

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MINAS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA DRENAGEM
ÁCIDA DE MINA EM COLUNAS**

ALUNO: CLÁUDIO MARCELO BERNARDES DE SOUZA

ORIENTADOR: PROF. MARCELO BORGES MANSUR

MARÇO/2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Cláudio Marcelo Bernardes de Souza

“Modelagem e simulação da drenagem ácida de mina em colunas”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral
Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2010

DEDICATÓRIA

A minha pequena irmã Lara
que iluminou a minha vida.

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação é muito importante para mim.

Agradeço então

A Deus, por estar sempre comigo nessa caminhada, me ajudando a superar os obstáculos.

A minha família pelos valores transmitidos, que sempre orientarão a minha vida.

Ao Prof. Marcelo Mansur pela orientação, apoio e compreensão, sem as quais a conclusão desse trabalho não teria sido possível.

A Prof. Virginia Ciminelli pela sugestão do tema de estudo que muito contribuiu para minha evolução profissional.

Ao Prof. Vicente Souza (CETEM) pelo envio de dados experimentais o que permitiu a validação do modelo.

A Dr. Cláudia Lima pela ajuda na etapa de busca de material bibliográfico e correções na proposta de pesquisa.

A Prof. Sônia Denise pelos comentários e observações na minha proposta de pesquisa.

Ao MSc. Daniel Majuste pelo incentivo e orientações feitas na proposta de pesquisa.

Ao Prof. Eduardo de Castro pelos valiosos esclarecimentos com relação ao problema da drenagem ácida.

A Cida e ao Nelson pelo carinho e ajuda na realização de minhas tarefas como representante discente.

As amigas Daniela Machado e Edilene Peixoto que tornaram a caminhada muito mais agradável e prazerosa.

Ao Welbert Calado pela confiança em me passar sua função de representante discente.

Aos amigos André, Thiago, Graziella, Lorenzo e Matheus pela compreensão e amizade ao longo desses sete anos de convívio.

A CAPES, pela bolsa de estudos concedida.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
Lista de Símbolos	x
Resumo	xii
Abstract	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1. Mineração e meio ambiente: o problema da drenagem ácida.....	3
3.2. Descrição química da drenagem ácida.....	10
3.2.1. <i>Reações produtoras de acidez: oxidação da pirita.....</i>	<i>11</i>
3.2.2. <i>Reações consumidoras de acidez.....</i>	<i>14</i>
3.2.3. <i>Efeito dos microorganismos na geração da drenagem ácida.....</i>	<i>14</i>
3.3. Modelagem fenomenológica da drenagem ácida.....	15
4. DESCRIÇÃO DO SISTEMA MODELADO.....	25
4.1. Descrição das colunas.....	25
4.2. Descrição da operação da coluna.....	26
4.2.1. <i>Lavagem inicial.....</i>	<i>27</i>
4.2.2. <i>Ciclos úmidos/secos.....</i>	<i>27</i>
4.3. Caracterização das amostras sólidas.....	28
5. DESENVOLVIMENTO E RESOLUÇÃO NUMÉRICA DO MODELO	31
5.1. Modelo hidráulico.....	32
5.2. Modelo cinético-difusivo.....	38
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
6.1. Avaliação do modelo hidráulico.....	45
6.2. Avaliação do modelo cinético-difusivo.....	47
6.2.1. <i>Simulação da oxidação da pirita em colunas.....</i>	<i>48</i>
6.2.2. <i>Análise de sensibilidade.....</i>	<i>55</i>
7. CONCLUSÕES.....	60
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	62
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Trajetória e destino típico dos minerais nas atividades de mineração (SALOMONS, 1995).....	3
Figura 3.2. Pilha de estéril decorrente de atividade de mineração.....	4
Figura 3.3. Aspecto de corpos d'água impactados pela drenagem ácida.....	5
Figura 3.4. Alterações nas propriedades do solo em virtude da oxidação de rejeitos de pirita (adaptado de MARTIN <i>et al.</i> , 2008).....	8
Figura 3.5. Resultados de difração de raios X em amostras de solo: 40 dias (Q0) e 3 anos (Q1) após o acidente (C: calcita; Q: quartzo; Fd: feldspato; G: gesso; J: jarosita) (MARTIN <i>et al.</i> , 2008).....	9
Figura 3.6. Evolução da liberação de chumbo a partir da lixiviação da pirita em solução 0.01 M de NaCl acidificada a pH 2 por adição de HCl e 1 mM de FeCl ₃ a 25°C (SAVAGE e STEPHEN, 2008).....	10
Figura 3.7. Processo oxidativo da pirita (Adaptado de STUMM e MORGAN, 1996).....	13
Figura 3.8. Concentração relativa do oxigênio em função da profundidade do rejeito num período de 30 anos de oxidação para um coeficiente difusivo do oxigênio igual a $2.6 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{mês}$ (Adaptado de ELBERLING <i>et al.</i> , 1994).....	17
Figura 3.9. Evolução temporal do conteúdo de pirita no rejeito em função da profundidade (Adaptado de ELBERLING <i>et al.</i> , 1994).....	18
Figura 3.10. Comparação entre a concentração de oxigênio experimental e simulada, em função da altura da pilha (LINKLATER <i>et al.</i> , 2005).....	19
Figura 3.11. Variação de temperatura na pilha em função da altura após 4 anos de oxidação.....	19
Figura 4.1. Unidade experimental empregada nos ensaios (GUEVARA, 2007)....	25
Figura 4.2. Detalhes de uma das colunas (GUEVARA, 2007).....	26
Figura 4.3. Análise granulométrica das amostras de São Roque e Volta Redonda (GUEVARA, 2007).....	28
Figura 4.4. Fotomicrografia da amostra de São Roque (GUEVARA, 2007).....	30
Figura 4.5. Fotomicrografia da amostra de Volta Redonda (GUEVARA, 2007)....	30
Figura 5.1. Etapas do modelo desenvolvido neste trabalho.....	31
Figura 5.2. Volume de controle contendo rejeito não saturado.....	33

Figura 5.3. Correspondência entre $\theta = \theta(z)$ e $\theta = \theta(h)$ (Adaptado de PREVEDELLO <i>et al.</i> , 2009).....	35
Figura 5.4. Coluna contendo material sulfetado na forma discretizada.....	41
Figura 6.1. Velocidade de percolação da água na coluna em função da posição e do tempo.....	46
Figura 6.2. Perfil de umidade em função da posição e do tempo na coluna.....	47
Figura 6.3. Acidez simulada para diversos valores de f_m e experimental para o rejeito de São Roque.....	49
Figura 6.4. Concentração de sulfato simulada para diversos valores de f_m e experimental para o rejeito de São Roque.....	49
Figura 6.5. Acidez simulada para diversos valores de f_m e experimental para o rejeito de Volta Redonda.....	50
Figura 6.6. Concentração de sulfato simulada para diversos valores de f_m e experimental para o rejeito de Volta Redonda.....	51
Figura 6.7. Concentração de oxigênio no poro para os rejeitos SR e VR.....	52
Figura 6.8. Índice de oxidação intrínseca para os rejeitos SR e VR.....	53
Figura 6.9. Evolução temporal do consumo de pirita para os rejeitos SR e VR.....	53
Figura 6.10. Percentagem de pirita oxidada em função do tempo para o rejeito de São Roque.....	54
Figura 6.11. Percentagem de pirita oxidada em função do tempo para o rejeito de Volta Redonda.....	55
Figura 6.12. Índice de oxidação intrínseca em função do coeficiente difusivo do oxigênio.....	56
Figura 6.13. Acidez do percolado em função do coeficiente difusivo do oxigênio.....	56
Figura 6.14. Índice de oxidação intrínseca em função do teor inicial de pirita.....	57
Figura 6.15. Acidez do percolado em função do teor inicial de pirita.....	57
Figura 6.16. Índice de oxidação intrínseca em função do raio das partículas.....	58
Figura 6.17. Acidez do percolado em função do raio das partículas.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1. Características típicas das águas de drenagem ácida (adaptado de FARFAN <i>et al.</i> , 2004).....	6
Tabela III.2. Impactos da drenagem ácida na água dos rios e seus indicadores (adaptado de FARFAN <i>et al.</i> , 2004).....	7
Tabela III.3. Reações químicas do intemperismo da pirita e suas respectivas constantes de equilíbrio a 25°C (adaptado de BANWART e MALMSTRON, 2001).....	12
Tabela III.4. Reações de hidrólise da calcita e dolomita e suas respectivas constantes de equilíbrio a 25°C (adaptado de BANWART e MALMSTRON, 2001).....	14
Tabela IV.1. Composição química das amostras de São Roque e Volta Redonda (GUEVARA, 2007).....	29
Tabela VI.1. Propriedades hidráulicas do modelo de van Genutchen para areia (PREVEDELLO <i>et al.</i> , 2009).....	45
Tabela VI.2. Principais parâmetros adotados nas simulações de coluna contendo os resíduos das minas SR e VR (GUEVARA, 2007; MOLSON <i>et al.</i> , 2005).....	48

LISTA DE SÍMBOLOS

$A(T)$	Função suave da temperatura dos modelos monod e bilinear. [-]
C_{FeS_2}	Massa de pirita consumida na reação de oxidação. [M/L ³]
$C_{o_2_{\text{água}}}$	Concentração de oxigênio dissolvida em água. [M/L ³]
C_{o_2}	Concentração de oxigênio na fase gasosa. [M/L ³]
C_k	Concentração do k-ésimo componente na fase aquosa. [M/L ³]
$D'_{i,j}$	Tensor dispersivo. [L ² /t]
D_i	Coefficiente difusivo de i na fase gasosa. [L ² /t]
D_e	Coefficiente difusivo efetivo do oxigênio. [L ² /t]
Ea	Energia de ativação do processo oxidativo. [L ² /t ²]
H	Constante da lei de Henry. [-]
k'	Produto da constante cinética pela área superficial por unidade de volume. [M/L ³ t]
k	Constante cinética para a reação de oxidação da pirita. [M/L ² t]
K	Constante de equilíbrio. [-]
K_h	Condutividade hidráulica. [L]
n	Ordem da reação química para oxidação da pirita. [-]
q_i	Velocidade de descarga do componente i na fase aquosa. [L/t]
rc	Raio da partícula não reagida no modelo do núcleo não reagido. [L]
R	Constante universal dos gases / Raio da partícula no modelo do núcleo não reagido. [L ² /t ²]/[L].
R_k	Termo fonte para os componentes presentes na fase aquosa. [M/L ³ t]
S_{max}	Máximo valor da taxa de oxidação intrínseca. [M/L ³ t]
S_s	Taxa de consumo de enxofre em função da oxidação. [M/L ³ t]
S_o	Taxa de consumo do oxigênio em virtude do processo oxidativo. [M/L ³ t]
S_{gi}	Taxa de produção ou consumo de i na fase gasosa. [M/L ³ t]
S_w	Taxa de produção/ consumo de água em virtude de evaporação ou condensação. [M/L ³ t]

S	Área superficial por unidade de volume. [L^2/L^3]
T	Temperatura. [T]
T_m	Temperatura em que ocorre a máxima taxa de oxidação intrínseca. [T]
v^w	Velocidade de percolação da fase aquosa. [L/t]
v_i^g	Velocidade do componente i da fase gasosa. [L/t]
w_{gi}	Fração mássica do componente i da fase gasosa. [-]
w_s	Fração molar de enxofre. [-]
w_o	Fração molar do oxigênio. [-]

Letras gregas

σ_1, σ_2	Constantes empíricas dos modelos bilinear e monod. [-]
Θ	Temperatura de referência igual a 273.15°C. [T]
β_g	Razão massa oxigênio/ massa enxofre consumida na oxidação. [-]
θ_w	Índice de saturação. [-]
$\nabla \psi$	Gradiente de carga hidráulica. [-]
Ω_o	Fração molar inicial do oxigênio. [-]
Ω_s	Fração molar inicial do enxofre. [-]
ρ_s	Densidade da fase sólida. [M/L^3]
ρ_g	Densidade da fase gasosa. [M/L^3]
ρ_w	Densidade da fase aquosa. [M/L^3]
ψ	Carga hidráulica. [L]

RESUMO

A Drenagem Ácida de Mina (DAM) é reconhecida como um dos problemas mais importantes para a indústria de mineração, pois pode causar a degradação química dos ambientes aquosos. Neste estudo, um modelo hidráulico-cinético-difusivo foi desenvolvido para descrever o fenômeno da drenagem ácida em colunas de lixiviação incorporando processos hidrodinâmicos e químicos. O modelo hidráulico compreende a resolução analítica unidimensional da equação de Richards admitindo a existência de uma relação de semelhança entre a função de retenção de água e os perfis de teor de água tomados em tempos fixos. A descrição química foi desenvolvida supondo que a oxidação da pirita ocorre de acordo com o modelo do núcleo não reagido e assumindo que minerais sulfetados encontram-se uniformemente distribuídos no interior da matriz mineral que preenche a coluna. O modelo consiste no balanço de oxigênio para avaliar a taxa intrínseca de oxidação da pirita e balanço de massa para avaliar a fração de pirita reagida com o tempo e a posição da coluna. A operação de uma coluna de lixiviação durante seis meses foi simulada assumindo que o material piritoso foi exposto a sucessivos ciclos semanais de períodos secos e molhados. Os resultados das simulações demonstram a formação de efluentes ácidos e conseqüente aumento da concentração de sulfato, ambos os resultados são comparáveis com os resultados experimentais obtidos em colunas em escala de laboratório, de modo que o modelo pode ser uma ferramenta útil a fim de propor o desenvolvimento de estratégias para o controle da DAM.

Palavras-chave: drenagem ácida de mina, modelagem e simulação, colunas.

ABSTRACT

Acid Mine Drainage (AMD) is recognized as one of the most important problem facing the mining industry as it can cause chemical degradation of the aqueous environments. In this study, a hydraulic-kinetic-diffusive model has been developed to describe the AMD phenomena in leaching columns incorporating hydrodynamic and chemical processes. The hydraulic model comprises the 1-D analytic solution of Richard's equation assuming the existence of a similarity relationship between the water retention function and the water content profiles taken at fixed times. The chemical description was developed assuming that pyrite oxidation occurs according to the shrinking core model and that sulfide minerals are uniformly distributed within spherical grains of the host rock that fills the column. The model consists of oxygen balance to evaluate the intrinsic oxidation rate, and pyrite mass balance to evaluate the pyrite fraction reacted with time and column position. A leaching column operation during six months was simulated assuming that the pyritic material was exposed to successive weekly cycles of dry and wet periods. Simulation results demonstrate the formation of acid effluent and consequent increase on the sulfate concentration; both results are comparable with experimental results obtained in columns at laboratory scale, so the model can be a helpful tool in order to propose developing strategies for controlling AMD.

Key-words: acid mine drainage, modeling and simulation, columns.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais que formam depósitos de rejeitos e/ou pilhas de estéril oriundas de atividades mineradoras podem constituir-se fontes potenciais de contaminação ambiental por drenagem ácida, principalmente quando estes forem constituídos de minerais sulfetados e apresentarem teores consideráveis de metais pesados. A geração da drenagem ácida decorre de um conjunto complexo de reações químicas, eletroquímicas e microbiológicas, que são desencadeadas a partir da exposição contínua destes materiais ao oxigênio e à umidade. Como a velocidade destas reações depende das condições ambientais locais, sendo afetadas também por fatores relacionados às características hidrológicas da região, composição mineralógica, granulometria, dentre outros aspectos, a duração do processo pode variar de forma significativa. Segundo HOLMES e CRUNDWELL (1999), fatores como pH, pO_2 , área superficial específica, temperatura, presença/ausência de bactérias e microorganismos, além de fatores hidrológicos, contribuem para a intensidade e a duração da drenagem ácida.

Drenagem ácida provoca, inicialmente, a diminuição no pH dos líquidos que percolam os depósitos/pilhas de estéril. Com isso, favorece-se à conseqüente solubilização de espécies minerais contendo metais como Al, Mn, Cu, As, Zn, Pb, Hg e Cd que, ao atingirem os cursos d'água, podem impactar negativamente áreas localizadas a centenas de quilômetros do ponto de origem do problema. Embora as causas da drenagem ácida sejam relativamente conhecidas, sua predição frente ao comportamento geoquímico de rejeitos da atividade de mineração é uma tarefa difícil devido à interdependência dos muitos fatores já citados. Por estas razões, drenagem ácida constitui um problema ambiental sério e complexo, capaz de comprometer a qualidade dos recursos hídricos cujas águas podem se tornar inadequadas para irrigação, consumo humano/animal e para uso industrial.

Neste contexto, o desenvolvimento de modelos matemáticos que auxiliem no aprimoramento da predição da drenagem ácida em regiões mineradoras surge como uma ferramenta adicional que indicaria em quais circunstâncias deveria ser dada mais atenção à disposição desses rejeitos, sendo este o foco do presente trabalho.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal do presente trabalho consiste no desenvolvimento de um modelo matemático conceitual, desenvolvido a partir de fundamentos fenomenológicos, que seja capaz de descrever o comportamento básico da drenagem ácida de mina (DAM), considerando efeitos como (i) o escoamento da água em meios particulados e (ii) as principais reações químicas que desencadeiam o processo de drenagem.

Para o presente trabalho, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

(1) Desenvolvimento do modelo: inclui a modelagem tanto do processo de escoamento da água em meios particulados quanto do processo de geração da drenagem ácida a partir da oxidação da pirita, considerando as principais reações químicas envolvidas.

(2) Avaliação da capacidade preditiva do modelo: inclui a validação do modelo frente a dados reais coletados na literatura e/ou estudos prévios realizados em colunas de lixiviação, sob condições controladas. Pretende-se que o presente modelo constitua o cordão embrionário de modelos mais completos e descritivos de situações complexas.

(3) Avaliação da capacidade descritiva do modelo: verificar a sensibilidade do modelo desenvolvido frente a parâmetros como conteúdo de pirita, granulometria média das partículas, coeficiente difusivo do oxigênio no processo de oxidação, de forma a prever comportamentos e tendências que auxiliem na predição da drenagem em sistemas reais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Mineração e meio ambiente: o problema da drenagem ácida

A mineração é uma das atividades mais importantes para a economia de Minas Gerais, que responde por 44% do total da produção mineral brasileira. Um diagrama de blocos mostrando a trajetória e o destino de minerais desde a sua extração da mina até a disposição final dos resíduos gerados durante toda a sua cadeia produtiva é esquematizado na Figura 3.1. Apesar dos benefícios econômicos associados a esta atividade industrial, é fundamental que as suas operações (assim como em qualquer outra), sejam realizadas com responsabilidade social, estando sempre presentes os preceitos do desenvolvimento sustentável, com ênfase na economia (ou uso racional) dos recursos e energia, na minimização dos impactos e na destinação adequada dos resíduos gerados.



Figura 3.1. Trajetória e destino típico dos minerais nas atividades de mineração (SALOMONS, 1995).

Os resíduos sólidos resultantes das operações de lavra e de processamento mineral são comumente classificados em estéreis e rejeitos, respectivamente. O

estéril é composto pelo material produzido durante a etapa de escavação para a abertura da mina, sendo composto por rochas de granulometria variada e empilhados conforme ilustrado na Figura 3.2. Os rejeitos, por sua vez, são resíduos sólidos resultantes das operações de beneficiamento e metalurgia extrativa. Este material apresenta distribuição granulométrica pouco dispersa e mais fina que os estéreis, sendo depositados em áreas confinadas dotadas de estruturas de contenção. Vale lembrar que além dos resíduos sólidos, as atividades de mineração também geram efluentes líquidos e atmosféricos (BORMA e SOARES, 2002).



Figura 3.2. Pilha de estéril decorrente de atividade de mineração.

