

2. Revisão da Literatura - Conceitos Gerais

A drenagem ácida representa um sério problema ambiental capaz de comprometer a qualidade dos recursos hídricos próximos à região onde ocorre. Anualmente no mundo, quantidades consideráveis de recursos são destinadas para a correção dos problemas ambientais decorrentes da drenagem ácida. No Brasil, o problema já foi constatado em minas de carvão no Rio Grande do Sul, Minas Gerais e Santa Catarina, com ocorrência também em outras regiões.

A necessidade de prevenir a formação da DAM tem promovido o desenvolvimento de numerosas investigações (Mend Project, 1991; EPA, 1994; ADTI, 2002). Porém, para uma gestão adequada da DAM se requer o conhecimento das fontes e dos fatores de sua geração, assim como ter uma noção das reações químicas, dos mecanismos de formação e da cinética de oxidação da pirita (principal sulfeto gerador de DAM).

2.1 Definição da Drenagem Ácida

A drenagem ácida de mina (DAM) é o resultado da oxidação de minerais sulfetados pelo oxigênio e água e (oxidação química) e por bactérias (oxidação biológica).

Geralmente, a drenagem ácida é caracterizada por baixos valores de pH na faixa de 2,0 – 4,5 , associadas a uma acidez crescente e uma alcalinidade decrescente com o tempo, assim como elevadas concentrações de sulfato e íons metálicos dissolvidos.

Nem todos os minerais sulfetados são igualmente reativos, nem a acidez é produzida em igual proporção. Além disso, nem todos os minérios sulfetados ou rochas que contém enxofre, são potencialmente geradores de ácido. A tendência de uma amostra de rocha em particular gerar acidez é função do balanço entre os minerais (sulfetos) potenciais produtores de ácido e os minerais (alcalinos) potenciais consumidores de ácido.

A DAM refere-se à água de drenagem que contém teores de qualquer elemento ou contaminante acima dos limites estabelecidos pelo CONAMA (Resolução N° 357 CONAMA, 2005) como sendo o tolerável ou permitido para a água de um empreendimento mineiro. No geral esta drenagem pode apresentar o seguinte:

- pH, acidez, alcalinidade;
- Sulfatos;
- Metais (dissolvidos ou totais);
- Sólidos dissolvidos totais (TDS); e
- Sólidos suspensos totais (TSS).

A preocupação fundamental com respeito a DAM são os níveis elevados de acidez, sulfato e a lixiviação de metais associados com o mineral sulfetado. A preocupação ambiental é o impacto adverso dos contaminantes, particularmente os metais dissolvidos, na vida aquática do meio receptor e na qualidade da água potável. (Summers e Bonelli, 1997).

2.2. Fontes Geradoras de DAM

Muito embora a drenagem ácida seja mais comumente associada à mineração de carvão, o problema também pode ocorrer associado a outros sulfetos metálicos. A indústria mineral produz diversas fontes geradoras de DAM, entre as principais temos:

- Mina a céu aberto ou mina subterrânea (cava da mina ou das galerias subterrâneas).
- Bacia de rejeitos.
- Pilhas do estéril.
- Estoque de minério (sulfetado)

O sulfeto, fonte principal na geração da DAM, está associado com os minerais de maior valor e em variadas combinações. Muito embora existam diversos tipos de minerais sulfetados, os sulfetos de ferro são os que ocorrem com mais frequência nas minerações metálicas e minerações de carvão.

Além do ferro, outros metais também se combinam com o enxofre, na forma de minerais sulfetados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Lista dos sulfetos principais.

Minerais	Composição
Pirita	FeS_2
Marcasita	FeS_2
Calcopirita	CuFeS_2
Calcosita	Cu_2S
Esfalerita	ZnS
Galena	PbS
Millerita	NiS
Pirrotita	Fe_xS_x
Arsenopirita	FeAsS_2

Fonte: (EPA,1994).

2.3. Fatores da Produção da Drenagem Ácida

O grau e intensidade do intemperismo (no caso da drenagem ácida é a ação da água e do oxigênio) sobre um corpo mineral depende de uma série de fatores importantes, tais como:

- Influência hidro-geológica e geológica – método de disposição do material, quantidade de água no interior e no exterior do material extraído, O₂ ou outros gases dissolvidos; porosidade e permeabilidade; processos geoquímicos de sorção, dessorção, precipitação e redissolução; interação química; concentração do eletrólito e formação de sais;
- Meteorológicos esses fatores são de importância na determinação da extensão das reações de geração de acidez. Os dados meteorológicos (temperatura, frequência e quantidades da precipitação) devem ser monitorados na jazida, o que servirá para uma melhor interpretação da geração de acidez. A oxidação da pirita é uma reação marcadamente exotérmica. Desde o início do processo de formação do ácido se cria um micro-ambiente com elevada temperatura em relação ao ambiente de seu redor (Mend Program, 1991).
- Desempenho do tipo de bactéria presente, seja ferro-oxidante ou sulfato redutora, população dos microorganismos.
- Caracterização mineralógica – associações com os minerais de ganga, processo de lixiviação, tamanho da partícula, tipo e natureza dos minerais sulfetados (principalmente a pirita). No caso de rejeitos de processo, ainda tem importância a natureza da polpa.

