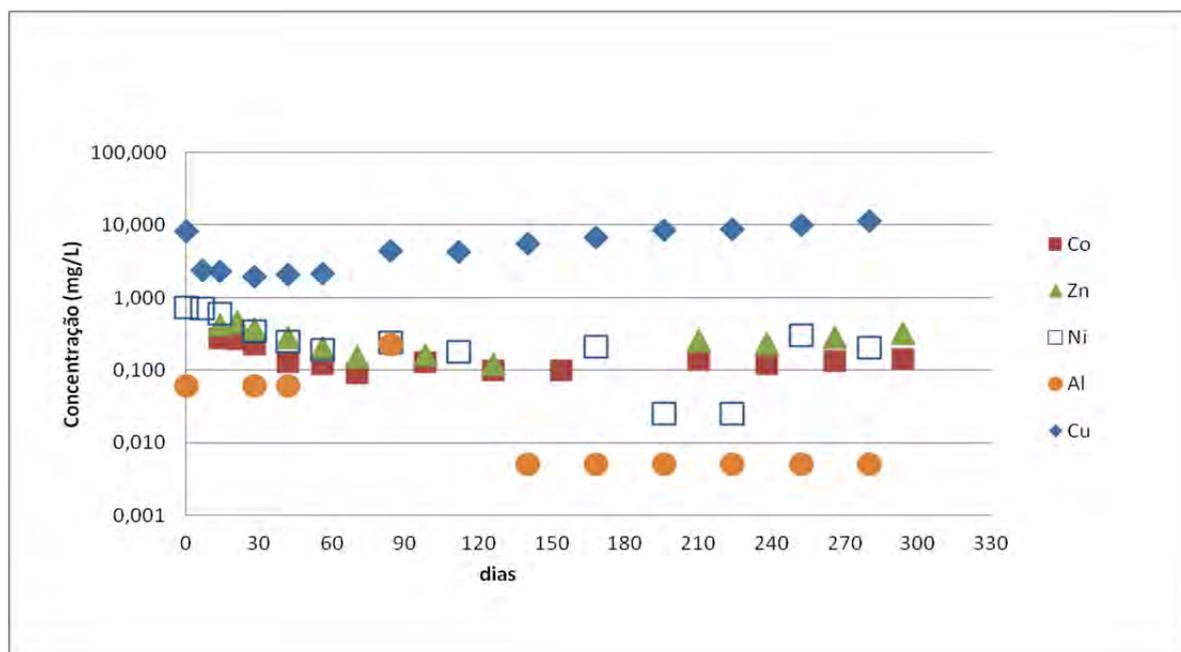


Figura 3. Gráfico do resultado da análise elementar dos metais Cu, Co, Zn, Ni e Al

No ensaio cinético, o potencial de neutralização (NP) liberado ao longo do ensaio não pode ser quantificado diretamente. Como se sabe que o NP é proveniente, em sua maioria, dos carbonatos de cálcio e magnésio, a dosagem desses metais liberados foi utilizada para estimar a concentração ou taxa de NP durante o ensaio. Já o potencial de geração de acidez (AP) foi monitorado através da concentração de sulfato, pois esse íon é produto da oxidação de sulfetos. Assim, assumiu-se que a razão molar entre a concentração de cálcio e magnésio pela concentração de sulfato é o mesmo que a razão entre o potencial de neutralização e potencial de produção de acidez (NP/AP). Se essa razão é igual a 1, todo ácido gerado está sendo neutralizado ao longo do ensaio. Já, se encontrarmos um valor inferior a 1, nem todo ácido produzido é neutralizado pela própria amostra. A partir dos resultados dos ensaios cinéticos, a razão molar $[Ca]+[Mg]/[SO_4]$ encontrada para a amostra A gira em torno de 0,8, como mostrado na Figura 4. Isso indica que a taxa de liberação de sulfato é maior que a taxa de liberação de Ca e Mg, ou seja, a taxa de geração de acidez é maior do que a taxa de neutralização para a Amostra A. Logo, o ensaio cinético confirma o estático que indicou que a amostra A é potencialmente geradora de acidez por apresentar uma razão NP/AP igual a 0,7 e teor de enxofre-sulfeto igual a 1,8%. O abaixamento de pH confirma e ilustra as conclusões acima.