Dentre os danos ambientais normalmente associados às atividades mineradoras, tem-se que a erosão em áreas de mineração e depósitos de resíduos constitui fonte de sedimentos que pode contribuir para o assoreamento de rios, córregos, lagos, pântanos e outros corpos d'água. Os sedimentos transportados dos sítios de mineração causam sérios danos ecológicos nesses corpos d'água, que podem provocar a eutrofização de rios pelo aporte de nutrientes e aumento de turbidez (NEBEL e WRIGHT, 1998).

Outro problema associado à mineração é o impacto visual negativo, de fácil verificação nas atividades extrativas a céu aberto. Apesar de ser o dano que menos mal causa ao meio ambiente e ao homem, esse também necessita ser considerado

devido às conseqüências subjetivas e psicológicas sobre as pessoas e instituições (BARRETO, 2001).

Existem ainda impactos significativos causados pelo deslocamento de populações ao local da lavra, ocasionando o uso predatório de recursos naturais. Em garimpos surgem problemas típicos de aglomerações humanas não planejadas como saneamento precário, difusão de doenças e subemprego.

A geração das águas ácidas, também conhecida como drenagem ácida, é outro problema que pode ocorrer nos depósitos de rejeitos e/ou pilhas de estéril. Este constitui um dos impactos ambientais mais graves que podem decorrer das atividades mineradoras, pois possui o potencial de impactar os recursos hídricos não somente nas proximidades onde se desenvolve a atividade mineradora como também em áreas distantes da mina. Os impactos negativos devido às drenagens de mineração nos ambientes aquáticos podem acarretar na degradação química desses ambientes em conseqüência da alteração no pH dos líquidos percolados e do aumento na concentração de sólidos dissolvidos e/ou em suspensão. Além da degradação ambiental, há também o prejuízo estético com a eliminação da aparência agradável dos corpos d'água devido à elevação da turbidez e, muitas vezes, a precipitação de material característico rico em ferro (JARVIS e YOUNGER, 2000). Na Figura 3.3 são ilustrados corpos d'água impactados pela drenagem ácida.



Figura 3.3. Aspecto de corpos d'água impactados pela drenagem ácida.

A origem da drenagem ácida reside no tipo de minério processado. Diversos metais como zinco, níquel, urânio, ouro, cobre, molibdênio, dentre outros, são extraídos a partir do beneficiamento de minérios sulfetados (LAPAKKO, 2002). O problema é que os minerais sulfetados são instáveis sob condições atmosféricas e, uma vez expostos ao oxigênio atmosférico e a água, estes podem ser oxidados. Neste processo, formam-se íons sulfato e hidrônio, podendo ocorrer significativa dissolução de minerais quando a água é abundante (MCBRIDE, 1994; STUMM e MORGAN, 1996). Na Tabela III.1 são apresentadas características típicas das águas de drenagem ácida e seus impactos principais.

Tabela III.1. Características típicas das águas de drenagem ácida (adaptado de FARFAN *et al.*, 2004).

Parâmetro	Espécies químicas	Faixa de concentração	Impacto
Acidez	H ₂ SO ₄	pH entre 2 e 4	Mobilização de íons.
Ferro	Íons Fe ⁺² e Fe ⁺³ , Óxidos férrico e hidróxidos.	100-3000 mg/L	Turbidez da água.
Metais Pesados	Cu, Mg, Zn, Cd, Hg, Pb, As	1-200 mg/L	Redução da flora e fauna.

A resolução CONAMA n° 357/05 estabelece a classificação das águas segundo seus usos preponderantes, às quais devem ser avaliadas por parâmetros e indicadores específicos. Na Tabela III.2 encontram-se listados os indicadores específicos da qualidade da água e os aspectos ambientais relevantes à exploração mineral.

Como já comentado anteriormente, além da predisposição química, diversos outros fatores contribuem para a produção da drenagem ácida, sendo estes de origem geológica, bioquímica e hidrológica, que podem variar de região para região, conferindo à drenagem ácida características típicas para um dado local. Assim, dada a complexidade do fenômeno e o caráter poluidor do mesmo, a avaliação do potencial de geração de drenagem ácida é exigida cada vez mais frequentemente para a aprovação de novos projetos de exploração mineral.

Tabela III.2. Impactos da drenagem ácida na água dos rios e seus indicadores
(adaptado de FARFAN *et al.*, 2004).

Impactos	Indicadores
Acidificação de águas superficiais.	pH, Eh, condutividade elétrica.
Redução de produtividade biológica nos cursos d'água.	Oxigênio dissolvido.
Contaminação por metais pesados.	Concentração dos metais pesados.

Neste contexto, esforços consideráveis têm sido realizados nas últimas décadas com o intuito de diagnosticar, prevenir e tratar as ocorrências da drenagem ácida (CAPANEMA, 2002). No Brasil, os estudos acerca do assunto são recentes, tendo sido realizados de forma mais intensiva a partir do início desta década. De acordo com ABRAHÃO (2002), o problema já foi constatado no Brasil em minas de carvão no Rio Grande do Sul e Santa Catarina, estando associado a minas de ouro, urânio, níquel, cobre e zinco em Minas Gerais, com provável ocorrência em outras regiões do país.

MARTIN *et al.* (2008) avaliaram as alterações no solo provocadas pela contínua oxidação dos rejeitos de pirita resultante do rompimento de um reservatório de armazenamento de rejeitos de mineração em 1998, onde se deu o lançamento de $4.5 \times 10^6 \text{ m}^3$ de rejeitos e águas ácidas nas águas dos rios Agrio e Guadiamar (Espanha), o que afetou 45 km^2 de terra fértil. Amostras do solo recolhidas 40 dias e 3 anos após o acidente foram analisadas para pH, condutividade elétrica, teor de CaCO_3 e matéria orgânica em níveis de profundidade de até 100 mm. Os resultados estão mostrados na Figura 3.4.

Os resultados apresentados na Figura 3.4 indicam alterações severas nas propriedades do solo em decorrência da oxidação da pirita tanto no tempo quanto na profundidade do solo. Com relação ao pH, verificou-se uma diminuição significativa de pH neutro a pH ácido na região de menor profundidade do solo, provavelmente em função da maior oxigenação do terreno nessa profundidade. Houve também uma acentuada diminuição no conteúdo do carbonato na região de menor profundidade, o que sugere que o carbonato foi consumido na neutralização do ácido gerado. Já em relação à condutividade elétrica, esta praticamente triplicou com o passar do tempo sendo mais elevada para menores profundidades do solo, o que pode ser decorrente

da liberação de íons durante a formação da água ácida. Por fim, o conteúdo de matéria orgânica no solo diminuiu com o passar do tempo, havendo marcante diminuição para pequenas profundidades e estabilizando com o passar do tempo.

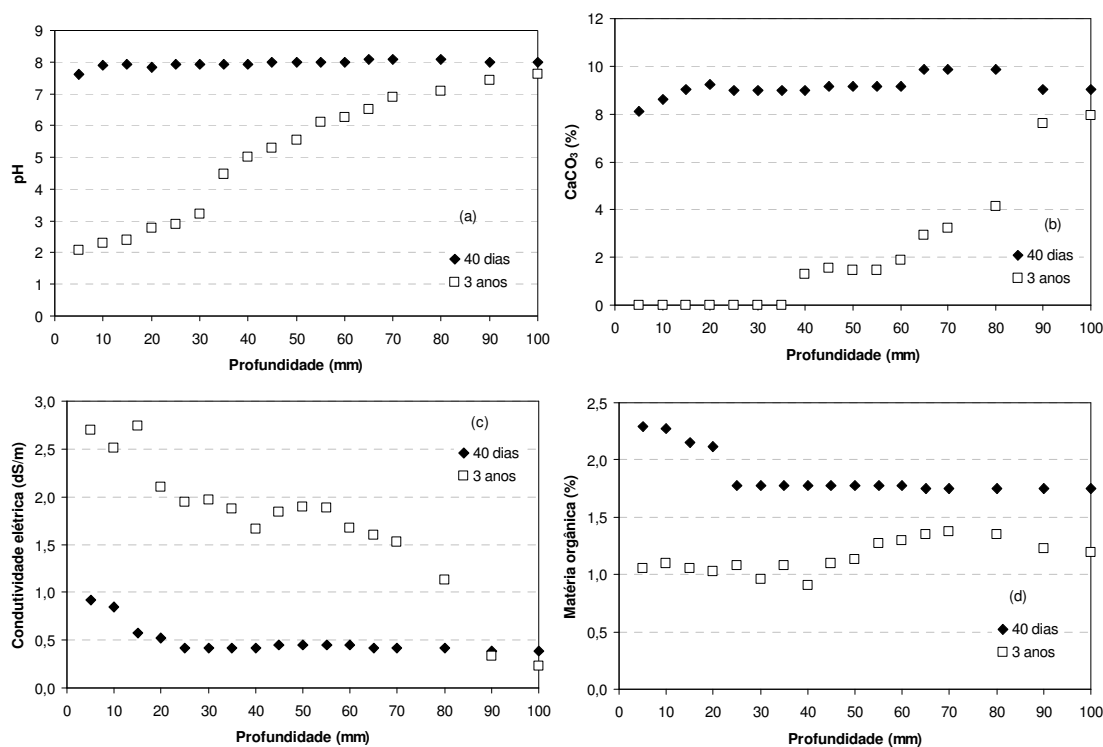


Figura 3.4. Alterações nas propriedades do solo em virtude da oxidação de rejeitos de pirita (adaptado de MARTIN *et al.*, 2008).

O estudo identificou também alterações significativas na composição mineral dos principais constituintes do solo em decorrência da oxidação dos rejeitos de pirita, como demonstrado em análise de difração de raios X realizada em amostras do solo coletadas a 15-20 mm de profundidade. Os resultados, mostrados na Figura 3.5, sugerem que a infiltração da solução ácida provocou intensa alteração dos minerais primários (neoformação). A calcita foi consumida e houve formação de gesso no solo, assim como a formação de jarosita.

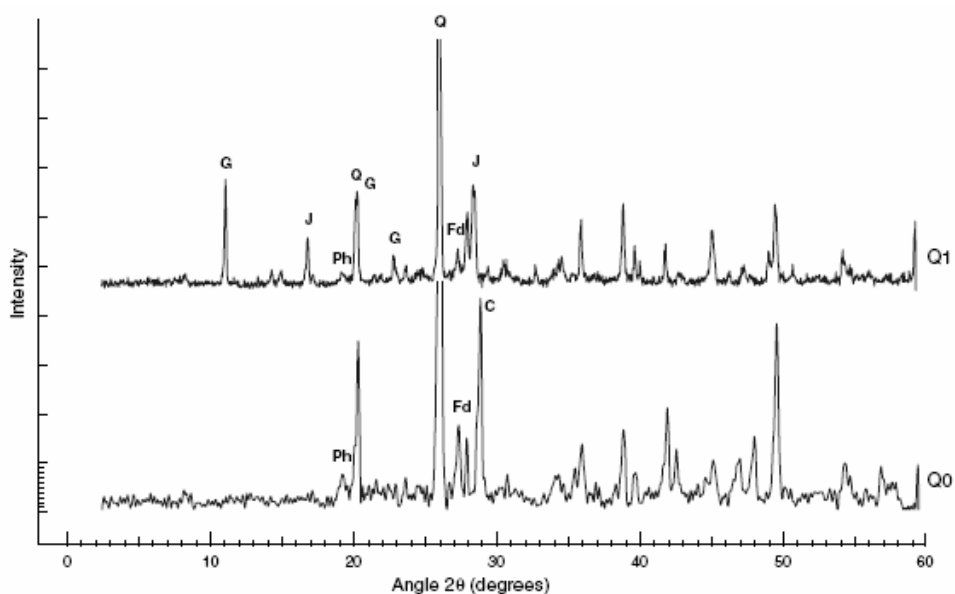


Figura 3.5. Resultados de difração de raios X em amostras de solo: 40 dias (Q0) e 3 anos (Q1) após o acidente (C: calcita; Q: quartzo; Fd: feldspato; G: gesso; J: jarosita) (MARTIN *et al.*, 2008).

Além dos aspectos apresentados anteriormente, a drenagem ácida se mostra preocupante devido à capacidade de solubilização de espécies metálicas que podem contaminar o meio ambiente. A lenta lixiviação de materiais tóxicos pode ter sérias conseqüências ecológicas a longo prazo. Metais tóxicos como o cádmio, chumbo, mercúrio, arsênio e urânio lixiviados de pilhas de estéreis ou de dispositivos de contenção de rejeitos podem causar envenenamento severo (WHO, 2005).

Para ilustrar a evolução na solubilização dos metais contaminantes via oxidação da pirita são mostrados, na Figura 3.6, os resultados obtidos por SAVAGE e STEPHEN (2008) em experimentos em batelada de dissolução de pirita. Como se observa, a tendência geral é de aumento na concentração do elemento traço (Pb) com o prosseguimento da reação. Convém mencionar que estes resultados foram obtidos em laboratório, logo podem não refletir fielmente a velocidade de liberação de metais pesados normalmente encontrada na natureza.

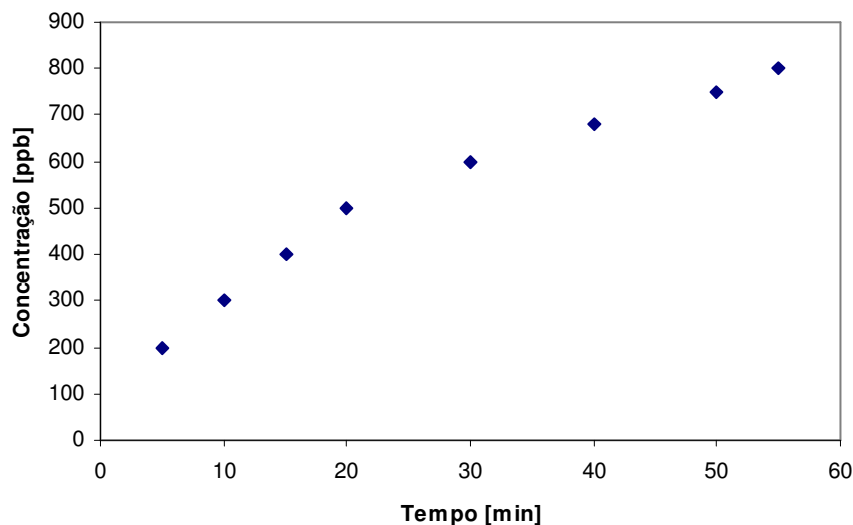


Figura 3.6. Evolução da liberação de chumbo a partir da lixiviação da pirita em solução 0.01 M de NaCl acidificada a pH 2 por adição de HCl e 1 mM de FeCl₃ a 25°C (SAVAGE e STEPHEN, 2008).

3.2. Descrição química da drenagem ácida

Os minerais presentes na crosta terrestre encontram-se submetidos a um conjunto de fatores que podem contribuir para a sua decomposição num processo comumente conhecido como intemperismo (MASON, 1971; KRAUSKOPF, 1972; MCBRIDE, 1994). Esse fenômeno compreende um conjunto de fatores físicos, químicos e biológicos que agem no ambiente transformando minerais, desintegrando rochas e formando sedimentos no solo. O processo de intemperismo pode ser químico ou mecânico.

Do ponto de vista químico, o intemperismo envolve a dissolução de minerais, reações de oxidação-redução, reações ácido-base e precipitação. A complexidade do processo reside na lentidão das reações geoquímicas, composição dos minerais, o efeito de microorganismos e nas condições hidrológicas do ambiente (KRAUSKOPF, 1972; MCBRIDE, 1994). O intemperismo mecânico, por sua vez, está relacionado à formação de fissuras e fraturas que causam a exposição da rocha fresca à água e ao oxigênio, facilitando a degradação do mineral. Este último

contribui para acelerar o primeiro, intensificando as reações de oxi-redução, de dissolução de minerais e outras reações. Além disso, em condições apropriadas, o material pode ser colonizado por bactérias capazes de intensificar a dissolução oxidativa em muitas ordens de grandeza (MCBRIDE, 1994).

As taxas de intemperismo natural são condicionadas pela estabilidade estrutural do mineral, temperatura, área exposta do mineral, eficiência de remoção dos produtos solúveis, etc. A atividade de mineração, por sua vez, pode contribuir para acelerar significativamente o processo de intemperismo de rochas, uma vez que seus procedimentos aumentam a área superficial exposta de rochas e minerais em muitas ordens de grandeza.

Pode ocorrer também a concentração de espécies minerais cujo intemperismo gera íons hidrogênio. No caso de rochas e minérios contendo sulfetos minerais, pode ocorrer produção significativa de ácido sulfúrico e a conseqüente lixiviação de metais (BORMA E SOARES, 2002).

As condições necessárias para a formação da drenagem ácida incluem a presença de sulfetos minerais, existência de água ou umidade atmosférica e a presença de um oxidante, em geral, o O_2 e o Fe^{+3} . Juntamente com esses fatores primários, efeitos físicos, químicos e biológicos são significativos para a taxa de geração de acidez.

A porosidade e a permeabilidade dos depósitos de estéreis também são importantes, uma vez que depósitos com permeabilidade muito alta permitem elevada transferência de oxigênio, o que favorece maiores taxas de reação (LAPAKKO, 2002).

3.2.1. Reações produtoras de acidez: oxidação da pirita

A oxidação dos sulfetos minerais pode ocorrer por meio de diversas reações, sendo condicionada por fatores físicos, químicos, biológicos e pela gênese do mineral (EPA, 1994). Dentre os sulfetos metálicos, a pirita é o mineral mais amplamente disseminado nos diversos ambientes geológicos. A sua oxidação é considerada o fator mais importante para a formação da drenagem ácida (FORNASIERO *et al.*, 1992), logo os principais mecanismos de oxidação da pirita são descritos a seguir; as principais equações químicas usadas para descrever o

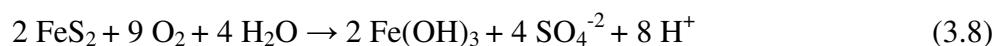
intemperismo da pirita são mostradas na Tabela III.3, incluindo suas respectivas constantes de equilíbrio (K), que demonstram a elevada espontaneidade para a ocorrência de boa parte das reações.

Tabela III.3. Reações químicas do intemperismo da pirita e suas respectivas constantes de equilíbrio a 25°C (adaptado de BANWART e MALMSTRON, 2001).

Reação	K	Equação
$\text{FeS}_2(\text{s}) + 7/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2 \text{SO}_4^{-2} + 2 \text{H}^+$	1.18×10^{204}	(3.1)
$2 \text{Fe}^{+2} + 1/2 \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$	3.60×10^{15}	(3.2)
$\text{Fe}^{+3} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+$	6.09×10^{-4}	(3.3)
$\text{FeS}_2(\text{s}) + 2 \text{Fe}^{+3} \rightarrow 3 \text{Fe}^{+2} + 2 \text{S}$	3.89×10^{10}	(3.4)
$6 \text{Fe}^{+3} + \text{S} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{Fe}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + 8 \text{H}^+$	1.95×10^{42}	(3.5)
$\text{FeS}_2(\text{s}) + 14 \text{Fe}^{+3} + 8 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 15 \text{Fe}^{+2} + 2 \text{SO}_4^{-2} + 16 \text{H}^+$	1.48×10^{95}	(3.6)
$2 \text{S} + 3 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{SO}_4^{-2} + 4 \text{H}^+$	8.42×10^{177}	(3.7)

O processo de intemperismo da pirita pode ocorrer conforme os seguintes mecanismos descritos a seguir.

