

ESTUDO SOBRE A VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO EM ESTÉREIS DE MINAS E SEDIMENTOS DE DRAGAGEM RICOS EM SULFETOS DE Fe

Daniel Quintino Lopes Júnior

Bolsista de Inic. Científica - Engenharia Química, UFRJ

Laura De Simone Borma

Orientadora, Enga. Civil, D.Sc.

RESUMO

Apresenta-se, neste trabalho, estudos de laboratório visando adaptação de metodologia para determinação da velocidade de oxidação de materiais potencialmente geradores de drenagem ácida. Para tanto, foram utilizadas colunas em acrílico contendo o material reativo, e em cujo topo era medida a

variação na concentração de oxigênio (método do consumo de oxigênio), através do uso de cromatografia gasosa. Foi acompanhada também a formação de gás carbônico (CO₂), originado da oxidação da matéria orgânica.

1. INTRODUÇÃO

A drenagem ácida é um dos sérios problemas ambientais enfrentados pela indústria minero-metalúrgica. Ela ocorre em resíduos de minas (pilhas de estéril ou em rejeitos) ricos em sulfetos de Fe que ficam expostos, devido às atividades de mineração e beneficiamento, à oxidação pela presença de ar e água. Uma vez desencadeada a reação de oxidação, ela não cessa até que todo sulfeto de Fe esteja consumido. Como trata-se de uma reação lenta, o fenômeno pode ocorrer durante anos, mesmo depois de esgotado o depósito mineral.

Para remediação e/ou controle da drenagem ácida, as alternativas normalmente utilizadas envolvem a coleta e tratamento do efluente ou o cobrimento do rejeito com o objetivo de minimizar o fluxo de oxigênio bem como da água de chuva para dentro do material reativo. Esse cobrimento é feito através de coberturas secas ou úmidas. As coberturas úmidas

constituem-se em áreas alagadas nas quais a camada de água sobrenadante age de forma a controlar a entrada de oxigênio. As coberturas secas, por sua vez, são construídas com camadas de solo de diferentes características e propriedades que, em seu conjunto, diminuem a formação de drenagem ácida através da diminuição do coeficiente de difusão de oxigênio.

2. OBJETIVO

O conhecimento da velocidade de oxidação é um dado importante na seleção da melhor alternativa a ser tomada tanto no gerenciamento da disposição dos resíduos, durante a operação da mina, como nas atividades de reabilitação, para o caso das minas exauridas.

O presente trabalho tem por objetivo a avaliação do método de consumo de oxigênio, em laboratório, para determinação da velocidade de oxidação em materiais piritosos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A velocidade de oxidação está relacionada, entre outros fatores, aos mecanismos de transporte de oxigênio para dentro da pilha de material reativo. Segundo Ritchie (1994), esses mecanismos são:

- ✦ Por meio do oxigênio dissolvido na água de chuva;
- ✦ Pelo transporte advectivo através dos poros do solo;
- ✦ Pelo transporte difusivo através dos poros do solo.

Devido ao elevado consumo de oxigênio dentro da pilha de material reativo, há formação contínua de um gradiente de concentração de oxigênio dentro e fora da pilha, fazendo com que a difusão seja o mecanismo de transporte de O_2 mais significativo na maioria das situações de disposição de rejeitos ricos em sulfetos de Fe.

O fluxo difusivo de Q gasoso que atravessa a superfície de uma pilha de estéril pode ser expresso pela 1ª Lei de Fick:

$$F(t) = \lambda_a D_e \frac{dC(z,t)}{dz} \quad (1)$$

onde:

- $F(t)$ = fluxo de massa de O_2 [$ML^{-2}T^{-1}$]
- λ_a = porosidade ao ar [L^3/L^3]
- D_e = coeficiente de difusão efetivo [L^2T^{-1}]
- $C(z,t)$ = concentração a um tempo t [ML^{-3}]
- z = profundidade do solo

A porosidade ao ar é dada pela expressão (Yanful, 1993):

$$\lambda_a = \lambda_t(1 - S) \quad (2)$$

onde:

- λ_t = porosidade total
- S = grau de saturação

Através da equação (2) observa-se que a porosidade ao ar está relacionada ao grau de saturação do material. Isso ocorre porque, tendo a água uma capacidade máxima de armazenamento de O_2 para determinadas condições de temperatura e pressão, ela bloqueia a passagem do O_2 gasoso pelos poros do solo, diminuindo a difusão do gás para dentro da massa.