2.4. Ocorrência, formação, morfologia e química da pirita

Os principais sulfetos de ferro presentes nos estratos geológicos são: a pirita e a marcassita. Ambos minerais apresentam a mesma composição química, porém diferem em sua cristalografia. A estrutura da pirita é isométrica e a marcassita é ortorrômbica (Stumm e Morgan, 1970). Sendo a marcassita, devido a sua estrutura particular, menos estável que a pirita. Porém, tem-se encontrado que a pirita é a forma mais comum em

minerais carboníferos segundo Tarpley, 1963; Greer, 1977; Lorenz e Grady, 1977 apud Evangelou, 1995.

A pirita é gerada em ambientes redutores que apresentem suplemento contínuo de sulfato, ferro e presença de matéria orgânica de fácil decomposição. Berner (1970) menciona que os principais fatores que determinam a formação de pirita são:

- a razão carbono- enxofre;
- a disponibilidade de ferro e;
- o potencial de oxidação.

Berner (1970) resumiu o processo de formação da pirita em três passos:

- Redução do sulfato a sulfeto pela bactéria;
- Reação do H_2S com os minerais de ferro para formar monossulfetos e;
- Reação dos monossulfetos de ferro com o enxofre elementar para formar a pirita.

De acordo com o ambiente em que a pirita é gerada, esta pode mudar significativamente em morfologia e tamanho de grão. Nos sedimentos marinhos, onde a disponibilidade de carvão orgânico é limitada, tem-se uma baixa taxa de redução de sulfato, a formação de pirita nestes ambientes é considerada lenta, originando a formação de pirita framboidal (Goldhaber e Kalan, 1974; Berner, 1984; Giblin 1988). Por outro lado, em pequenas lagoas onde se tem alta concentração de matéria orgânica com rápida redução de sulfato, considera-se rápida a formação da pirita. Têm-se casos de formação de pirita em questão de horas ou dias, via precipitação do Fe com polisulfetos. Estas precipitações normalmente geram crescimento de pirita na forma de pequenos cristais (Richard, 1975; Howarth e Teal, 1979, Giblin, 1988).

Arora *et al.* (1978), relataram a presença de pirita na forma de grãos maciços euédricos, framboidal e poliframboidais, e cristais octaédricos e cristais piroédricos. (Figura 1).

Caruccio e Geidel (1978) mencionaram a existência de pirita com tamanhos de grãos de 400 μm a 5 μm . A forma mais reativa da pirita é a chamada framboidal, devido a sua área de superfície extensa e sua alta porosidade (Caruccio *et al.*, 1977). Diversos estudos indicam que a oxidação da pirita é controlada pelas reações superficiais (Singer e Stumm, 1970; Hoffmann *et al.*, 1981; Moses *et al.*, 1987, Moses e Herman, 1991). As extensas áreas superficiais da pirita framboidal expostas à degradação ambiental e

microbiana, proporcionam taxas mais rápidas de reação quando comparadas com as chamadas piritas maciças.

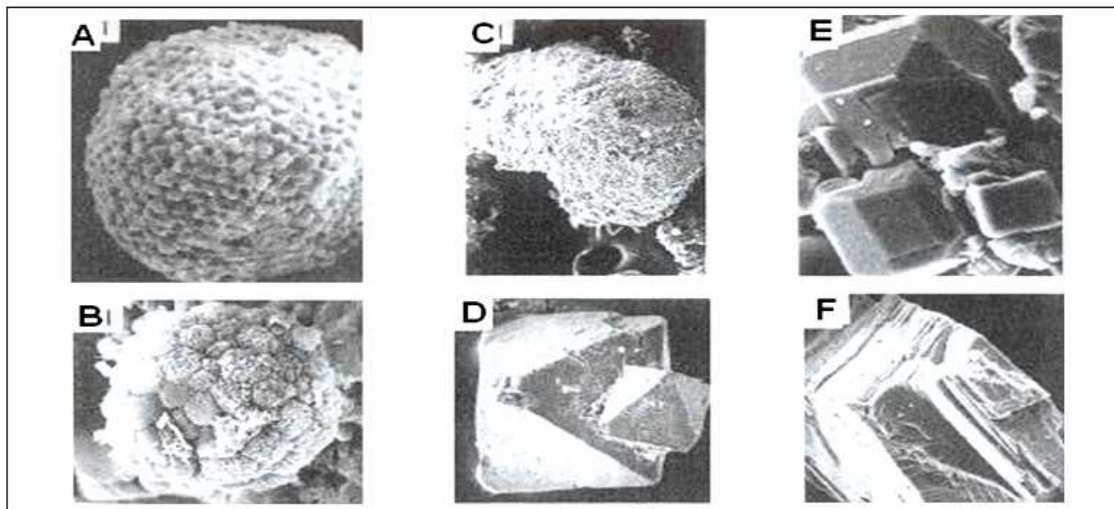
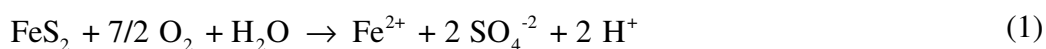


