

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TÍTULO: LIXIVIAÇÃO MICROBIOLÓGICA APLICADA AO CONTROLE  
DA POLUIÇÃO NA MINERAÇÃO DE CARVÃO

Luiz Fernando de Abreu Cybis

Porto Alegre, outubro de 1987.

À minha esposa Helena e a minha filha Gabriela.

## AGRADECIMENTOS

Ao orientador e amigo, Sérgio João de Luca, pelo incentivo e pela oportunidade de realizar essa pesquisa; aos colegas do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS, em especial aos integrantes do Setor de Saneamento Ambiental, pela compreensão e auxílio; à Companhia Carbonífera de Urussanga, à Indústria Carbonífera Rio Deserto LTDA e à Companhia de Pesquisas e Lavras Minerais pelo fornecimento dos carvões e rejeitos utilizados nesse trabalho, bem como pelas análises realizadas em seus laboratórios; e a todas as pessoas envolvidas direta ou indiretamente nesse trabalho, pela colaboração.

Observação: Este trabalho teve o apoio financeiro do PADCT/FINEP.

## RESUMO

A preservação da qualidade dos recursos hídricos nas regiões carboníferas do Sul do Brasil, está diretamente ligada ao manuseio e disposição adequados dos materiais sulfetados, carvões e rejeitos, gerados pelo processo de extração e beneficiamento do carvão mineral. O mau acondicionamento desses materiais tem causado séria degradação na qualidade dos recursos hídricos nessas áreas. Os processos de tratamento da drenagem ácida, gerada a partir desse mau acondicionamento, tem um custo elevado, o que acaba por predispor o empresariado do setor, contra as medidas de preservação do meio ambiente.

O objetivo desta dissertação de Mestrado foi o de propor um novo uso para uma antiga tecnologia, a biolixiviação de sulfetos minerais, de forma a diminuir os riscos envolvidos com o manuseio desses carvões e rejeitos.

Foram realizados testes, em laboratório, com diversos materiais sulfetados procedentes de Santa Catarina e do Rio Grande do Sul, para se verificar a biolixiviabilidade dos mesmos, bem como a necessidade e consumo de ácido, a melhor densidade de polpa entre 20 e 50% e o comportamento dos diversos parâmetros de acompanhamento utilizados no processo.

Por outro lado, durante 3 meses foram operadas 6 pilhas de 3 m<sup>3</sup>, cada uma, dos materiais sulfetados utilizados nos testes de laboratório. Para a realização desse experimento piloto, foi construída uma planta de lixiviação com uma área total de aproximadamente 170 m<sup>2</sup>. Esse teste foi realizado para verificar o efeito de escala, nos resultados obtidos em laboratório e na planta piloto, bem como, a melhor taxa de aplicação

entre duas testadas (88 e 125 l/dia) . m<sup>2</sup>), e o melhor regime de fluxo (contínuo ou intermitente).

Os resultados obtidos, comprovam a viabilidade técnica da lixiviação microbiológica para os materiais sulfetados testados.

## ABSTRACT

The preservation of water resource quality in the coal bearing regions of South Brazil is directly related to adequate handling and disposal of sulfide materials, coals and tailings, generated by mineral coal mining and processing. Serious degradation of water resources in the region has occurred due to improper storage of these materials. Treatment processes for acid drainage generated by this storage incur heavy costs, leading entrepreneurs working in this field to take a position against environmental protection laws.

The purpose of this Master Degree Dissertation was to propose a new use for an old technology, bioleaching of mineral sulfides, so as to reduce the risks involved in handling and disposal these coals and tailings.

Tests were performed with various sulfide materials from Santa Catarina and Rio Grande do Sul to examine their bioleachability, as well as acid required and consumed, the best pulp density between 20 and 50% and the behaviour of the different control parameters utilized in the process.

On the other hand, during 3 months, six  $3 \text{ m}^3$  heaps of sulfide materials used in the laboratory tests, were operated to perform the pilot tests. A leaching plant with an overall area of approximately  $170 \text{ m}^2$  was built. This test was carried out to obtain the scale effects of results achieved in the laboratory and in the pilot plant, as well as to determine the best rate of application, out of 2 rates tested (88 and  $125 \text{ l/day} \cdot \text{m}^2$ ) and the best flow regime (continuous or intermittent).