Para determinação da velocidade de oxidação, os métodos de laboratório dividem-se em (Elberling et al., 1994):

- ◆ Método da produção de sulfato
- ◆ Método do consumo de oxigênio
- ◆ Método do gradiente de oxigênio

O **método do gradiente de oxigênio** admite que o fluxo de oxigênio através da superfície do material, expresso pela equação (1), seja igual à quantidade de oxigênio consumido na coluna sob condição de regime permanente. O fluxo pode ser relacionado à velocidade de oxidação do sulfeto de Fe mineral pela lei de conservação da massa.

O **método do consumo de oxigênio** baseia-se no decréscimo da concentração de oxigênio em uma câmara colocada sobre a amostra reativa.

O **método da produção de sulfato** baseia-se na velocidade de produção de sulfato à medida em que o material reativo é exposto à atmosfera oxigenada. A velocidade de oxidação é obtida a partir da estequiometria da reação. Para esse método, faz-se necessária a caracterização mineralógica precisa do(s) tipo(s) de sulfeto presente(s) na amostra ensaiada. Os outros dois métodos baseiam-se na medida de consumo do oxigênio em colunas contendo material reativo.

No trabalho de Elberling et al. (1994) foi utilizado medidor de oxigênio gasoso para realização dos ensaios pelos métodos do consumo de oxigênio e do gradiente de oxigênio.

4. MATERIAS E MÉTODOS

Os materiais selecionados para determinação da velocidade de oxidação consistiram em:

- ◆ Uma amostra de sedimento de dragagem da Lagoa de Jacarepaguá, Rio de Janeiro;
- ◆ Uma amostra de estéril da mina de carvão de Candiota, Rio Grande do Sul.

Além desses, foram avaliados dois materiais para uso como cobertura seca:

- ◆ A cinza gerada pela queima do carvão de Candiota
- ◆ O solo da região de entorno da mina de Candiota

Devido a elevada permeabilidade, decidiu-se incluir a cinza no escopo do estudo mais pela grande quantidade gerada e não aproveitada do que pelas suas qualidades como material de cobertura.

Para determinação da velocidade de oxidação foi adotado o método do consumo de oxigênio. Para tanto, foram utilizadas colunas de acrílico com cerca de 40 cm de comprimento e 7 cm de diâmetro, conforme se observa na Figura 4.1. As medidas de O_2 e CO_2 , em ambas as baterias, foram feitas por cromatografia gasosa, com aparelho Varian modelo 1420, ao invés do medidor de oxigênio gasoso.

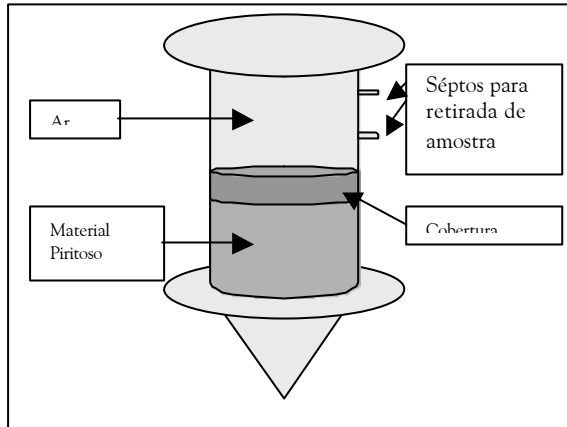


Figura 4.1 – Esquema da coluna usada nos ensaios para determinação da velocidade de oxidação.