Figura 1. Variedade na forma da pirita (Evangelou, 1995).

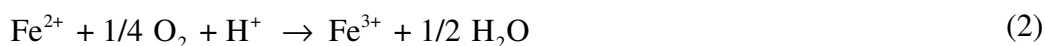
(A. Framboidal, com área superficial extensa e alta porosidade; B. Poliframboidal resulta de um conglomerado de framboides; C. Conglomerado com superfície irregular; D. Octaedro com superfície lisa, E. piritoédricos com superfície lisa, e F. Pirita maciça de baixa porosidade na superfície).

Diversos estudos indicam a pirita framboidal como a principal contribuinte para a degradação da qualidade da água, e em geral, a responsável pela poluição ambiental durante o processo de exploração da mina.

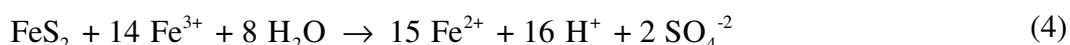
A pirita (FeS_2) é o principal mineral sulfetado capaz de produzir drenagem ácida, embora outros sulfetos de menor ocorrência possam também contribuir para o processo. A reação se inicia com a oxidação do sulfeto pelo O_2 atmosférico, produzindo sulfato, Fe^{2+} e íons H^+ em solução, de acordo com a equação 1 (Singer e Stumm, 1970).



Posteriormente, o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} que, por sua vez, sofre hidrólise produzindo hidróxido férrico e mais acidez de acordo com as equações 2 e 3.



A reação de hidrólise do Fe^{3+} geralmente ocorre nos estágios iniciais da oxidação da pirita, à medida que há acúmulo de acidez no meio e o pH diminui a valores menores que 3,5 a reação de hidrólise se limita, aumentando de maneira significativa a concentração de Fe^{3+} na solução. Nessas condições o Fe^{3+} passa a atuar como um receptor de elétrons na superfície dos cristais de pirita, acarretando a oxidação de sulfetos, (processo de oxidação de sulfetos será visto com melhor detalhe na seção 2.5 deste capítulo), e produção de ácido, segundo a equação 4:



Quando o pH do meio é suficientemente ácido, o Fe^{3+} passa a ser o principal agente oxidante da pirita sendo reduzido a Fe^{2+} , e o O_2 passa a ter um papel indireto na re-oxidação de Fe^{2+} , regenerando Fe^{3+} , conforme se mostra na equação 2.

Para condições de acidez com valores de pH inferiores a 3, a oxidação da pirita pelo Fe^{3+} é cerca de dez a cem vezes mais rápida do que pelo O_2 (Ritchie, 1994). Então o processo torna-se auto-propagante, constituindo um ciclo contínuo capaz de gerar grandes quantidades de íons H^+ .

Em ambientes naturais, a presença de algumas espécies de bactérias como *Thiobacillus Ferrooxidans*, acelera a reação de oxidação de Fe^{2+} . Estas bactérias encontram-se presentes em sistemas aquáticos, porém parecem ser mais ativas em meios ácidos com valores de pH próximos a 3,0 (Walsh e Michell, 1972).

A Figura 2 mostra como varia a constante da taxa de reação (k), ou velocidade específica, em função do pH das equações 1, 2 e 4, conforme menciona Nordstrom (1982) em seu estudo. Em valores de pH menores do que 4,5, a pirita é oxidada pelo Fe^{3+} (equação 4) muito mais rapidamente do que com o O_2 (equação 1) e gerando rapidamente Fe^{2+} que logo se oxidará a Fe^{3+} (equação 2). Esta reação num pH neutro e alcalino incrementa de maneira substancial sua taxa de oxidação.

