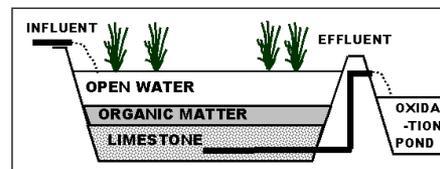


# DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

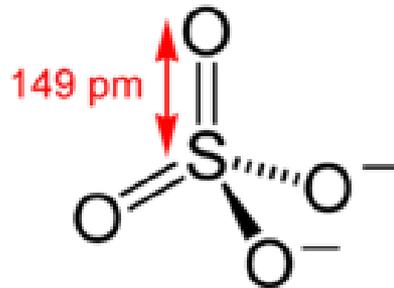


## Efluentes líquidos na metalurgia extrativa de minerais sulfetados



## Introdução

A geração de efluentes líquidos ricos em sulfato é um sério problema associado às indústrias que utilizam ácido sulfúrico em algum de seus processos ou matérias-primas ricas em sulfato, sulfito, tiosulfato, sulfeto e outros compostos contendo enxofre. Como exemplo, podem-se citar as indústrias de fermentação, as unidades de exploração e produção de petróleo, os curtumes, as fundições, as mineradoras, as indústrias têxteis, de celulose, de fertilizantes, dentre outras (Lens *et al.*, 1995; WHO, 2004).



# Introdução (Drenagem Ácida de Mina (DAM))

A **DAM** pode ser definida como a solução ácida gerada quando minerais sulfetados, presentes em pilhas e depósitos de resíduos de mineração, galerias de minas subterrâneas, pilhas de estoque de minério e cavas de mina a céu aberto, são oxidados em presença de água e oxigênio atmosférico, com ou sem a ajuda de bactérias. Essa solução ácida age como agente lixiviante dos minerais, produzindo um percolado rico em metais dissolvidos e ácido sulfúrico.

As soluções geradas nos processos hidrometalúrgicos para a extração de metais de minerais sulfetados possui uma química parecida com a de soluções geradas na DAM. Sendo assim, estudaremos os principais tratamentos para a DAM e faremos algumas considerações para os efluentes líquidos dos processos metalúrgicos

- **Introdução**

A drenagem ácida ocorre quando um material contendo alguma fonte de S é exposto ao oxigênio e à água. Embora esse processo ocorra naturalmente, ele pode ser acelerado pela presença de atividades mineradoras e alguns microorganismos.



## • Introdução

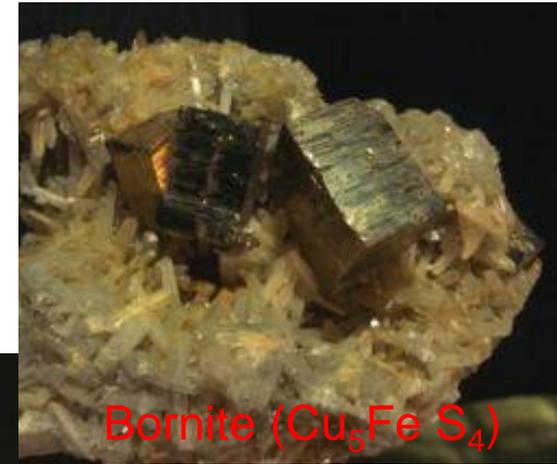
A maior parte dos metais não ferrosos é obtida a partir de minerais sulfetados, vale destacar que o teor do metal de interesse no minério é sempre muito baixo. Como exemplo, temos que o teor de cobre em um minério rico é de  $\approx 2\%$ , todo o resto é ganga! Os constituintes da ganga podem ser sulfetos, argilas, carbonatos, etc. Um dos principais constituintes da ganga é a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e, por isso, estudaremos a geração da drenagem ácida por esse mineral.



Pyrite ( $\text{FeS}_2$ )



Chalcopyrite



Bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ )



Bornite  
( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ )



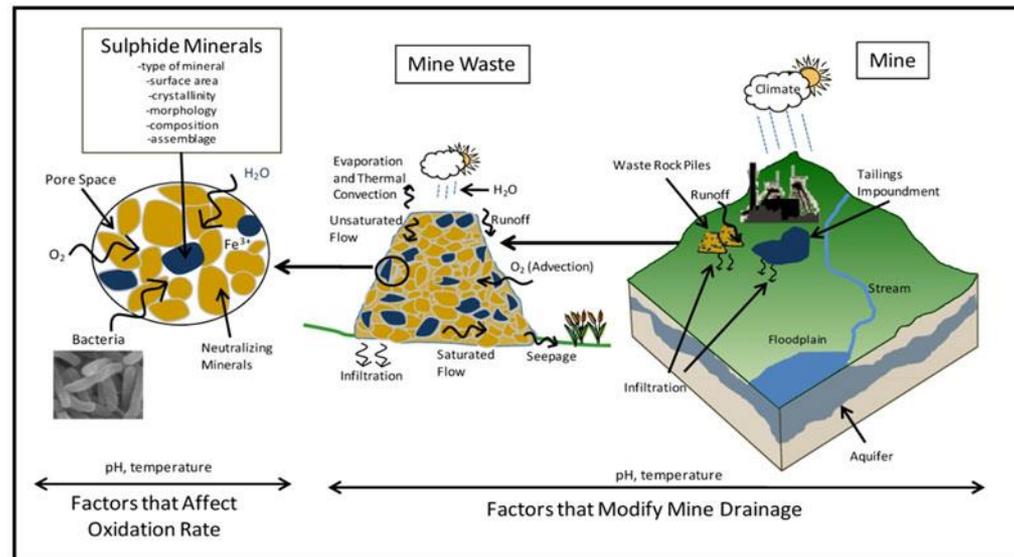
Arsenopyrite  
( $\text{FeAsS}$ )

# • Drenagem ácida (Principais Reações Químicas)

Os principais “ingredientes” para a geração de drenagem ácida são:

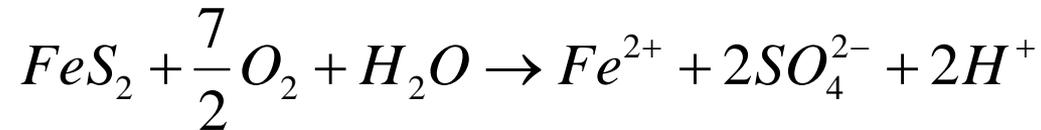
1. Fonte de enxofre (mineral sulfetado)
2. Água ou umidade atmosférica
3. Presença de um agente oxidante.

Muitas vezes a presença de bactérias promove um aumento na velocidade de geração de  $H^+$  e, por isso, a utilização de inibidores de atividade bacteriana podem impedir a oxidação do sulfeto.