Foram realizadas 2 baterias de ensaios utilizando os materiais acima. Na primeira bateria avaliou-se a viabilidade do método através do acompanhamento da concentração de Q e de CO_2 no topo das colunas contendo o sedimento de dragagem da Lagoa de Jacarepaguá ou o estéril da mina de carvão de Candiota. Na segunda bateria, testes similares foram feitos utilizando o estéril da mina de carvão de Candiota e, como cobertura seca, foram utilizados o solo de Candiota e a cinza proveniente da queima do carvão da respectiva mina. No início de cada ensaio foram feitos testes de teor de umidade e de caracterização do material para verificar o teor de matéria orgânica, enxofre total, enxofre oxidado, enxofre piritico e enxofre orgânico, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.1. Na Tabela 4.2 apresenta-se o índice de vazios e o grau de saturação das amostras dentro das colunas. Esses valores foram calculados a partir do teor de umidade das amostras, peso da amostra utilizada, área e volume da amostra ocupado na coluna.

Tabela 4.1 - Teor de enxofre nas amostras utilizadas

	TMO (%)	S _{total} (%)	S _{pir} (%)	S _{sulf} (%)	S _{org} (%)
Sedimento	18,5	4,1	2,3	1,8	---
Estéril	19,9	<0,5	0,16	0,06	---

TMO – Teor de matéria orgânica

Tabela 4.2 - Condições iniciais dos ensaios

Teste	Amostra	Teor de umidade	Índice de vazios (e)	Grau de saturação (S) (%)
Bateria 1	Estéril	26,2	0,57	34,7
	Sedimento	5,1	1,86	22,1
Bateria 2	Estéril (1)	6,5	0,46	35,1
	Estéril (2)	6,5	0,47	34,1
	Solo	18,0	0,51	87,4
	Cinza	47,1	2,16	53,7

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 5.1 e 5.2 mostram os resultados da primeira bateria de ensaios. Pode-se observar que o sedimento apresenta maior consumo de O_2 que o estéril, assim como maior velocidade inicial de consumo de O_2 . Esse comportamento era esperado, uma vez que o sedimento possui maior teor de enxofre se comparado ao estéril. Embora o teor de matéria orgânica de ambas as amostras seja semelhante (Tabela 4.1), a sua composição pode ser bastante diferente, considerando os diferentes locais de origem dessas amostras. Essa diferença poderia explicar a maior produção de CO_2 no sedimento de dragagem em relação ao estéril.

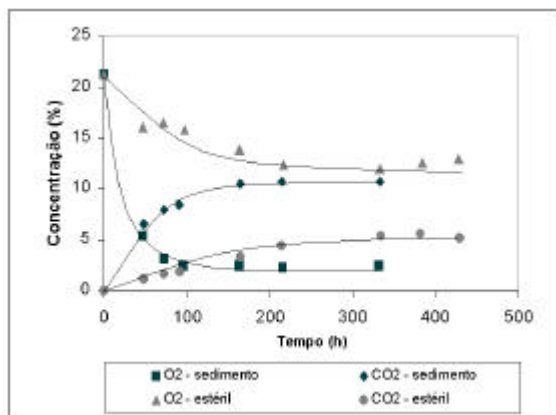


Figura 5.1 - Concentração de O_2 e CO_2

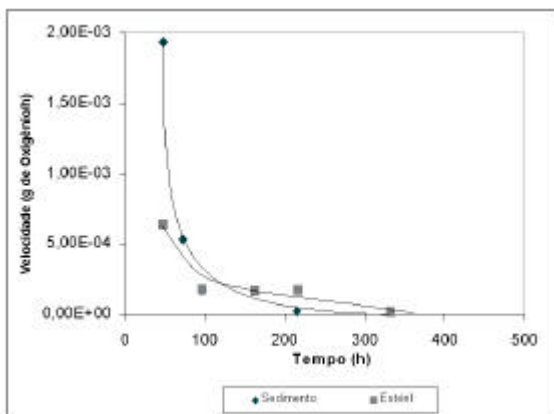


Figura 5.2- Velocidade de consumo de O₂

As Figuras 5.3 a 5.6 mostram a influência da utilização de coberturas sobre a consumo de O₂ e consequentemente sobre a formação de drenagem ácida utilizando estéril da mina de Candiota como material reativo. As Figuras 5.3 e 5.4 referem-se ao ensaio utilizando o solo de Candiota como cobertura. As Figuras 5.5 e 5.6 referem-se ao ensaio utilizando como cobertura a cinza proveniente da queima do carvão da mina de Candiota.