Inicialmente ocorre a dissolução da pirita de acordo com a Eq. (3.1), seguida da oxidação dos íons Fe^{+2} conforme a Eq. (3.2). Em $\text{pH} > 3$, os íons Fe^{+3} podem se precipitar como hidróxido, Eq. (3.3), sendo a equação global deste mecanismo escrita como:



Em meio com pH pouco abaixo de 3, pirita pode reagir com os íons Fe^{+3} de acordo com a Eq. (3.4) e o enxofre conforme a Eq. (3.5). Em meio mais ácido, com pequena concentração de O_2 ou mesmo na sua ausência, os íons Fe^{+3} constituem o principal oxidante dos íons sulfeto da pirita, sendo a equação global dada pela Eq. (3.6). A oxidação da pirita pela ação dos íons Fe^{+3} pode ocorrer com rapidez até cem vezes maior do que com o oxigênio.

As bactérias podem mediar o processo de acordo com as Eqs. (3.2) e (3.7). Tais reações, quando mediadas por bactérias, representam a etapa determinante de

velocidade da oxidação da pirita em meios com pH abaixo de 3 (STUMM e MORGAN, 1996; EDWARDS *et al.*, 2000).

De acordo com BREED e HANSFORD (1999), o processo de biolixiviação da pirita parece ocorrer em duas etapas: a lixiviação do ferro da superfície mineral, representada pela Eq. (3.6), seguida da oxidação bacteriana dos íons Fe^{+2} a Fe^{+3} , dada pela Eq. (3.2), sendo a reação global dada pela Eq. (3.1). Primeiro, os íons Fe^{+3} oxidam o sulfeto na superfície da pirita, provocando a lixiviação do Fe^{+2} que é oxidado pelo oxigênio em uma reação mediada por bactérias recuperando o Fe^{+3} em um processo cíclico como mostrado na Figura 3.7 (Adaptado de STUMM e MORGAN, 1996).



Figura 3.7. Processo oxidativo da pirita (Adaptado de STUMM e MORGAN, 1996).

RIMSTIDT e VAUGHAN (2003) propuseram um mecanismo eletroquímico para a oxidação da pirita em três etapas. Na primeira, há a transferência de elétrons em um sítio catódico na superfície mineral para as espécies aquosas oxidantes, o O_2 ou o Fe^{+3} , na interface sólido-solução. Na segunda, ocorre o transporte de elétrons em um sítio anódico para repor o elétron perdido na região catódica. E na última etapa, em um sítio anódico, o oxigênio de uma molécula de água interage com o sulfeto para originar um sulfóxido. Isso libera um elétron para a superfície mineral e um ou dois íons hidrogênio para a solução. A etapa determinante da velocidade de oxidação é o transporte de elétrons do sítio anódico na superfície do mineral para o oxidante no sítio catódico.

3.2.2. Reações consumidoras de acidez

A dissolução de minerais como a calcita e a dolomita resultam no consumo da acidez produzida no processo de oxidação de sulfetos, minimizando, assim, os efeitos nocivos da drenagem ácida. A neutralização da solução de drenagem representa uma contribuição importante para a imobilização de íons metálicos, diminuindo, pois, a concentração de espécies metálicas que seria lançada ao ambiente.

Na Tabela III.4 são listadas as reações de hidrólise da calcita e dolomita (BANWART e MALMSTRON, 2001). Nestas reações ocorre o consumo de prótons e o lançamento de íons cálcio, carbonato e dióxido de carbono para a solução.

Tabela III.4. Reações de hidrólise da calcita e dolomita e suas respectivas constantes de equilíbrio a 25°C (adaptado de BANWART e MALMSTRON, 2001).

Processo	Reação	K	Equação
Dissolução da calcita			
6 < pH < 9	$\text{CaCO}_3 (s) + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{+2} + \text{HCO}_3^-$	1.05×10^2	(3.9)
pH < 6	$\text{CaCO}_3 (s) + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{+2} + \text{H}_2\text{CO}_3$	2.40×10^8	(3.10)
Dissolução da dolomita			
6 < pH < 9	$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2 (s) + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{+2} + \text{Ca}^{+2} + 2 \text{HCO}_3^-$	3.85×10^3	(3.11)
pH < 6	$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2 (s) + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{+2} + \text{Ca}^{+2} + 2 \text{CO}_2 (g) + 2\text{H}_2\text{O}$	2.44×10^{16}	(3.12)

3.2.3. Efeito dos microorganismos na geração da drenagem ácida

Os microorganismos têm papel essencial na facilitação de muitas reações químicas que ocorrem no meio ambiente natural. Alguns microorganismos estão relacionados à gênese da drenagem ácida. Esses microorganismos satisfazem suas

necessidades nutricionais a partir da atmosfera, de onde retiram N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O e minerais que contêm enxofre e ferro (VAN LOON e DUFFY, 2000).

Embora a oxidação de um mineral sulfetado possa ser abiótica, a taxa de reação na presença de bactérias é aumentada em várias ordens de grandeza.

BAKER (1970) investigou a oxidação do íon ferroso pelas bactérias *Thiobacillus ferrooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans* em condições ácidas e observou que a oxidação biológica aumenta a taxa de oxidação em várias ordens de magnitude (10^5 a 10^8 vezes) se comparada às taxas de oxidação puramente química. Desta forma, tais bactérias catalisam a oxidação do íon ferroso a férrico que, por sua vez, oxida a pirita gerando drenagem ácida.

Admitia-se que a oxidação de sulfetos metálicos pudesse ocorrer através de um mecanismo direto ou indireto. No primeiro caso, os microorganismos estariam aderidos à superfície do mineral solubilizando o metal, enquanto que, no segundo, as bactérias mediarão a oxidação do Fe^{+2} a Fe^{+3} na fase aquosa e o Fe^{+3} seria o oxidante na lixiviação do metal (JENSEN e WEBB, 1995). Agora se aceita que o mecanismo direto de oxidação biológica de sulfetos metálicos, isto é, a oxidação enzimática do enxofre nos sulfetos de metais pesados, não ocorre, e o mecanismo indireto, isto é, a oxidação não enzimática do sulfeto metálico pelo Fe^{+3} combinada com a reoxidação enzimática do Fe^{+2} , permanece (ROHWERDER *et al.*, 2003).

Segundo SCHIPPERS *et al.* (1996), uma forma de minimizar a importância da oxidação catalisada por bactérias é promover uma mistura de rejeito e carbonato para a obtenção de um ambiente alcalino, o qual limitaria a ação das bactérias.

3.3. Modelagem fenomenológica da drenagem ácida

Em pilhas e depósitos de resíduos sulfetados, a taxa de oxidação tem sido quantificada através de medições de consumo de oxigênio. Trata-se de uma oxidação específica para as condições prevalentes na pilha/depósitos de resíduos.

O transporte de gases da atmosfera vizinha à massa de material sulfetado para seu interior ocorre por mecanismos convectivos e difusivos, através dos poros e das cavidades do material (ALAKANGAS, 2002).

Em meios porosos não saturados, a difusão do oxigênio na fase gasosa é o mecanismo predominante para o transporte de oxigênio (BENNETT *et al.*, 1996).

Acredita-se também que o transporte do oxigênio devido à ação dos ventos sobre a massa de material sulfetado é pouco significativo, uma vez que o intervalo de incidência do vento no material é pequeno (ALAKANGAS, 2002).

Assim, nos métodos de determinação da taxa de oxidação no ambiente natural admite-se normalmente a distribuição uniforme da pirita no material e que a taxa de oxidação é limitada pela difusão do oxigênio da atmosfera para o interior da massa não saturada.

ELBERLING *et al.* (1994) desenvolveram um modelo cinético-difusivo para descrever o processo de oxidação da pirita em rejeitos de mineração e avaliar a evolução temporal da geração da drenagem ácida. A taxa de oxidação do sulfeto foi baseada num balanço de massa para o oxigênio, que contabiliza o transporte difusivo de oxigênio no rejeito e o consumo de oxigênio na superfície dos grãos sulfetados sendo dada por:

$$\frac{dC_{o_2}}{dt} = D_e \frac{d^2 C_{o_2}}{dz^2} - S_o \quad (3.13)$$

em que D_e é o coeficiente difusivo do oxigênio e S_o o consumo de oxigênio em virtude do processo oxidativo.

No modelo, a seguinte expressão proposta por LOWSON (1982) foi considerada para descrever a reação envolvida no processo:



e a cinética da Eq. (3.14) descrita por:

$$\frac{-dC_{\text{FeS}_2}}{dt} = -\frac{4}{15} \frac{dC_{o_2}}{dt} = kSC_{o_2}^n \quad (3.15)$$

em que k é a constante cinética e S a área superficial por unidade de volume. Os autores assumiram uma cinética de primeira ordem para a reação química ($n = 1$) e a

constante cinética para um processo abiótico foi determinada como sendo

$$(5.9 \pm 2.1 \times 10^{-10}) \frac{\text{mol}_{\text{FeS}_2}}{\text{m}^2 \text{s}} \text{ ou } (22.1 \times 10^{-10}) \frac{\text{mol}_{\text{O}_2}}{\text{m}^2 \text{s}} \text{ a } 25^\circ\text{C e } P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm.}$$

A equação final para o transporte relativo do oxigênio no rejeito foi expressa por:

$$\frac{dC_{\text{O}_2}}{dt} = D_e \frac{d^2 C_{\text{O}_2}}{dz^2} - k' C_{\text{O}_2} \quad (3.16)$$

sendo o parâmetro k' recalculado em virtude das mudanças na área superficial da pirita que era avaliada de acordo com o modelo do núcleo em diminuição (*shrinking core*).

A concentração relativa de oxigênio em função do tempo e da profundidade do rejeito é mostrada na Figura 3.8.

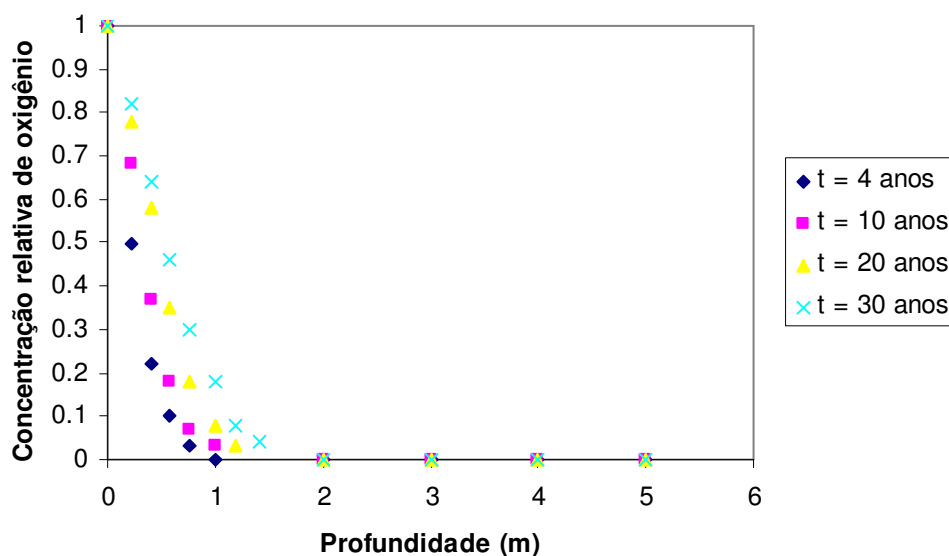


Figura 3.8. Concentração relativa do oxigênio em função da profundidade do rejeito num período de 30 anos de oxidação para um coeficiente difusivo do oxigênio igual a $2.6 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{mês}$ (Adaptado de ELBERLING *et al.*, 1994).

A frente de oxidação se estende da superfície do rejeito à uma profundidade que depende do coeficiente difusivo e da cinética de reação. Com o passar do tempo,

a frente se move para baixo, resultando em uma menor concentração de oxigênio para oxidação e uma maior distância difusiva. O resultado desses dois fenômenos é ilustrado na Figura 3.9, que indica a evolução temporal do conteúdo de pirita em função da profundidade do rejeito.

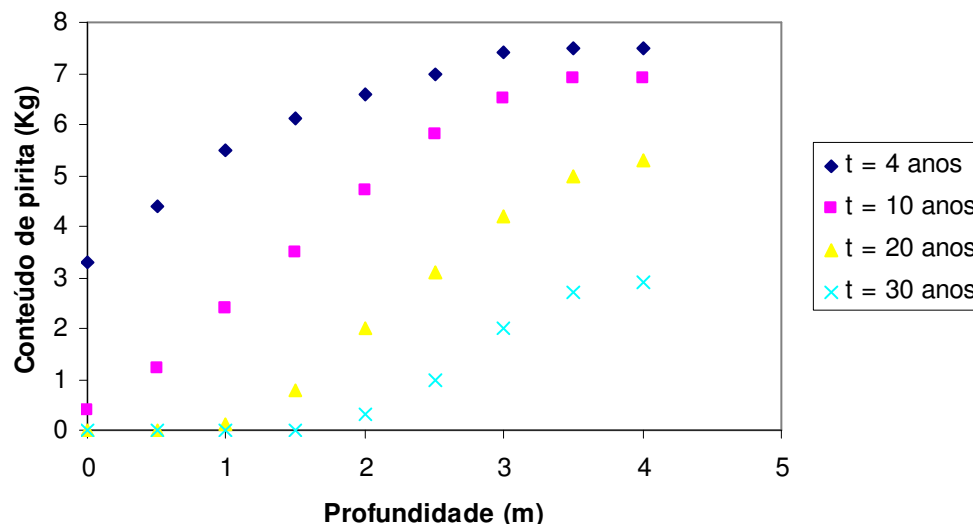


Figura 3.9. Evolução temporal do conteúdo de pirita no rejeito em função da profundidade (Adaptado de ELBERLING *et al.*, 1994).

Alguns trabalhos empregaram softwares comerciais no desenvolvimento de modelos para drenagem ácida.

LINKLATER *et al.* (2005) usaram o código de modelagem geoquímica Sulfidox para simular o intemperismo de estéreis sulfetados na mina de Aitik (Suécia). A pilha considerada tinha 20 metros de altura e uma base com 200 metros de largura, sendo a pirita e a calcopirita os principais minerais sulfetados presentes. As condições ambientais foram representadas por uma temperatura ambiente de 5°C e a água infiltrava na pilha a uma taxa de 0.5 m/ano com um pH igual a 4.9.

A concentração de oxigênio calculada pelo modelo é exibida na Figura 3.10, juntamente com os valores obtidos experimentalmente. Verifica-se que ocorre significativo consumo de oxigênio no interior da pilha. A comparação entre os valores previstos pelo modelo e os medidos experimentalmente apresentam algum desvio, provavelmente porque foi assumida a homogeneidade da pilha, enquanto

que, na realidade, algumas regiões sofrem um processo de oxidação mais severo que em outro.

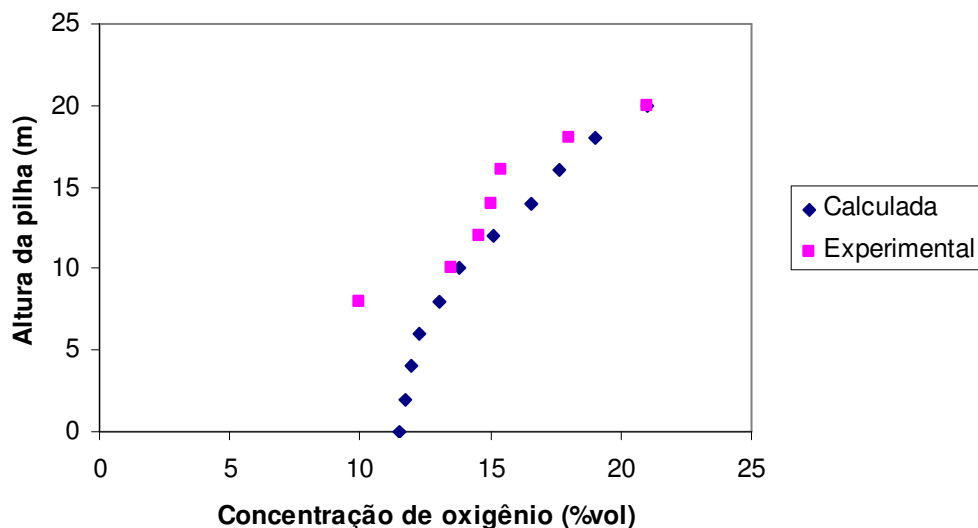


Figura 3.10. Comparação entre a concentração de oxigênio experimental e simulada, em função da altura da pilha (LINKLATER *et al.*, 2005).

A variação na temperatura com a altura da pilha é mostrada na Figura 3.11. Observa-se que a quantidade de calor gerada é mínima e o maior incremento de temperatura é inferior a 0.5°C.

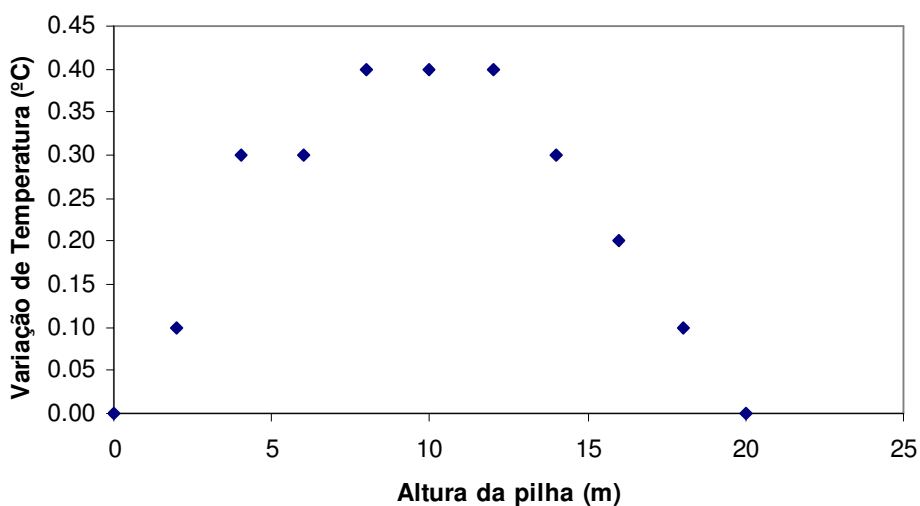


Figura 3.11. Variação de temperatura na pilha em função da altura após 4 anos de oxidação.

PANTELIS *et al.* (2002) desenvolveram um modelo conceitual para a descrição dos processos de transporte e oxidação de minerais sulfetados. O sistema é constituído por uma matriz sólida rígida e porosa através da qual fluem as fases aquosa e gasosa. A descrição matemática foi feita com base nas equações de fluxo multicomponente através de um meio poroso reativo. O sistema é constituído por oxigênio, nitrogênio e vapor d'água na fase gasosa, uma fase líquida composta apenas por água e uma fase sólida constituída por uma única espécie reativa (pirita).

O balanço de massa para o componente i na fase gasosa foi expresso por:

$$\frac{\partial \rho_g w_{gi}}{\partial t} + \text{div}(\rho_g w_{gi} v_i^g) + D_i \nabla^2 (\rho_g w_{gi}) = S_{gi} \quad (3.17)$$

em que v_i^g é a velocidade do componente i do gás, S_{gi} é a taxa de produção ou consumo do componente i na fase gasosa, D_i representa o coeficiente difusivo do componente i na fase gasosa, w_{gi} é a fração mássica do componente i na fase gasosa e ρ_g a densidade da fase gasosa.

Para a fase líquida, constituída apenas por água, a equação do balanço de massa é:

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial t} + \text{div}(\rho_w v^w) = S_w \quad (3.18)$$

em que ρ_w é a densidade da fase aquosa, v^w sua velocidade e S_w descreve os processos de produção/consumo de água decorrentes de processos de condensação e evaporação.