- **Drenagem ácida (Principais Reações Químicas)**

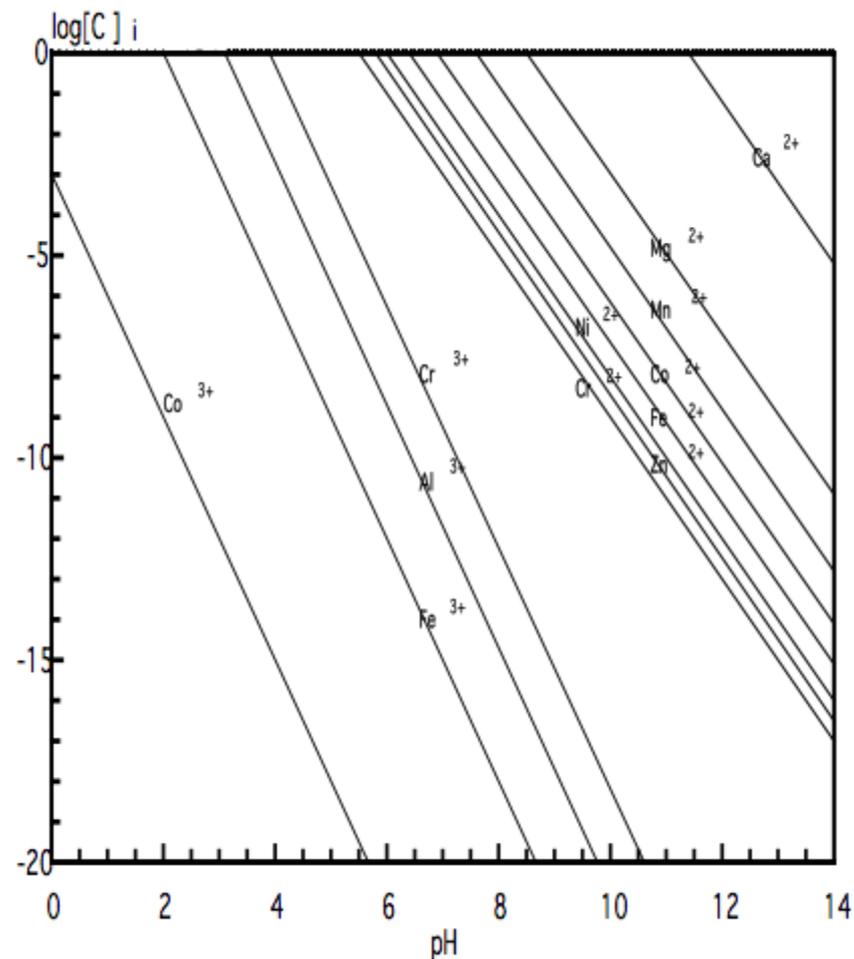
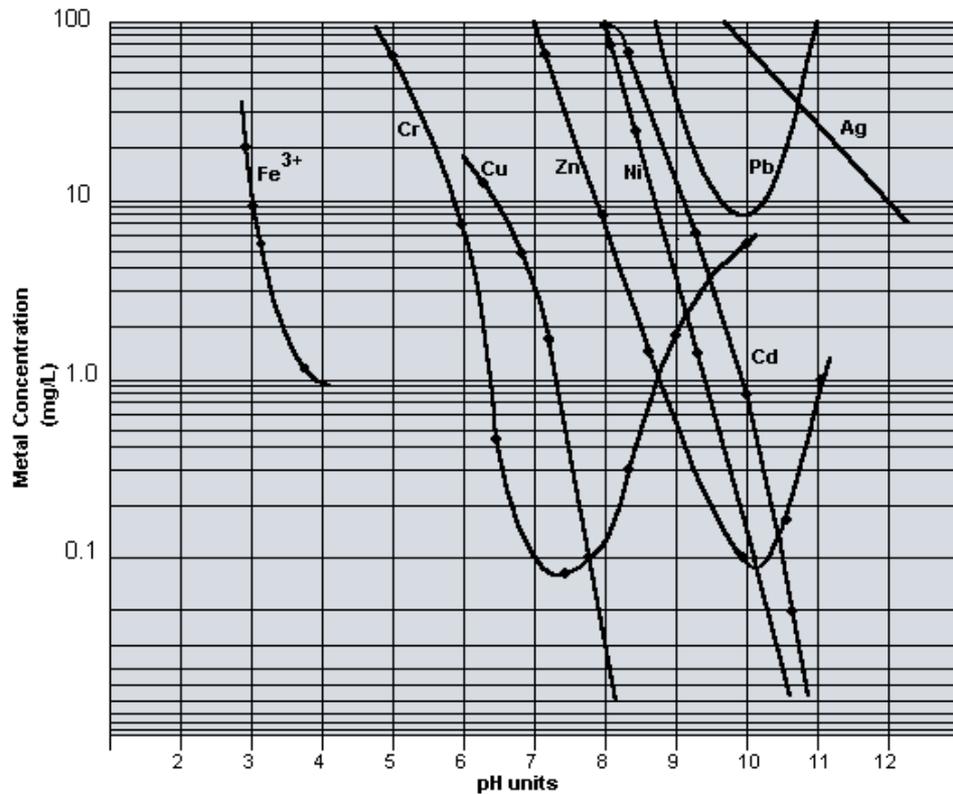
A reação de oxidação da pirita pela água e pelo oxigênio pode ser representada por:



As espécies dissolvidas  $Fe^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $H^+$  representam um aumento na quantidade de íons em solução e na acidez da água.

Pode-se destacar aqui que a redução no pH promovida pela oxidação da pirita, favorece a dissolução de mais íons metálicos.

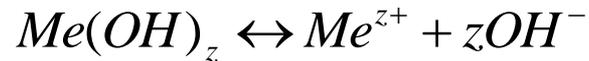
## Diagrama de solubilidade



Observe que a solubilidade dos íons metálicos aumenta quando o pH da solução é diminuído. Os aumentos na solubilidade observados em pH altos são por que após um valor crítico de pH, o metal passa a ser solúvel na forma de hidroxocomplexos. Sendo assim, **a redução no pH promovida pela DAM favorece a solubilização de íons metálicos!**

- Precipitação de hidróxidos metálicos

Para a reação de precipitação de um hidróxido metálico qualquer, temos:



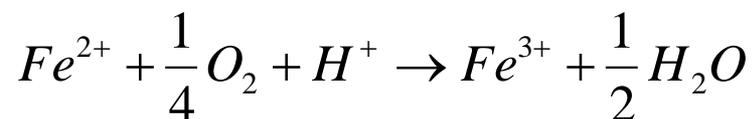
Como o produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) para a reação é dado por:

$$K_{ps} = [Me^{z+}] \times [OH^-]^z = [Me^{z+}] \times \left( \frac{10^{-14}}{[H^+]} \right)^z$$
$$\log K_{ps} = \log([Me^{z+}]) + z \{ \log 10^{-14} - \log([H^+]) \}$$
$$\log K_{ps} = \log([Me^{z+}]) - 14z + pH$$
$$\log([Me^{z+}]) = pH - [\log K_{ps} + 14z]$$

A equação acima justifica as retas obtidas nos diagramas do slide anterior.

- **Drenagem ácida (Principais Reações Químicas)**

Se o ambiente for suficientemente oxidante, grande parte dos íons  $Fe^{2+}$  serão oxidados para  $Fe^{3+}$ , através da seguinte reação:

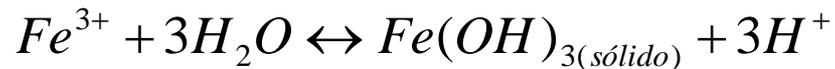


Soluções contendo  $Fe^{3+}$  são muito oxidantes, além disso, no diagrama de solubilidade é possível ver que o  $Fe^{2+}$  é mais solúvel do que o  $Fe^{3+}$ .



- **Drenagem ácida (Principais Reações Químicas)**

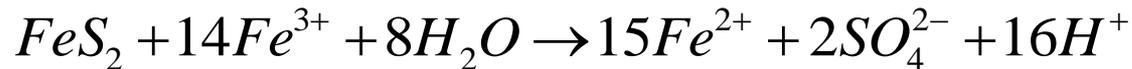
Como pode ser verificado no diagrama de solubilidade, em valores de pH maiores do que 3, o  $Fe^{3+}$  vai precipitar como hidróxido deixando pouco  $Fe^{3+}$  em solução. A seguinte equação química representa essa reação:



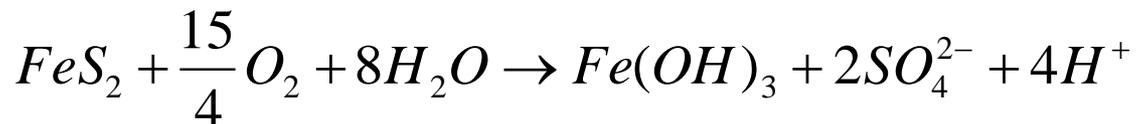
Essa reação libera íons  $H^+$  em solução e conseqüentemente tornam a solução mais ácida. Destaca-se aqui que a precipitação de  $Fe^{3+}$  vai ocorrer apenas quando a concentração desse íon for maior do que a concentração permitida no pH da DAM.