The results obtained proved the technical feasibility of microbiological leaching for the sulfide materials treated.

## S U M Á R I O

	Página
RESUMO .....	iv
ABSTRACT .....	vi
LISTA DE TABELAS .....	xi
LISTA DE FIGURAS .....	xv
1. INTRODUÇÃO .....	01
2. OBJETIVOS .....	03
2.1 - Objetivos gerais .....	03
2.2 - Objetivos específicos .....	03
3. POSICIONAMENTO DO TRABALHO NO CONTEXTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO .....	05
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	10
4.1 - Introdução .....	10
4.2 - O carvão .....	13
4.2.1 - Generalidades .....	13
4.2.2 - Origem dos sulfetos minerais no carvão .....	14
4.2.3 - Carvões brasileiros .....	16
4.3 - Problemas acarretados pela presença dos sulfetos minerais .....	18
4.3.1 - No carvão .....	18
4.3.2 - Nos rejeitos do beneficiamento do carvão .....	19
4.4 - Lixiviação microbiana de sulfetos minerais .....	23
4.4.1 - Microorganismos envolvidos .....	23

	Página
4.4.2 - Mecanismos da lixiviação microbiana ..	26
4.4.3 - Parâmetros importantes na lixiviação bacteriana .....	33
4.4.3.1 - Granulometria do material .....	33
4.4.3.2 - Quantidade e espécies de bactérias presentes .....	33
4.4.3.3 - Composição da lixívia .....	34
4.4.3.4 - Temperatura .....	35
4.4.3.5 - pH e potencial Redox .....	36
4.4.3.6 - Densidade de polpa e regime de fluxo .....	39
4.5 - Aspectos práticos nas plantas de biolixiviação .....	40
4.6 - Cuidados ambientais nas plantas de biolixiviação .....	43
5. MATERIAIS E MÉTODOS .....	44
5.1 - Introdução .....	44
5.2 - Materiais empregados .....	46
5.2.1 - Materiais sulfetados .....	46
5.2.2 - Soluções lixiviantes .....	48
5.2.3 - Outras soluções e reagentes .....	48
5.2.4 - Aparelhos de medição .....	49
5.3 - Testes em escala de laboratório .....	50
5.3.1 - Metodologia .....	50
5.3.1.1 - Preparação dos testes .....	50
5.3.1.2 - Descrição do modelo .....	51
5.3.1.3 - Duração e monitoramento dos testes .....	52
5.3.2 - Testes realizados .....	53
5.3.2.1 - Teste 1 .....	53
5.3.2.2 - Teste 2 .....	54
5.3.2.3 - Teste 3 .....	55
5.4 - Testes em escala piloto .....	56

	Página
5.4.1 - Descrição dos leitos de lixiviação ...	56
5.4.2 - Metodologia .....	61
5.4.2.1 - Construção das pilhas de material sulfetado .....	61
5.4.2.2 - Descrição do teste .....	62
5.4.2.3 - Monitoramento .....	64
5.5 - Análises .....	65
6. RESULTADOS E DISCRUSSÃO .....	66
6.1 - Discussão sobre os parâmetros de acompanhamento .....	66
6.2 - Testes em escala de laboratório .....	68
6.2.1 - Teste 1 .....	68
6.2.2 - Teste 2 .....	76
6.2.3 - Teste 3 .....	80
6.3 - Teste em escala piloto .....	89
6.3.1 - Pilha 1 .....	96
6.3.2 - Pilha 2 .....	98
6.3.3 - Pilha 3 .....	100
6.3.4 - Pilhas 4, 5 e 6 .....	101
6.3.4.1 - Regime intermitente <i>versus</i> regime contínuo .....	104
6.3.4.2 - Vazão maior <i>versus</i> vazão menor ..	105
6.3.5 - Resumo dos resultados obtidos no teste piloto .....	105
6.4 - Escala de laboratório <i>versus</i> escala piloto	106
6.5 - Outras considerações .....	110
7. CONCLUSÕES .....	114
8. RECOMENDAÇÕES .....	116
BIBLIOGRAFIA .....	117
ANEXOS .....	127