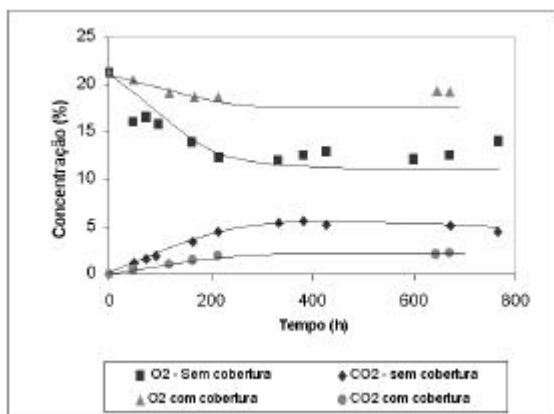


Figura 5.3 - Concentração de O₂ e CO₂ sem cobertura e com cobertura de solo de Candiota

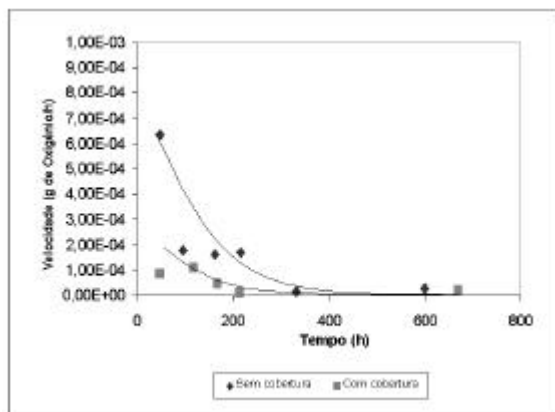


Figura 5.4- Velocidade de consumo de O_2 sem cobertura e com cobertura de solo de Candiota

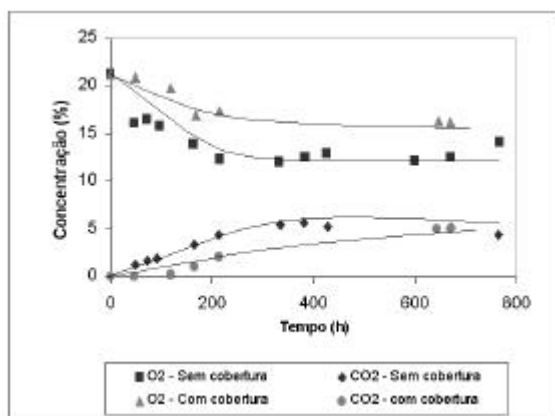


Figura 5.5- Concentração de O_2 e CO_2 sem cobertura e com cobertura de Cinza.

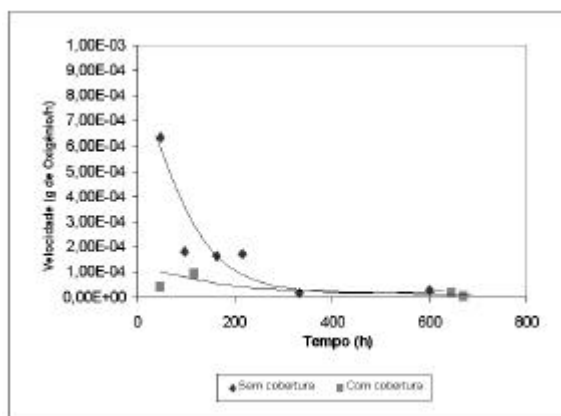


Figura 5.6- Velocidade de consumo de O₂ sem cobertura e com cobertura de cinza

Observa-se que ambas as coberturas utilizadas exerceram influência sobre o consumo de O₂ e produção de CO₂ durante o tempo do ensaio. Observa-se também que a cinza ofereceu maior resistência inicial ao fluxo de O₂ que o solo, resultando em uma menor velocidade inicial de consumo de O₂. No entanto o solo se mostrou mais eficiente no decorrer do processo, pois a concentração de O₂ no topo da coluna se manteve maior no ensaio com cobertura de solo que no ensaio com cobertura de cinza

As Tabelas 5.1 e 5.2 apresentam os valores de velocidade de oxidação plotados nos gráficos. Para efeito de comparação apresenta-se, na Tabela 5.3 os valores de velocidade de oxidação determinados por Borma (1998) para o sedimento de fundo da Lagoa de Jacarepaguá, os quais foram obtidos através do método da produção de sulfato.