- **Drenagem ácida (Principais Reações Químicas)**

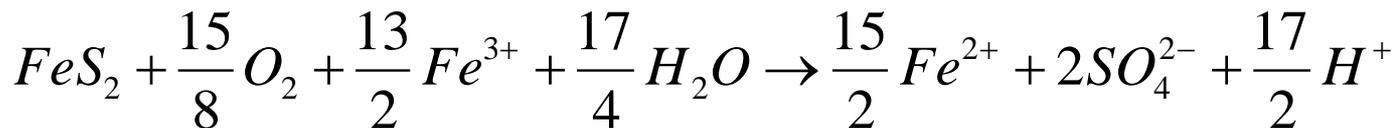
Por ser um poderoso agente oxidante, o íon  $Fe^{3+}$  que não precipitou como hidróxido pode promover a oxidação do sulfeto mineral através da seguinte equação química:



As reações mostradas nos slides anteriores podem ser combinadas e representadas pelas seguintes equações:



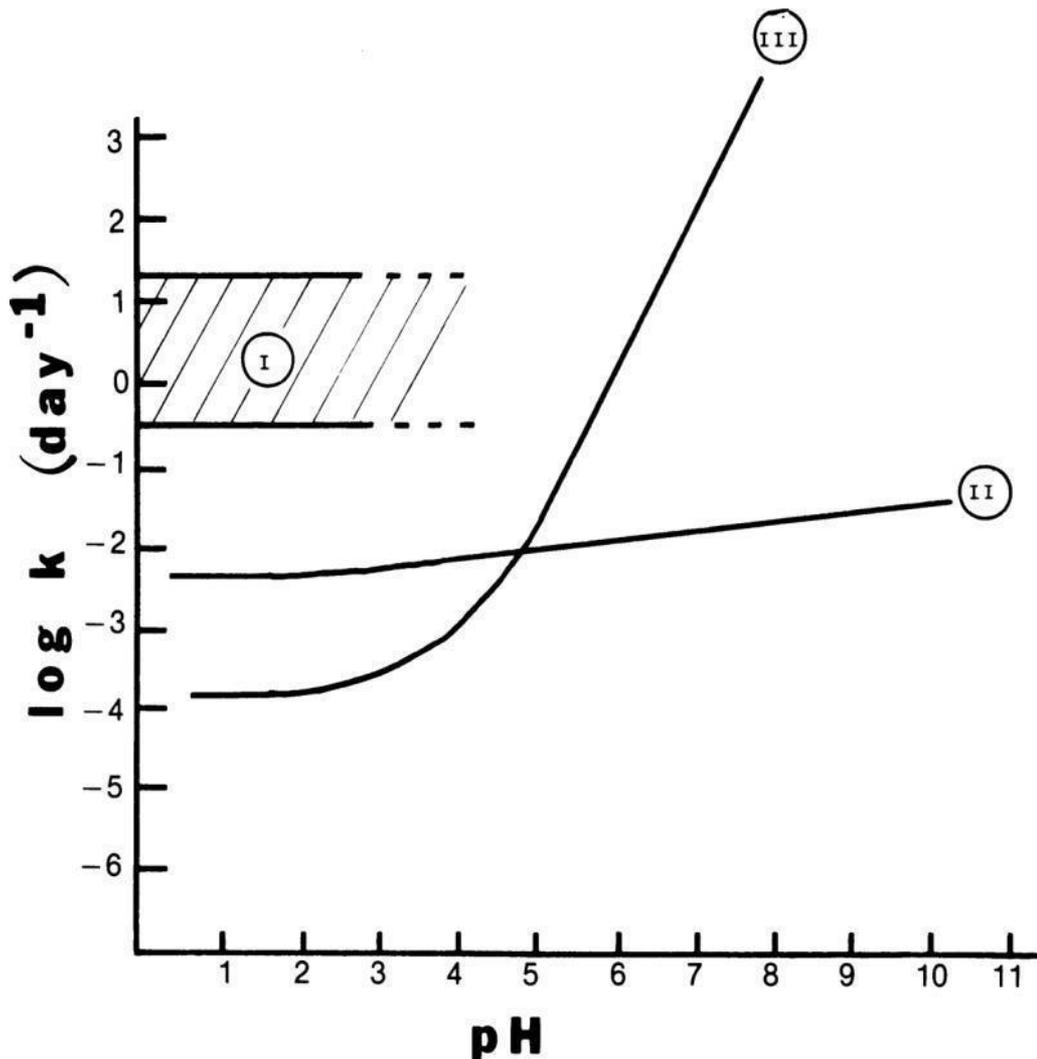
Oxidação do sulfeto  
pelo oxigênio



Oxidação do sulfeto  
pelo íon  $Fe^{3+}$

## • Considerações Gerais

- As reações químicas mostradas nos slides anteriores são representações da DAM. Na verdade, o processo de geração de DAM é bem mais complexo.
- A presença de outros minerais sulfetados acarretará na presença de outros íons metálicos na solução. Novos íons na solução podem promover novas reações.
- A conversão de íons  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  é considerada a etapa lenta do processo de oxidação da pirita, uma vez que, em  $\text{pH}=3$  essa reação possui tempo de meia vida de  $\approx 100$  dias. Sendo assim, essa reação deve ser extremamente lenta na ausência de um catalizador.
- A reação de precipitação do  $\text{Fe}^{3+}$  atua como uma fonte de acidez ou como um “ladrão” de  $\text{OH}^-$ .

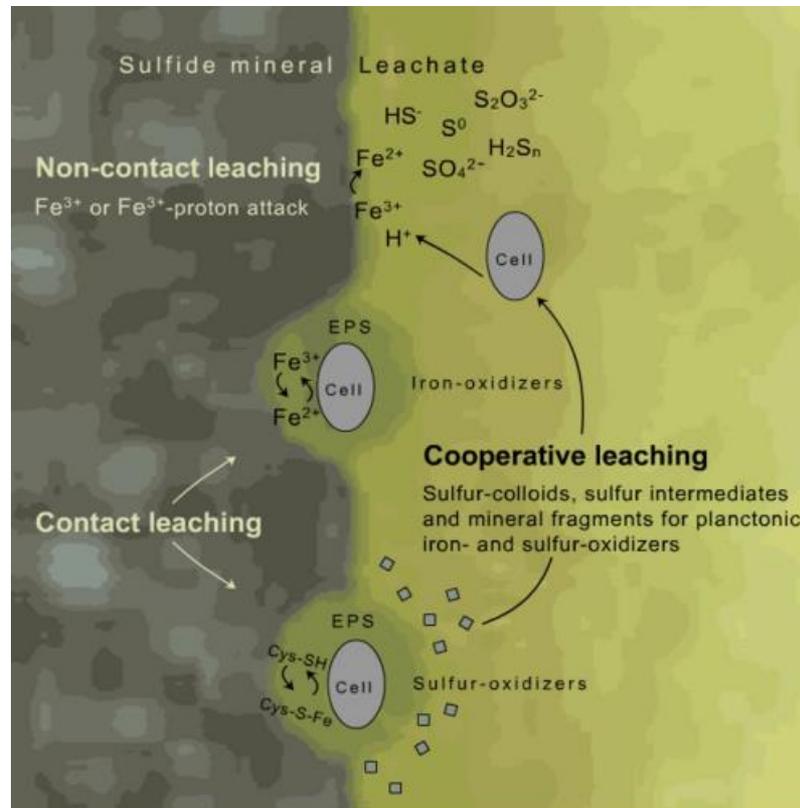


- I  $\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$   
(data from Singer and Stumm, 1969)
- II  $\text{FeS}_2 + 7/20\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$   
(data from Smith, et al., 1969)
- III  $\text{Fe}^{2+} + 1/4\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1/2\text{H}_2\text{O}$   
(data from Singer and Stumm, 1968)

Em baixos valores de pH a oxidação da pirita pelo  $\text{Fe}^{3+}$  é rápida, porém a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  é lenta. Em valores de pH superiores a 4,5 a oxidação da pirita se deve a reação com o  $\text{O}_2$  pois, como vimos, o  $\text{Fe}^{3+}$  é precipitado.

- **Catalizadores para a oxidação do  $\text{Fe}^{3+}$**

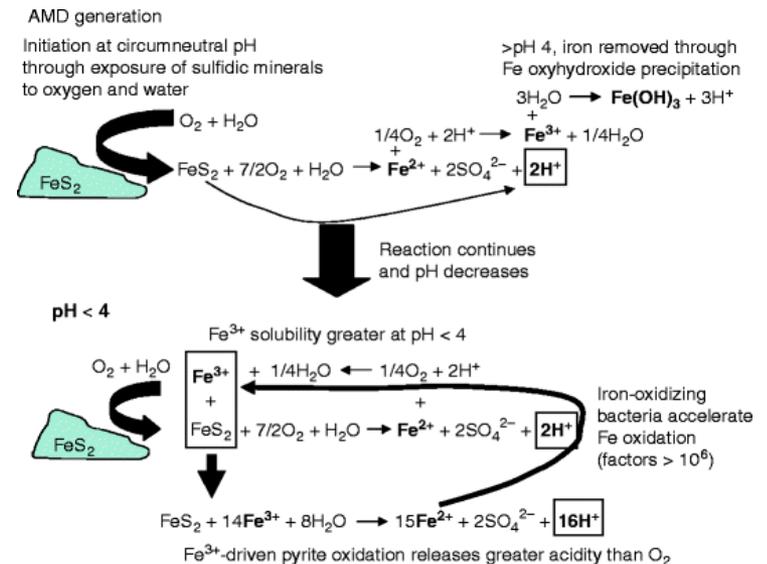
O microorganismo *A. ferrooxidans* é capaz de oxidar espécies reduzidas de S e o íon  $\text{Fe}^{2+}$ . Esses microorganismos estão presentes nos depósitos minerais e promovem a oxidação natural do sulfeto metálico. Esses são muito ativos em  $\text{pH} < 3,2$ .