A fase sólida é rígida e a equação de balanço para a concentração de enxofre w_s é:

$$\rho_s \frac{dw_s}{dt} = S_s \quad (3.19)$$

em que ρ_s é a densidade da fase sólida e S_s é a taxa de consumo de enxofre na fase sólida. No modelo é assumido que o consumo de enxofre ocorre por uma reação única com taxa dada por $S_s = \frac{S_o}{\beta_g}$ em que S_o é a taxa de consumo de oxigênio e β_g a massa de oxigênio consumida por massa de enxofre no processo oxidativo. Para o cálculo da taxa S_o , os autores consideraram os modelos monod, Eq. (3.20), e o bilinear, Eq. (3.21), cujas expressões são mostradas a seguir:

$$S_o = S_{max} A(T) e^{\frac{-Ea}{R} \left(\frac{T_m - T}{(T + \Theta)(T_m + \Theta)} \right)} \left(\frac{w_o}{\Omega_o} \frac{\sigma_1 + I}{\sigma_1 + \frac{w_o}{\Omega_o}} \right) \left(\frac{w_s}{\Omega_s} \frac{\sigma_2 + I}{\sigma_2 + \frac{w_s}{\Omega_s}} \right) \quad (3.20)$$

em que S_{max} é o máximo valor da taxa de oxidação intrínseca medida a alguma temperatura T_m , σ_1 e σ_2 são constantes empíricas, Ω_o e Ω_s são as frações molares iniciais de oxigênio e enxofre respectivamente, Ea é a energia de ativação e Θ a temperatura de referência = 273.15°C. O fator $A(T)$ é uma função suave da temperatura com valor unitário até o valor de temperatura onde a ação dos microorganismos começa a diminuir, decaindo para zero na temperatura em que os microorganismos cessam sua atividade catalítica.

$$S_o = S_{max} A(T) e^{\frac{-Ea}{R} \left(\frac{T_m - T}{(T + \Theta)(T_m + \Theta)} \right)} \frac{w_o}{\Omega_o} \frac{w_s}{\Omega_s} \quad (3.21)$$

O modelo proposto por PANTELIS *et al.* (2002) não foi resolvido numericamente, representando então, uma tentativa de refino das equações que descrevem o fenômeno.

MOLSON *et al.* (2005) simularam numericamente a oxidação da pirita e a geração de drenagem ácida em pilhas insaturadas. Foi considerado um modelo conceitual bidimensional sendo que a pilha tinha 100 metros de largura e 20 metros de altura. O topo e as superfícies inclinadas externas eram expostas à concentração

atmosférica de oxigênio, à precipitação e à evaporação. Assumiu-se também que a água podia ser drenada livremente do fundo.

As simulações foram feitas com o uso do modelo de fluxo Hydrus e com o modelo de transporte Polymin, sendo que os dois modelos são acoplados pelo campo de velocidade e de umidade dentro da pilha.

Foi assumido um modelo de escoamento em regime permanente, sendo resolvida a equação de Darcy num meio poroso variavelmente saturado (também conhecida como equação de Richards), dada por:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(\theta) \left(\frac{h}{z} - 1 \right) \right] \quad (3.22)$$

em que θ é o conteúdo volumétrico de água, h é o potencial mátrico, $K(\theta)$ representa a condutividade hidráulica. O potencial mátrico (h), obtido mediante solução da Eq. (3.22), é usado no cálculo da velocidade de escoamento da água ou velocidade de descarga (v^w).

$$v^w = -K(\theta) \left(\frac{\partial h}{\partial z} - 1 \right) \quad (3.23)$$

O modelo de transporte para as espécies dissolvidas (exceto oxigênio) é dado pela equação difusiva dispersiva :

$$\frac{\partial \theta_w C_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_w D'_{i,j} \frac{\partial C_k}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (v^w C_k) + R_k \quad (3.24)$$

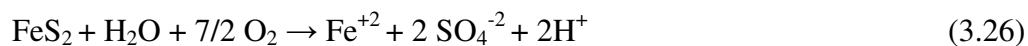
em que C_k é a concentração do k-ésimo componente, v^w é a velocidade de descarga, $D'_{i,j}$ é o tensor dispersivo e R_k o termo fonte para o k-ésimo componente resultante das equações de equilíbrio.

Com relação à fase gasosa, foi assumido que esta é imóvel (convecção é negligenciada) e o transporte de oxigênio no meio não saturado é descrito pela equação bidimensional para difusão do oxigênio no meio poroso, mostrada a seguir:

$$\frac{\partial C_{o_2}}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 C_{o_2}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{o_2}}{\partial z^2} \right) - S_o \quad (3.25)$$

em que C_{o_2} é a concentração de oxigênio na fase gasosa, D_e é o coeficiente difusivo efetivo do oxigênio e S_o o termo fonte para o consumo de oxigênio devido à oxidação mineral.

A oxidação da pirita foi representada pelas seguintes equações:



Estas reações foram simuladas usando o modelo do núcleo não-reagido assumindo que os minerais sulfetados encontram-se uniformemente distribuídos na forma de grãos esféricos na matriz mineral.

A taxa de consumo de oxigênio S_o que é equivalente a taxa de oxidação intrínseca IOR é dada por:

$$S_o = D_e \frac{3(1-\theta)}{R^2} \left(\frac{rc}{R-rc} \right) \frac{C_{o_2}}{H} \quad (3.29)$$

em que D_e é o coeficiente difusivo efetivo que incorpora as propriedades do filme de água e da camada já reagida do grão sulfetado, R é o raio médio da partícula, rc o raio do núcleo não reagido, C_{o_2} é a concentração de oxigênio na fase gasosa em contato com a partícula, H é a constante de Henry $\frac{C_{o_2ar}}{C_{o_2\acute{a}gua}}$ e θ a porosidade do meio.

O decréscimo do núcleo não-reagido é dado por:

$$\frac{\partial r_c}{\partial t} = \frac{D_w(1-\theta)}{\varepsilon\rho_s} \frac{R}{r_c(R-r_c)} \frac{C_{o_2}}{H} \quad (3.30)$$

em que ε é a razão mássica oxigênio/enxofre consumida no processo oxidativo, $\rho_s = fs\rho_b$ onde fs é a fração mássica do sulfeto mineral em cada partícula e ρ_b é a densidade do mineral.

As simulações obtidas por MOLSON *et al.* (2005) são consistentes com resultados experimentais e confirmam a importância de se considerar os processos físicos e químicos na predição da drenagem ácida de mina.

Independentemente dos modelos fenomenológicos encontrados na literatura para a descrição da drenagem ácida de mina, os seguintes pontos merecem atenção:

- Uma das estratégias para se avaliar a extensão da geração da água ácida reside no equacionamento do balanço de oxigênio no depósito de material sulfetado, uma vez que o mesmo tem papel fundamental no processo oxidativo. Neste equacionamento é fundamental descrever a difusão do oxigênio na fase gasosa e, caso o depósito de material seja muito permeável, a convecção de oxigênio também deverá ser considerada.
- Devido à complexidade do fenômeno, modelos semi-empíricos como o bilinear e o monod são sugeridos para a descrição do termo de consumo de oxigênio em virtude da reação química. Outra opção, mais simples, reside numa estimativa da constante cinética do processo oxidativo assumindo uma cinética de primeira ordem com relação ao oxigênio.
- Através de um balanço análogo para a fase aquosa, consegue-se estimar a concentração de sulfato e o pH da solução percolante que são outros indicadores da extensão da drenagem ácida de mina.

4. DESCRIÇÃO DO SISTEMA MODELADO

O modelo desenvolvido no presente trabalho foi utilizado na simulação da operação transiente da drenagem ácida em colunas, sendo o comportamento teórico descrito pelo modelo confrontado com dados experimentais obtidos por GUEVARA (2007). Neste capítulo, apresenta-se a descrição das colunas, da operação experimental e das condições operacionais investigadas na obtenção dos dados experimentais.

4.1. Descrição das colunas

A unidade experimental utilizada por GUEVARA (2007) era composta basicamente por: (i) um tanque de alimentação de água deionizada acoplado a um deionizador de água marca Aquapur modelo Permutin AQ0010, (ii) uma bomba peristáltica marca Masterflex Cole Parmer modelo 7553-70 utilizada para a alimentação das colunas com água deionizada, e (iii) colunas de acrílico, com altura de 50cm e 10cm de diâmetro. A unidade experimental e uma fotografia em detalhe de uma das colunas são mostradas nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.

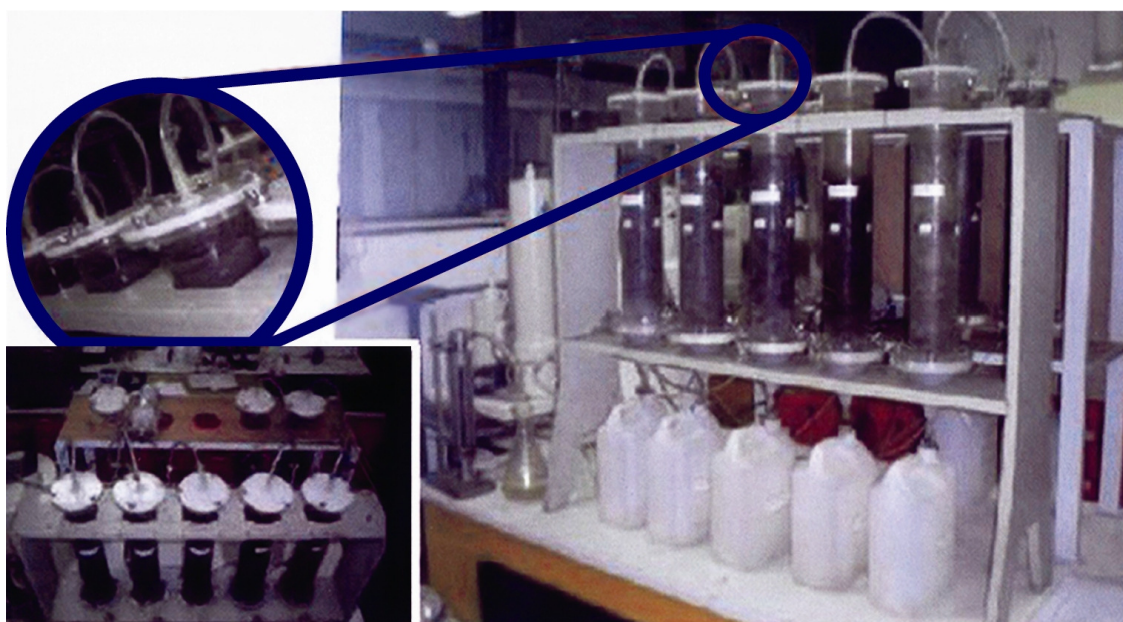


Figura 4.1. Unidade experimental empregada nos ensaios (GUEVARA, 2007).

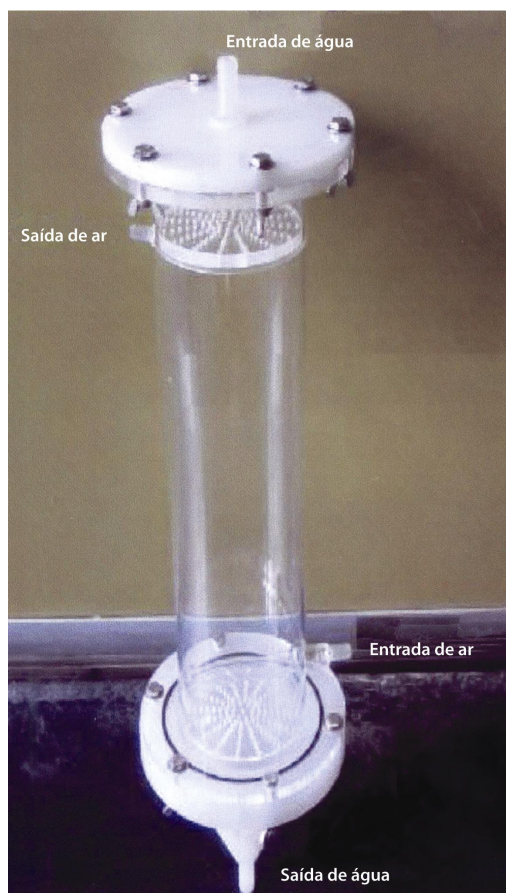


Figura 4.2. Detalhes de uma das colunas (GUEVARA, 2007).

Na parte inferior de cada coluna colocou-se uma camada de pequenas bolas de material sintético, com 5cm de espessura, com a finalidade de evitar possíveis entupimentos devido à presença de material fino. Cada coluna foi carregada com 3.4 Kg de rejeito, sendo que o maior valor de tamanho de partícula não excedeu a $\frac{1}{4}$ do valor do diâmetro da coluna, como mencionado em ADTI (2002). Tubulações de $\frac{1}{4}$ de polegada de diâmetro foram empregadas nas conexões entre a bomba e as colunas da unidade para a entrada do ar (na parte inferior da coluna) e da água (na parte superior da coluna).

4.2. Descrição da operação da coluna

Os procedimentos adotados na operação da unidade experimental encontram-se de acordo aos sugeridos pela ADTI (2002) e citados em GUEVARA (2007).

4.2.1. Lavagem Inicial

- As colunas foram inicialmente alimentadas com água deionizada no sentido de baixo para cima lentamente para que todo o ar fosse expulso da coluna.
- Bateu-se suavemente nas colunas com o objetivo de evitar os vazios entre as partículas, e assim eliminar as pequenas bolhas de ar que se formaram.
- O tempo de permanência da água deionizada dentro da coluna foi de 40 minutos. Após esse período, a coluna foi drenada, sendo o tempo total da drenagem igual a duas horas. Coletou-se a água para formar uma amostra composta com a água das duas lavagens seguintes.
- As duas lavagens seguintes foram realizadas seguindo o mesmo procedimento, porém considerando o fluxo de água deionizada no sentido de cima para baixo.
- A amostra composta pela água das três lavagens foi homogeneizada com o auxílio de um bastão de vidro e encaminhada para a realização de medida dos parâmetros físico-químicos (pH, potencial redox , condutividade).

4.2.2. Ciclos Úmidos/Secos

Após a lavagem inicial, o seguinte procedimento foi realizado de maneira periódica:

- Início do ciclo úmido (*Saturation Cycle*): após o enchimento da coluna com água, foram fechadas as válvulas de entrada e de saída para a água. Durante o período de 24 horas, as colunas foram alimentadas com ar comprimido por meio de uma linha de ar comprimido, com fluxo de aproximadamente 16 mL/min.
- A coluna foi drenada durante o período total de duas horas, coletando-se o efluente para as análises físico-químicas, tendo sido medidos pH, potencial redox, condutividade.

- Posteriormente, deu-se início o ciclo seco (*Drying Cycle*), o qual se constituiu em se alimentar as colunas somente com ar durante seis dias, com fluxo de 16 mL/min.
- Após o ciclo seco foram repetidos os procedimentos para o ciclo úmido (de acordo com o procedimento mencionado anteriormente) e feita a análise dos parâmetros físico-químicos que indicariam o grau de oxidação da pirita (pH, potencial redox, condutividade). Quinzenalmente eram feitas análises nas amostras líquidas para a determinação de sulfato e concentração de metais dissolvidos.

4.3. Caracterização das amostras sólidas

No trabalho experimental avaliou-se a geração de água ácida empregando-se rejeitos provenientes da mina São Roque (SR), localizada no município de Forquilha/SC, e da mina Volta Redonda (VR), localizada no município de Siderópolis/SC. A caracterização de amostras destas duas regiões é apresentada a seguir.

Na Figura 4.3 é exibida a análise granulométrica das amostras de São Roque e Volta Redonda. Os resultados das análises granulométricas efetuadas na faixa de tamanho de partícula de 0.1 a 19mm revelaram que o material tende a se concentrar nas frações de maior tamanho (pedregulho fino e médio).

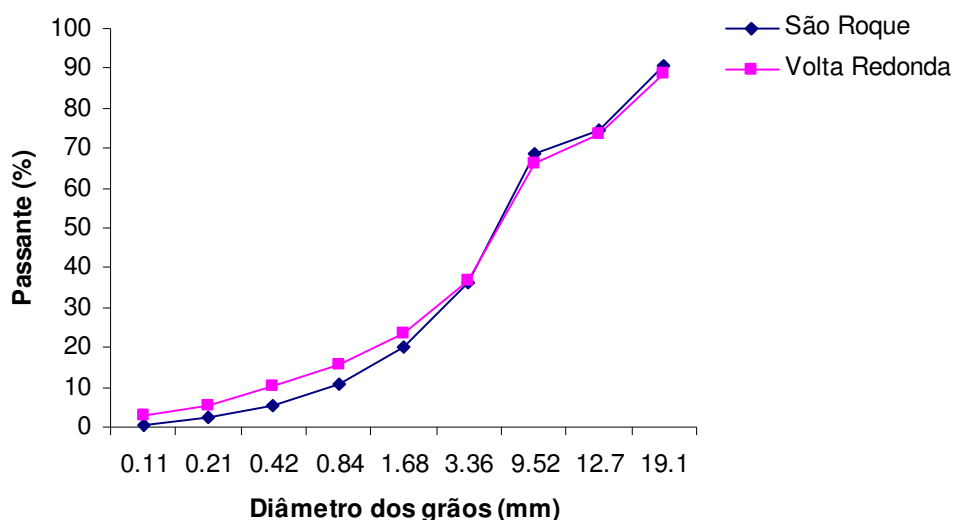


Figura 4.3. Análise granulométrica das amostras de São Roque e Volta Redonda (GUEVARA, 2007).

Os resultados de difração de raios X indicaram que ambas as amostras apresentaram uma composição mineralógica semelhante, sendo constituídas por quartzo, caulinita, rutilo além de pirita e calcopirita. Com relação à composição química, a análise quantitativa é mostrada na Tabela IV.1. Fotomicrografias correspondentes aos rejeitos de São Roque (SR) e Volta Redonda (VR) são mostradas nas Figuras 4.4 e 4.5, respectivamente. As fotomicrografias exibem o grão de pirita em destaque (coloração clara), indicando um diâmetro na faixa de 30 a 90 μ m.

Tabela IV.1. Composição química das amostras de São Roque e Volta Redonda (GUEVARA, 2007).

Espécies (%)	SR	VR
Al ₂ O ₃	20,00	19,20
SiO ₂	47,20	47,90
CaO	0,18	0,21
MgO	0,31	0,39
Fe ₂ O ₃	5,60	3,40
S _{total}	4,10	1,70
S _{sulfato}	0,70	0,65
S _{pirítico}	3,32	1,05

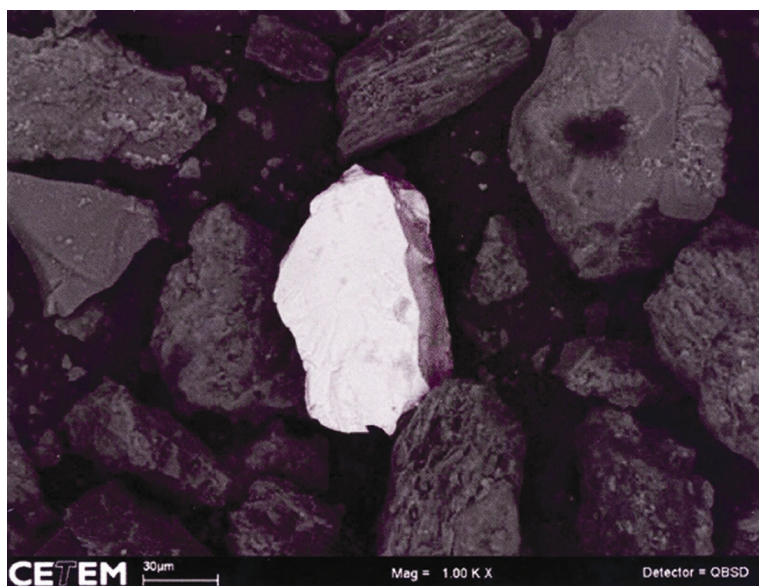


Figura 4.4. Fotomicrografia da amostra de São Roque (GUEVARA, 2007).

