



**Lilian Rocio Zegarra Guevara**

**Predição do Potencial de Drenagem Ácida de Minas Utilizando  
o Método Cinético da Coluna de Lixiviação**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Francisco José Moura

Co-Orientador: Prof. Vicente Paulo de Souza

Rio de Janeiro  
Agosto de 2007



**LILIAN ROCIO ZEGARRA GUEVARA**

**Predição do Potencial de Drenagem Ácida de Minas  
Utilizando o Método Cinético da Coluna de Lixiviação**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Francisco José Moura**

Orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC- Rio

**Prof. Vicente Paulo de Souza**

Co-orientador

Centro de Tecnologia Mineral - CETEM

**Prof. Luiz Carlos Bertolino**

Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

**Prof. Paulo Sergio Moreira Soares**

Centro de Tecnologia Mineral - CETEM

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da  
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 03 de agosto de 2007



Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Lilian Rocío Zegarra Guevara**

Graduou-se em Engenharia de Química no Depto. de Engenharia de Processos da UNSA (Universidad Nacional San Agustín, Arequipa-Perú) em 1999. Trabalhou no Knight Piésold Consulting (2005), em 1998 trabalhou na Companhia de Minas Buenaventura – Perú.

#### Ficha Catalográfica

Guevara, Lílian Rocío Zegarra

Predição do potencial de drenagem ácida de minas utilizando o método cinético da coluna de lixiviação / Lílian Rocío Zegarra Guevara ; orientadores: Francisco José Moura, Vicente Paulo de Souza. – 2007.

v., 131 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalúrgica)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

Inclui bibliografia

1. Metalurgia – Teses. 2. Pirita. 3. Drenagem ácida de minas. 4. Modelo de núcleo não reagido. 5. Método cinético. I. Moura, Francisco José. II. Souza, Vicente Paulo de. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. IV. Título.

CDD: 669

A Deus,  
a meus “papos e chatos” e em especial a  
meu esposo pela fé, confiança e sobretudo pelo o  
grande amor.

## Agradecimentos

- Aos Professores Francisco José Moura e Vicente Paulo de Souza pela sábia orientação e amizade.

- À comunidade da PUC-Rio, aos professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica pelos novos conhecimentos adquiridos. A todos os funcionários do DCMM pela ajuda. A Monica Oliveiros, funcionária da biblioteca, que fez o trâmites necessários para conseguir material para o presente estudo. A todos os companheiros estudantes da PUC que colaboraram de maneira direta e indireta na realização deste trabalho.

- Ao CETEM pela delicadeza na cessão de seus laboratórios e a grande ajuda da Márcia Alves Bifano e do Jorge Luiz Florindo da Cruz do CPMA nas análises de laboratório e monitoramento das colunas utilizadas na presente pesquisa.

- Aos prezados amigos e companheiros do CETEM, em especial a Roberta Gaidzinski, Marise Costa e Anderson Borghetti do SETL. Assim também a Debora Monteiro, Renata de Barros e Juan Barreto do SPBM e finalmente a Thais de Lima e Érica Escalzer do COAM.

- Ao professor Luiz Carlos Bertolino (FFP – UERJ) pela ajuda nas análises de MEV e DRX.

- Ao CNPq pelo apoio financeiro através da bolsa de estudo.