- **Velocidade de geração de DAM**

Os principais fatores que influenciam na velocidade de geração de acidez são:

- pH
- Temperatura
- Quantidade de O<sub>2</sub> na fase gasosa.
- Concentração de O<sub>2</sub> na água.
- Grau de saturação com água.
- Atividade do íon Fe<sup>3+</sup>.
- Área superficial do sulfeto exposta.
- Energia de ativação para gerar a drenagem.
- Atividade Bacteriana.





Example from an old metalliferous mine, South Africa.

Mina desativada no início da década de 80 gerando DAM até os dias de hoje. A cor café da solução se deve aos íons  $\text{Fe}^{3+}$ .

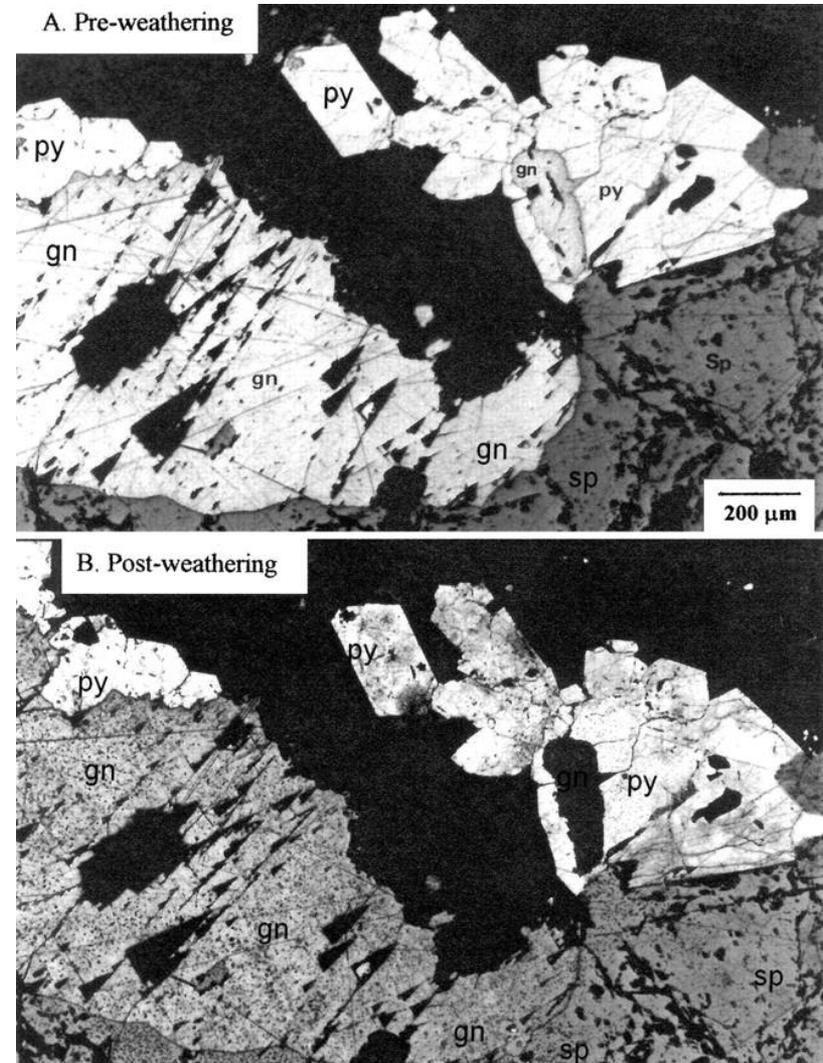


Example from an old colliery, South Africa.

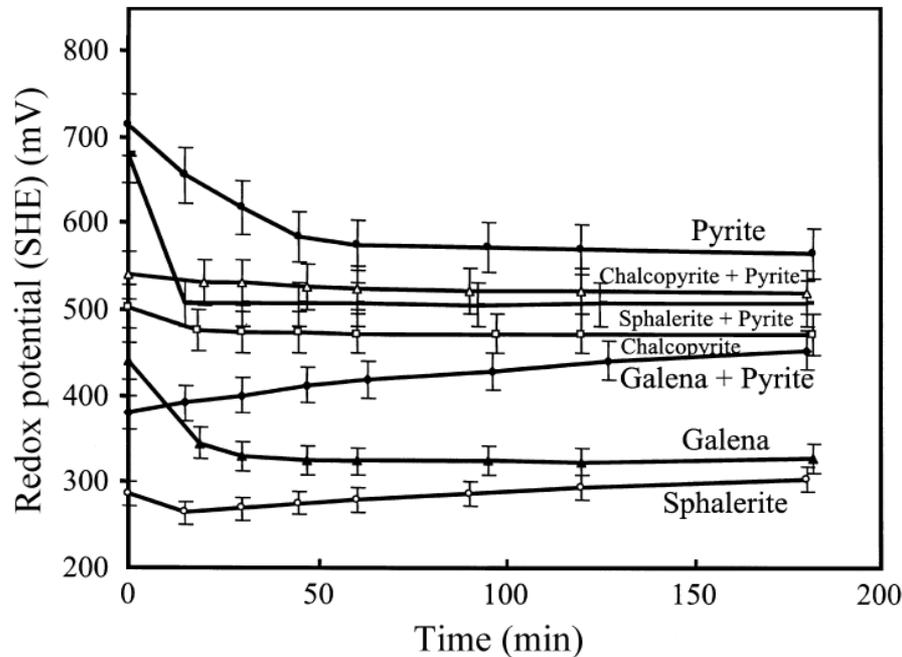
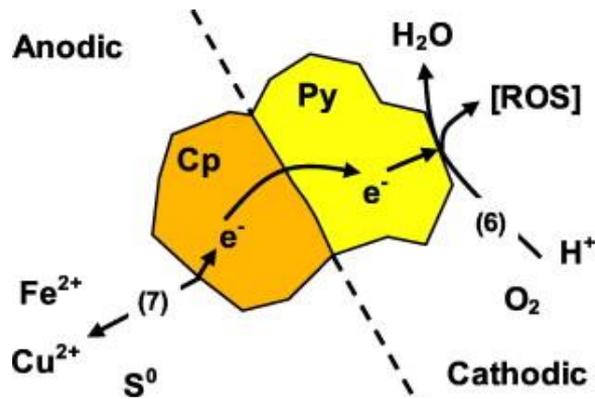
O colapso de uma velha mina de carvão acarretou na geração de DAM e na contaminação de águas superficiais.

- Efeito galvânico na oxidação de sulfetos

Os minerais presentes no minério sulfetado estão em contato. Sendo assim, o efeito galvânico consiste na transferência de elétrons de uma fase mineral para outra de forma a promover uma oxidação mais rápida de uma das fases.



- Efeito galvânico na oxidação de sulfetos



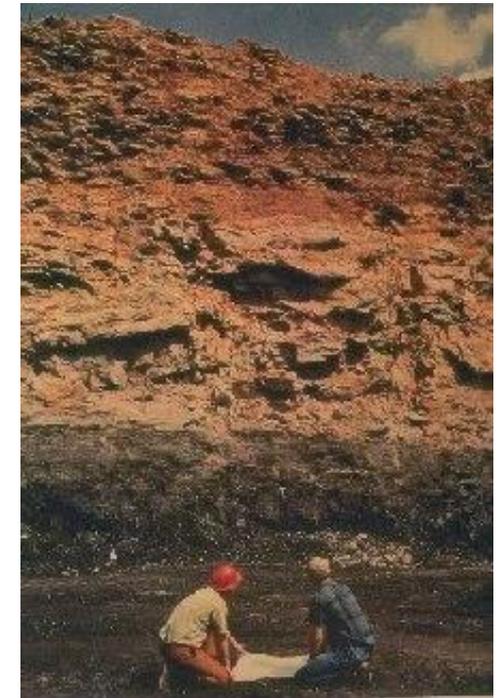
Time dependence of redox potential values in pH  $2.5 \pm 0.1$  pH-stat experiments at  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  with sulphide mineral powders in air-saturated water.