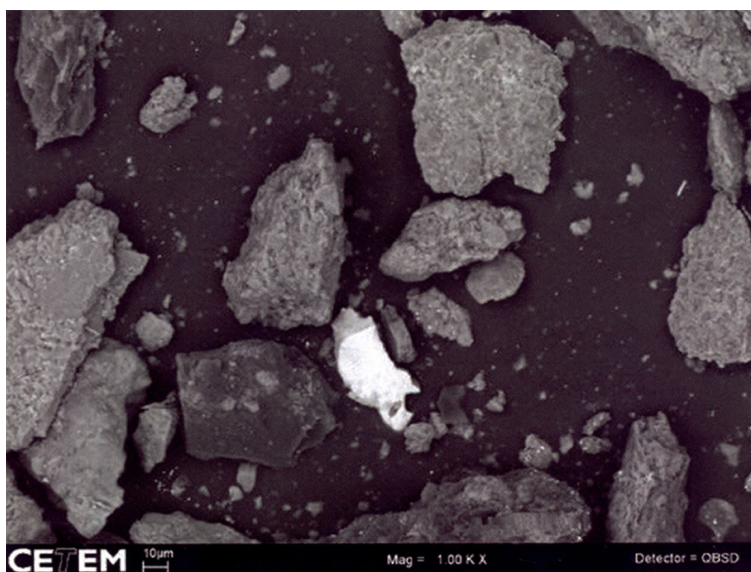


Figura 4.5. Fotomicrografia da amostra de Volta Redonda (GUEVARA, 2007).

5. DESENVOLVIMENTO E RESOLUÇÃO NUMÉRICA DO MODELO

Para o desenvolvimento do modelo a ser aplicado na descrição da drenagem ácida de mina em colunas é necessária: (i) a avaliação do processo de escoamento da água em meios porosos, e (ii) a descrição dos processos químicos envolvidos na geração da água ácida. A metodologia proposta neste trabalho é ilustrada na Figura 5.1, sendo constituída de dois módulos complementares, seguindo o modelo originalmente apresentado por MOLSON *et al.* (2005).

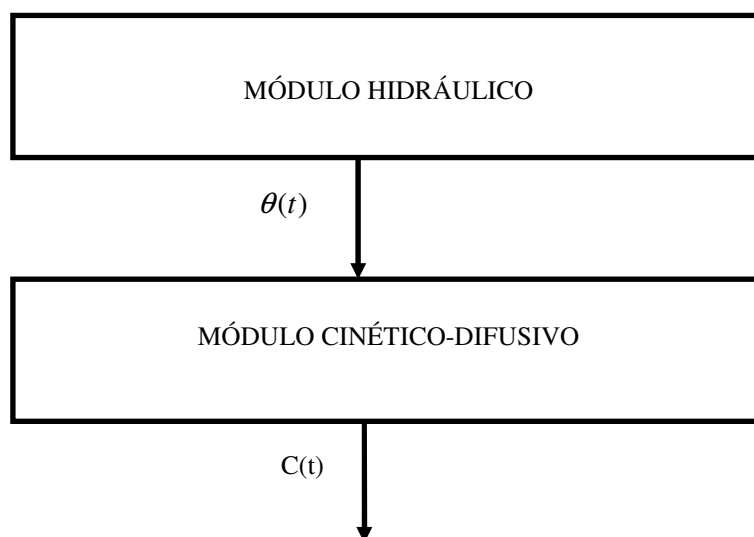


Figura 5.1. Etapas do modelo desenvolvido neste trabalho.

A primeira parte do modelo é o módulo hidráulico que consiste na resolução da equação de Richards que descreve a percolação de água em meios porosos não saturados. O modelo matemático para o fluxo de água é composto pela Eq. (3.22), obedecendo certas condições iniciais e de contorno, além de considerações sobre o perfil de umidade e a curva de retenção de água no solo. Sob essas circunstâncias, a Eq. (3.22) é convertida em uma equação algébrica não linear cuja solução representa o potencial mátrico (h) da água no rejeito, obtida empregando-se o Método de Newton-Raphson.

Após a resolução do problema de escoamento da água, a segunda parte do modelo consiste na resolução das equações de transporte de massa aplicadas ao

problema da drenagem ácida. Este módulo é formado inicialmente pela Eq. (3.25) para a fase gasosa, sendo o termo S_o dado pelas Eq. (3.29) e Eq. (3.30), que representa o consumo de oxigênio devido à oxidação mineral de acordo com o modelo do núcleo não-reagido, mais as equações referentes ao balanço de massa da pirita dadas pelas equações Eq. (5.34) a Eq. (5.39). Para a resolução numérica das equações referentes ao modelo de transporte empregou-se o método de diferenças finitas.

O programa foi escrito em linguagem Fortran.

Com essa metodologia, a extensão da oxidação mineral foi estimada através do consumo de oxigênio, a concentração de íons sulfato na fase líquida, além do pH do efluente gerado.

5.1. Modelo Hidráulico

O marco inicial e histórico nas pesquisas sobre escoamento de fluidos em meios porosos ocorreu com a Lei de Darcy, em 1856. O modelo conceitual desenvolvido por Darcy em seus trabalhos empíricos-investigativos é matematicamente análogo à formulação de Fourier para o transporte de calor em meios sólidos e fluidos estacionários. Segundo esta formulação matemática, o fluxo de água é proporcional ao gradiente de potencial hidráulico (NARASIMHAN, 1998), sendo válido, porém, apenas para meios saturados.

BUCKINGHAM (1907) foi o primeiro a estudar o movimento da água em meios não saturados. Ele definiu, teórica e experimentalmente, a capilaridade potencial e propôs uma equação similar à de Darcy, na qual a condutividade hidráulica é função da capilaridade potencial e não mais considerada constante (NARASIMHAN, 1998). O trabalho de Buckingham, citado por PHILIP (1957), deu base teórica à lei empírica de Darcy e estendeu seu uso também a meios não saturados. Em vista disso, a Lei de Darcy é também comumente chamada de Lei de Darcy-Buckingham.

Combinando o trabalho de Buckingham na equação do movimento da água com a avaliação das curvas de retenção de umidade, RICHARDS (1931) deduziu a equação diferencial parcial não linear que descreve o escoamento transiente de água

em meios não saturados. A equação de Richards passou duas décadas sem solução. No início dos anos 50 houve algum progresso, no entanto esta só foi solucionada com grandes simplificações. Matematicamente, a Lei de Darcy-Buckingham pode ser expressa por (FEEDS *et al.*, 1988):

$$q = -K\nabla H \quad (5.1)$$

em que $q[L/t]$ é o fluxo de água que atravessa uma área unitária perpendicular ao escoamento por unidade de tempo, $K[L/t]$ é a condutividade do meio expressa nas mesmas unidades de q e $H[L]$ é o potencial hidráulico da água [L]. O potencial hidráulico H é a soma do potencial mátrico h [L] e o potencial gravitacional z [L] .

$$H = h + z \quad (5.2)$$

Um volume de controle contendo rejeito não saturado é representado na Figura 5.2.

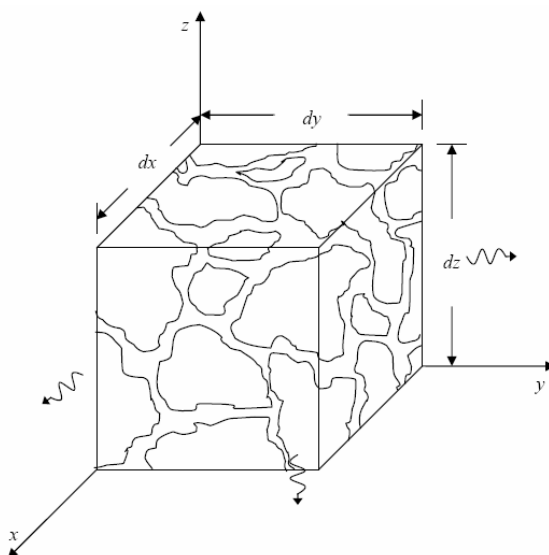


Figura 5.2. Volume de controle contendo rejeito não saturado.

As dimensões nas direções coordenadas são dx, dy, dz e o conteúdo de água no volume de controle é $\theta dx dy dz$, em que θ é o conteúdo volumétrico de água ou umidade [L^3/L^3] definida como:

$$\theta = \frac{\text{volume}_{\text{agua}}}{\text{volume}_{\text{total}}} \quad (5.3)$$

A equação de conservação de massa total ou continuidade (FOX e MACDONALD, 2001), deduzida para um volume de controle em coordenadas cartesianas para o escoamento em meio poroso, pode ser escrita como:

$$\nabla q + \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0 \quad (5.4)$$

na qual o primeiro termo é o divergente do fluxo q e o segundo representa o acúmulo ou a taxa na qual o conteúdo de água varia com o tempo. Substituindo a Eq.(5.1) na Eq.(5.4), tem-se:

$$\nabla(-K\nabla H) + \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0 \quad (5.5)$$

A Eq.(5.5) é chamada de equação de Richards. É uma equação altamente não linear em virtude da variável K ser função da umidade (BASHA,1999). A solução da equação de Richards fornece informações importantes sobre a percolação de água em meios porosos não saturados como aqueles representados por resíduos sólidos das atividades de mineração, permitindo a estimativa do conteúdo volumétrico de água nesses resíduos, o que caracteriza em parte a extensão da oxidação mineral. No entanto, tais soluções são difíceis de serem obtidas. A maioria delas deriva de linearização da equação, baseadas em considerações a respeito da dependência da condutividade com a umidade e do potencial hidráulico com a umidade.

PREVEDELLO *et al.* (2009) desenvolveram recentemente uma solução analítica para a equação de Richards que descreve a percolação transiente de água em meios porosos e que foi validada experimentalmente. Foi assumida uma

similaridade entre a função de retenção de água $\theta(h)$ e o perfil de umidade $\theta(z)$ durante a percolação. Devido a essa hipótese, tal solução encontra-se restrita a meios com uma estreita distribuição no tamanho de poros e que manifestam um abrupto aumento de umidade durante a percolação da água. A correspondência entre as funções $\theta = \theta(z)$ e $\theta = \theta(h)$ é mostrada na Figura 5.3.

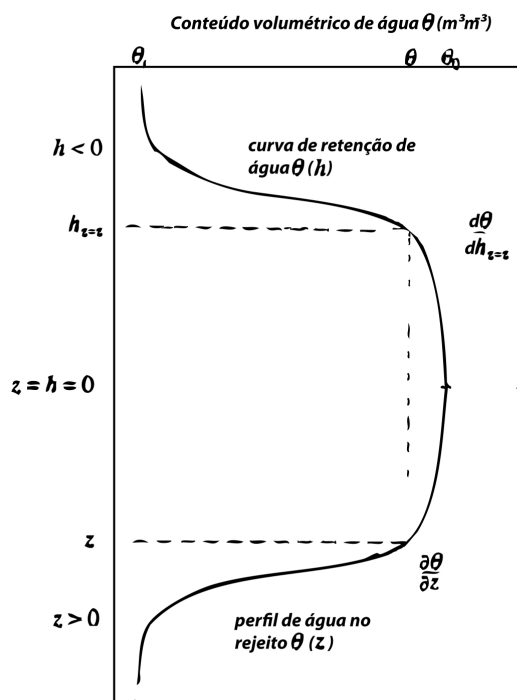


Figura 5.3. Correspondência entre $\theta = \theta(z)$ e $\theta = \theta(h)$ (Adaptado de PREVEDELLO *et al.*, 2009).

Nessas condições, o perfil de umidade durante a percolação pode ser visualizado como uma imagem espelhada da curva de retenção de água. Assim, para $z=z$ qualquer, obtém-se:

$$z \frac{\partial \theta}{\partial z} = h_{z=z} \frac{\partial \theta}{\partial h_{z=z}} \quad (5.6)$$

$$\frac{\partial h_{z=z}}{\partial z} = \frac{h_{z=z}}{z} \quad (5.7)$$

Substituindo a Eq.(5.7) na lei de Darcy-Buckingham, Eq.(5.1), tem-se, dentro de uma perspectiva unidimensional (somente na direção z):

$$q = -K(\theta) \left(\frac{h_{z=z}}{z} - 1 \right) \quad (5.8)$$

Logo, a equação de Richards Eq.(5.5) se reduz à:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(\theta) \left(\frac{h_{z=z}}{z} - 1 \right) \right] \quad (5.9)$$

A Eq.(5.9) foi resolvida por PREVEDELLO *et al.* (2009) sujeita às seguintes condições inicial (CI) e de contorno (CC):

CI	$z \geq 0$	$t = 0$	$\theta = \theta_i$
CC1	$z = 0$	$t > 0$	$\theta = \theta_0$
CC2	$z \rightarrow \infty$	$t \geq 0$	$\theta = \theta_i$

Fazendo-se uma mudança de variáveis na Eq.(5.9), de forma que a variável dependente seja z, e lembrando que $z = f(\theta, t)$, tem-se:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = - \frac{\partial z}{\partial t} \frac{\partial z^{-1}}{\partial \theta} \quad (5.10)$$

E substituindo a Eq.(5.10) na Eq.(5.9):

$$- \frac{\partial z}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \theta} \left(K(\theta) \left(\frac{h_{z=z}}{z} - 1 \right) \right) \quad (5.11)$$

E com o uso da Eq.(5.6) que pode ser escrita como $\frac{\partial z}{\partial \theta} = \frac{z}{h_{z=z}} \frac{\partial h_{z=z}}{\partial \theta}$, a

Eq.(5.11) se torna:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = \left(1 - \frac{h_{z=z}}{z}\right) \frac{\partial K(\theta)}{\partial \theta} \quad (5.12)$$

A Eq.(5.12) caracteriza o aumento da umidade durante o processo de percolação da água como função do tempo. Integrando-a entre os limites $t = 0$ e $t = t$ sendo $\theta = \theta_i$ e $\theta = \theta_0$ o conteúdo volumétrico de água inicial e no estado de saturação, respectivamente, tem-se:

$$\int_{\theta_i}^{\theta_0} \int_0^z \frac{z}{z - h_{z=z}} dz d\theta = \int_{K_i}^{K_0} \int_0^t dK dt \quad (5.13)$$

$$\left(\frac{K_0 - K_i}{\theta_0 - \theta_i} \right) t = z + h_{z=z} \ln \left(1 - \frac{z}{h_{z=z}} \right) \quad (5.14)$$

em que K_0 é a condutividade hidráulica na saturação e K_i a condutividade no conteúdo inicial de água. A dependência de h com a umidade pode ser descrita com o uso do modelo de VAN GENUTCHEN (1980):

$$\frac{\theta - \theta_r}{\theta_0 - \theta_r} = [1 + (\alpha(h))^n]^{-m} \quad (5.15)$$

em que θ_r é o conteúdo residual de água no rejeito, α e n são parâmetros empíricos do modelo e $m = 1 - \frac{1}{n}$.

A velocidade de percolação da água é obtida através da derivação da Eq.(5.14) com relação ao tempo, ou seja:

$$v = \frac{\partial z}{\partial t} = \left(\frac{K_0 - K_i}{\theta_0 - \theta_i} \right) \left(1 - \frac{h_{z=z}}{z} \right) \quad (5.16)$$

Em uma posição distante da superfície, a velocidade de percolação da água tende a um valor constante dado por:

$$\lim_{z \rightarrow \infty} v = \frac{K_0 - K_i}{\theta_0 - \theta_i} \quad (5.17)$$

5.2. Modelo cinético-difusivo

A caracterização dos processos de oxidação da pirita e de geração de água ácida depende das transformações que ocorrem nas três fases do sistema durante o processo de oxidação mineral.

Com relação à fase gasosa, assume-se que o transporte transiente unidirecional (em relação à altura da coluna z) de oxigênio através do material sulfetado é governado pela equação da difusão do oxigênio no meio poroso, isto é:

$$\theta_{eq} \frac{\partial C_{o_2}}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_{o_2}}{\partial z^2} - S_0 \quad (5.18)$$

em que C_{o_2} é a concentração de oxigênio na fase gasosa, θ_{eq} é o conteúdo volumétrico de água equivalente, D_e é o coeficiente difusivo efetivo do oxigênio ao longo da coluna e S_0 é o termo referente à reação química de oxidação da pirita. O conteúdo volumétrico de água equivalente θ_{eq} é definido como $\theta_{eq} = \theta_a + \frac{\theta_w}{H}$, onde θ_a e θ_w representam a fração do poro ocupada pelo ar e pela água, respectivamente. O termo S_0 é dado por:

$$S_0 = D_2 \frac{3(1-\theta)}{R^2} \left(\frac{r_c}{R-r_c} \right) \frac{C_{o_2}}{H} f_m \quad (5.19)$$

onde H é a constante de Henry, R é o raio médio da partícula, r_c o raio da partícula não reagida e D_2 é o coeficiente difusivo do oxigênio no grão mineral, considerado esférico e f_m é o fator microbiológico, que foi incluído no modelo para permitir a quantificação do efeito de microorganismos que exercem efeito em regiões tropicais. O decréscimo do raio da partícula, por sua vez, incorporando o modelo do núcleo não reagido de LEVENSPIEL (1969) é dado por:

$$\frac{\partial r_c}{\partial t} = -\frac{D_w(1-\theta)}{\varepsilon\rho_s} \frac{R}{r_c(R-r_c)} \frac{C_{o2}}{H} f_m \quad (5.20)$$

onde ε é a razão mássica oxigênio/enxofre consumida no processo oxidativo e D_w é o coeficiente difusivo do oxigênio na fase aquosa.

Assim, para a fase gasosa, o modelo é composto pelas equações (5.21), (5.22) e (5.23), a seguir:

$$\theta_{eq} \frac{\partial C_{o2}}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_{o2}}{\partial z^2} - D_2 \frac{3(1-\theta)}{R^2} \left(\frac{r_c}{R-r_c} \right) \frac{C_{o2}}{H} f_m \quad (5.21)$$

$$\frac{\partial r_c}{\partial t} = -\frac{D_w(1-\theta)}{\varepsilon\rho_s} \frac{R}{r_c(R-r_c)} \frac{C_{o2}}{H} f_m \quad (5.22)$$

$$\theta_{eq} = \theta_a + \frac{\theta_w}{H} \quad (5.23)$$

O modelo é resolvido considerando-se as seguintes condições:

CI	$z \geq 0$	$t = 0$	$r_c = 0.95R$	$C_{o2} = C_{o2i}$
CC1	$z = 0$	$t > 0$		$C_{o2} = C_{o2i}$
CC2	$z \rightarrow L$	$t > 0$		$\frac{\partial C_{o2}}{\partial z} = 0$

Definindo $a_1 = \frac{D_e}{\theta_{eq}}$, $a_2 = D_2 \frac{3(1-\theta)}{\theta_{eq} R^2 H} f_m$ e $a_3 = \frac{-D_w(1-\theta)R}{\epsilon \rho_s H} f_m$, tem-se que

as equações (5.21) e (5.22) podem ser escritas como:

$$\frac{\partial C_{o2}}{\partial t} = a_1 \frac{\partial^2 C_{o2}}{\partial z^2} - a_2 \left(\frac{r_c}{R-r_c} \right) C_{o2} \quad (5.24)$$

e

$$\frac{\partial r_c}{\partial t} = a_3 \frac{C_{o2}}{r_c(R-r_c)} \quad (5.25)$$

respectivamente. Uma vez definido o sistema de equações, fez-se a adimensionalização do problema incorporando-se as seguintes variáveis:

$$y_1 = \frac{C_{o2}}{C_{o2i}} \quad y_2 = \frac{r_c}{R} \quad \xi = \frac{z}{L} \quad (5.26)$$

logo, as equações (5.24) e (5.25), escritas na forma adimensional, são dadas por:

$$\frac{\partial y_1}{\partial t} = \frac{a_1}{L^2} \frac{\partial^2 y_1}{\partial \xi^2} - a_2 \left(\frac{y_2}{1-y_2} \right) y_1 \quad (5.27)$$

$$\frac{\partial y_2}{\partial t} = \frac{a_3 C_{o2i}}{R^3} \frac{y_1}{y_2(1-y_2)} \quad (5.28)$$

sujeitas às seguintes condições de contorno e inicial na forma adimensional:

CI	$z \geq 0$	$t = 0$	$y_2 = 0.95$	$y_1 = 1$
CC1	$z = 0$	$t > 0$		$y_1 = 1$
CC2	$z = 1$	$t > 0$		$\frac{\partial y_1}{\partial \xi} = 0$

Para a resolução numérica das equações (5.27) e (5.28), adotou-se o método de diferenças finitas. Assim, o domínio de interesse, no caso, a coluna contendo o

material sulfetado, foi dividida em segmentos como mostrado esquematicamente na Figura 5.4. O mesmo procedimento foi realizado com o tempo, que foi dividido em intervalos de tamanho Δt .