## Resumo

Guevara, Lílian Rocio Zegarra; Moura, Francisco Jose. **Predição do Potencial de Drenagem Ácida de Minas Utilizando o Método Cinético das colunas de Lixiviação**. Rio de Janeiro, 2007. 131 p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A drenagem ácida de minas (DAM) é um problema ambiental capaz de comprometer a qualidade dos recursos hídricos, que decorre da oxidação de sulfetos. A adoção de medidas corretivas e/ou preventivas dependerá do programa de predição escolhido, este geralmente inclui testes do potencial de geração de acidez (método estático), e da velocidade com que ocorre o processo (método cinético). No presente trabalho avaliou-se o potencial de geração de DAM usando o teste de Balanço Ácido Base Modificada (BABM), e monitorou-se a qualidade da água da drenagem dos rejeitos, durante 23 semanas, usando o método das colunas de lixiviação segundo a Acid Drainage Technology Initiative, para amostras de rejeitos provenientes da Carbonífera Criciúma e da Carbonífera Metropolitana. As duas amostras da Carbonífera Criciúma (SRA e SRB) apresentaram potencial de geração de acidez e as amostras da Metropolitana apresentam um pequeno risco de gerar acidez, segundo os resultados do BABM. Porém os resultados do método cinético, para todos os casos, mostram valores de pH menores que 4 e valores crescentes para a concentração do  $\text{SO}_4^{-2}$ , acidez e o Eh, que mostra que são geradoras de DAM. Deve se ter em conta que o teste de BABM não leva em consideração a cinética das reações para a produção de acidez e sua neutralização. Os valores de concentração para o Zn, Mn e Al excedem os padrões de qualidade de água (segundo a Resolução N° 357, CONAMA). No caso do Pb, os resultados não foram conclusivos devido ao alto limite de detecção do equipamento. Utilizando o modelo do núcleo não reagido, a etapa controladora da taxa de oxidação para a pirita (de  $\text{FeS}_2$  a  $\text{SO}_4^{-2}$ ) para as amostras SRA e SRB foi transferência de massa através da camada limite, com tempos teóricos para conversão completa ( $\tau$ ) de 2,7 e 1,6 anos respectivamente, para as condições ensaiadas. A outra amostra da Carbonífera Criciúma (VR) apresentou como etapa controladora nas semanas iniciais a transferência de massa através da camada cinza e nas semanas finais a reação química propriamente dita, sendo  $\tau$  estimado em 3,4 anos para as condições ensaiadas.

## Palavras-chave

Pirita; Drenagem acida de minas (DAM); Modelo de núcleo não reagido; Método cinético.

## Abstract

Guevara, Lílian Rocio Zegarra; Moura, Francisco Jose (Advisor). **Potential Prediction of Acid Mine Drainage employing Leaching Column Kinetic Method.** Rio de Janeiro, 2007. 131 p. MSc. Dissertation - Department of Materials Science and Metallurgy, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

The acid rock mine drainage (ARD) arising from sulfides oxidation in mining areas is a serious environmental problem that markedly affects the quality of the surrounding water. Choosing the measure for remediation and/or preventing pollution effect depends on a suitable evaluation through a prediction program, it has principally tests of the acid generation potential (static method), and rate of the corresponding chemical reactions (kinetic methods). The present study aimed to evaluate the potential of ARD of wastes from two coal mines Criciúma and Metropolitana, using a Modified Acid Base Accounting (MABA) and evaluated the drainage water quality during 23 weeks using leaching columns test according Acid Drainage Technology Initiative protocol. According MABA results two coal mine Criciúma Samples (SRA e SRB) indicated an acid generation potential, and Metropolitana samples present a small risk to generate acidity. However the kinetic method results, for all the samples present  $\text{pH} < 4$  and increasing concentrations values for  $\text{SO}_4^{-2}$ , acidity and Eh that indicate acid generation potential. The MABA test does not consider the reaction rate of acid production and its neutralizations reactions. The concentrations values of Zn, Mn and Al exceeds water quality standard (Resolução N° 357, CONAMA). In the case of Pb the results were inconclusives due to the equipment high detection limit for this element. Shrinking Core Model was used to determinate rate control to pyrite oxidation kinetic (de  $\text{FeS}_2$  a  $\text{SO}_4^{-2}$ ). SRA and SRB samples the layer diffusion control was the control rate, with complete conversion theoretical time ( $\tau$ ) of 2.7 and 1.6 years, respectively, for the test conditions. The Criciúma Coal Mine sample (VR) presents product layer diffusion as control rate at the beginning weeks and then the chemical reaction was the control rate at the final weeks of the test and for this control the calculated  $\tau$  was 3.4 years for the test conditions.