O efeito galvânico surge por causa dos diferentes valores de potencial misto dos diferentes minerais. A regra geral é: - Um mineral com o potencial misto maior (atua como catodo) será protegido pelo mineral com o potencial misto menor.

## • Previsão da geração de drenagem ácida

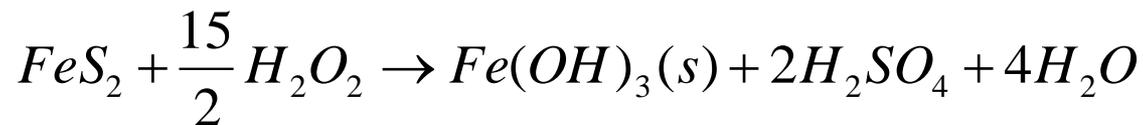
Um importante fator quando se deseja controlar a geração de drenagem ácida é a capacidade de prever a formação da mesma. Embora os fatores que controlam a oxidação dos minerais sulfetados são bem compreendidos, a quantificação de alguns desses fatores é difícil. Algumas técnicas são utilizadas para prever a quantidade de ácido que será gerada por uma possível drenagem ácida, são elas:

1. Determinação da acidez potencial total
2. Consumo de ácido-base
3. Simulação de intemperismo
4. Simulação computacional



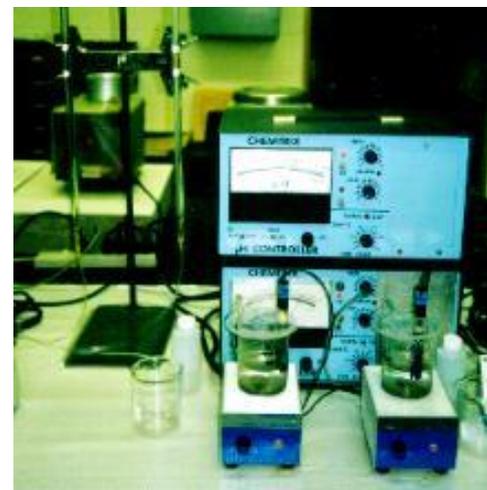
- **Determinação da acidez potencial total**

Os métodos para a determinação da acidez potencial consistem em medir a quantidade de enxofre ou ferro associado à pirita e, dessa forma, estimar indiretamente o potencial de geração de acidez. Uma forma de determinar o potencial de acidez de uma amostra consiste em oxidar a mesma com  $H_2O_2$  30%. A quantidade de ácido gerado durante a oxidação da pirita pela  $H_2O_2$  é denominada acidez potencial. A técnica determina a quantidade total de ácido gerado durante a completa oxidação do enxofre e do  $Fe^{2+}$ .



- **Cálculo de ácido-base**

Esse é o método mais utilizado para caracterizar o material gerador da drenagem ácida. Esse método é simples, barato e confiável e consiste em medir o potencial do material em gerar acidez e o potencial do material em gerar alcalinidade. A diferença entre os dois potenciais indica se existe material básico suficiente na amostra para neutralizar toda a acidez gerada pela mesma.



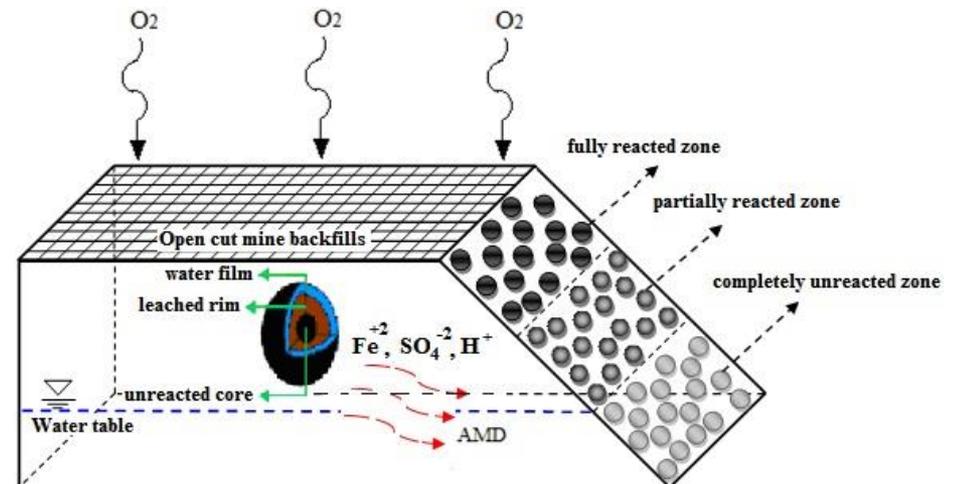
- **Simulação de intemperismo**

A ideia geral desse método é a lixiviação natural do material visando a simular as condições experimentais encontradas na mina. A solução gerada é analisada quanto a carga iônica.



## • Simulação computacional

Essa técnica consiste na utilização de modelos computacionais que utilizam do número máximo de variáveis disponíveis. Esses modelos são testados em colunas de lixiviação laboratoriais e depois testados em campo.





# Controle, Prevenção e Tratamento da Drenagem Ácida



- **Introdução**

Duas medidas podem ser tomadas quando se fala em controle da drenagem ácida, isto é, podemos evitar a formação da drenagem ou tratar um ambiente afetado por ela. Algumas forma de **prevenção** da formação da DAM são:

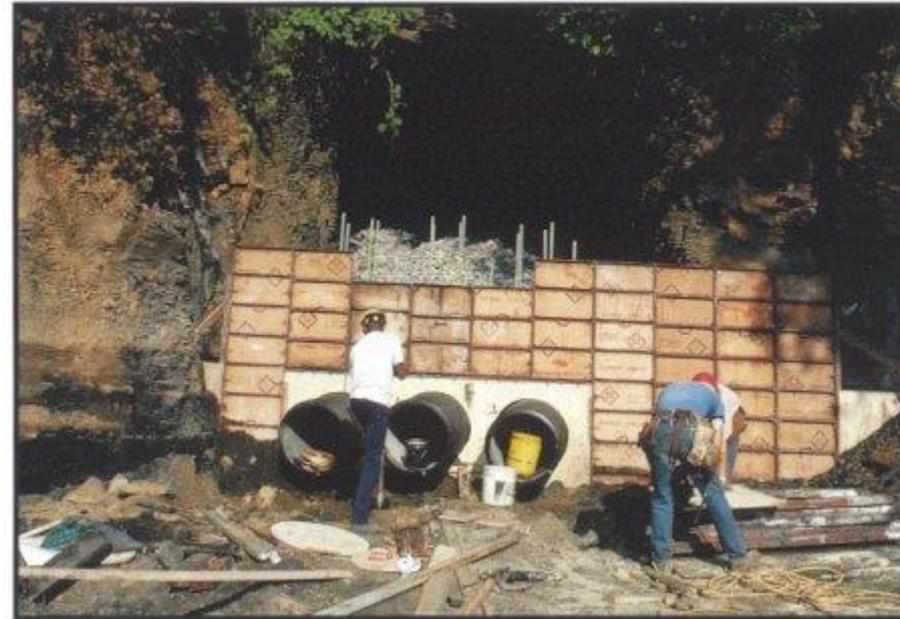
- Inundação/isolamento da mina subterrânea.
- Estocagem subaquática de resíduos minerais.
- Isolamento de pilhas de resíduos minerais.
- Mistura de resíduos minerais.
- Micro encapsulamento (*coating*).
- Adição de surfactantes.

- **Inundação/isolamento da mina subterrânea**

Uma vez que oxigênio e água são necessários para a formação da DAM, excluindo um desses reagentes (ou os dois) pode prevenir a formação da DAM. Ao selar a entrada da mina, pretende-se eliminar a entrada de  $O_2$ .



**A concrete block dry seal placed at an abandoned mine land reclamation project in West Virginia.**



**A hydraulic wet seal was constructed with a gravel bulkhead for water and subsidence control at the Douglas Abandoned Mine Land Reclamation Project**

- **Inundação/isolamento da mina subterrânea**

A solubilidade do oxigênio em soluções aquosas é muito limitada (8-9mg/L). Através do isolamento e da inundação da mina, a oxidação do mineral (e/ou os microorganismos) consome o oxigênio presente na água. Como a mina está selada a redissolução do  $O_2$  será impedida e a DAM prevenida.