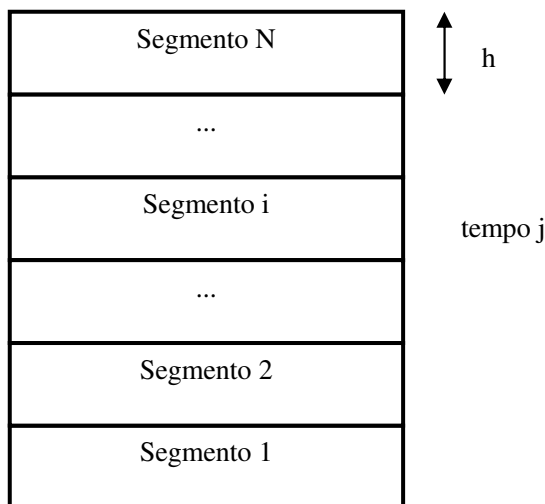


Figura 5.4. Coluna contendo material sulfetado na forma discretizada.

Uma vez discretizadas as equações (5.27) e (5.28), e incorporando as condições iniciais e de contorno, obteve-se um sistema de equações algébricas lineares cuja resolução fornece a concentração de oxigênio e o raio da partícula não reagida r_c com a posição i da coluna no decorrer do tempo j . A equação (5.27) discretizada no tempo e no espaço fornece:

$$\frac{y_{1i,j+1} - y_{1i,j}}{\Delta t} = -a_2 \left(\frac{y_{2i,j}}{1 - y_{2i,j}} \right) y_{1i,j} + \frac{a_1}{L^2} \left[\frac{1}{h^2} (1 - \theta) y_{1i+1,j} + \theta y_{1i+1,j+1} \right] - \frac{a_1}{L^2} \left[2(1 - \theta) y_{1i,j} + 2\theta y_{1i+1,j+1} - (1 - \theta) y_{1i-1,j} - \theta y_{1i-1,j+1} \right] \quad (5.29)$$

onde θ é uma constante positiva cujo valor depende do esquema adotado para a resolução da equação diferencial; no caso do esquema implícito $\theta = 1$ e no caso explícito $\theta = 0$. Definindo-se:

$$r = \frac{\Delta t}{h^2} \quad (5.30)$$

e rearranjando a Eq. (5.29), tem-se:

$$y_{1i,j+1} = y_{1i,j} - a_2 \left(\frac{y_{2i,j}}{1 - y_{2i,j}} \right) y_{1i,j} + \frac{a_1}{L^2} [r(1 - \theta)y_{1i+1,j} + r\theta y_{1i+1,j+1}] - \frac{a_1}{L^2} [2r(1 - \theta)y_{1i,j} + 2r\theta y_{1i,j+1} - r(1 - \theta)y_{1i-1,j} - r\theta y_{1i-1,j+1}] \quad (5.31)$$

Reordenando os termos deixando os que representam o tempo futuro $j+1$ do lado esquerdo da equação, tem-se:

$$-\frac{a_1}{L^2} r\theta y_{1i-1,j+1} + \left(1 + \frac{a_1}{L^2} 2r\theta \right) y_{1i,j+1} - \frac{a_1}{L^2} r\theta y_{1i+1,j+1} = \frac{a_1}{L^2} r(1 - \theta)y_{1i-1,j} + 1 - \frac{a_1}{L^2} 2r(1 - \theta) - a_2 \left(\frac{y_{2i,j}}{1 - y_{2i,j}} \right) + \frac{a_1}{L^2} r(1 - \theta)y_{1i+1,j} \quad (5.32)$$

O mesmo procedimento foi aplicado na equação (5.28), resultando:

$$y_{2i,j+1} = y_{2i,j} + \frac{a_3 C_{o2i}}{R^3} \Delta t \frac{y_{1i,j}}{y_{2i,j}(1 - y_{2i,j})} \quad (5.33)$$

As condições de contorno e iniciais discretizadas são dadas por:

CI	$1 < i < N$	$j = 0$	$y_{2i,0} = 0.95$	$y_{1i,0} = 1$
CC1	$i = 1$	$j > 0$		$y_{11,0} = 1$
CC2	$i = N$	$j > 0$		$y_{1N,j} = y_{1N-1,j}$

Uma vez terminado o processo de discretização, optou-se, em função da natureza das equações obtidas, por utilizar o esquema explícito para a determinação do raio acoplado com o esquema implícito para a avaliação da concentração de oxigênio.

Com relação à fase sólida, fez-se um balanço de pirita para quantificar a massa de pirita oxidada no decorrer do tempo. Assim, a massa de pirita oxidada no estágio i da coluna durante o intervalo de tempo Δt (entre j e $j+1$) é dada por:

$$m_i = \frac{PS S_{0,i} (1-\theta) \pi D^2 H \Delta t}{\epsilon 4N} \quad (5.34)$$

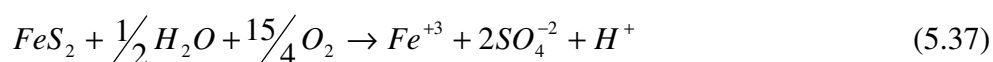
em que PS é a razão mássica pirita/enxofre. A massa de pirita oxidada na coluna neste instante é dada por:

$$m_o = \sum_{i=1}^N m_i \quad (5.35)$$

Assim, no decorrer do tempo, a massa de pirita na coluna é dada por:

$$m_{j+1} = m_j - m_o \quad (5.36)$$

A fase líquida foi caracterizada assumindo-se que a oxidação da pirita é representada por:



Segundo a estequiometria da Eq. (5.37), para cada mol de pirita oxidados são produzidos 2 moles de sulfato e 1 mol de íon hidrônio. Assim, no intervalo de tempo Δt , o número de moles de H^+ e SO_4^{-2} lançados na fase aquosa é igual a $\frac{m_o}{120}$ e $\frac{2m_o}{120}$, respectivamente. Desta forma, o pH e a concentração de sulfato do percolado resultante da oxidação da pirita podem ser estimados pelas Eqs. (5.38) e (5.39), respectivamente.

$$pH = -\log \left(\frac{\frac{m_0}{120}}{\frac{\pi D^2 H \theta}{4}} \right) \quad (5.38)$$

$$C_{SO_4^{2-}} = \frac{\frac{2m_0}{120}}{\frac{\pi D^2 H \theta}{4}} \quad (5.39)$$

Por se tratar de um modelo conceitual na atual etapa de desenvolvimento desta linha de pesquisa, não foram incluídos, no modelo, balanços para metais pesados, sendo estes sugeridos para futuros desenvolvimentos.

Assim, uma vez concluído o equacionamento matemático do modelo cinético-difusivo acoplado com o modelo hidráulico através do conteúdo volumétrico de água equivalente, partiu-se para a etapa de simulação computacional para avaliação dos resultados obtidos.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Avaliação do modelo hidráulico

O primeiro passo para se fazer uma previsão da umidade nos rejeitos de mineração é estimar os parâmetros hidráulicos relacionados com a curva de retenção de água na matriz mineral $\theta(h)$. Muitas vezes são usados parâmetros referentes a materiais como areia ou cascalho (MOLSON *et al.*, 2005). Na Tabela VI.1 são exibidos alguns parâmetros hidráulicos típicos de areia, fornecidos por PREVEDELLO *et al.* (2009), que serão usados para avaliar o comportamento dos resíduos apresentados no Capítulo 4 utilizando-se o modelo hidráulico, uma vez que tais parâmetros não se encontram disponíveis para os resíduos em questão. Segundo PREVEDELLO *et al.* (2009), o modelo hidráulico conforme apresentado, Eq.(5.15) a Eq.(5.17), se mostrou adequado para a descrição da umidade e velocidade de percolação da água em colunas contendo areia, com erro inferior a 5%.

Tabela VI.1. Propriedades hidráulicas do modelo de van Genuchten para areia (PREVEDELLO *et al.*, 2009).

$K_0 \text{ m min}^{-1}$	$\alpha \text{ m}^{-1}$	n	m	$\theta_0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$	$\theta_r \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$
10^{-3}	4	17	0.9	0.4	0.01

Considerou-se, assim, que o resíduo, antes do início da percolação da água na coluna, apresentava umidade inicial $\theta_i = 0.03$ e uma condutividade hidráulica inicial $K_i = 10^{-10} \text{ m min}^{-1}$. Observa-se pelo valor de K_0 mostrado na Tabela VI.1 que a condutividade hidráulica do material sólido saturado com água é muitas ordens de grandeza superior a K_i . Isso é uma consequência natural do fato de que, quando o sólido está saturado, mais poros contribuem para o escoamento da água.

O valor de θ_r representa o conteúdo residual de água no resíduo e representa o mínimo conteúdo de água desse material, enquanto os valores de α e n definem a forma da curva de retenção de água entre os limites θ_r e θ_0 . O valor de α está

relacionado com o valor do potencial mátrico em que os poros do material saturado começam a drenar. O valor de n , por sua vez, está relacionado com a velocidade de transição para o estado de saturação nos poros do material.

Na Figura 6.1 são exibidos os valores simulados para a velocidade de percolação da água na coluna em função do tempo e posição.

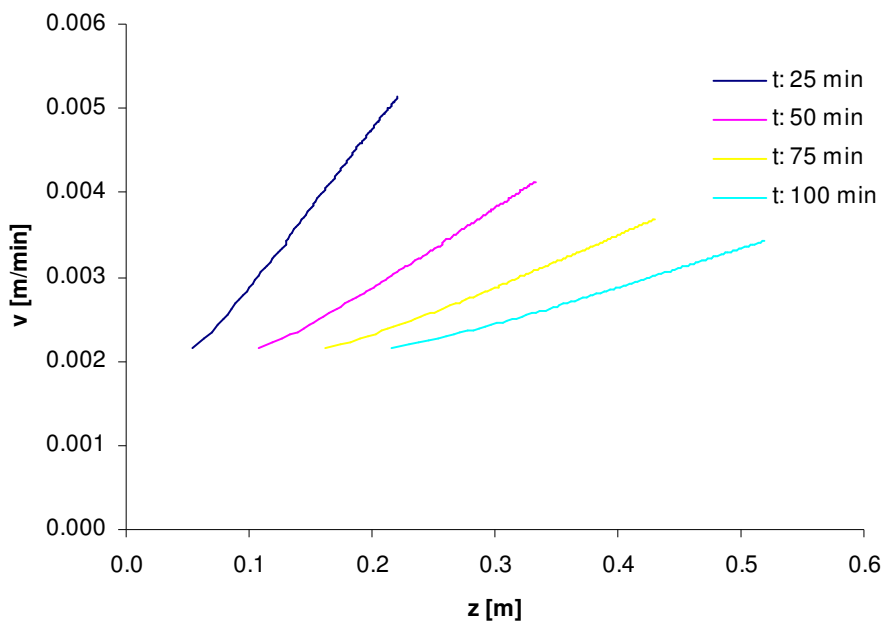


Figura 6.1. Velocidade de percolação da água na coluna em função da posição e do tempo.

Observa-se com o passar do tempo que, em uma dada posição, o valor da velocidade de percolação decresce de um máximo a um valor mínimo na condição de saturação que vale aproximadamente 0.002 m min^{-1} . Esse decréscimo na velocidade é decorrência da diminuição do gradiente hidráulico com o aumento da saturação nos poros da areia.

Na Figura 6.2 são exibidos os perfis de umidade (θ) em função do tempo e posição na coluna. Verifica-se após 50 minutos de percolação da água que aproximadamente os primeiros 0.32m dos 0.5m da coluna já estão saturados; de acordo com o modelo, a coluna encontra-se totalmente saturada após 100 minutos.

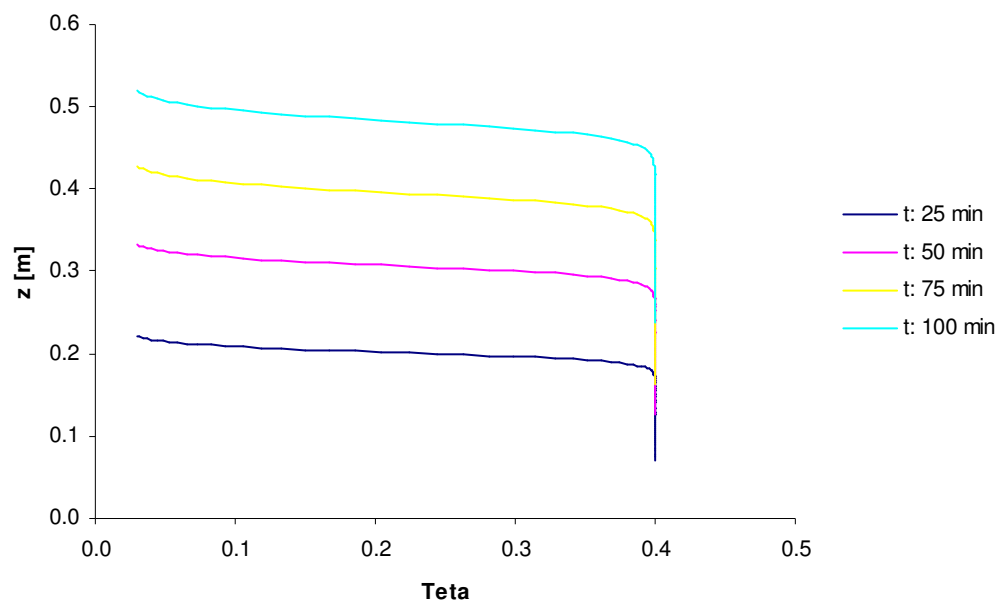


Figura 6.2. Perfil de umidade em função da posição e do tempo na coluna.

Tais comportamentos exibidos nas Figuras 6.1 e 6.2 concordam com a expectativa experimental, logo o modelo foi considerado apto para descrever a percolação de água nas colunas contendo resíduo. Sugere-se, em trabalhos futuros, que tais propriedades hidráulicas dos materiais a serem estudados sejam medidos adequadamente para permitir a verificação destes comportamentos.

6.2. Avaliação do modelo cinético-difusivo

Avaliou-se a qualidade da drenagem ácida para os rejeitos das minas de São Roque (SR) e Volta Redonda (VR), sendo os principais parâmetros empregados nas simulações mostrados na Tabela VI.2.

Tabela VI.2. Principais parâmetros adotados nas simulações de coluna contendo os resíduos das minas SR e VR (GUEVARA, 2007; MOLSON *et al.*, 2005).

Parâmetro	SR	VR
Porosidade - θ	0.4	0.4
Diâmetro de partícula D_{50} (mm) - D	5.6	5.1
Fração Inicial não oxidada - r_c/R	0.95	0.95
Constante de Henry - H	33.2	33.2
Densidade do mineral (Kg/m^3) - ρ_b	1836	1836
Concentração inicial de Oxigênio (g/m^3) - C_{o2i}	0.3	0.3
Coefficiente difusivo do oxigênio no rejeito (m^2/ano) - D_e	75	75
Coefficiente difusivo do oxigênio no grão mineral (m^2/ano) - D_2	10^{-6}	10^{-6}
Fração de enxofre pirítico no mineral (%) - fs	3.3	1.0
Coefficiente difusivo do oxigênio na água (m^2/ano) - D_w	0.07	0.07

6.2.1. Simulação da oxidação da pirita em colunas

O modelo desenvolvido neste trabalho busca descrever a oxidação da pirita e a geração de água ácida com base em fenômenos hidrológicos e químicos. Não foi feita nenhuma consideração a efeitos microbiológicos que, como discutido no capítulo 3 desta Dissertação, podem acelerar o processo de intemperismo mineral. Para contornar essa dificuldade, foi definido um fator f_m denominado de fator microbiológico que busca incorporar esta natureza biológica ao fenômeno em estudo. A expectativa é que o fator f_m seja um número elevado já que a presença de bactérias acelera a velocidade das reações em várias ordens de grandeza (BAKER, 1970; MCBRIDE, 1994).

A seguir, nas Figuras 6.3 e 6.4, são exibidos os resultados do modelo (curva contínua) para o pH e concentração de sulfato da drenagem ácida simulada para diversos valores de f_m para o rejeito da mina de São Roque, sendo os mesmos comparados aos valores medidos experimentalmente por GUEVARA (2007). Ou seja, fez-se a calibração do modelo proposto ao comportamento experimental

exibido pelo sistema avaliado experimentalmente empregando-se uma única constante, no caso, o fator microbiológico f_m .

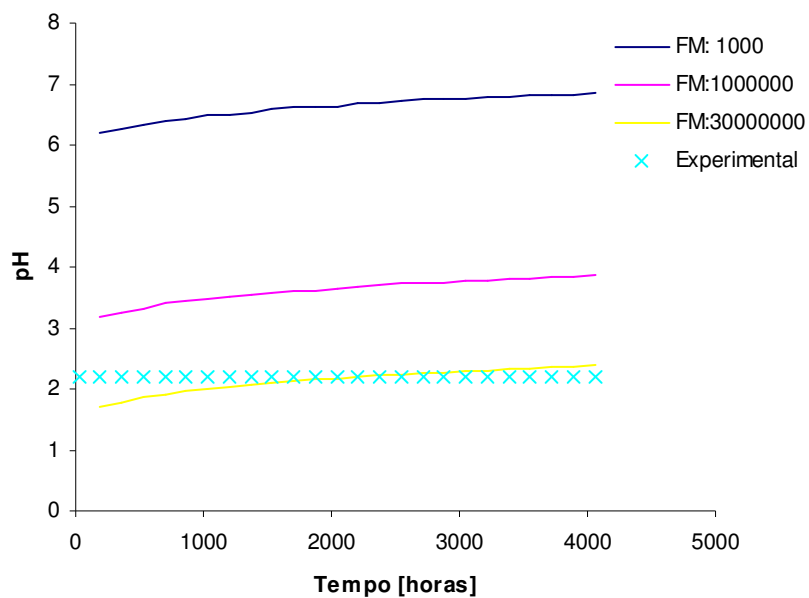


Figura 6.3. Acidez simulada para diversos valores de f_m e experimental para o rejeito de São Roque.