## Keywords

Pyrite; Acid mine drainage (AMD); Shrinking core model; Kinetic method.

## Sumário

1. Introdução	15
1.1. Objetivos	16
1.2. Estruturação do Trabalho	17
2. Revisão da Literatura - Conceitos Gerais	18
2.1 Definição da Drenagem Ácida	18
2.2. Fontes Geradoras de DAM	20
2.3. Fatores da Produção da Drenagem Ácida	21
2.4. Ocorrência, formação, morfologia e química da pirita	21
2.5. Mecanismo da reação	25
2.5.1 Química Estrutural	25
2.5.2 Mecanismo de reação	26
2.6 Cinética da DAM	29
2.6.1 Cinética da Oxidação da Pirita	31
3. Predição do Potencial da Drenagem Ácida	34
3.1. Importância da Predição do Potencial de Geração Ácida	34
3.1.1. Objetivos da Predição	35
3.2 Principais Etapas da Predição	36
3.2.1 Comparações Geográficas e Geológicas	38
3.2.2. Amostragem	39
3.2.3 Métodos para avaliar o potencial de Drenagem Ácida	41
4. Materiais e Procedimento Experimental	47
4.1. Origem das Amostras	47
4.2 Preparação das amostras	48
4.3 Caracterização Química e Mineralógica	50
4.5. Procedimento Experimental	56
4.5.1. Estudo Experimental – Operação da coluna	56
4.5.2. Análises químicas das soluções drenadas das colunas	58
4.5.2.1. Análises Físico-Químicos semanais das soluções drenadas das colunas	58
4.5.2.2. Análises Químicas quinzenais das soluções drenadas das colunas	59

5. Apresentação e Análise dos Resultados	60
5.1.1. Análise Granulométrica	60
5.1.2. Caracterização Mineralógica	68
5.1.3. Composição química das amostras sólidas	77
5.1.4. Método Estático: Balanço Ácido-Base Modificado	78
5.2 Método Cinético: Colunas de Lixiviação	82
5.2.1 Validação dos resultados do Método Estático	82
5.2.2. Qualidade da água de drenagem das colunas	91
5.3 Cinética da Oxidação da Pirita	101
5.3.1 Cálculo da conversão fracional da pirita de forma experimental	101
5.3.2 Cálculo da conversão fracional da pirita utilizando o Modelo do Núcleo não Reagido	103
5.3.3. Comparação/Validação dos resultados da cinética	107
6. Conclusões	112
7. Recomendações	115
Referências Bibliográficas	116
Apêndice A. Resultados das Análises das Soluções Drenadas	123
Apêndice B. Cálculo das Conversões Fracionais da Pirita	129