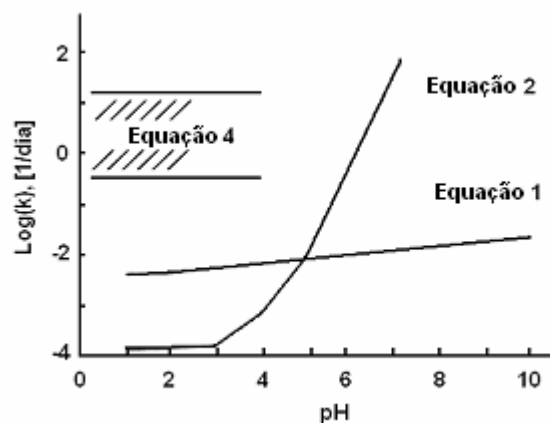


Figura 2. Comparação das constantes da taxa de reação (k) em função de pH (Nordstrom, 1982). Para a equação 4. (oxidação da pirita por Fe^{3+}); Equação 2 (oxidação do Fe^{2+} pelo O_2); e a equação 1 (oxidação da pirita por O_2).

2.5. Mecanismo da reação

2.5.1 Química Estrutural

Cristais de pirita variam de 5 a 400 μm (Caruccio e Geidel, 1978), apresentando estruturas cristalinas diversas, variando desde estruturas cúbicas a poliedros (Ainsworth, 1979) com arranjos moleculares octaédricos. Cada átomo de ferro na forma divalente (Fe^{2+}) é rodeado por seis átomos de enxofre cada um com uma carga de -2 . De maneira inversa, cada átomo de enxofre é rodeado por seis átomos de ferro (Lowson, 1982; Luther, 1987), este arranjo molecular pode ser observado na Figura 3.

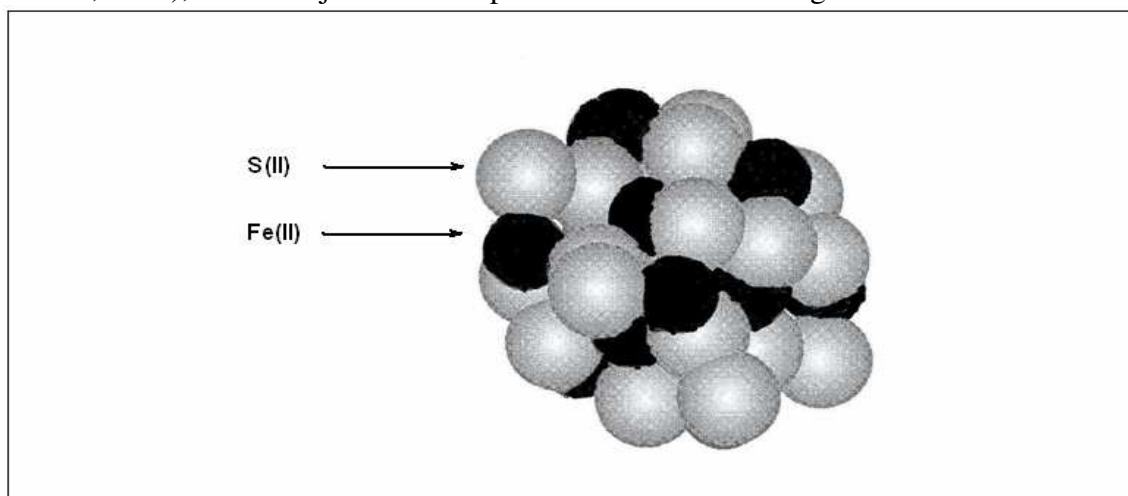


Figura 3. Composição estrutural da pirita (Evangelou, 1995).

2.5.2

Mecanismo de reação

Para soluções onde o pH é ácido, o Fe^{3+} é o principal agente oxidante da pirita; porém, em ambientes neutros e alcalinos, espera-se que o O_2 seja o agente oxidante (Singer e Stumm, 1970). Diversos estudos (Moses *et al.*, 1987; Brown e Jurinak, 1989; Moses e Herman, 1991) demonstraram que o Fe^{3+} também pode ser um efetivo agente oxidante para soluções com pH próximo a neutralidade.

Luther (1987) mencionou que a oxidação da pirita pelo Fe^{3+} apresenta uma taxa de velocidade maior do que a oxidação por O_2 . Isto pode estar relacionado ao fato de que o Fe^{3+} pode atacar quimicamente a superfície da pirita em áreas onde o O_2 não consegue já que a adsorção de O_2 pela superfície da pirita é um processo físico (Goldhaber 1983; e McKibben e Barnes, 1986 apud Evangelou, 1995).