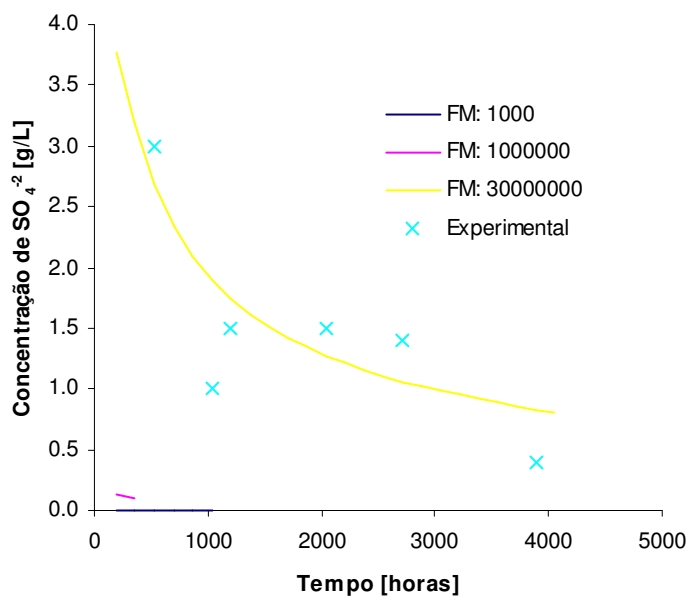


Figura 6.4. Concentração de sulfato simulada para diversos valores de f_m e experimental para o rejeito de São Roque.

Para o rejeito de São Roque, observa-se com base na Figura 6.3 que o pH do percolado gerado diminui à medida que o fator microbiológico f_m aumenta, tendo um pH de aproximadamente 6.5 para f_m igual a 10^3 para um pH na faixa de 1.8 a 2.2 no caso de f_m igual a 3×10^7 . Esta queda acentuada no valor do pH se deve à aceleração no processo em decorrência da presença de microorganismos, corroborando a tendência esperada e reportada na literatura. O pH medido experimentalmente é de aproximadamente 2.2, logo o erro médio para a simulação é de 5%.

Com relação à concentração de sulfato, observa-se na Figura 6.4 uma grande dispersão nos resultados experimentais, que se situaram na faixa de valores de concentração entre 0.2 a 3.0 g/L. Apesar desta dispersão, o comportamento simulado pelo modelo se aproximou do experimental com o aumento no valor do fator microbiológico, logo fixou-se f_m em 3×10^7 para a simulação deste resíduo. Verificou-se, ainda, uma diminuição esperada na concentração de sulfato com o tempo em decorrência do consumo de sulfetos contidos no resíduo. Portanto, ficou evidenciado, como era de se esperar que, à medida que o fator microbiológico FM aumentava, a concentração de sulfato no percolado também se elevava.

As Figuras 6.5 e 6.6 apresentam os resultados para pH e concentração de sulfato para o resíduo da mina de Volta Redonda.

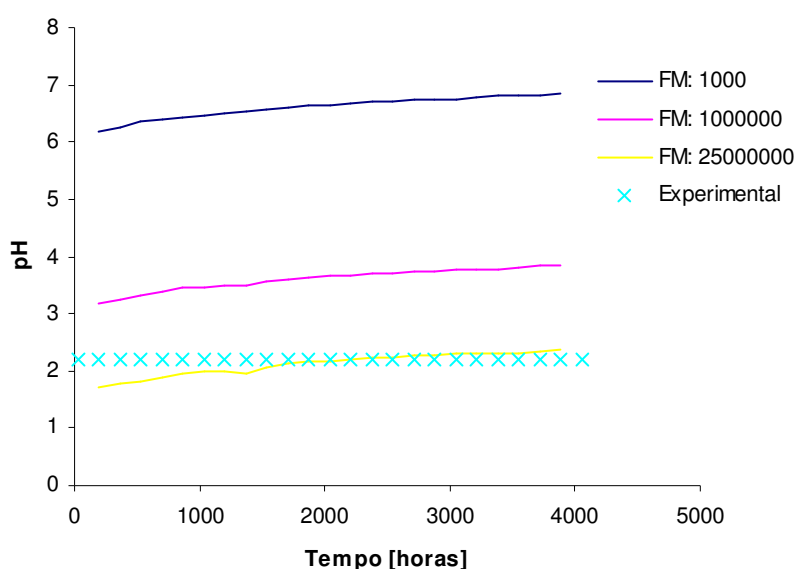


Figura 6.5. Acidez simulada para diversos valores de f_m e experimental para o rejeito de Volta Redonda.

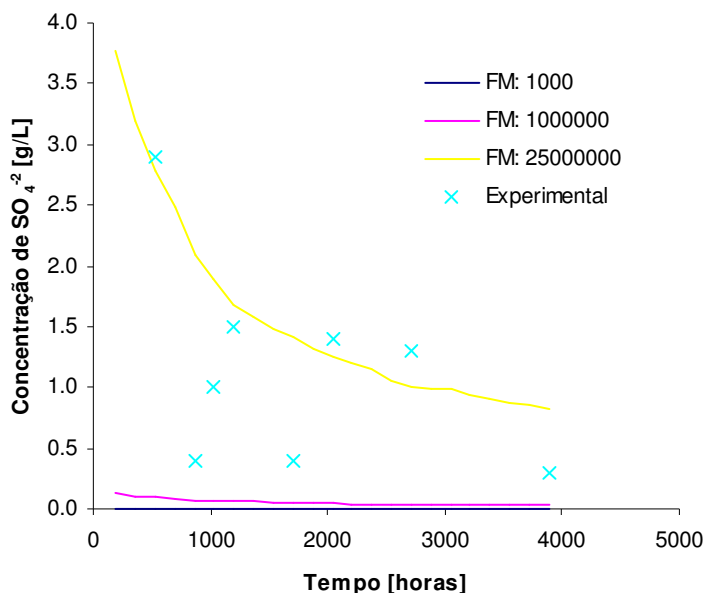


Figura 6.6. Concentração de sulfato simulada para diversos valores de f_m e experimental para o rejeito de Volta Redonda.

Conforme se observa pelas Figuras 6.5 e 6.6, foram obtidos resultados muito semelhantes para o rejeito de Volta Redonda, o que se pode atribuir ao fato de ambos os materiais possuírem caracterização química muito semelhante (vide Tabela IV.1). No entanto, observou-se que o fator microbiológico é ligeiramente inferior nesse caso, o que indica uma menor atividade bacteriana.

Assim, adotou-se o valor de 3×10^7 para o fator microbiológico em todos os resultados de simulação referentes à mina de São Roque e $2.5 \cdot 10^7$ para a mina de Volta Redonda, sendo discutidos os efeitos e comportamentos esperados.

Na Figura 6.7 é exibido o perfil de concentração de oxigênio no poro para ambos os rejeitos.

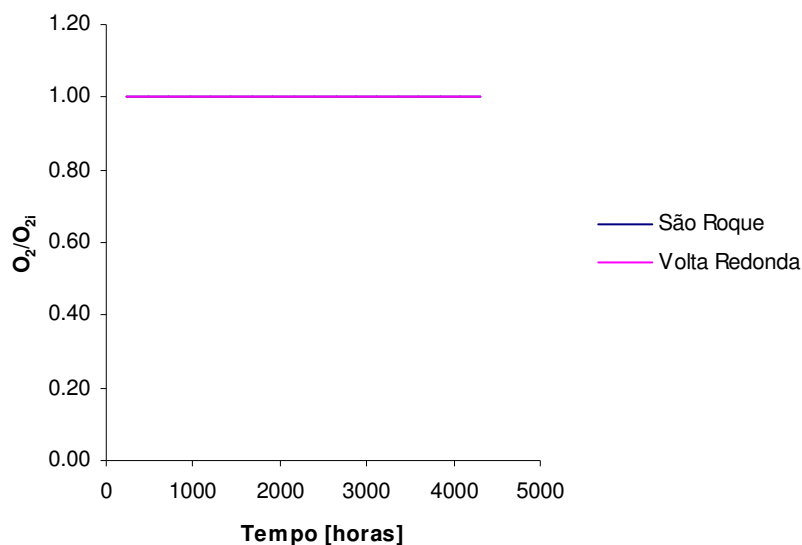


Figura 6.7. Concentração de oxigênio no poro para os rejeitos SR e VR.

Observou-se, para ambos os rejeitos, que a concentração de oxigênio permanece praticamente constante, sendo esta idêntica ao valor inicial ao longo dos seis meses considerados. Este resultado sugere que os processos difusivos de transporte de oxigênio na coluna conseguem suprir a demanda de oxigênio necessária para que a reação química possa ocorrer, sendo condizente com os estudos de modelagem de ELBERLING *et al.* (2003) em que se assumiu que a taxa de oxidação é muito lenta se comparada ao transporte de oxigênio por difusão.

Na Figura 6.8 é exibido o índice de oxidação intrínseca (IOR) e na Figura 6.9 a evolução temporal do consumo de pirita para os rejeitos das minas de São Roque e Volta Redonda.

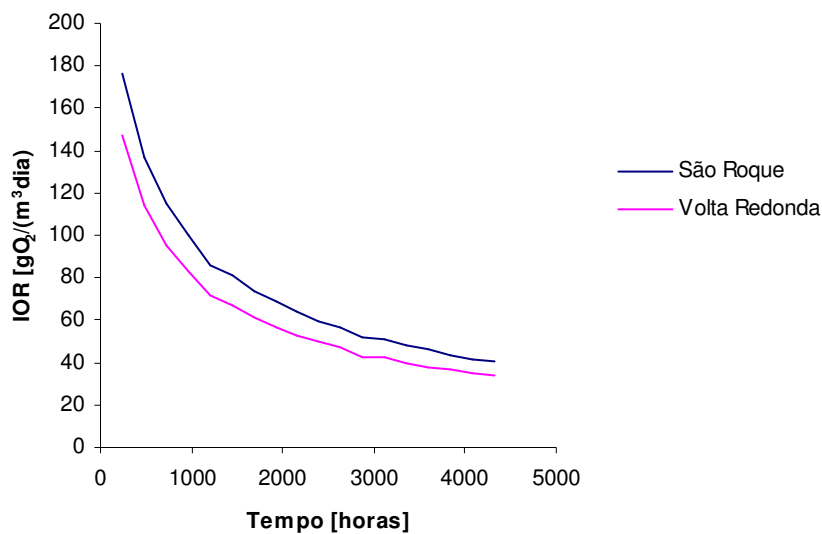


Figura 6.8. Índice de oxidação intrínseca para os rejeitos SR e VR.

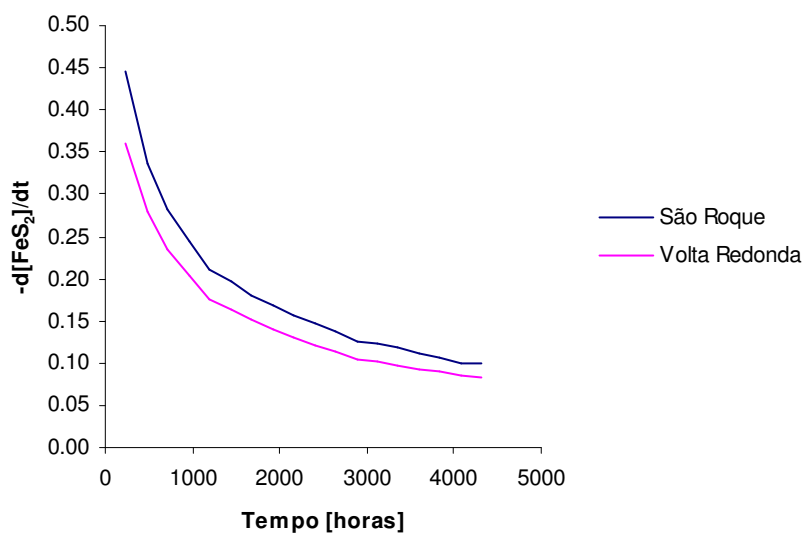


Figura 6.9. Evolução temporal do consumo de pirita para os rejeitos SR e VR.

Para o material de São Roque é observado que a taxa de oxidação expressa em termos de consumo de oxigênio diminui de 180 a $40 \frac{gO_2}{m^3 dia}$ ao longo dos seis meses, o que corresponde a uma redução de aproximadamente 4.5 vezes. Esse comportamento é razoável uma vez que a velocidade do processo oxidativo diminui ao longo do tempo já que a pirita está sendo consumida. Adicionalmente, é

observado, pelas mesmas razões, que a taxa de consumo de pirita diminuiu de 0.45 para $0.1 \frac{g}{dia}$ ao final do experimento. No caso do material de Volta Redonda, o índice de oxidação intrínseca diminuiu de 140 a $40 \frac{gO_2}{m^3 dia}$ durante o mesmo período de tempo, correspondendo a uma redução de aproximadamente 3.5 vezes, sendo que a taxa de consumo de pirita diminuiu de 0.35 a $0.1 \frac{g}{dia}$.

Nas Figuras 6.10 e 6.11 é exibida a percentagem de pirita oxidada ao longo do tempo para os rejeitos de São Roque e Volta Redonda, respectivamente.

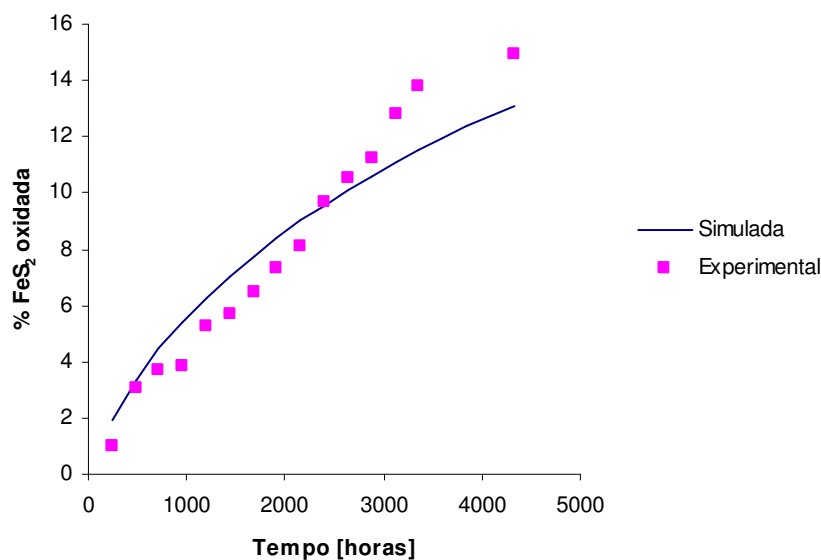


Figura 6.10. Percentagem de pirita oxidada em função do tempo para o rejeito de São Roque.

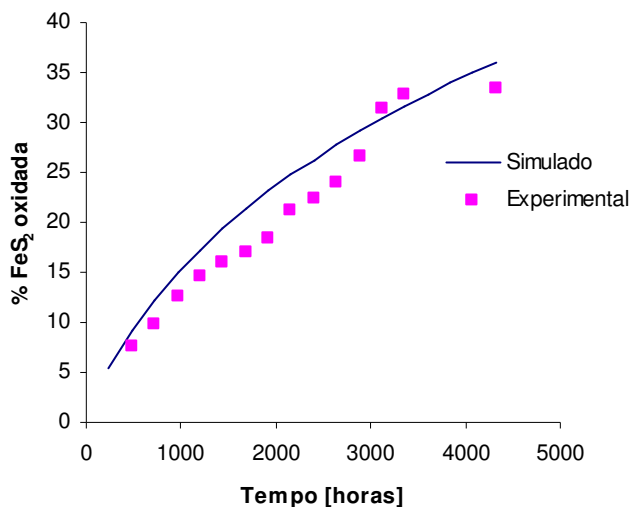


Figura 6.11. Percentagem de pirita oxidada em função do tempo para o rejeito de Volta Redonda.

Como era de se esperar, o percentual de pirita oxidada aumenta continuamente ao longo do tempo sendo estimada uma oxidação de aproximadamente 13% (erro de 7%) para o material de São Roque e de 35% (erro de 5%) para o material de Volta Redonda. Tais resultados demonstram que o modelo desenvolvido consegue descrever satisfatoriamente o comportamento exibido nas colunas experimentais, constituindo-se, pois, uma ferramenta importante na previsão de drenagem ácida de mina.

6.2.2. Análise de Sensibilidade

Com o intuito de verificar a sensibilidade do modelo frente a parâmetros importantes do ponto de vista fenomenológico, foi feita uma análise de sensibilidade para avaliar a resposta do modelo a variações em três parâmetros intervenientes na taxa de oxidação, a saber: coeficiente difusivo do oxigênio no rejeito, conteúdo de pirita e raio médio das partículas. Tal análise permite evidenciar qual variável afeta com maior significância a taxa de oxidação intrínseca e o pH do percolado, orientando, dessa forma, o trabalho experimental no sentido de diminuir as incertezas na medida dos parâmetros mais importantes. Para a realização desta

análise assumiu-se como referência o material da mina de São Roque e foi feita a variação de um único parâmetro, assumindo todos os demais constantes.

As Figuras 6.12 e 6.13 exibem o efeito da alteração do coeficiente difusivo do oxigênio na taxa de oxidação e no pH do percolado respectivamente.

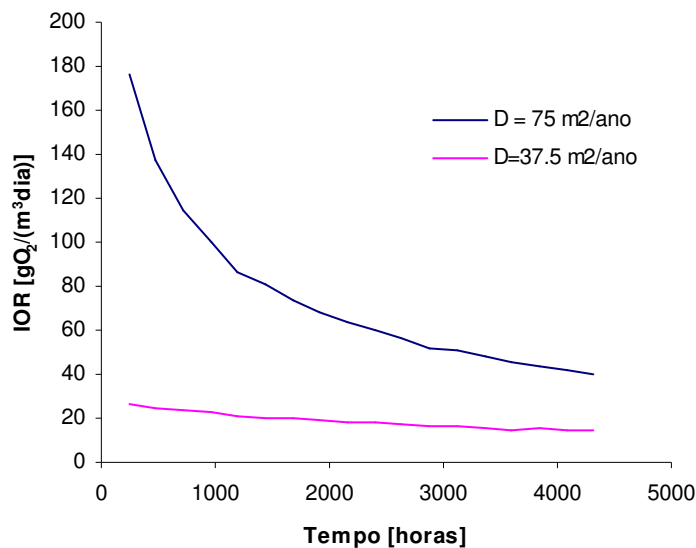


Figura 6.12. Índice de oxidação intrínseca em função do coeficiente difusivo do oxigênio.

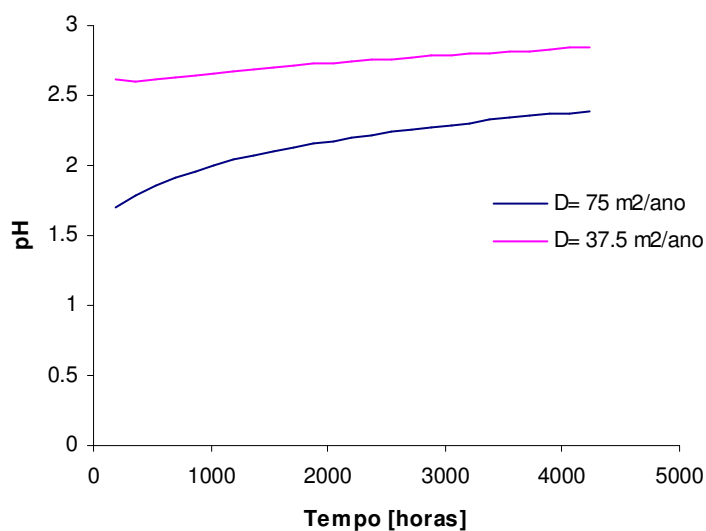


Figura 6.13. Acidez do percolado em função do coeficiente difusivo do oxigênio.

De acordo com as Figuras 6.12 e 6.13, a redução do coeficiente difusivo pela metade acarretou uma diminuição significativa na taxa de oxidação, uma vez que menos oxigênio está disponível para oxidar a pirita. O pH do percolado que inicialmente estava na faixa de 1.8 a 2.2 é incrementado a valores acima de 2.5 durante todo o período simulado.