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Produção Sul Brasileira de Carvão e Rejeitos em 1984 .....	20
Tabela 2 - Projeção da produção catarinense de carvão e rejeitos .....	22
Tabela 3 - Tolerância do <i>Thiobacillus</i> a metais .....	25
Tabela 4 - Composição típica da drenagem ácida em regiões de mineração .....	32
Tabela 5 - Caracterização físico-química dos materiais sulfetados que serão testados ...	46
Tabela 6 - Análises de janeiro 87 dos materiais sulfetados 2CA, 2RP e 2RS .....	47
Tabela 7 - Características principais da drenagem ácida da mina Rio Deserto/SC coletadas em janeiro de 1986 .....	48
Tabela 8 - Parâmetros e frequência de análises do teste 1 .....	53
Tabela 9 - Parâmetros e frequência de análises do teste 2 .....	54
Tabela 10 - Parâmetros e frequência de análises do teste 3 .....	55
Tabela 11 - Características das pilhas testadas ....	62
Tabela 12 - Condições de operação para as pilhas testadas .....	63
Tabela 13 - Parâmetros e frequência de análises do teste piloto .....	64

	Página
Tabela 14 - Resumo dos resultados finais obtidos no teste 1 .....	75
Tabela 15 - Resumo dos resultados finais obtidos no teste 2 .....	78
Tabela 16 - Resumo dos resultados finais obtidos no teste 3 .....	88
Tabela 17 - Análises de enxofre realizadas em janeiro 87 e abril 87 para o carvão 2CA ..	96
Tabela 18 - Análises de enxofre realizadas em janeiro 87 e abril 87 para o rejeito 2RP ..	102
Tabela 19 - Resumo dos resultados finais obtidos no teste piloto .....	106
Tabela 20 - Porcentagens remanescentes de enxofre pirítico, nos primeiros 50 dias, para o rejeito 2RP à 20% de densidade de polpa (teste 3) e para as pilhas 4, 5 e 6 (teste piloto) .....	107
Tabela 21 - Resultados da aplicação do modelo exponencial sobre as % remanescentes de S <sub>PIRÍTICO</sub> para o rejeito 2RP à 20% de densidade de polpa (teste 3) e para as pilhas 4, 5 e 6 (teste piloto) .....	109
Tabela 22 - Resultados apresentados pelo rejeito 1RP sem adição de ácido (teste 1) ....	128
Tabela 23 - Resultados apresentados pelo rejeito 1RP com adição de ácido (teste 1) ....	129
Tabela 24 - Resultados apresentados pelo rejeito 1RS sem adição de ácido (teste 1) ....	130
Tabela 25 - Resultados apresentados pelo rejeito 1RS com adição de ácido (teste 1) ....	131

Tabela 26 - Resultados apresentados pelo carvão 1CA à densidade de polpa de 20% (teste 2) .....	132
Tabela 27 - Resultados apresentados pelo carvão 1CA à densidade de polpa de 50% (teste 2) .....	133
Tabela 28 - Resultados apresentados pelo rejeito 1RF à densidade de polpa de 20% (teste 2) .....	134
Tabela 29 - Resultados apresentados pelo rejeito 1RF à densidade de polpa de 50% (teste 2) .....	135
Tabela 30 - Resultados apresentados pelo carvão 2CA (teste 3); densidade de polpa=20%	136
Tabela 31 - Resultados apresentados pelo rejeito 1RU (teste 3); densidade de polpa=20%	137
Tabela 32 - Resultados apresentados pelo rejeito 2RS (teste 3); densidade de polpa = 20%	138
Tabela 33 - Resultados apresentados pelo rejeito 2RP (teste 3); densidade de polpa = 20%	139
Tabela 34 - Resultados apresentados pelo rejeito 2RP (teste 3); densidade de polpa = 50%	140
Tabela 35 - Produção de sulfatos nos materiais sulfetados do teste 3 (escala de labo- ratório) .....	141
Tabela 36 - Composição da lixívia de 20 dias dos experimentos do teste 3 (escala de laboratório) .....	142