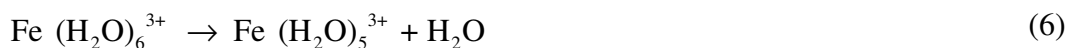
A diferença entre os processos de oxidação do Fe^{+3} e O_2 na superfície da pirita pode ser explicada por meio da Teoria do Orbital Molecular de Fronteira, Luther (1990). A estrutura da pirita, equação 5 possui um par de elétrons não compartilhados e por isso a superfície da pirita apresenta uma carga negativa, que pode atrair moléculas ou cátions, com tendência a compartilhar o par de elétrons com os cátions metálicos de transição (Fe^{2+} , Fe^{+3} , Cr^{2+} , etc). Estudos experimentais demonstraram que o principal elemento oxidante (receptor de elétrons) em sistemas naturais bióticos e/ou abióticos é o Fe^{+3} (Goldhaber, 1983; Mckibben e Barnes 1986; Moses *et al.*, 1987).

Segundo a Teoria do Orbital Molecular de Fronteira, a presença de um orbital não ocupado no Fe^{+3} permite o ataque à superfície da pirita por meio de uma ponte de enxofre (estado de transição intermediário), através da qual se transferem elétrons de um nível de orbital molecular maior do átomo de enxofre a um orbital molecular não ocupado de menor nível no Fe^{+3} . Diferentemente do Fe^{+3} , o O_2 não pode formar estados de transição intermediários com a pirita.

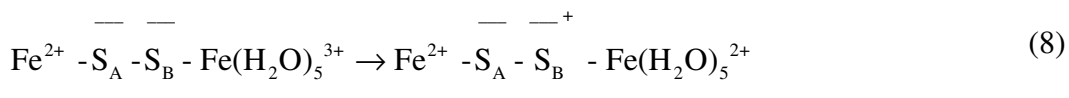
A pirita estrutural é representada de acordo com Luther, 1990; pela seguinte



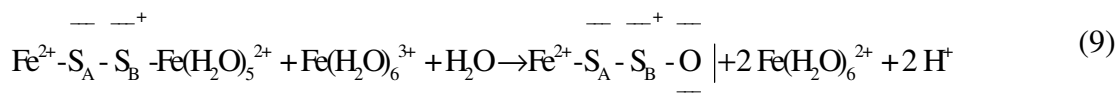
Detalhe do processo de oxidação da pirita pelo Fe^{3+} se mostra nas equações (6) a (14), segundo Luther (1990). Em uma primeira etapa uma molécula de água é dissociada do $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ segundo a equação 6. Posteriormente numa segunda etapa o $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$ ataca a superfície da pirita através da formação de uma ponte de enxofre, quando o Fe^{2+} da pirita estrutural e o $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$ compartilharam o disulfeto ($-\text{S}_2^{2-}$), de acordo com a equação 7.



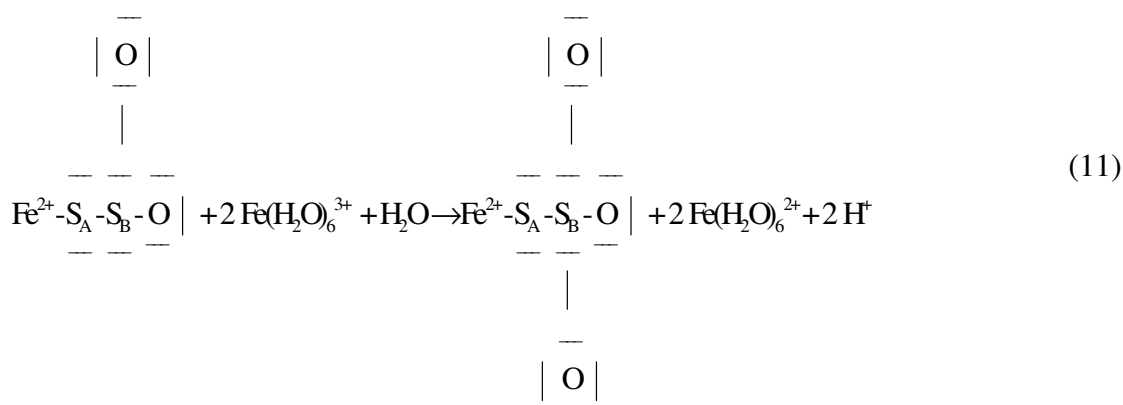
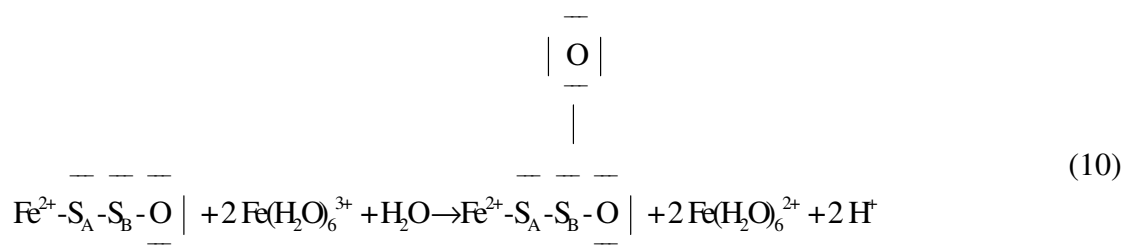
Em uma terceira etapa, devido à transferência de elétrons na pirita (de maneira simétrica entre orbitais com ligações moleculares similares), origina-se um radical na superfície da pirita como se observa na equação 8.