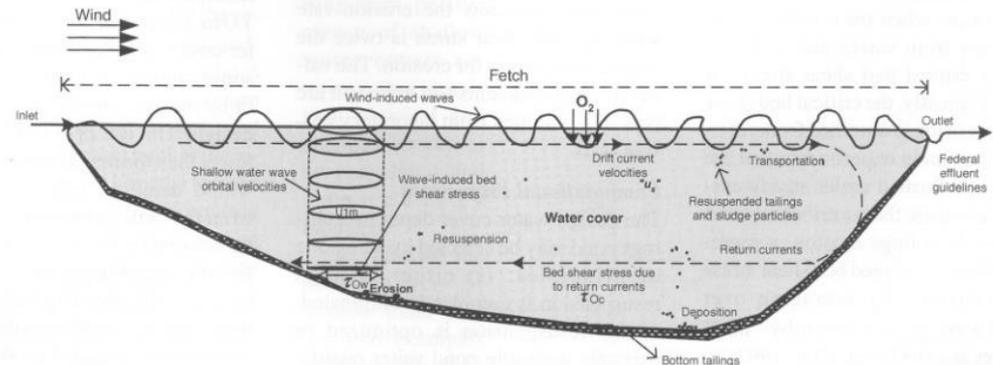
## • Estocagem subaquática de resíduos minerais

Essa técnica consiste na construção de lagos (tanques e reservatórios) onde os resíduos sulfetados são descartados. Esses lagos possuem  $\approx 1\text{m}$  de profundidade e o princípio de funcionamento é o mesmo da inundação da mina, isto é, o oxigênio é 33 vezes menos solúvel em água do que no ar e difunde 9000 vezes mais rápido no ar do que na água. Isso é o mesmo que dizer que a transferência de  $\text{O}_2$  do ar para a água será muito baixa.



A photograph of Quirke Cell 14 tailings pond near Elliot Lake, Ontario, showing the development of wind-induced waves at mid-day.

A presença de matéria orgânica pode favorecer o crescimento de microorganismos capazes de reduzir o sulfato para sulfeto.



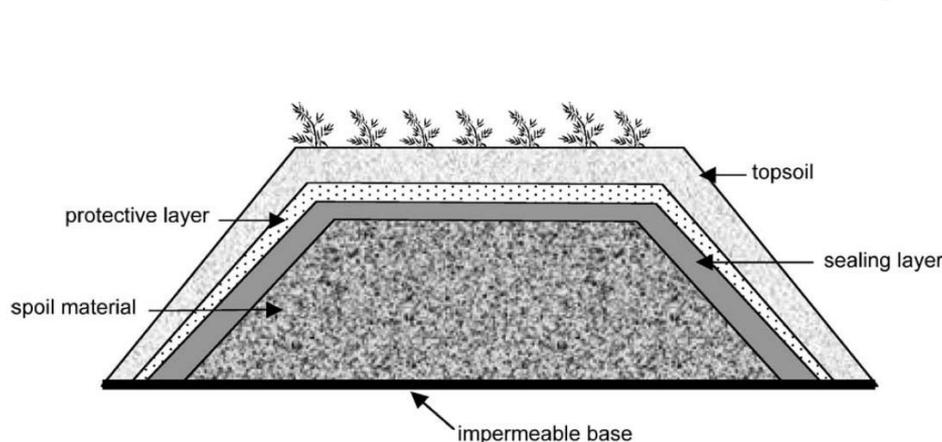
Schematic representation of tailings pond hydrodynamic processes.

**Limitações:** Alto custo para construção e monitoramento e risco de re-suspensão do resíduo pelo vento.

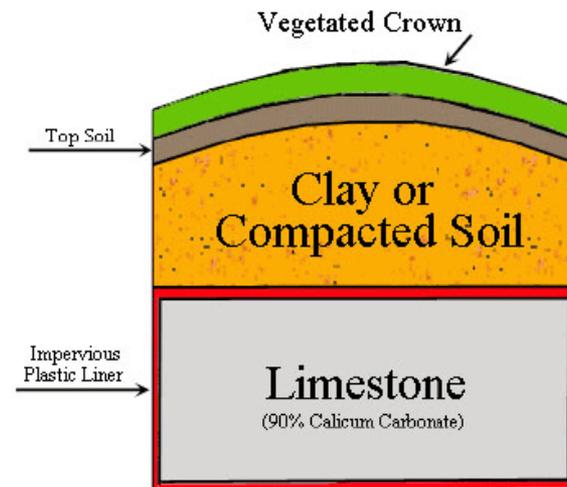
[Clique aqui](#)

- **Isolamento de pilhas de resíduos minerais**

Uma camada de material protetor é adicionada ao resíduo, contendo material sulfetado, de forma a isolar o mesmo da ação da água e do oxigênio. Esse material pode ser **argila** (eficiente em climas tropicais). Um outro método aplicado é a adição de algum material gerador de alcalinidade ( $\text{CaCO}_3$ ) junto com o resíduo. A adição de materiais contendo **fosfato (apatita)**, na presença e ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , é uma outra possibilidade pois esse reage com o  $\text{Fe}^{3+}$  e precipita como fosfato de ferro (III) que forma uma camada protetora na superfície do resíduo (coating).

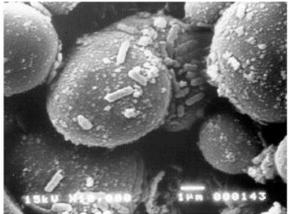


Layout of a "dry cover" for minimising production of mine spoil effluents.

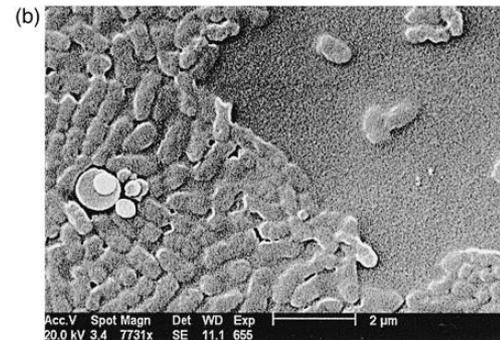
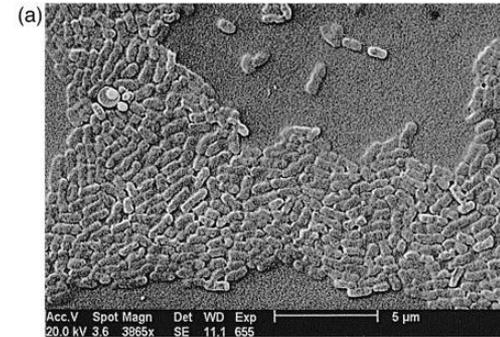
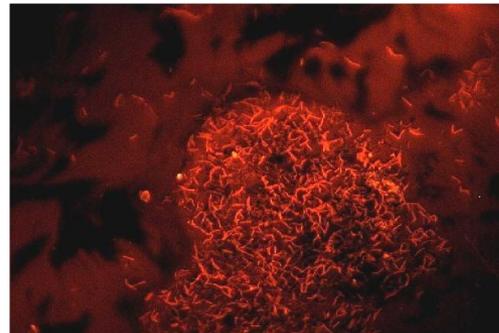
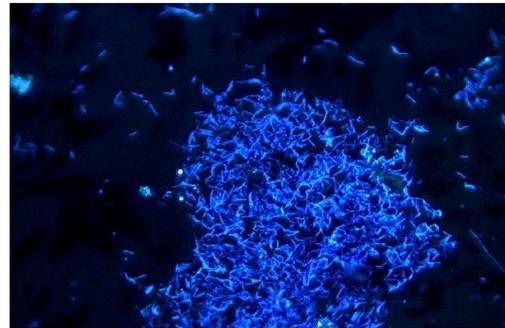
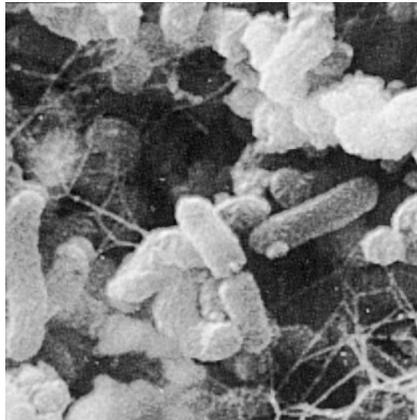


- **Adição de surfactantes**

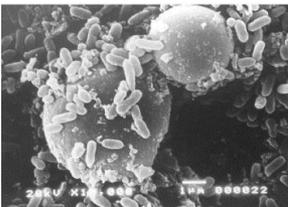
Esse método consiste na adição de surfactantes aniônicos que são substâncias altamente tóxicas para os microorganismos capazes de oxidar  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{S}^0$ . Uma limitação da técnica é o curto tempo que essas substâncias conseguem inibir a formação da DAM.