	Página
Tabela 37 - Resultados apresentados pelo carvão 2CA (pilha 1) .....	143
Tabela 38 - Resultados apresentados pelo rejeito 1RU (pilha 2) .....	144
Tabela 39 - Resultados apresentados pelo rejeito 2RS (pilha 3) .....	145
Tabela 40 - Resultados apresentados pelo rejeito 2RP (pilha 4) .....	146
Tabela 41 - Resultados apresentados pelo rejeito 2RP (pilha 5) .....	147
Tabela 42 - Resultados apresentados pelo rejeito 2RP (pilha 6) .....	148
Tabela 43 - Produção de sulfato pelas pilhas de material sulfetado em escala piloto ...	149
Tabela 44 - Composição da lixívia de 40 dias das pi lhas de material sulfetado (escala piloto)	150

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Oxidação do íon ferroso como função do pH e da presença do <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> .....	28
Figura 2 - Modelo de lixiviação bacteriana da pirita .....	30
Figura 3 - Planta baixa dos leitos de lixiviação (Teste em escala piloto) .....	57
Figura 4 - Cortes dos leitos de lixiviação (Teste em escala piloto) .....	58
Figura 5 - Esquema do sistema piloto de lixiviação .....	59
Figura 6 - Resultados (pH, Redox e Ferro Total lixiviado) do teste 1: Rejeito 1RP .....	69
Figura 7 - Resultados (Remoção de $S_{\text{PIRÍTICO}}$ ) do teste 1: Rejeito 1RP .....	70
Figura 8 - Resultados (pH, Redox e Ferro Total lixiviado) do teste 1: Rejeito 1RS .....	73
Figura 9 - Resultados (Remoção de $S_{\text{PIRÍTICO}}$ ) do teste 1: Rejeito 1RS .....	74
Figura 10 - Resultados (pH, Redox e Remoção de $S_{\text{PIRÍTICO}}$ ) do teste 2: Carvão 1CA .....	77
Figura 11 - Resultados (pH, Redox e Remoção de $S_{\text{PIRÍTICO}}$ ) do teste 2: Rejeito 1RF .....	79
Figura 12 - Resultados (pH, Redox e Ferro Total) do teste 3: Carvão 2CA (20%) e Rejeitos: 1RU (20%); 2RS (20%) e 2RP (20%) .....	82

Figura 13 - Resultados (Condutividade, Acidez e Sulfatos) do teste 3: Carvão 2CA (20%) e Rejeitos: 1RU (20%); 2RS (20%); e 2RP (20%) .....	84
Figura 14 - Resultados (Massa de Sulfato Produzida e Remoção de $S_{TOTAL}$ ) do teste 3: Carvão 2CA (20%) e Rejeitos: 1RU (20%); 2RP (20%) e 2RP (50%) .....	86
Figura 15 - Resultados (pH e Redox) do teste piloto: Pilha 1: Carvão 2CA, 50 l/h, 8h/dia; Pilha 4: Rejeito 2RP, 50 l/h, 24h/dia; Pilha 5: Rejeito 2RP, 50 l/h, 8h/dia; e Pilha 6: Rejeito 2RP, 35 l/h, 8h/dia ...	90
Figura 16 - Resultados (Condutividade e Ferro Total) do teste piloto: Pilha 1: Carvão 2CA, 50 l/h, 8h/dia; Pilha 4: Rejeito 2RP, 50 l/h, 24h/dia; Pilha 5: Rejeito 2RP, 50 l/h, 8h/dia; e Pilha 6: Rejeito 2RP, 35 l/h, 8h/dia .....	91
Figura 17 - Resultados (Acidez) do teste piloto: Pilha 1: Carvão 2CA, 50 l/h, 8h/dia; Pilha 4: Rejeito 2RP, 50 l/h, 24h/dia; Pilha 5: Rejeito 2RP, 50 l/h, 8h/dia; e Pilha 6: Rejeito 2RP, 35 l/h, 8h/dia .....	92
Figura 18 - Resultados (Sulfatos) do teste piloto: Pilha 1: Carvão 2CA, 50 l/h, 8h/dia; Pilha 4: Rejeito 2RP, 50 l/h, 24h/dia; Pilha 5: Rejeito 2RP, 50 l/h, 8h/dia; e Pilha 6: Rejeito 2RP, 35 l/h, 8h/dia	93

Figura 19 - Resultados (Massa de Sulfato Produzida) do teste piloto: Pilha 1: Carvão 2CA, 50 l/h, 8h/dia; Pilha 4: Rejeito 2RP, 50 l/h, 24h/dia; Pilha 5: Rejeito 2RP, 50 l/h, 8h/dia; e Pilha 6: Rejeito 2RP, 35 l/h, 8h/dia .....	94
Figura 20 - Resultados (Remoções de $S_{TOTAL}$ e $S_{PIRÍTICO}$ ) do teste piloto: Pilha 1: Carvão 2CA, 50 l/h, 8h/dia; Pilha 4: Rejeito 2RP, 50 l/h, 24h/dia; Pilha 5: Rejeito 2RP, 50 l/h, 8h/dia; e Pilha 6: Rejeito 2RP, 35 l/h, 8h/dia .....	95
Figura 21 - Correlação entre remoção de $S_{TOTAL}$ e conteúdo de cinzas, apresentada pelos testes em escala de laboratório à 20% de densidade de polpa e 20 dias de teste .....	112
Figura 22 - Correlação entre a remoção de $S_{PIRÍTICO}$ e o seu conteúdo inicial, apresentada pelos testes em escala de laboratório à 20% de densidade de polpa e 20 dias de teste .....	113

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de atividades econômicas provoca alterações no meio ambiente, muitas vezes indesejáveis. Este binômio, desenvolvimento/poluição, deve ser administrado de forma racional pelas partes envolvidas. Poluição é um termo de significado amplo. A legislação básica da SEMA em 1983 define poluição como a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que, direta ou indiretamente, prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população, que criem condições adversas às atividades sociais e econômicas, que afetem desfavoravelmente a vida, as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente e que lancem matéria ou energia em desacordo com os padrões estabelecidos. É um anseio justo das comunidades, o controle e minimização das alterações do meio ambiente, julgadas nocivas à vida. Entretanto, é prudente e sábio, discernir e reconhecer o ponto de equilíbrio entre a preservação do meio ou sua adaptação aos objetivos humanos, e os recursos disponíveis para tal, sem o que inviabilizam-se soluções ou inibem-se atividades econômicas geradoras de empregos e riquezas.

As técnicas tradicionais utilizadas no combate a poluição, muitas vezes, apresentam um custo expressivo. Portanto, deve-se lançar mão de técnicas alternativas que diminuam os custos envolvidos. Entre estas técnicas está a recuperação de insumos básicos a partir dos rejeitos dos processos industriais que, de outra forma, iriam poluir o meio ambiente. Depósitos de resíduos de uma época podem vir a ser matérias primas para a geração seguinte.

Uma das atividades econômicas que provoca grandes alterações no meio ambiente é a mineração e beneficiamento do carvão, atividade esta que vem experimentando grande desenvolvimen

to nos últimos anos em função das crises mundiais do petróleo.

A indústria da extração de carvão é comprovadamente poluidora do meio ambiente, sendo que o principal fator poluente é o mau acondicionamento dos rejeitos piritosos do carvão, acarretando poluição hídrica sob diversas formas (Alvarez, 1978; Monteggia, 1980 e Freitas, 1982). O contato destes rejeitos com o ar, água e bactérias produz ácido sulfúrico, acarretando decréscimo no pH nos recursos hídricos da região a níveis impróprios para a vida, precipitação de compostos de ferro e dissolução de metais pesados.

Inúmeras técnicas foram propostas para solucionar estes problemas, entre as quais pode-se citar: acondicionamento adequado dos rejeitos piritosos, tratamentos diversos para a lixívia ácida dos rejeitos, técnicas de mineração mais adequadas, etc. No entanto, todas estas técnicas apresentam um custo embutido que se refletirá no preço final do carvão. Portanto, a escolha recairá na alternativa que onere menos este preço.

É dentro deste contexto que se situam os objetivos deste trabalho. Propõe-se a utilização de uma biotecnologia, a biolixiviação dos rejeitos piritosos, para o controle da poluição nas regiões carboníferas do país. Este processo permitirá, ainda, a recuperação de compostos de enxofre da lixívia resultante. Isto permitirá a possibilidade de se chegar a uma situação extrema, onde o controle ambiental não onerará o preço final do carvão, chegando mesmo a se refletir numa diminuição do mesmo.

Neste trabalho se estuda a lixiviação microbiológica de rejeitos piritosos de carvões procedentes das regiões de Charqueadas (RS) e de Urussanga (SC). Ainda, é estudado a utilização do mesmo princípio para a dessulfurização de um determinado carvão da região de Urussanga (SC). Os trabalhos são desenvolvidos em laboratório e em escala piloto.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 - Objetivos gerais

Propõe-se o uso da biolixiviação, no controle ambiental, em duas frentes. Primeiramente, no controle dos efeitos danosos, nos recursos hídricos das regiões carboníferas do país, ocasionados pela disposição incorreta dos rejeitos piritosos provenientes dos processos de beneficiamento do carvão. Em segundo lugar, com o uso deste processo na dessulfurização do carvão, espera-se obter uma diminuição na poluição atmosférica acarretada quando da queima do mesmo.

Ainda, espera-se que este estudo venha a contribuir para o desenvolvimento do estado da arte da biolixiviação de rejeitos sólidos, bem como, na formação de recursos humanos neste importante campo do conhecimento humano.

### 2.2 - Objetivos específicos

O trabalho é realizado em dois níveis: em laboratório e em escala piloto.

A nível de laboratório objetiva-se:

- Verificar a biolixiviabilidade de rejeitos piritosos com diferentes concentrações de enxofre e de diferentes procedências {Charqueadas (SC) e Urussanga (SC)}
- Verificar a biolixiviabilidade de um carvão CPL oriundo de Urussanga (SC).
- Testar a adoção de duas diferentes densidades de polpa (20 e

50%) na biolixiviação de rejeitos piritosos de carvão.

- Estimar o consumo de ácido exigido na fase inicial do processo para os diversos tipos de rejeito e o carvão.
- Verificar a influência do conteúdo de cinzas apresentado pelo material sulfetado no processo.
- Verificar o efeito do conteúdo inicial de enxofre no material sulfetado, nas remoções do mesmo, obtidas.

O estudo a nível de escala piloto pretende:

- Proporcionar comparações com os dados obtidos em laboratório, para diversos rejeitos e o carvão, tais como: taxa de extração de enxofre e meia-vida da pilha.
- Tentar fixar parâmetros de projeto para utilizações comerciais do processo.
- Tentar fixar parâmetros operacionais de acompanhamento do processo de biolixiviação em plantas comerciais.
- Verificar qual o melhor regime de fluxo, o contínuo ou o intermitente, com um período de funcionamento de 8h/dia.
- Verificar qual a melhor taxa de aplicação entre duas testadas: 88 e 125 l/m<sup>2</sup>/dia.

### 3. POSICIONAMENTO DO TRABALHO NO CONTEXTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO

A atual crise energética fez com que todos se voltassem para o desenvolvimento de formas alternativas de energia doméstica, pois este desenvolvimento se constitui em importante fator gerador de divisas, seja pela substituição de importações, seja pela exportação de excedentes energéticos (CATÃO, 1986). O carvão é a nossa principal fonte de energia doméstica. Verifica-se que o setor adquiriu um grande impulso a partir da crise mundial do petróleo da primeira metade dos anos 70. De 2,7 milhões de toneladas de carvão vendável, isto é, carvão energético mais carvão metalúrgico, produzidos em 1975, passou-se para 7,3 milhões de toneladas em 1985. Junta-se a isto o fato das reservas brasileiras de carvão, conhecidas em 1973, eram de 3 bilhões de toneladas, sendo hoje avaliadas em 22 bilhões de toneladas (MONTENEGRO, 1986). Estes números nos dão uma idéia do impulso observado pelo setor nos últimos anos.

Para cada tonelada de carvão vendável produzido, tem-se aproximadamente 2 toneladas de rejeitos descartados do processo. Como já foi comentado anteriormente, trabalhos realizados pelo IPH/UFRGS nos anos de 1977, 1980 e 1982, na região carbonífera de Santa Catarina, comprovam que a principal fonte poluidora, no setor da indústria do carvão, é o mau acondicionamento destes rejeitos. Até bem pouco tempo atrás estes rejeitos eram colocados, sem nenhum cuidado, em qualquer lugar.

Considerando a necessidade de conciliar a expansão da produção e uso do carvão mineral, com a preservação da integridade do meio ambiente, extremamente degradado, o Governo Federal baixou portaria (08 Jul 82), estabelecendo um prazo para

que as empresas mineradoras de carvão apresentassem ao DNPM e à SEMA, projeto e cronogramas de implantação dos sistemas necessários ao controle da poluição gerada por suas atividades.

No entanto, os processos tradicionais de tratamento (melhor planejamento da mineração e disposição dos rejeitos, segregação das águas de subsolo, selagem das minas de subsolo, recirculação das águas de lavagem do carvão, uso das bacias de retenção de finos de lavagem e/ou moagem do carvão e neutralização dos efluentes extremamente ácidos) acabam por onerar o preço final do carvão e, conseqüentemente, predispondo os empresários do setor contra estas soluções.

Este fato tem levado pesquisadores brasileiros ao desenvolvimento de novas metodologias que atenuem ou mesmo solucionem o problema ambiental, onerando o menos possível o preço final do carvão. Neste caminho pode-se citar o trabalho que ganhou o segundo prêmio no 2º Concurso Nacional de Tecnologias Apropriadas em Saneamento Básico, no qual é proposto o uso de carvões ativados nacionais para a remoção de acidez das águas de drenagem ácidas das minas (DE LUCA, 1984).

Pode-se, no entanto, visualizar o problema sob um enfoque diverso, considerando os rejeitos piritosos do carvão, tão danosos ao meio ambiente, como matéria-prima para a produção de enxofre. O Brasil importa, anualmente, cerca de 1 milhão de toneladas de enxofre. Estima-se que na Região Carbonífera de Santa Catarina (RCSC), são "perdidas" nos rejeitos aproximadamente 1 milhão de toneladas/ano de enxofre. Acredita-se que parte deste enxofre possa ser recuperado, com isso, reduzindo o custo da produção e proteção ambiental na exploração do carvão, e ainda, diminuindo a dependência brasileira da importação de enxofre.

Já existe uma indústria, a Indústria Carboquímica Catarinense (ICC), explorando os rejeitos para a produção de áci

do sulfúrico, sendo este ácido, por sua vez, utilizado na produção de ácido fosfórico para adubo. A capacidade da ICC é de 200.000 toneladas/ano de rejeito concentrado, representando isso, somente um reaproveitamento de 1,26% dos rejeitos piritosos da RCSC. Resumidamente, o processo industrial para a produção de enxofre a partir da pirita é composto por uma moagem prévia do rejeito, concentração em série de peneiras até se obter um produto com 22% de enxofre e posterior ustulação da pirita na presença de oxigênio em alta temperatura. Os gases que aparecem com a queima, passam através de um leito ou solução adsorvente, e o enxofre elementar ou compostos sulfurados são recuperados. Deve-se notar, no entanto, que somente o concentrado é utilizado fazendo com que o problema ambiental continue a existir (FREITAS, 1982).

Existe, portanto, a necessidade de mais pesquisa e desenvolvimento de tecnologias novas para a recuperação de enxofre a partir dos rejeitos de carvão. Com isso visa-se atenuar os efeitos danosos ao meio ambiente e ao mesmo tempo atenuar os custos do controle ambiental ou mesmo numa situação extrema de eficiência, baratear o preço final do carvão.