O produto da equação 8 reage com o $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ e a H_2O , e transfere um segundo elétron ao $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$ e um átomo de oxigênio da H_2O à superfície da pirita, gerando-se também 2H^+ e um S_2O conforme mostrado na equação 9.

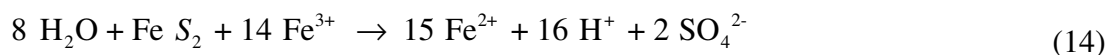
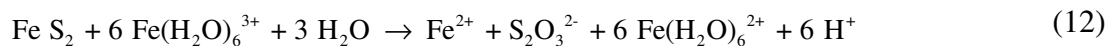


O processo de transferência de elétrons da pirita continua até a formação de tiosulfato de ferro (FeS_2O_3). A equação 10 revela a transferência de dois elétrons adicionais, enquanto a equação 11 mostra a transferência dos dois elétrons finais que conduzem a formação do $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$.



Finalmente, é gerada uma solução de tiosulfato de ferro ($\text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Na presença de um excesso de Fe^{3+} , o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ é rapidamente transformado a SO_4^{2-} , segundo a equação 13. O resumo das reações 5 a 11 é dado pela equação 12, sendo que a transferência dos 6 elétrons do S_B ao Fe^{3+} produz um $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ e seis H^+ .

A soma das equações 12 e 13 produzem a equação 14 (que é a mesma equação 4), que nos indica a relação estequiométrica da oxidação da pirita pelo Fe^{3+} .



2.6 Cinética da DAM

Em muitos casos, a informação referente à presença de compostos no rejeito que sejam capazes de produzir acidez e/ou alcalinidade, não é suficiente para prever da melhor maneira a qualidade da água de drenagem. Isto é devido ao fato de que a cinética das reações produtoras de acidez difere de maneira substancial da cinética das reações produtoras de alcalinidade. Segundo Carruccio e Geidel (1996), o sólido deve ser convertido em espécies iônicas na fase aquosa e as velocidades em que ocorrem tais reações devem ser consideradas.

As reações de oxidação da pirita (produtoras de acidez) são ilimitadas em condições atmosféricas, dependendo da presença do oxigênio e da água, sendo o Fe^{3+} o principal agente oxidante da pirita (Garrels e Thompson, 1960). O Fe^{3+} é reduzido pela pirita a Fe^{2+} de acordo com equação 4. Na Figura 4 podemos verificar alguns resultados obtidos a partir da redução do Fe^{3+} pela pirita sem oxigênio e com oxigênio a 0,2 atm.