## Lista de Figuras

Figura 1. Variedade na forma da pirita (Evangelou, 1995). .....	23
Figura 2. Comparação das constantes da taxa de reação (k) em função de pH (Nordstrom, 1982). .....	25
Figura 3. Composição estrutural da pirita (Evangelou, 1995). .....	25
Figura 4. Redução do $Fe^{3+}$ e aumento do $Fe^{2+}$ dissolvido em presença e ausência de oxigênio (Singer e Stum 1970). .....	29
Figura 5. Esquema do mecanismo de oxidação do núcleo não reagido (Homma e Ogata, 2005). .....	32
Figura 6. Procedimento para avaliar o potencial da DAM (AMD, 1989). .....	37
Figura 7. Localização da Região Carbonífera Sul Catarinense (CETEM, 2001) em destaque. ....	47
Figura 8. Recepção das amostras: a) recepção b) secagem c) quarteamento. ....	48
Figura 9. Preparação das amostras a) Peneiramento b) Britagem c) e d) formação de pilhas longitudinais. ....	49
Figura 10. Fluxograma do procedimento de preparação das amostras. ....	50
Figura 11. Coluna da unidade experimental, mostrando a entrada e saída da água e do ar. ....	54
Figura 12. Montagem das colunas. ....	55
Figura 13. Lavagem inicial. ....	57
Figura 14. Curva de distribuição granulométrica da amostra SRA. ....	61
Figura 15. Curva de distribuição granulométrica da amostra SRB. ....	62
Figura 16. Curva de distribuição granulométrica da amostra VR. ....	63
Figura 17. Curva de distribuição granulométrica da amostra R1. ....	64
Figura 18. Curva de distribuição granulométrica da amostra R2. ....	65
Figura 19. Curva de distribuição granulométrica da amostra R3. ....	66
Figura 20. Difratomogramas de raios X das amostras total (antes da classificação granulométrica). $V = 40$ kV, $I = 40$ mA, $\lambda K\alpha_{Cu} = 1,5418\text{\AA}$ . ....	68
Figura 21. Difrátograma de raios X da amostra São Roque A (SRA) maior $270\mu\text{m}$ . $V = 35$ kV, $I = 40$ mA, $K\alpha_{Co}$ . ....	69

Figura 22. Difratoograma de raios X da amostra R1 maior 270 $\mu\text{m}$ . V = 35 kV I = 40 mA, $K\alpha_{\text{Co}}$ .....	69
Figura 23. Difratoograma de raios X da amostra São Roque A (SRA) menor 270 $\mu\text{m}$ . V = 35 kV, I = 40 mA, $K\alpha_{\text{Co}}$ .....	70
Figura 24. Difratoograma de raios X da amostra R1 menor 270 $\mu\text{m}$ . V = 35 kV I = 40 mA, $K\alpha_{\text{Co}}$ .....	70
Figura 25. Fotomicrografia da amostra SRA (BSE). Grãos de pirita (grão claro), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e carvão.....	72
Figura 26. Análise elementar por EDS da amostra SRA.....	72
Figura 27. Fotomicrografia da amostra SRB (BSE). Grãos de pirita (grão claro), quartzo e carvão.....	73
Figura 28. Análise elementar por EDS da amostra SRB.....	73
Figura 29. Fotomicrografia da amostra VR. Grãos de pirita (grão claro).....	74
Figura 30. Análise elementar por EDS do grão de pirita amostra VR. ....	74
Figura 31. Fotomicrografia da amostra R1 (BSE). Grãos de carvão, quartzo e pirita (grão claro).....	75
Figura 32. Análises elementar por EDS dos grãos de pirita (1) e quartzo (2) da amostra R1.....	75
Figura 33. Fotomicrografia da amostra R2 (BSE). Grãos de pirita (grão claro) e quartzo e carvão.....	76
Figura 34. Análise elementar por EDS do ponto 2 da amostra R2, indicando a presença da caulinita.....	76
Figura 35. Distribuição comparativa dos valores de enxofre (total, sulfato e pírítico)..	78
Figura 36. Variação do pH e do potencial Redox na solução drenada para a coluna SRA.....	83
Figura 37. Variação do pH e do potencial Redox na solução drenada para a coluna SRB.....	83
Figura 38. Variação do pH e do potencial Redox na solução drenada para coluna VR.....	84
Figura 39. Variação da condutividade nas soluções drenadas para as colunas SRA, SRB e VR. ....	85
Figura 40. Variação da acidez nas soluções drenadas para as colunas SRA, SRB e VR.....	85