(a)



(b)



(b)

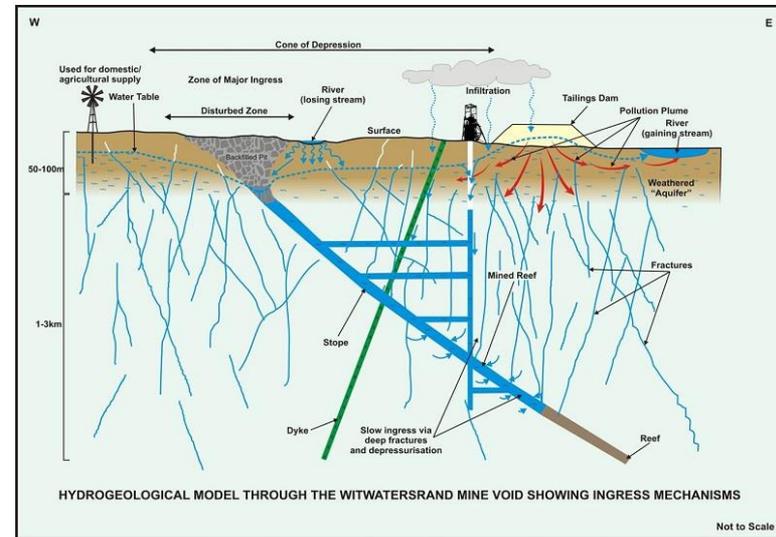
Dada a dificuldade em prevenir a formação da drenagem ácida, a alternativa aplicada é tentar minimizar o impacto ambiental gerado pela mesma. Os processos de remediação serão divididos em:

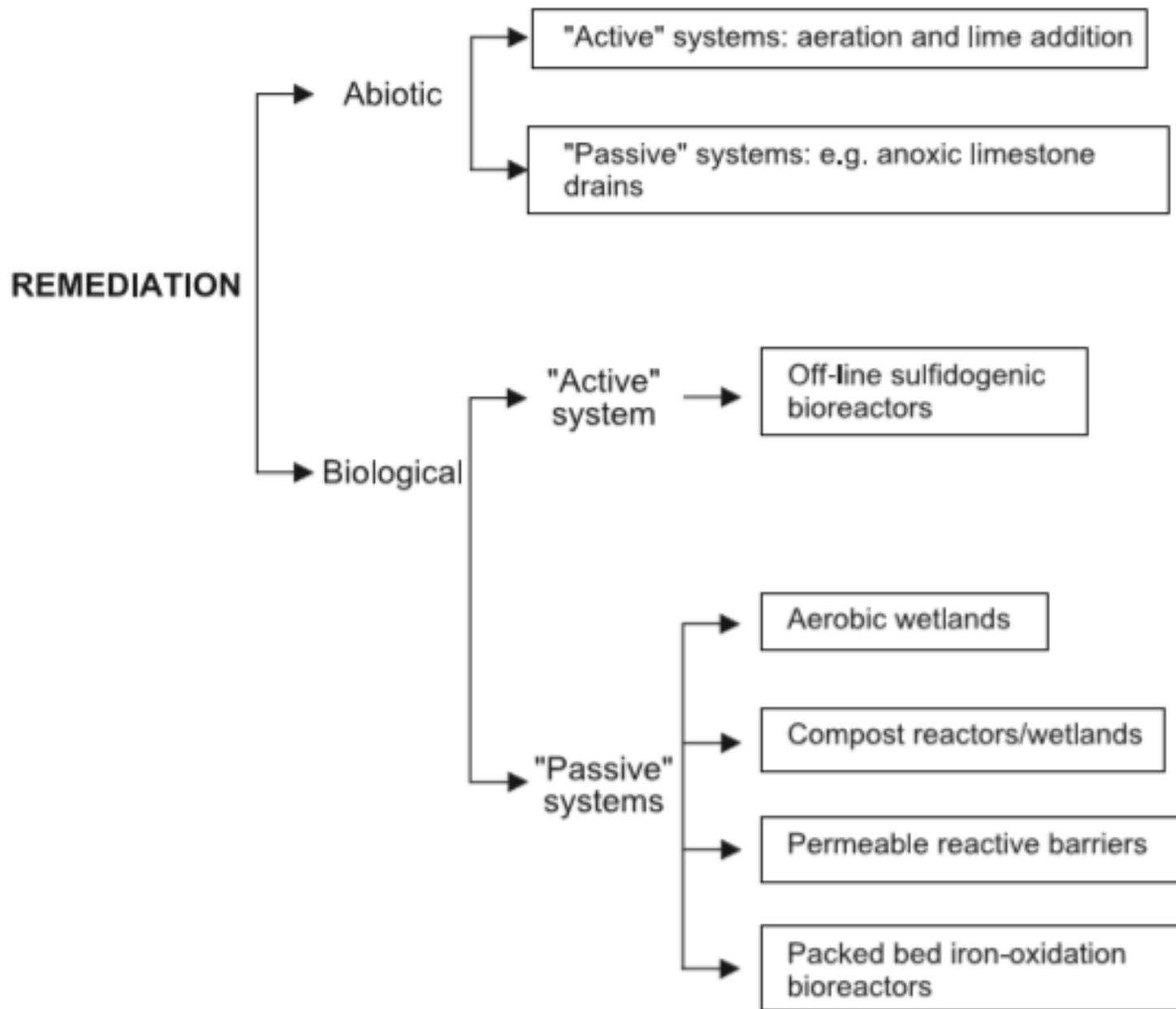
– Abióticos

- Passivos
- Ativos

– Biológicos

- Passivos
- Ativos

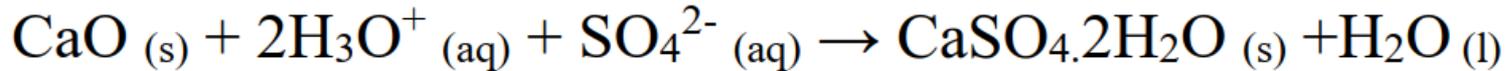
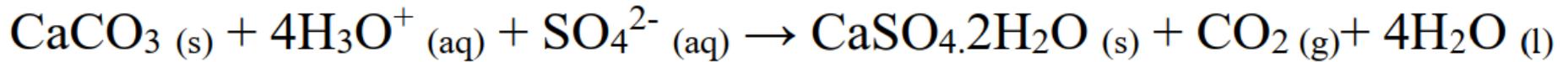
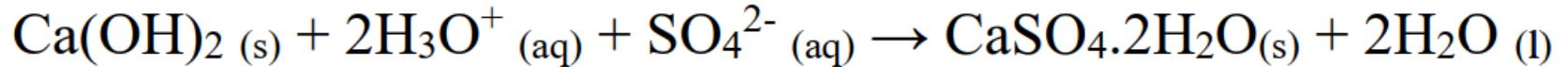




Biological and abiotic strategies for remediating acid mine drainage waters.

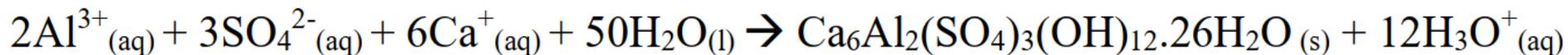
## Estratégia de remediação abiótica (*Tecnologia ativa*)

### *Precipitação de sulfato de cálcio*



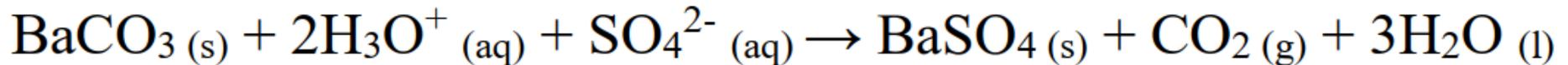
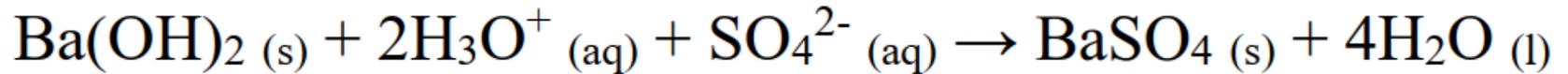
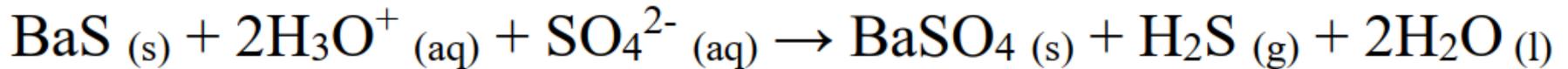
Uma limitação para a precipitação de sulfato de cálcio são os teores finais de sulfato no licor que ficam sempre acima de 1200mg/L.