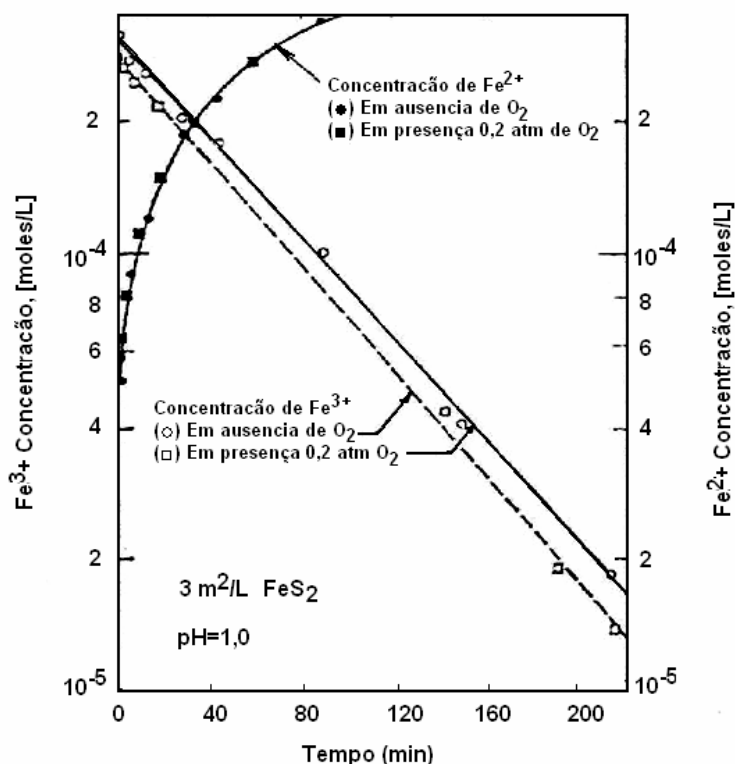


Figura 4. Redução do Fe^{3+} e aumento do Fe^{2+} dissolvido em presença e ausência de oxigênio (Singer e Stum 1970).

De acordo com estes resultados, as taxas de reação não apresentaram uma diferença significativa (o paralelismo entre as linhas indica taxas semelhantes de reação). Isto pode ser também constatado com a variação mínima na taxa do Fe^{2+} solúvel (Singer e Stum, 1970).

A taxa de redução do Fe^{3+} pela pirita é relativamente rápida. Por exemplo, seriam necessários 50 minutos para reduzir num 50% a concentração inicial do Fe^{3+} por cada 3m^2 de pirita para cada litro de solução num $\text{pH}=1$. Porém, na ausência do Fe^{3+} , a oxidação da pirita foi observada somente após uma semana. (Singer e Stum, 1970).

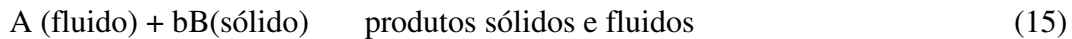
O tempo médio de duração das reações intermédias para o processo de oxidação do Fe^{2+} (equação 2) em soluções com pH ácido é de 1000 dias, sendo uma taxa de reação muito lenta comparada com a taxa de oxidação da pirita pelo Fe^{3+} (equação 4). Sendo que a taxa da reação da oxidação do Fe^{2+} (equação 2) é significativamente menor que a taxa de reação da pirita pelo oxigênio (equação 1), tendo-se que a oxidação do Fe^{2+} seria a reação que limita a propagação no ciclo de oxidação da pirita.

Comparações entre a taxa de oxidação do Fe^{2+} em amostras com drenagem ácida de mina em meios estéreis e não estéreis, demonstraram que a atividade bacteriana acelera o processo de oxidação do Fe^{2+} em um fator de 10^6 (Hanna, Lucas e Randles, 1969). Singer e Stum (1970) concluíram que a taxa limitante da oxidação da pirita seria a oxidação do Fe^{2+} pelo oxigênio (equação 2), e esta em sistemas naturais ácidos seria acelerada pela presença da atividade bacteriana. Uma possível solução do problema da DAM consistiria em um método de controle (mais lenta) da oxidação do Fe^{2+} .

Entre outras soluções para evitar a geração do DAM tem-se as coberturas dos rejeitos que excluem totalmente o oxigênio sendo um método tecnológico e economicamente viável. Outro método seria a supressão do agente catalítico (bactérias), responsável pela rápida oxidação do Fe^{2+} utilizando um bactericida. Porém, segundo Kleinmann (1979) a aplicação de bactericidas tem efeitos de curta duração, sendo necessária sua utilização de maneira periódica para uma efetiva redução das taxas de oxidação.

2.6.1 Cinética da Oxidação da Pirita

A oxidação da pirita é uma reação heterogênea, a que pode ser representada pela equação 15, sendo a fase sólida a pirita e a fase fluida o oxigênio.



Para a determinação da cinética das reações não catalisadas de partículas sólidas, existem diversos modelos na literatura, sendo o modelo do Núcleo Não Reagido “Shrinking Core Model (SCM)” um dos modelos que caracteriza de melhor maneira a realidade. A maioria de reações sólido-fluido não conseguem ter uma conversão completa dar parte sólida, pelo que existe um núcleo sem reagir.

O Modelo de Núcleo não reagido (SCM) foi desenvolvido por Yaggi e Kunii em 1955 (Kunii e Levenspiel, 1969), os quais consideraram que as reações têm início primeiramente na superfície exterior da partícula sólida. Posteriormente a zona de reação atingiria ao interior do sólido, convertendo o material em sólido inerte, denominado como cinza, sobre o núcleo não reagido. Este processo pode ser observado na Figura 5. As reações heterogêneas, geralmente, envolvem mais de um processo. Porém, devem ser incluídos, na cinética global, os distintos processos que implicam etapas de transferência de massa e de reação.