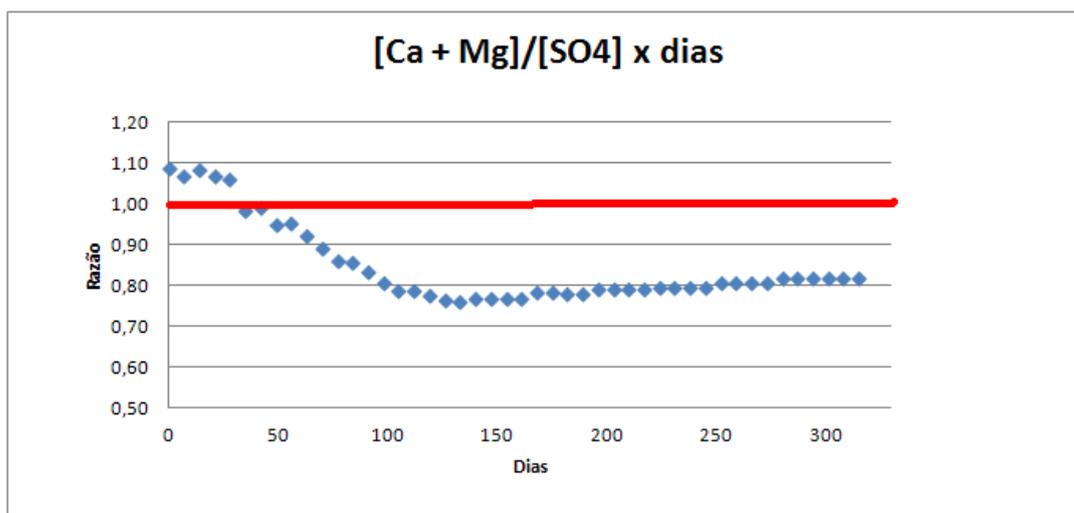


Figura 4. Razão molar $[Ca]+[Mg]/[SO_4]$. Em destaque, a linha onde essa razão seria igual a 1.

É importante ressaltar que cada parâmetro dos ensaios cinéticos isolado não permite prever quanto ao potencial de uma amostra ser causadora de DAR. Mas, como discutido, o conjunto de todas as análises podem confirmar a tendência dessa amostra gerar acidez.

4 CONCLUSÕES

Os ensaios cinéticos indicam que a amostra “A” é potencialmente geradora de drenagem ácida. Após 45 semanas, a solução de drenagem apresenta pH com tendência decrescente (pH final = 4,2) e, conseqüente aumento da concentração de acidez (acidez = 16,12 mg/L $CaCO_3$). A liberação continuada de sulfato e metais (especialmente, Cu, Co, Ni) indicam que reações de oxidação de sulfetos estão ocorrendo ao longo do ensaio. Esses dados podem auxiliar quando do planejamento da disposição dos rejeitos e estéreis durante a atividade de mineração e o estabelecimento de ações visando a gestão ambiental de resíduos.

Agradecimentos

Às orientadoras e á técnica do projeto desenvolvido pela compreensão, e ensinamentos a nós transmitidos. Á Escola de Engenharia da UFMG, pela oportunidade e espaço laboratorial cedido para a pesquisa. Ao INCT ACQUA, CNPq, Capes, Fapemig, pelo apoio.

REFERÊNCIAS

- 1 CAPANEMA, L.X.L., CIMINELLI, V.S.T. An investigation of Acid Rock Drainage (ADR) occurrence in a mine located at southeastern Brazil region. REM: Revista Escola de Minas, Ouro Preto, 56 (3), p.206-211, jul-set. 2003.
- 2 PRINCE W.A. ; CANMET. Prediction Manual for Drainage Chemistry from Sulphidic Geologic Materials. MEND Report 1.20.1, Canada, Dez 2009
- 3 ASTM, 1998. D 5744-96, Standard test method for accelerated weathering of solid materials using a modified humidity cell, 1-14
- 4 NBR 13736. Água – determinação de alcalinidade – Métodos potenciométrico e titulométrico. Nov/1996

- 5 LAWRENCE, R.W., WANG, Y., Determination of Neutralization Potential in the Prediction of Acid Rock Drainage, Proc. 4th International Conference of Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, p449-464.(1997)
- 6 PRICE W. A. , British Columbia Ministry of Employment and Investment, Energy and Minerals Division, Simitres, BC, (April),143p.(1997)
- 7 STEWART W, MILLER S, SMART R, GERSON A , THOMAS J, SKINNER W, LEVAY G, SCHUMANN R. Evaluation of the Net Acid Generation (NAG) Test for Assessing the Acid Generating Capacity of Sulfide Minerals. Cairns, QLD, p. 617-625, 12 - 18 July 2003
- 8 CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução N. 357, de 17 de março de 2005