Figura 41. Variação do sulfato nas soluções drenadas para as colunas SRA, SRB e VR.....	86
Figura 42. Variação do pH e do potencial Redox na solução drenada da coluna R1.....	86
Figura 43. Variação do pH e do potencial Redox na solução drenada da coluna R2.....	87
Figura 44. Variação do pH e do potencial Redox na solução drenada da coluna R3....	87
Figura 45. Variação da condutividade nas soluções drenadas das colunas R1, R2 e R3.....	89
Figura 46. Variação da acidez nas soluções drenadas das colunas R1, R2 e R3.....	89
Figura 47. Variação do sulfato nas soluções drenadas das colunas R1, R2 e R3.....	90
Figura 48. Variação da concentração do Zn nas soluções drenadas das colunas SRA, SRB e VR .....	92
Figura 49. Variação da concentração do Al nas soluções drenadas das colunas SRA, SRB e VR .....	92
Figura 50. Variação da concentração do Mn nas soluções drenadas das colunas SRA, SRB e VR .....	93
Figura 51. Variação da concentração do Pb nas soluções drenadas das colunas SRA, SRB e VR .....	93
Figura 52. Variação da concentração do Zn nas soluções drenadas das colunas R1, R2 e R3.....	96
Figura 53. Variação da concentração do Al nas soluções drenadas das colunas R1, R2 e R3.....	97
Figura 54. Variação da concentração do Mn nas soluções drenadas das colunas R1, R2 e R3.....	97
Figura 55. Variação da concentração do Pb nas soluções drenadas das colunas R1, R2 e R3.....	98
Figura 56. Determinação do parâmetro $\tau$ para quando a etapa controladora é a transferência de massa através da camada limite para os resultados da SRA.	103
Figura 57. Determinação do parâmetro $\tau$ para quando a etapa controladora é a transferência de massa através da camada de cinza para SRA.....	104
Figura 58. Determinação do parâmetro $\tau$ para quando a etapa controladora é a reação química entre o oxigênio e o sólido na superfície de reação para SRA.	104
Figura 59. Comparação dos dados experimentais de SRA com as três etapas controladoras da cinética global da reação.....	107

Figura 60. Comparação dos dados experimentais de SRB com as três etapas controladoras da cinética global da reação. ....	108
Figura 61. Comparação dos dados experimentais de VR com as três etapas controladoras da cinética global da reação. ....	109
Figura 62. Comparação dos dados experimentais de R1 com as três etapas controladoras da cinética global da reação. ....	110
Figura 63. Comparação dos dados experimentais de R2 com as três etapas controladoras da cinética. ....	110
Figura 64. Comparação dos dados experimentais de R3 com as três etapas controladoras da cinética. ....	111

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Lista dos sulfetos principais.	20
Tabela 2. Fonte de informação para a predição do potencial de drenagem ácida.	40
Tabela 3. Sumário de alguns Métodos cinéticos, vantagens e desvantagens.	46
Tabela 4. Origem e descrição das amostras.	48
Tabela 5. Parâmetros para o cálculo da composição granulométrica.	60
Tabela 6. Análise granulométrica da amostra SRA.	61
Tabela 7. Análise granulométrica da amostra SRB.	62
Tabela 8. Análise granulométrica da amostra VR.	63
Tabela 9. Análise granulométrica da amostra R1.	64
Tabela 10. Análise granulométrica da amostra R2.	65
Tabela 11. Análise granulométrica da amostra R3.	66
Tabela 12. Composição química das amostras sólidas das colunas.	77
Tabela 13. Resultados do pH da pasta das amostras e da classificação Fizz das amostras.	79
Tabela 14. Resultados do Método Estático (Balanço Ácido Base Modificado) para as amostras	80
Tabela 15. Parâmetros da qualidade da água.	91
Tabela 16. Conversões fracionais da pirita.	102
Tabela 17. Resumo dos valores de $\tau$ apresentados em dias (anos)	105
Tabela 18. Conversões fracionais da pirita para o controle pela camada limite camada cinza e reação química para as amostras da Carbonífera Criciúma.	106
Tabela 19. Conversões fracionais da pirita para controle pela camada limite camada cinza e reação química para as amostras da Carbonífera Metropolitana.	106