Para o melhor entendimento, tem-se:



As etapas sucessivas deste processo são:

- (1) Difusão de A através da camada limite
- (2) Difusão de A através da camada de cinza
- (3) Reação de A gasoso com o sólido (B)
- (4) Difusão do produto gasoso R através da camada de cinzas,
- (5) Difusão de R através da camada limite

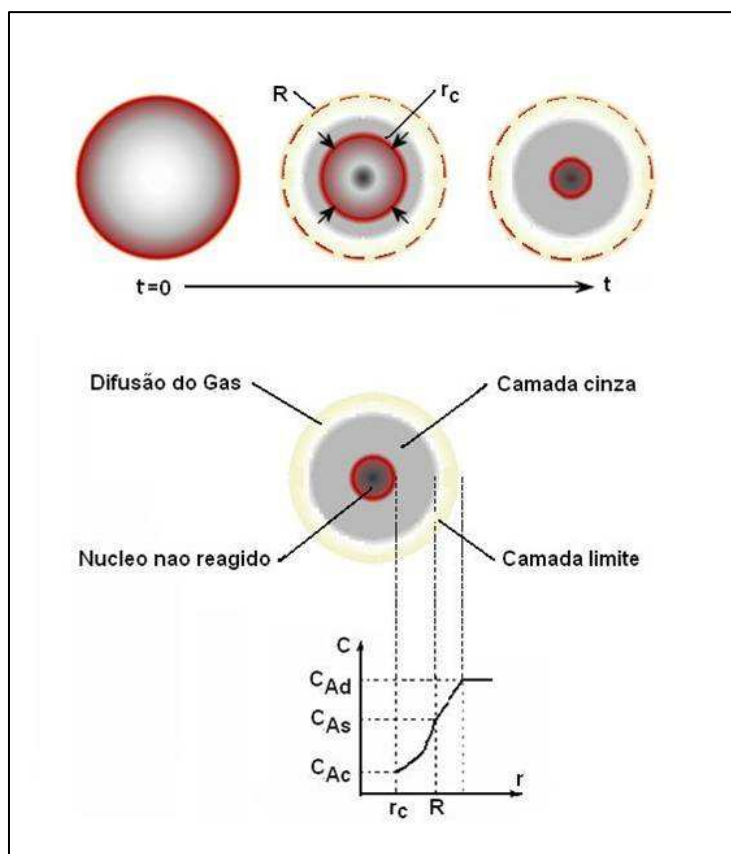


Figura 5. Esquema do mecanismo de oxidação do núcleo não reagido (Homma e Ogata, 2005).

Geralmente as resistências das diversas etapas diferem muito em grandeza. A etapa que apresenta a maior resistência será a etapa que controle a velocidade do processo. Uma maneira de determinar a etapa controladora de uma reação sólido-fluido seria a partir de resultados de conversão das partículas sólidas em relação ao tempo (Levenspiel, 1987). As correlações fundamentais considerando partículas esféricas e processos irreversíveis de primeira ordem são as seguintes:

Transferência de massa (difusão de A) através da camada limite controla a velocidade global da reação representada pela equação 16, onde τ representa o tempo para a conversão total da partícula (17), e X_b representa a conversão fracional do sólido.

$$t / \tau = X_B \quad (16)$$

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R}{3bk_G C_A^G} \quad (17)$$

Difusão de A através da camada de cinza controla a velocidade global da reação, representada pela equação 18, e o τ pela equação 19.

$$t/\tau = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (18)$$

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R^2}{6bD_e^A C_A^G} \quad (19)$$

Reação química (A gasoso com B sólido) controla a velocidade global da reação, representada pela equação 20, e o τ pela equação 21.

$$t/\tau = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (20)$$

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R}{bk_s^e C_A^G} \quad (21)$$

Onde τ encontra-se em função da densidade molar de B (ρ_B), raio total da partícula (R), coeficiente estequiométrico do sólido (b), coeficiente de transferência de massa (k_G) e concentração do reagente A na fase gasosa (C_A^G), coeficiente de difusão efetiva do reagente gasoso na camada de cinzas (D_e^A) e o coeficiente cinético de primeira ordem para a reação do superfície (K_s).

O modelo do núcleo não reagido foi utilizado com êxito para descrever taxas de oxidação em lixiviação em pilhas de minérios de cobre (Cathles, 1979; Shafer *et al.*, 1979).

Para demonstrar que a camada de óxidos controla a taxa de reação, Nicholson (1989) utilizou o modelo do núcleo não reagido (o qual considera a acumulação de uma camada de óxidos sobre a superfície das partículas) tendo obtido aceitáveis resultados. Também tem-se utilizado o modelo do núcleo não reagido para estudar fragmentos de rocha sulfetada de pilhas de rejeitos (Jaynes *et al.*, 1984; Davis e Ritchie, 1986).