### *Precipitação de etringita*



Através da precipitação de etringita é possível reduzir os teores de sulfato para valores menores que 200mg/L, no entanto o custo desse processo é maior devido à utilização de um sal de alumínio.

## *Precipitação de sulfato de bário*



Após a precipitação de sulfato de bário torna-se necessária a remoção do bário solúvel que ainda pode estar presente no efluente. Essa técnica não é utilizada industrialmente e apenas é apresentada como uma possível tecnologia.

- **Estratégia de remediação abiótica** (*Tecnologia ativa*)

O método mais utilizado para atenuar a acidez dos efluentes ácidos é o tratamento ativo envolvendo a adição de neutralizantes químicos. A adição de material alcalino à DAM promoverá:

- Aumento do pH
- Aumento na velocidade de oxidação do ferro  
(*Aeração ativa e adição de agentes oxidantes  $H_2O_2$  pode ser necessária*)
- Precipitação dos metais presentes como carbonato ou hidróxidos.

Os principais materiais alcalinos utilizados são:  $CaO$ ,  $CaCO_3$ ,  $Na(CO_3)_2$ ,  $NaOH$ ,  $Mg(OH)_2$  e  $MgO$ .



- **Estratégia de remediação abiótica** (*Tecnologia ativa*)

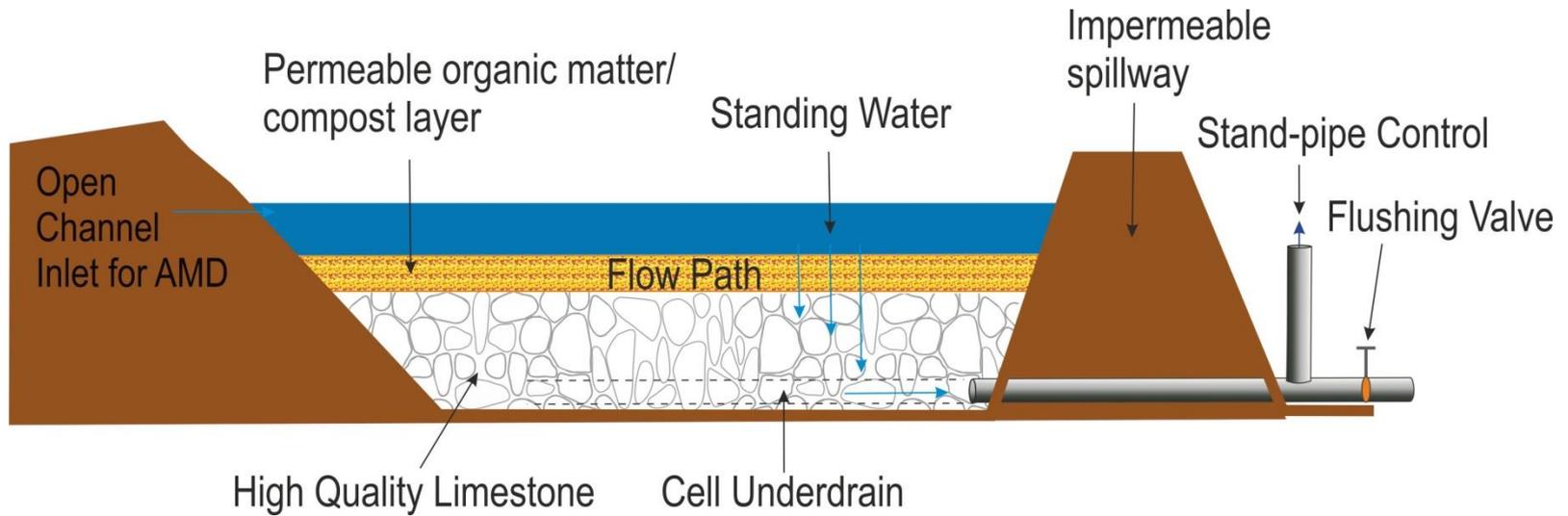
1. Alguns neutralizantes mostram maior eficiência porem são mais caros.
2. O processo gera muita lama.
3. Apesar de eficiente é muito caro.
4. O processo pode ser melhorado, através da utilização de floculantes, para produzir uma lama mais densa. (*Economia na hora de estocar a lama!*)



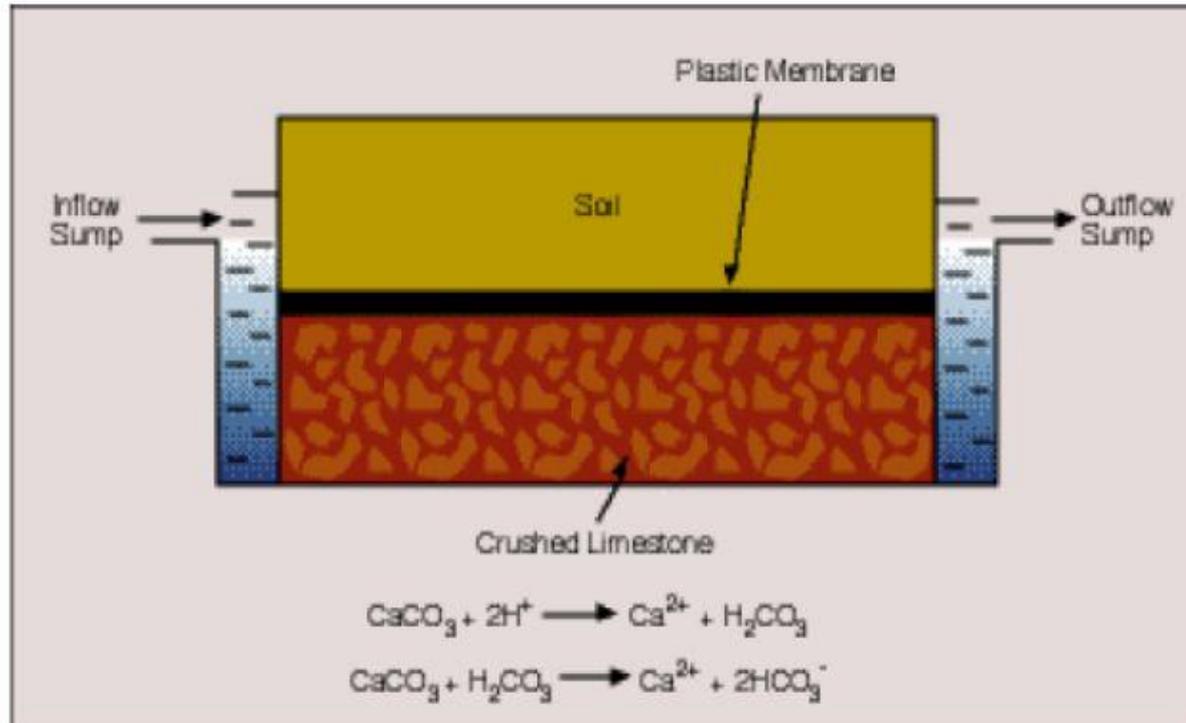
# Estratégia de remediação abiótica (*Tecnologia passiva*)

## Open Limestone Channels

### Anoxic Limestone Drains



# Passive Treatment Systems



Cross section through an anoxic limestone drain

# Estratégia de remediação abiótica (*Tecnologia passiva*)



# Estratégia de remediação abiótica (*Tecnologia passiva*)



- Estratégia de remediação biótica (*Tecnologia ativa*)

**Redução biológica de sulfato:** Existe bactérias capazes de reduzir o íon sulfato a sulfeto em velocidades suficientemente altas para justificar o seu emprego em processos industriais. Essas bactérias são denominadas Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) e a reação global de redução promovida por esses microorganismos pode ser representada por:

