

# EFEITO DA COMPACTAÇÃO E $\text{CaCO}_3$ NA OXIDAÇÃO DA PIRITA EM ESTÉRIL DE MINERAÇÃO DE CARVÃO<sup>(1)</sup>

E. R. SOARES<sup>(2)</sup>, J. W. V. MELLO<sup>(3)</sup>, M. L. T. CORRÊA<sup>(4)</sup>,  
L. M. COSTA<sup>(3)</sup> & C. E. G. R. SCHAEFER<sup>(3)</sup>

## RESUMO

A drenagem ácida, provocada pela oxidação de sulfetos, é um problema ambiental capaz de comprometer a qualidade dos solos e recursos hídricos. Tal impacto pode ocorrer em vários ambientes, estando relacionado principalmente com a mineração de carvão. O presente trabalho foi realizado para estudar a cinética de oxidação da pirita, em estéril de mineração do carvão de Candiota - RS, sob diferentes condições de acesso do  $\text{O}_2$  atmosférico e pH. O estudo buscou avaliar a possibilidade de ajustar a taxa de dissolução do carbonato à taxa de oxidação dos sulfetos, dificultando o contato do ar atmosférico com os sulfetos presentes no estéril. As unidades experimentais constaram de frascos de lixiviação que continham 100 g do estéril e doses crescentes de  $\text{CaCO}_3$ , tendo sido o material submetido a diferentes níveis de compactação. Os tratamentos foram dispostos em delineamento inteiramente casualizado, fatorial 4 x 4 (quatro doses de  $\text{CaCO}_3$  e quatro níveis de compactação), com três repetições. Os frascos que continham o material foram, então, submetidos a lixiviações periódicas com 50 mL de água destilada, a cada duas semanas, por um período de oito meses. Nas soluções lixiviadas, foram determinados o pH e os teores de S e Fe. Verificou-se que o uso de carbonato e a compactação interferiram na cinética de oxidação dos sulfetos presentes no estéril. O aumento da compactação favoreceu a dissolução do carbonato, aumentando o pH, ao mesmo tempo que retardou a oxidação dos sulfetos, com diminuição dos teores de sulfato e ferro nas águas de drenagem.

**Termos de indexação:** drenagem ácida, sulfetos, compactação, calagem.

---

<sup>(1)</sup> Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor, apresentada à Universidade Federal de Viçosa – UFV. Recebido para publicação em novembro de 2000 e aprovado em março de 2001.

<sup>(2)</sup> Professor Titular da Universidade da Região de Campanha – URCAMP. Bagé (RS).

<sup>(3)</sup> Professor do Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa – UFV. Av. PH Rolfs, s/n. CEP: 36571-000 Viçosa (MG).  
E-mail: jwvmelo@mail.ufv.br

<sup>(4)</sup> Doutorando do Departamento de Solos, UFV.

**SUMMARY:** *EFFECTS OF COMPACTION AND CaCO<sub>3</sub> ON THE KINETICS OF PYRITE OXIDATION IN COAL MINING SPOIL*

*Acid drainage, resulting from sulfide oxidation, is an environmental problem which may impair soil and water sources quality. Such impact may occur in several environments, but it is commonly related to coal mining. This work was carried out to study the kinetics of pyrite oxidation in coal mining spoil from Candiota (RS) Brazil, under different conditions of atmospheric O<sub>2</sub> access and pH. The study aimed to evaluate the possibility of adjusting carbonate dissolution rate to the sulfide oxidation rate in the spoil. The experimental units consisted of leaching flasks containing 100 g of spoil with increasing CaCO<sub>3</sub> doses and compaction levels. The treatments were arranged in a completely randomized factorial design 4 x 4 (4 doses of CaCO<sub>3</sub> and 4 compaction levels), with three replications. The flasks were submitted to periodic leachings with 50 mL of distilled water each two weeks, during eight months. The percolating solutions were analyzed for pH, S and Fe contents. Liming and compaction were found to affect the oxidation kinetics of the sulfides in the coal mining spoil. As compaction increased, it favored carbonate dissolution, increasing pH, as well as delaying sulfide oxidation, decreasing the sulfate and iron contents in the drainage water.*

*Index terms: Acid drainage, sulfides, compaction, liming.*

## INTRODUÇÃO

Em uma mineração de carvão, o revolvimento das camadas suprajacentes e a exposição das camadas sotopostas são inevitáveis, principalmente quando a mineração é feita a céu aberto. Junto a essas camadas de estéril, é comum a presença de certa quantidade de carvão mineral, que, por não apresentar características econômicas, acaba, também, permanecendo no estéril. Nesse material, encontram-se constituintes menores, dentre os quais se destaca a pirita (FeS<sub>2</sub>), que, ao ser exposta, sofre oxidação, provocando a acidificação nas águas de drenagem das minas. Tal acidificação acarreta a mobilização de metais pesados presentes nos rejeitos, conforme verificado por Soares et al. (1997), nos materiais de Candiota-RS.

Diversas medidas de controle são sugeridas na literatura para a correção da drenagem ácida. A maior parte das técnicas corretivas baseia-se em modificar o pH, pelo uso de calcário, e o Eh do meio, pela manutenção de áreas baixas inundadas, com adição de material orgânico, canalizando os produtos da drenagem ácida para essas áreas. Outras técnicas incluem o uso de bactericidas para limitar a taxa de produção de ácido, bem como o isolamento e a deposição seletiva do material tóxico (Caruccio & Geidel, 1996).

Um dos principais problemas no uso de calcário como corretivo da drenagem ácida é que a taxa de neutralização é limitada pela solubilidade do carbonato, ao passo que a taxa de oxidação da pirita e a geração de ácido não são limitadas por produtos de baixa solubilidade (Caruccio & Geidel, 1996), visto

que os produtos de oxidação dos sulfetos são sulfatos, via de regra, mais solúveis do que os carbonatos. Portanto, o principal desafio no uso dessa técnica reside em determinar as condições adequadas para ajustar a taxa de dissolução do carbonato à cinética de oxidação da pirita.

Este trabalho teve por objetivo o estudo da cinética de oxidação da pirita submetida a variações do pH em diferentes condições de aeração dos substratos, por meio da adição de carbonato e da compactação de um material estéril de mineração de carvão.

## MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de estéril, provenientes da mineração de carvão de Candiota - RS, foram trituradas para obter granulometria inferior a 0,210 mm (65 mesh). Neste material, foi determinado o teor de enxofre (S) total, por extração com água régia (HCl-HNO<sub>3</sub> 3:1 v/v), conforme método descrito em Soares (1995). Previamente a essa extração, o material foi lavado com uma solução de HCl 6 mol L<sup>-1</sup> e CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>, visando eliminar o sulfato preexistente na amostra, de modo que o enxofre a ser determinado representasse apenas o sulfeto.

Amostras de 100 g do estéril triturado e peneirado foram tratadas com quatro doses de CaCO<sub>3</sub> e, posteriormente, compactadas em quatro níveis de compactação, discriminados mais adiante. As amostras assim tratadas foram acondicionadas em frascos de lixiviação, constituindo as unidades

experimentais, e foram submetidas a lixiviações com 50 mL de água destilada, a cada 14 dias, durante oito meses (17 lixiviações).

As doses de  $\text{CaCO}_3$  foram calculadas para neutralizar 0, 35, 70 e 105% da acidez potencial (P.A.), capaz de ser gerada pela oxidação total dos sulfetos presentes na amostra. Para tanto, foi considerada a estequiometria das reações, apresentada por Singer & Stumm (1970). Segundo estes autores, a oxidação de cada mol de pirita produz 4 mols de  $\text{H}^+$ , sendo necessários 2 mols de  $\text{CaCO}_3$  para neutralizar essa acidez.

Partindo de 0,551% de S, que foi o teor encontrado no estéril, obtém-se 1,71 g de  $\text{CaCO}_3$  para neutralizar 100% do potencial de acidez (P.A.), em 100 g de estéril. Portanto, as doses utilizadas foram de 0; 0,6; 1,2; e 1,8 g de  $\text{CaCO}_3$  por unidade experimental, equivalentes a 0, 35, 70 e 105% do P.A., respectivamente.

Os quatro níveis de compactação corresponderam a valores de peso específico aparente intermediários entre o peso específico máximo ( $\gamma_{\text{max}}$ ) e o peso específico mínimo ( $\gamma_{\text{min}}$ ). O peso específico máximo foi determinado de acordo com Nogami & Villibor (1981), por meio do ensaio padronizado pelo DNER e denominado de miniproctor. Tal ensaio objetivou determinar a curva de variação da massa específica, considerando o teor da umidade para determinada energia. Neste ensaio, a amostra foi compactada por um soquete cilíndrico com peso de 2.270 g, que caía de uma altura padronizada de 30,5 cm, tendo sido a amostra colocada em um recipiente cilíndrico com 49,9 mm de diâmetro. O ensaio foi repetido para diferentes teores de umidade, determinando, para cada um deles, o peso específico aparente. Com os valores obtidos, traçou-se a curva  $\gamma = f(h)$ , obtendo o ponto correspondente a  $h_{\text{ot}}$  e  $\gamma_{\text{max}}$ ; sendo:  $\gamma$  = peso específico;  $h$  = umidade;  $h_{\text{ot}}$  = umidade ótima, e  $\gamma_{\text{max}}$  = peso específico aparente máximo.

A determinação do  $\gamma_{\text{min}}$  foi dada pelo peso correspondente a 50  $\text{cm}^3$  do material, conforme método da proveta descrito em EMBRAPA (1979). Dentro desses limites, os níveis de compactação considerados foram de 0, 33, 66 e 99%, sendo  $\gamma_{\text{min}}$  correspondente a 0% e  $\gamma_{\text{max}}$  correspondente a 100% de compactação. Os pesos específicos aparentes para estes níveis de compactação ( $\gamma_x$ ) foram obtidos pela expressão:  $\gamma_x = \gamma_{\text{min}} + x/100 (\gamma_{\text{max}} - \gamma_{\text{min}})$ , em que  $x$  é o nível de compactação expresso em percentagem. Assim, foram definidos os pesos específicos utilizados no experimento de 1,00; 1,20; 1,40, e 1,60  $\text{g cm}^{-3}$ .

Nas soluções lixiviadas das colunas, foram determinados os teores de ferro, por espectrofotometria de absorção atômica; de enxofre, por turbidimetria (Alvarez V., 1985), e o pH. Alíquotas de 5 mL utilizadas para as determinações de Fe foram acidificadas com 1 mL de HCl 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ , imediatamente após a coleta para prevenir a precipitação do Fe e outros íons de metais.

Ao final das lixiviações, as amostras do estéril foram retiradas dos frascos e submetidas à digestão com água régia, quantificando-se o enxofre remanescente por gravimetria, conforme método descrito por Beaton et al. (1968).

As doses de carbonato e níveis de compactação foram combinados em delineamento experimental inteiramente casualizado, fatorial 4 x 4, com três repetições, perfazendo um total de 48 unidades experimentais. As análises estatísticas constaram de análise de variância e estudos de regressão, tendo como variáveis dependentes os teores médios de S, Fe e pH de todas as lixiviações e, como variáveis independentes, as doses de carbonato dentro de cada nível de compactação. Os modelos de regressão testados foram: linear, quadrático e quadrático base raiz quadrada. A escolha do melhor modelo foi feita, levando em consideração a significância dos coeficientes de regressão pelo teste "t" de Student e os coeficientes de determinação ajustados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Valores de pH nos lixiviados

De modo geral, verificou-se tendência de decréscimo nos valores de pH dos lixiviados, com o decorrer do tempo, independentemente do nível de compactação (Figura 1), exceto para o tratamento sem carbonato e com máxima compactação (Figura 1d), que apresentou ligeira tendência de elevação do pH, possivelmente pela falta de aeração, que dificultou a oxidação dos sulfetos presentes.

O padrão de diminuição nos valores do pH, em função do tempo, foi modificado, eventualmente, por alterações mais drásticas a partir de 56 e 126 dias, em particular para o tratamento com dose de carbonato equivalente a 70% do P.A. É provável que esses resultados estejam relacionados com as distintas fases de oxidação dos sulfetos (Soares, 1998). A primeira destas alterações, correspondente ao 56º dia, tendeu a aparecer também para a dose de carbonato de 35% do P.A., com o aumento da compactação. A segunda alteração também se observou no 140º dia com a compactação. Isso evidencia que as fases mais lentas de oxidação da pirita podem ser retardadas pela compactação, possivelmente em razão do menor acesso de oxigênio aos poros do estéril.

O aumento das doses de carbonato elevou o pH do lixiviado em todos os níveis de compactação (Figuras 1 e 2). Verificou-se, ainda, pequeno aumento de pH do lixiviado, com o aumento da compactação, principalmente para as doses mais baixas de carbonato. Esses resultados refletem o efeito da compactação na retenção e permanência de água nos poros do material estéril, interferindo tanto na cinética de dissolução do carbonato quanto na cinética de oxidação dos sulfetos. Portanto, confirmou-se a

hipótese de que o aumento da compactação acelera as taxas das reações produtoras de alcalinidade, ao mesmo tempo que retarda a cinética das reações produtoras de acidez, conforme sugerido por Mello & Abrahão (1998).

Nos tratamentos correspondentes à maior dose de carbonato, praticamente não se observou efeito da compactação sobre os valores de pH do lixiviado. Neste caso, a alta dose de carbonato adicionada foi suficiente para neutralizar o ácido gerado durante todo o período experimental, independentemente da cinética das reações produtoras de acidez e alcalinidade; ou seja, a quantidade de  $\text{CaCO}_3$  superou qualquer efeito decorrente de alterações na taxa de oxidação dos sulfetos presentes, mesmo em condições de compactação mínima. Por outro lado, com o aumento da compactação, observou-se diminuição nas diferenças de pH entre as doses mais altas de  $\text{CaCO}_3$  (70 e 105% do P.A.), particularmente nas últimas lixiviações (Figura 1).

Os efeitos das doses de carbonato e níveis de compactação dos estéreis sobre o pH dos lixiviados também podem ser visualizados, ainda que de maneira menos evidente, quando se consideram os valores médios de todas as lixiviações (Figura 2). Estes valores têm apenas significado estatístico e não refletem, necessariamente, a atividade média dos íons hidrogênio nos lixiviados, já que o pH é uma medida em escala logarítmica. Por conseguinte, uma discussão mais

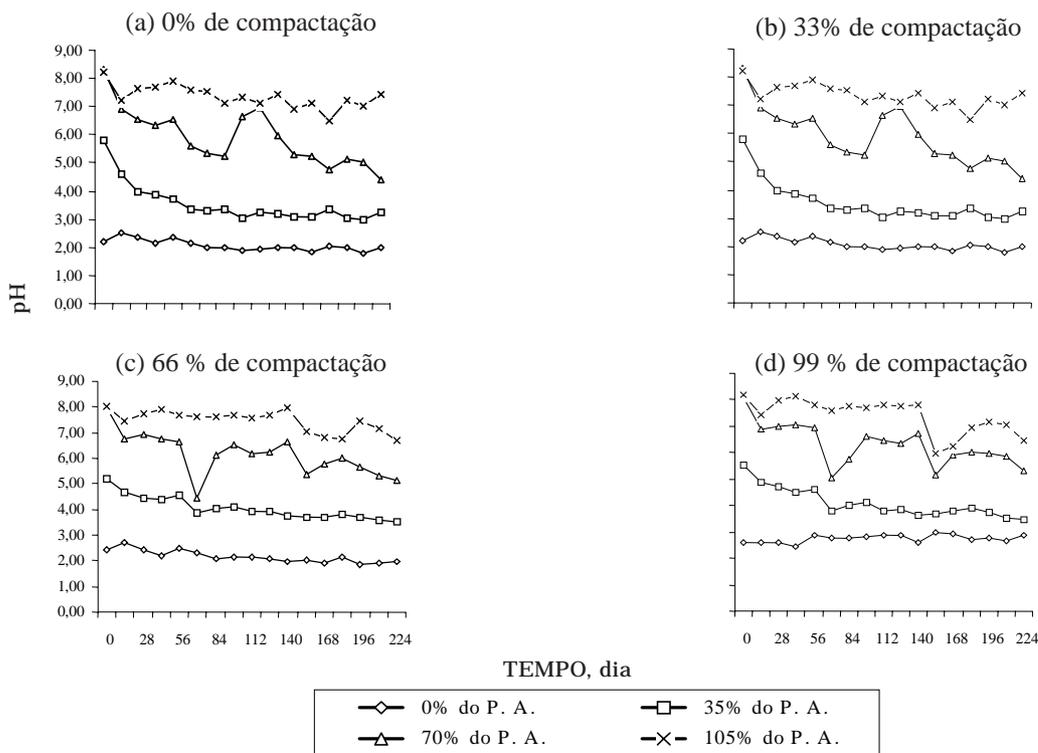
relevante do ponto de vista químico, acerca das condições de acidificação das drenagens, deve considerar as medidas de acidez livre nos lixiviados, as quais não foram avaliadas no presente trabalho.

### Concentração de enxofre nos lixiviados

De modo geral, os teores de enxofre lixiviado apresentaram um comportamento aleatório (Figura 3), dificultando a interpretação de alguma tendência no tempo.

Os resultados obtidos para os teores médios de enxofre em todos os lixiviados (Figura 4) mostraram, mais claramente do que para os valores de pH, o efeito da compactação nas reações responsáveis pela drenagem ácida. Verificou-se uma tendência de decréscimo dos teores de sulfato lixiviado com o aumento da compactação. Por outro lado, as doses de carbonato não provocaram alterações significativas na taxa de oxidação dos sulfetos presentes no estéril.

O tratamento com máxima compactação, na ausência de carbonato, foi o mais eficiente para minimizar a lixiviação do sulfato, provavelmente em razão do acesso limitado de  $\text{O}_2$  no interior do estéril, limitando a oxidação das piritas. Entretanto, em média, não se observaram diferenças pronunciadas entre os níveis de compactação intermediários ( $\gamma = 1,2$  e  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$ ).



**Figura 1. Valores de pH nos lixiviados, considerando o tempo, para diferentes doses de carbonato e níveis de compactação.**

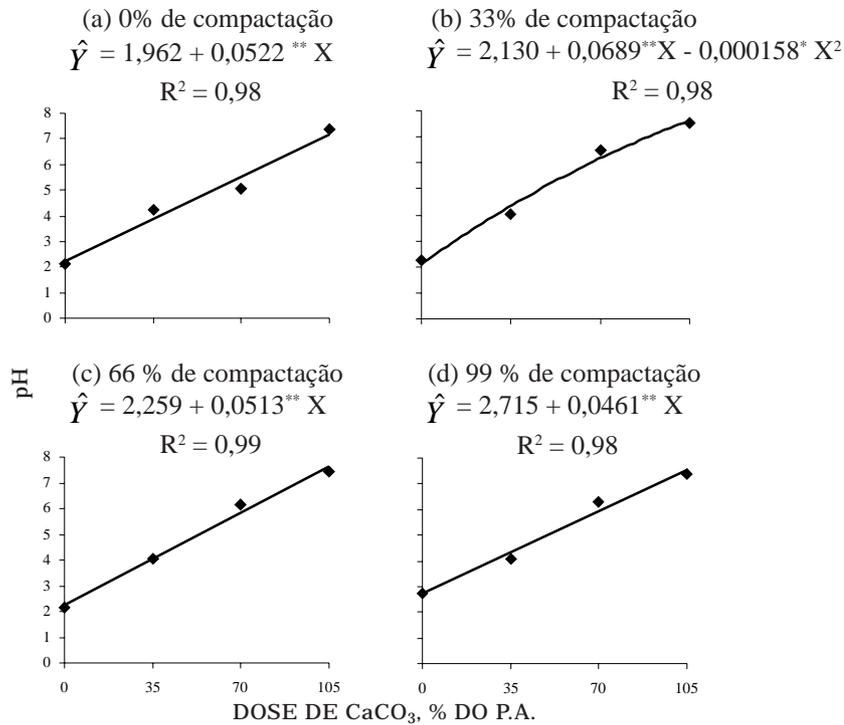


Figura 2. Valores médios de pH nos lixiviados, considerando as doses de carbonato, dentro de cada nível de compactação. \* e \*\* coeficientes significativos a 5 e 1%, respectivamente.

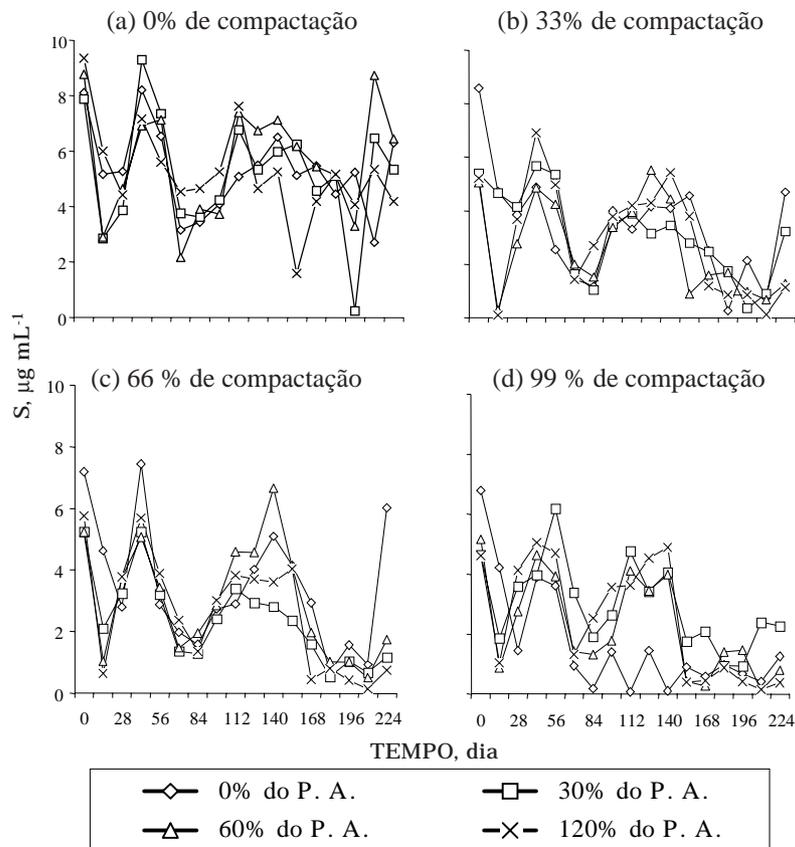
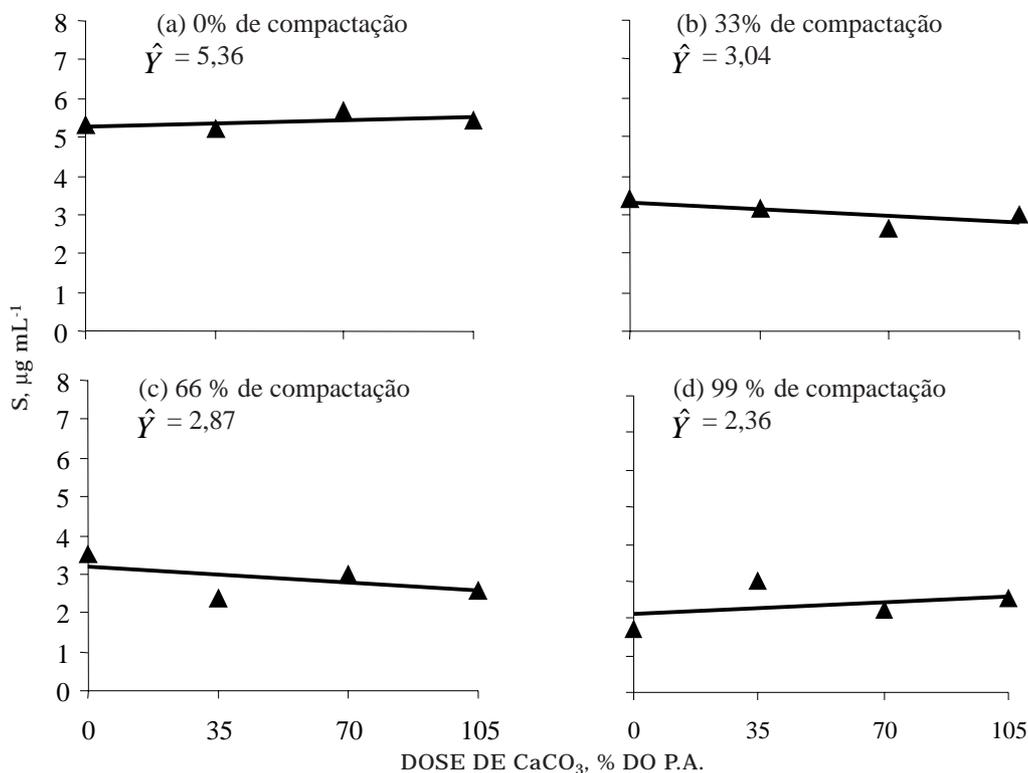


Figura 3. Teores de sulfato nos lixiviados, considerando o tempo, para diferentes doses de carbonato e níveis de compactação.



**Figura 4. Teores médios de enxofre nos lixiviados, considerando as doses de carbonato, dentro de cada nível de compactação.**

Os teores de S remanescente no material dos frascos após a última lixiviação (Figura 5), corroboraram, para cada nível de compactação, as tendências verificadas nos dados de sulfato lixiviado. Não foi observada diferença marcante entre os níveis intermediários de compactação (33 e 66%), quanto à fração dos sulfetos que foi oxidada durante o experimento (Figura 5b e 5c). A hipótese de que a compactação máxima tenha sido mais eficiente para inibir a oxidação dos sulfetos presentes neste estéril foi corroborada por estes dados (Figura 5d). No entanto, para o tratamento sem compactação, os teores de S remanescentes no estéril mostraram que com o aumento das doses de carbonato aumentou a oxidação da pirita, ao contrário do que foi encontrado para os teores de sulfato no lixiviado.

Estes resultados (Figura 5) revelaram, ainda, a permanência de quantidades expressivas de sulfetos por oxidar após oito meses de intemperismo simulado. Verificou-se que, mesmo nos tratamentos sem compactação (Figura 5a), em que a taxa de oxidação foi maior, em média, apenas cerca de 20% da quantidade de sulfetos inicialmente presente no estéril foi oxidada e mobilizada durante o período experimental.

#### Concentração de ferro nos lixiviados

Os teores de ferro nos lixiviados (Figura 6) apresentaram certa semelhança com o sulfato

movilizado, para o tratamento sem compactação. De modo geral, a concentração de Fe diminuiu durante os 56-70 dias após o início das lixiviações. Seguiu-se um aumento com máximo aos 112 dias, decrescendo a partir de então. Este comportamento tornou-se evidente apenas para os tratamentos sem carbonato, principalmente nos níveis de compactação correspondentes a 0, 33 e 66% do máximo. Na compactação máxima, verificou-se apenas a tendência inicial de decréscimo e, para os tratamentos com carbonato, o ferro praticamente desapareceu dos lixiviados.

Os efeitos do carbonato e da compactação na solubilidade do ferro podem ser mais bem observados na figura 7. Verificou-se que os teores médios de Fe nos lixiviados caíram drasticamente com o aumento das doses de carbonato, sugerindo precipitação do ferro nos frascos com o aumento do pH. A exemplo do que foi verificado para o enxofre, a compactação também diminuiu os teores de Fe nos lixiviados, o que corrobora a hipótese da limitação na oxidação das piritas em razão do acesso limitado do O<sub>2</sub> no interior do estéril. Neste particular, vale salientar que a compactação máxima, na ausência de carbonato, foi suficiente para diminuir os teores de Fe (Figura 7) e S (Figura 4) lixiviados a valores comparáveis àqueles obtidos pelo uso de CaCO<sub>3</sub> na dose equivalente a 35% do P.A. sem compactação.

Os resultados aqui obtidos, embora estejam limitados a um período experimental relativamente

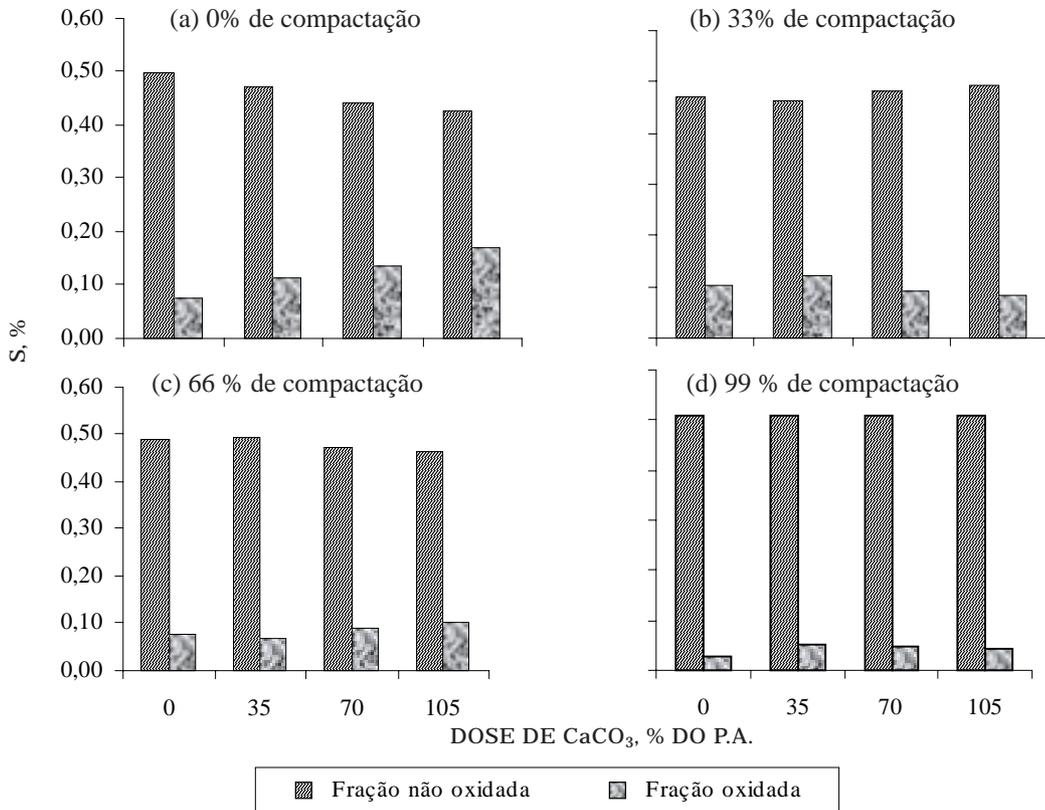


Figura 5. Teores de enxofre remanescente (fração não oxidada) no material das colunas, após a última lixiviação.

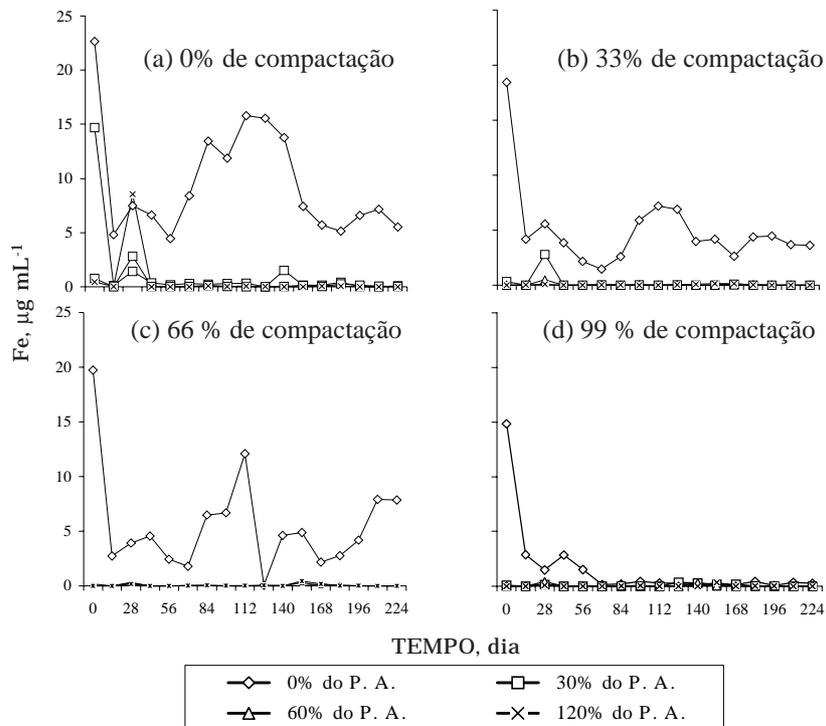


Figura 6. Teores de ferro nos lixiviados, considerando o tempo, para as diferentes doses de carbonato e níveis de compactação.

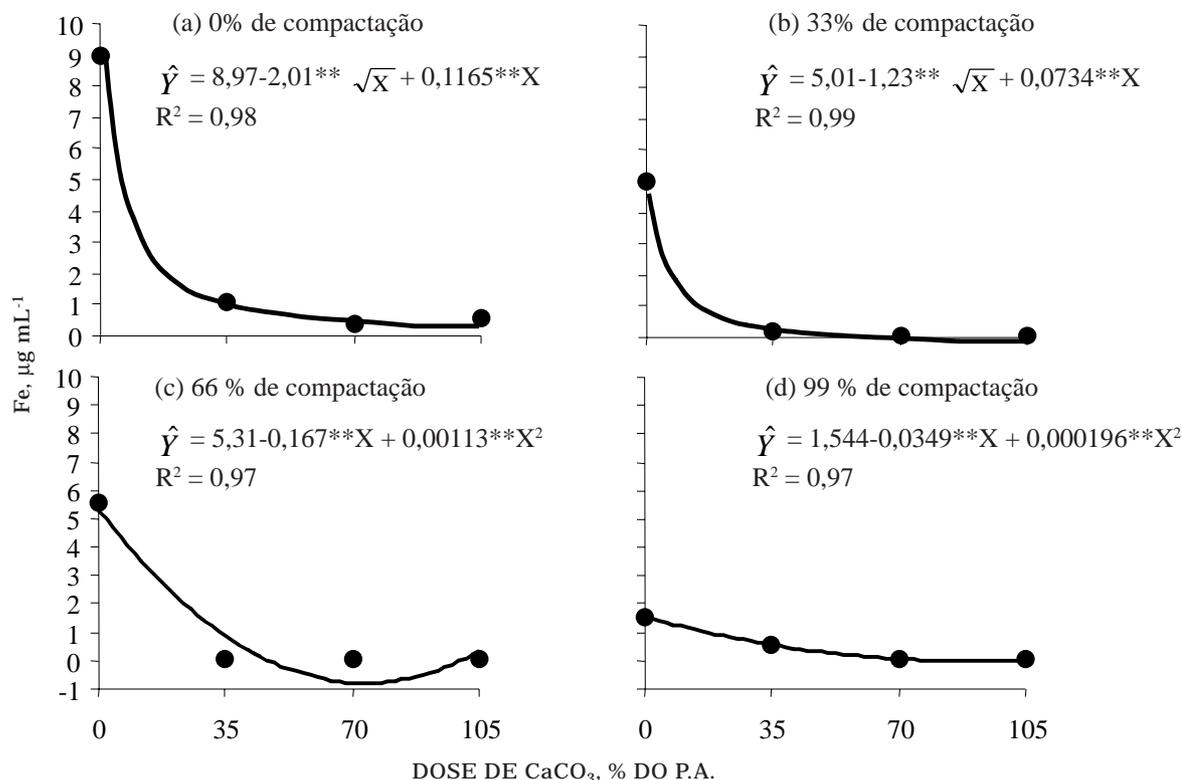


Figura 7. Teores médios de ferro nos lixiviados, considerando as doses de carbonato, dentro de cada nível de compactação. \* e \*\* coeficientes significativos a 5 e 1%, respectivamente.

curto e, portanto, não permitam extrapolações, apontam para o uso combinado de baixas doses de corretivo com níveis de compactação, como alternativas mitigadoras da drenagem ácida, passíveis de ser avaliadas, em campo, do ponto de vista econômico. A precipitação do ferro no interior dos frascos de lixiviação, em decorrência de reações de hidrólise do Fe (Lindsay, 1979), foi também sugerida pelas relações entre os teores de S e Fe nos lixiviados, as quais aumentaram com a dose de carbonato em cada nível de compactação (Quadro 1).

Vale registrar que os valores desta relação para os tratamentos sem carbonato foram menores que 1,14, que é a relação teórica ideal entre os átomos de S e Fe contidos na pirita (FeS<sub>2</sub>). Tal fato sugere condições de maior mobilidade de ferro que enxofre, na ausência de carbonato, o que é pouco provável. Em condições ótimas de mobilidade do S e Fe, provenientes dos FeS<sub>2</sub>, a relação S/Fe seria próximo a 1,14, admitindo-se, nessa condição, a oxidação do sulfeto sem uma concomitante oxidação do Fe ferroso ou o mecanismo de oxidação da pirita pelo Fe férrico, conforme sugerido por Singer & Stumm (1970).

Quadro 1. Relação entre teores médios de enxofre e ferro lixiviados durante o período experimental

Nível de compactação	Dose de carbonato			
	0,0	35,0	70,0	105,0
g cm <sup>-3</sup>	% do PA			
1,00	0,6	5,5	14,5	10,5
1,20	0,8	16,0	28,0	29,0
1,40	0,7	25,0	28,0	26,0
1,60	1,0	6,4	12,5	28,0

## CONCLUSÕES

1. O uso de carbonato e a compactação interferiram na taxa de oxidação dos sulfetos presentes no estéril da mineração de carvão. O aumento da compactação favoreceu a dissolução do carbonato, aumentando o pH, ao mesmo tempo em que retardou a oxidação dos sulfetos, diminuindo os teores de sulfato e ferro nas águas de drenagem.

2. O uso combinado de baixas doses de carbonato com níveis de compactação no estéril de mineração de carvão de Candiota foi considerado uma das medidas mitigadoras da drenagem ácida.

3. A pirita presente no estéril da mineração de Candiota-RS foi capaz de manter a drenagem ácida por período de tempo relativamente longo. Mesmo nas condições mais favoráveis à oxidação, sem compactação do estéril, apenas cerca de 20% dos sulfetos oxidaram no período de oito meses.

### LITERATURA CITADA

- ALVAREZ V., V.H. Caracterização química de solos. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1985. 77p.
- BEATON, J.D.; BURNS, G.R. & PLATOU, J. Determinations of sulphur in soils and plant material. Washington, D.C., 1968: The Sulphur Inst., 1968. (Tech. Bull, 14)
- CARUCCIO, F.T. & GEIDEL, G. Acid mine drainage; the laboratory & field settings. ANNUAL NATIONAL MEETING OF THE AMERICAN SOCIETY FOR SURFACE MINING AND RECLAMATION, 13., Knoxville, 1996, Workshop. Knoxville, Tennessee, 1996. 58p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. – EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos de análises de solo. Rio de Janeiro, 1979. não paginado.
- LINDSAY, W.L. Chemical equilibria in soil. New York, John Wiley & Sons, 1979. 439p.
- MELLO, J.W.V. & ABRAHÃO, V. Geoquímica da drenagem ácida. In: DIAS, L.E. & MELLO, J.W.V. Recuperação de áreas degradadas. Viçosa, Folha de Viçosa, 1998. p.45-57.
- NOGAMI, J.S. & VILLIBOR, D.F. Caracterização e classificação gerais de solos para pavimentação: limitações do método tradicional, apresentação de uma nova sistemática. In: Reunião Anual de Pavimentação, 15., Belo Horizonte, 1981. Anais. ABFV. 1981. 63p.
- SINGER, P.E. & STUMM, W. Acid mine drainage: The rate - determining. step. Science, 167:1121-1123, 1970.
- SOARES, E.R. Mobilização de metais pesados em materiais provenientes do complexo carboenergético da Candiota-RS. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1995. 56p. (Tese de Mestrado)
- SOARES, E.R.; MELLO, J.W.V.; COSTA L.M. & CORRÊA M.L.T. Drenagem ácida em materiais provenientes da mineração de carvão, de Candiota - RS. Geonomos, 5:67-72, 1997.
- SOARES, E.R. Oxidação de pirita e distribuição de metais pesados em depósitos carboníferos explorados em Candiota-RS. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998. 146p. (Tese de Doutorado)