As Figuras 6.14 e 6.15 exibem os resultados quando se fez uma alteração no teor inicial de pirita.

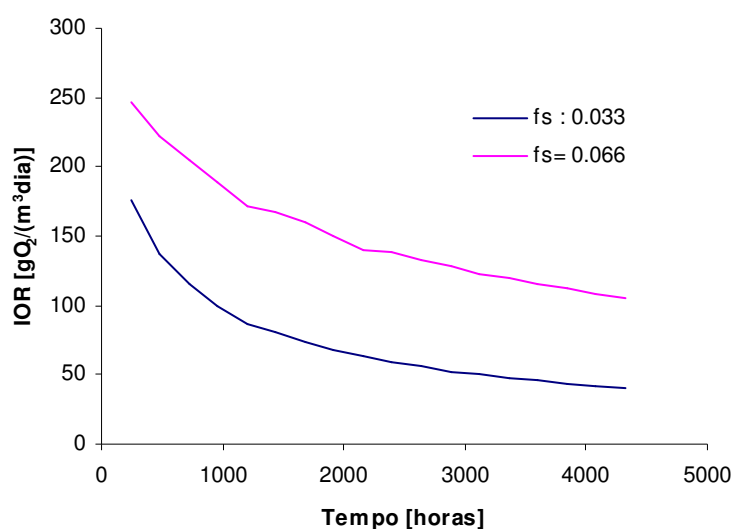


Figura 6.14. Índice de oxidação intrínseca em função do teor inicial de pirita.

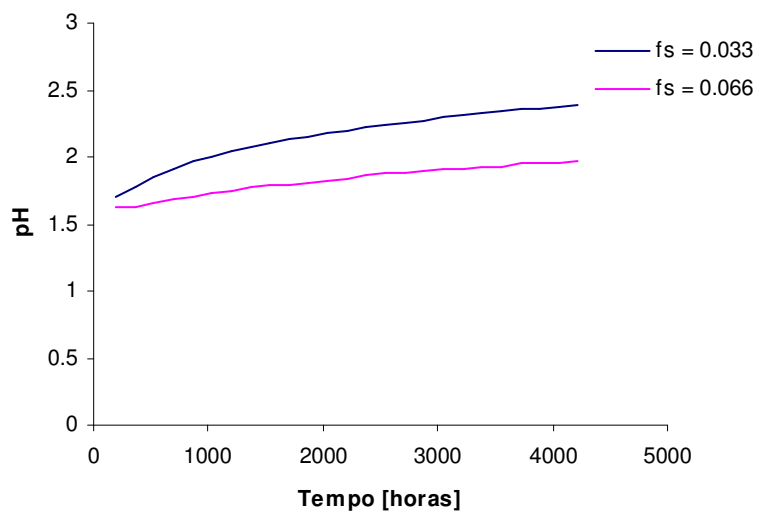


Figura 6.15. Acidez do percolado em função do teor inicial de pirita.

Conforme as Figuras 6.14 e 6.15, verificou-se, ao se dobrar o conteúdo inicial de pirita do material, que o índice de oxidação que inicialmente estava na faixa de 180 a 60 $\frac{gO_2}{m^3 dia}$ é incrementado para a faixa de 250 a 150 $\frac{gO_2}{m^3 dia}$ uma vez que mais pirita está disponível para reagir. Em resposta a esse incremento na taxa de oxidação, o pH sofre decréscimo esperado, situando-se na faixa de 1.6 a 1.8.

Por fim, com relação ao fator área das partículas, representado pelo raio das partículas, os resultados para IOR e pH simulados com o tempo são mostrados nas Figuras 6.16 e 6.17.

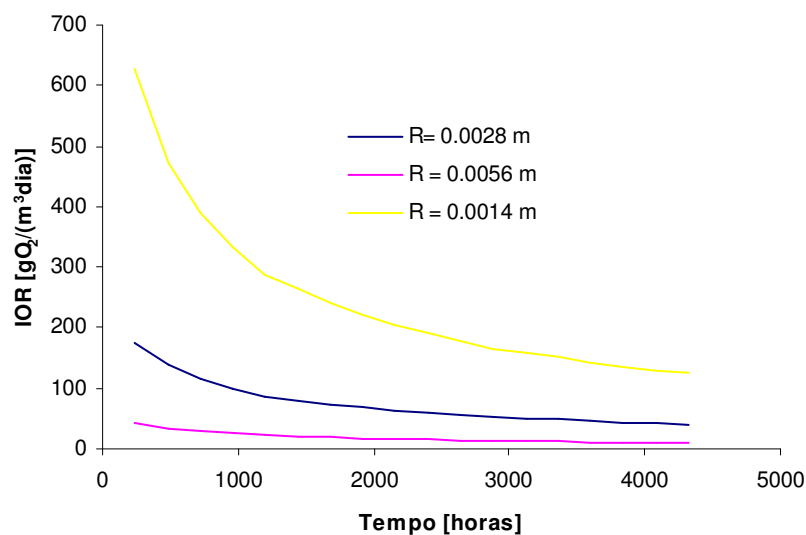


Figura 6.16. Índice de oxidação intrínseca em função do raio das partículas.

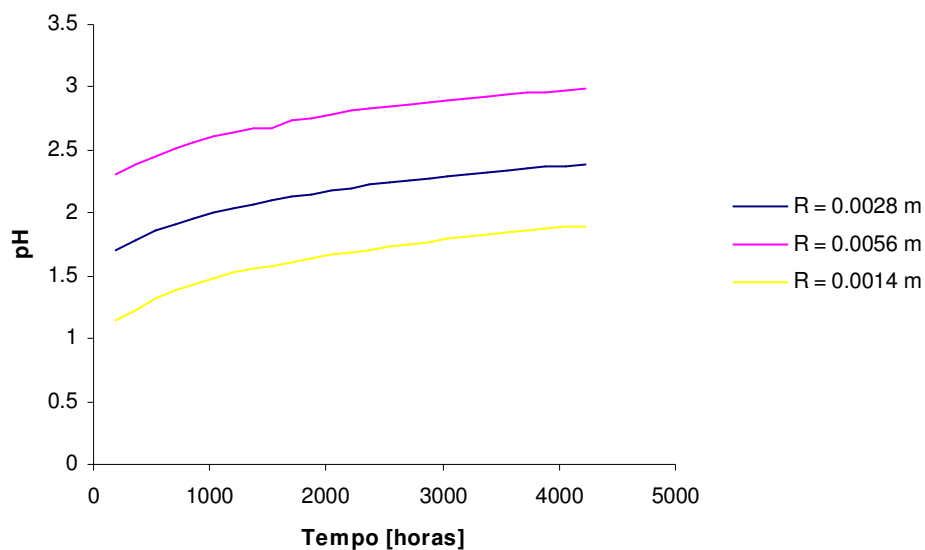


Figura 6.17. Acidez do percolado em função do raio das partículas.

Como esperado, verificou-se um forte impacto no índice de oxidação intrínseca (IOR) para resíduos com granulometria mais fina, sendo alcançados valores de até $600 \frac{gO_2}{m^3 dia}$ no caso do menor tamanho de partícula. Isso era esperado uma vez que um sistema constituído por partículas menores fornece uma maior área superficial reacional. Para as partículas maiores, o índice de oxidação situou-se na faixa de $40 \frac{gO_2}{m^3 dia}$, logo tem-se um efeito considerável na velocidade do processo de geração de drenagem ácida. O pH do percolado seguiu a mesma tendência da taxa de oxidação, sendo obtidas soluções mais ácidas quando resíduos mais finos são considerados.

7. CONCLUSÕES

O modelo proposto neste trabalho descreve satisfatoriamente o processo oxidativo da pirita incorporando os principais fatores intervenientes nesse fenômeno, apesar da simplicidade do mesmo. Observou-se que a incorporação de efeitos hidráulicos e microbiológicos é de fundamental importância para que previsões realistas a cerca de drenagem ácida possam ser obtidas.

Para verificar a validade do modelo proposto, foi simulada a operação transiente de uma coluna de lixiviação utilizando-se resíduos de duas minas distintas (GUEVARA, 2007), podendo-se citar, então, as seguintes conclusões:

- O tempo necessário para a completa saturação da coluna (50cm de altura e 10cm de diâmetro) é de aproximadamente 100 minutos.
- A velocidade de percolação da água na fase mineral encontra-se na faixa de 0.002 a 0.005 m/min, sendo o maior valor atribuído a um potencial mátrico mínimo de -0.3m.
- Verificou-se um ajuste satisfatório para os valores de pH simulados e medidos experimentalmente (erro de 5%). Os resultados de simulação indicam um pH na faixa de 1.8 a 2.2 para os rejeito da mina de São Roque e Volta Redonda, enquanto os valores experimentais indicam um pH de aproximadamente 2.2 em ambos os rejeitos. Erros menores, porém, poderiam ter sido obtidos caso um ajuste dos dados experimentais ao parâmetro f_m empregando-se alguma rotina de otimização fosse realizado.
- A concentração de sulfato simulada no percolado situou-se na faixa de 1 a 4 g/L, enquanto os resultados experimentais estavam na faixa de 0.2 a 3.0 g/L em ambos os rejeitos.
- De acordo com o modelo, a concentração de oxigênio no poro permanece constante durante todo o tempo do experimento, o que sugere que a taxa de

oxidação é lenta o suficiente de modo que o transporte difusivo consegue suprir a demanda de oxigênio necessária para que a reação química ocorra.

- Para o material de São Roque, a taxa de oxidação diminuiu de 180 a $40 \frac{gO_2}{m^3 dia}$ ao longo dos seis meses, enquanto para o rejeito de Volta Redonda houve uma diminuição de 140 a $40 \frac{gO_2}{m^3 dia}$ durante o mesmo período de tempo
- Estimou-se uma oxidação de aproximadamente 13% (erro de 7%) para o material de São Roque e de 35% (erro de 5%) para o material de Volta Redonda.
- Análise de sensibilidade em parâmetros como coeficiente difusivo do oxigênio, teor inicial de pirita e raio das partículas resultam em alterações significativas de comportamento.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

Esta Dissertação de Mestrado representa um primeiro esforço realizado pela equipe de Hidrometalurgia do Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais da UFMG para se avaliar o processo de oxidação da pirita e geração da água ácida numa perspectiva de modelagem e simulação, partindo-se de conceitos fundamentais de massa e escoamento em colunas. Do ponto de vista prático, este desenvolvimento pode servir como um guia para a execução de trabalhos experimentais no que se refere a quais parâmetros devem ser medidos, vislumbrando-se previsões mais realistas. A seguir são apresentadas algumas sugestões para a melhoria/continuidade do presente estudo:

- Descrever em detalhes a influência dos microorganismos na oxidação da pirita substituindo o fator microbiológico implementado no modelo por expressões mais refinadas.
- Incorporar o efeito do tamanho das partículas minerais mediante, talvez, do uso de balanços populacionais, de modo a refinar o cálculo do índice de oxidação intrínseca.
- Incorporar balanços de energia a fim de quantificar os efeitos de variação de temperatura nos processos químicos.
- Incluir no modelo a dissolução de minerais básicos como a calcita, além de outros minerais geradores de metais pesados no percolado.
- Avaliar a possibilidade de inclusão de outras reações químicas geradoras de acidez, visando a melhoria da estimativa da qualidade da água.
- Incluir dependência espacial nas direções x e y, de modo a descrever situações mais realistas.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAHÃO, W.A.P., Aspectos químicos e mineralógicos relacionados à geração experimental de drenagem ácida em diferentes geomateriais sulfetados, UFV, 2002, 125p. (Tese, Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).
- BASHA, H.A., Multidimensional linearized nonsteady infiltration with prescribed boundary conditions at the soil surface. *Water Resources Research*, v.35, n.1, p.75-83, 1999.
- BASHA, H.A., Burguer's equation: A general nonlinear solution of infiltration and redistribution. *Water Resources Research*, v.38, n.11, p.1-29, 2002.
- BAKER, R.A., WILSHIRE, A.G., Microbiological Factor in Acid Mine Drainage Formation: A Pilot Plant Study. *Current Research*, v.4, n.5, p.401s-407s.
- BANWART, S.A., MALMSTRON, M.E., Hydrochemical modeling for preliminary assessment of minewater pollution, *Journal of Geochemical Exploration*, v.74, p.73s-97s, 2001.
- BARRETO, M.L., Mineração e desenvolvimento sustentável: Desafios para o Brasil. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Ministério da Ciência e da Tecnologia – MCT. 2001. 215p.
- BENNETT, J.W., A strategy for the development of a closure plan for the uranium mine at Poços de Caldas, Brazil: A report to Indústrias Nucleares do Brasil S.A. Australian Nuclear Science and Technology Organization - ANSO. Environmental Division. Sydney. 1996. 27p.
- BORMA, L.S., SOARES, P.M.S., Drenagem Ácida e Gestão de Resíduos Sólidos de Mineração. In: DUTRA *et al.*, Extração de Ouro: Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente. Rio de Janeiro: 2002, cap.10, p.252s-276s.
- CAPANEMA, L.X.L., Avaliação do Potencial de Geração de Drenagem Ácida de Rochas de Minério de Ouro. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2002, 70p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).
- CARSON, C.D., FANNING, D.S., DIXON, J.B., Alfisols and ultisols with acid sulfate weathering features in Texas. In: KITRICK, J.A., FANNING, D.S., HOSSNER, L.R. (Ed). Acid sulfide weathering. Wisconsin: Soil Science Soc. Am. Pub., v.10, p. 127-146. 1982.

- CONAMA Nº357/05, Classificação das águas segundo seus usos preponderantes. Ministério do Meio Ambiente.
- EDWARDS, K.J., BOND, P.L., DRUSCHEL, G.K., McGUIRE, M.M., HAMERS, R.J., BANFIELD, J.F., Geochemical and biological aspects of sulfide mineral dissolution: lessons from Iron Mountain, California. *Chemical Geology*. v.169, p.383-397, 2000.
- ELBERLING B., NICHOLSON R.V., SCHARER J.M., A combined kinetic and diffusion model for pyrite oxidation in tailings: a change in controls with time. *Journal of Hydrology*, v.157, p.47s-60s, 1994.
- FARFAN, J.R., FILHO, B.O., SOUZA, V.P., Avaliação do Potencial de Drenagem Ácida de Rejeitos da Indústria Mineral. Rio de Janeiro: CETEM, 58p, 2004.
- FEEDS, R.A., KABAT, P., BAKEL, P.J.T., BRONSWIJK, J.J.B., HALBERTSMA, J., Modelling soil water dynamics in the unsaturated zone – state of the art. *Journal of Hydrology*, v.100, p.69-111, 1988.
- FORNASIERO, D., EIJT, V., RALSTON, J., An electrokinetic study of pyrite oxidation. *Colloids and Surfaces*, v.62, p.63s-73s, 1992.
- FOX, R.W., MCDONALD, A.T., Introdução à mecânica dos fluidos. Rio de Janeiro. LTC, 2001.
- GUEVARA, L.R.Z., Predição do potencial de drenagem ácida de minas utilizando o método cinético da coluna de lixiviação. PUC - RJ. 2007. Dissertação. Mestrado em Ciências dos Materiais e Metalurgia.
- HOLMES, P.R., CRUNDWELL, F.K., The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica acta*, v.64, n.2, p.263-274, 2000.
- JARVIS, A.P., YOUNGER, P.L., Broadening the scope of mine water environmental impact assessment: a U.K. Perspective. *Environmental Impact Assessment Review*, v.20, p.85s-96s, 2000.
- JENSEN, A.B., WEBB, C., Ferrous sulfate oxidation using *Thiobacillus ferrooxidans*: a review. *Process Biochemistry*, v.30, p 225-230, 1995.
- KRAUSKOPF, K.B., Introdução à geoquímica. Tradução de LANDO, M., BOGUS, P.S.C., São Paulo: Ed. Universidade de São Paulo. 1972, v.1 e v.2.
- LAPAKKO, K., Metal mine rock and waste characterization tools: An overview. n.67. New York: Minerals, mining and sustainable development – MMSD.

- International institute for environment and development – IIED; World Business Council for Sustainable Development – WBCSD., 30 p. 2002.
- LINKLATER, C.M., SINCLAIR D.J., BROWN P.L., Coupled chemistry and transport modelling of sulphidic waste rock dumps at the Aitik mine site, Sweden, *Applied Geochemistry*, Menai, v.20, p275s-293s, 2005.
- LONSON, R.T., Aqueous Oxidation of Pyrite by Molecular Oxygen, *Chemical Reviews*, v.82, n.5, p461s-497s, 1985.
- MARTIN, F., GARCIA I., DIEZ, M., SIERRA, M., SIMON, M., DORRONSORO, C., Soil alteration by continued oxidation of pyrite tailings, *Applied Geochemistry*, v.23, p1152-1165, 2008.
- MASON, B.H., *Princípios de geoquímica*. Tradução de FRANCO, R.R., São Paulo: Ed. Polígono S.A. 1971. 380p.
- MCBRIDE, M.B., *Environmental chemistry of soils*. Nova Iorque: Ed. Oxford University Press. 1994. 406p.
- MOLSON, J.W., FALA, O., AUBERTIN, M., BUSSIERE, B., Numerical Simulations of Pyrite Oxidations in Unsaturated Waste Rock Piles, *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 78, p.343s-371s, 2005.
- MOLSON, J.W., AUBERTIN, M., BUSSIERE, B., BENZAAZOUA, M., Geochemical transport modeling of drainage from experimental mine tailings cells covered by capillary barriers, *Applied Geochemistry*, v.23, p1s-24s, 2005.
- NARASIMHAN, T.M., Hydraulic characterization of aquifers, reservoirs rocks and soils: a history of ideas. *Water Resources Research*, v.34, n.1, p.33-46, 1998.
- NEBEL, B.J., WRIGHT, R.T., *Environmental Science*. Sexta edição. Nova Jersey: Prentice Hall Inc. 1998. 698 p.
- PANTELIS G., RITCHIE, A.I.M., STEPANYANTS, Y.A., A conceptual model for the description of oxidation and transport processes in sulphidic waste rock dumps, *Applied Mathematical Modeling*, Sydney, v.26, p751s-770s, 2002.
- PHILIP, J.R., The theory of infiltration 1. The infiltration equation and its solution. *Soil Science*, v.84, p.345-357, 1957.
- PREVEDELLO, C.L., LOYOLA, J.M.T., REICHARDT, K., NIELSEN, R., New analytical solution related to the Richards, Philip and Green-Ampt equations for infiltration. *Vadose Zone Journal*, v.8, n.1, p.1-9, 2009.

- RIMSTIDT, D., VAUGHAN, D.J., Pyrite Oxidation: A state of the art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.67, n.5, p873s-880s, 2003.
- ROHWERDER, T., GEHRKE, T., KINZLER, K., SAND, W., Bioremediation review- part A: Progress in bioremediation- fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation. *Applied microbiology and biotechnology*. v.63, n.3, p.239-248, 2003.
- SALOMONS, W., Environmental impacts of metals derives from mining activities: Processes, Predictions, Preventions, *Journal of Geochemical Exploration*, v.52, p5s-23s, 1995.
- SAVAGE, K., STEPHEN, L. The effect of As, Co and Ni impurities on pyrite oxidation kinetics: batch and flow through reactor equipments with synthetic pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.72, p1788s-1800, 2008.
- STUMM, W., MORGAN, J.J., *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*. 3 ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons. 1996. 1022p.
- VAN LOON, G.W., DUFFY, S.J., *Environmental chemistry*. 1 Ed. London: Oxford University Press. 2000. 492p.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. *Guidelines for drinking water quality. Uranium in drinking water*. 2005.
- YOUNGER. P.L., The longevity of mine water pollution: a basis for decision-making. *The science of the total environment*. v.94, p.457-466, 1997.