Tabela 5.1 – Velocidade de consumo de oxigênio –sedimento de dragagem.

<i>Tempo</i>	<i>Velocidade</i>
(h)	(g O ₂ /h)
47,20	1,9E-03
72,26	5,3E-04
96,25	1,7E-04
215,38	2,3E-05

Tabela 5.2 – Velocidade de consumo de oxigênio - estéril da mina de Candiota.

<i>Tempo</i>	<i>Velocidade</i>
(h)	(g O ₂ /h)
47,28	6,3E-04
96,63	1,8E-04
163,17	1,6E-04
215,98	1,7E-04
332,45	1,7E-05

Tabela 5.3 - Velocidade de oxidação - sedimento de dragagem (Borma- 1998)

<i>Tempo</i>	<i>Velocidade</i>
(h)	(g O ₂ /h)
192	1,2E-04
960	4,1E-05
1920	2,5E-05
4320	1,4E-05
5760	1,3E-05
7200	1,3E-05

Embora os resultados para velocidade apresentem a mesma ordem de grandeza, era de se esperar menores valores de velocidade no método utilizado por Borma (1998), uma vez que esse método não mede o consumo de O₂ pela matéria orgânica para formação de CO₂. Entretanto no presente trabalho não foi feita uma análise detalhada da influência da produção de CO₂ sobre o consumo de O₂.

6. CONCLUSÕES

Apresenta-se, no presente trabalho, a adaptação da metodologia proposta por Elberling et al. (1994) para determinação, em laboratório, da velocidade de oxidação em rejeitos ricos em sulfetos de Fe através do acompanhamento do consumo de oxigênio. No trabalho de Elberling et al. (1994) a medida do consumo de oxigênio era feita através de um medidor de oxigênio gasoso,

não sendo acompanhada a produção de CO₂. Isso é válido quando se tem um material isento de matéria orgânica. No presente trabalho, devido ao elevado teor de matéria orgânica presente tanto no sedimento como no estéril, o consumo de oxigênio no topo da célula deve ser atribuído não somente à oxidação do sulfeto de Fe, mas também à oxidação da matéria orgânica, com conseqüente produção de CO₂. Embora o cromatógrafo apresente algumas oscilações ao longo do ensaio, ele permite o acompanhamento do consumo de O₂, bem como da produção de CO₂. No presente trabalho, por estar-se preocupado em avaliar o uso do cromatógrafo como ferramenta de análise para esse caso, não foi computado, no cálculo da velocidade, a fração relativa ao consumo de O₂ pela matéria orgânica. A continuidade da pesquisa implica em se conhecer a estequiometria da reação de oxidação da matéria orgânica a fim de obter a velocidade real de oxidação do sulfeto de Fe.

Observa-se ainda que os tempos envolvidos no método do consumo de oxigênio são bem menores (da ordem de 500 horas) que os tempos envolvidos na determinação pela produção de sulfato (da ordem de 4000 horas), o que faz desse método uma boa ferramenta para uma análise rápida do potencial de oxidação.

Por fim, observa-se que o método, com o uso do cromatógrafo, permite avaliar o uso de diferentes materiais de cobertura. Essas, por sua vez, produzem efeito tanto sobre a velocidade de oxidação como sobre a produção de CO₂.

BIBLIOGRAFIA

- BORMA, L. S. (1988). Acidificação e Liberação de Metais Pesados em Sedimentos Dragados Ricos em Sulfetos de Fe. Tese de Doutorado, Programa de Engenharia. Civil, COPPE – UFRJ, 1998, 183 p.
- ELBERLING, B.; NICHOLSON, R. V.; REARDON, E. J. AND TIBBLE, P. A. (1994). Evaluation of Sulphide Oxidation Rates: A Laboratory Study Comparing Oxygen Fluxes and Rates of Oxidation Product Release. Can. Geotech. Journ., Vol. 31, p. 375.
- RITCHIE, A. I. M. (1994). Sulfide Oxidation Mechanisms: Controls and Rates of Oxygen Transport., MAC Short Course Handbook, Jambor, J.L. & D.W. Blowes, Eds. Waterloo, Ontario, 22:201-246.