\* A técnica da biolixiviação preconiza o uso de certas bactérias enxofre-ferro oxidantes que, na presença de ar e umidade, quebram as moléculas de pirita, solubilizando com isso, o enxofre e secundariamente o ferro. Aqui, visualiza-se o processo ocorrendo em grandes pilhas de rejeitos, sendo molhadas com uma solução adequada às necessidades das bactérias, a solução percolando pela pilha, sendo recolhida numa base impermeável e recirculada para a pilha novamente. Quando a concentração de enxofre nesta solução atingisse um determinado valor que torna-se economicamente viável a sua extração, o sistema seria purgado para uma planta de extração de enxofre.

o processo se presta, também, para a dessulfurização

do carvão, isto é, a remoção, a níveis aceitáveis, do conteúdo de enxofre de um determinado carvão. Carvões que apresentam elevados teores de enxofre causarão incrustações nas caldeiras, perderão seu poder coqueificante e acabarão por poluir a atmosfera com  $\text{SO}_2$ . Esta é mais uma das várias vantagens econômicas do processo.

★ A técnica da biolixiviação é usada na metalurgia extrativa de minérios de baixos teores, principalmente para a extração de cobre e urânio, sendo então chamada de biometalurgia ou ainda biohidrometalurgia.

O processo pode ser classificado como uma biotecnologia convencional, isto é, o uso do microorganismo na sua forma natural sem melhoramentos genéticos.

Além das vantagens já comentadas, a pesquisa e desenvolvimento, nesta área do conhecimento, é de suma importância nos países em desenvolvimento. Várias são as razões para isso (DAGNINO, 1985):

- O pequeno requerimento de recursos necessários. Como outras áreas da biotecnologia, é este um campo onde os investimentos em novos equipamentos e laboratórios é pequeno, dado ao baixo custo ou a existência dos mesmos.
- A existência de uma razoável base de recursos humanos em ciências biológicas que, através de políticas adequadas, poderiam gerar uma capacitação em biolixiviação, como de uma maneira geral em biotecnologia, suficiente para a realização de pesquisa autóctone.
- A especificidade dos diversos tipos de rejeito, que faz com que "cada rejeito seja um rejeito", o que tende a desestimular

lar a prática extremamente comum em outros setores, principalmente industriais, de simples transferência de tecnologia.

- A simplicidade e baixo custo das instalações de lixiviação bacteriana em operação, que operam em escala comercial nos países desenvolvidos.
- A modularidade dos processos de biolixiviação. Em outras palavras o processo é praticamente insensível a economias de escala, o que poderá favorecer a exploração rentável de rejeitos por pequenas empresas.
- O fato de tratar-se de uma tecnologia desincorporada, permite uma sensível redução de investimento, principalmente os realizados em divisas estrangeiras.
- O incipiente estágio de conhecimento na área permitirá que a diferença de capacidade dos diversos grupos de pesquisa, empresas ou países, seja pequena. Este momento é crucial pois, caso não seja aproveitada esta situação, o crescente desnível em termos de recursos aplicados e, portanto, de conhecimento, tende a fortalecer a racionalidade da importação de tecnologia sob a argumentação, ou pretexto, de que "não se deve reinventar a roda".

Por todas as razões aqui arroladas conclui-se que a biolixiviação do carvão e de seus rejeitos piritosos é um campo, do conhecimento humano, emergente e com grandes perspectivas futuras.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 - Introdução

Nos últimos anos houve um crescimento significativo do número dos processos industriais, que se utilizam da atividade de microorganismos, ampliando o campo da Biotecnologia. A lixiviação bacteriana é um desses processos.

A lixiviação bacteriana tem sido utilizada como uma técnica de metalurgia extrativa no que tange a recuperação de certos metais, como o cobre e o urânio, de seus minérios de baixos teores. Por esse motivo, são encontradas na literatura definições como estas:

- A lixiviação microbiológica é um processo de extração de metal no qual certos microorganismos catalizam as reações de oxidação (BERRY & MURR, 1978).

- A lixiviação bacteriana baseia-se na atividade de bactérias do gênero *Thiobacillus*, que mobilizam a energia de oxidação de íons ferrosos e compostos reduzidos de enxofre, em benefício de seu metabolismo, tendo como resultado prático a solubilização de metais de interesse comercial (ANDRADE & FRANÇA, 1984).

No entanto, quando se utiliza esta tecnologia para o controle ambiental das regiões carboníferas, concomitantemente com a recuperação de compostos de enxofre da lixívia ácida do processo, outro tipo de definição se impõe:

- A lixiviação microbiológica é o processo pelo qual

certas bactérias atacam os sulfetos minerais contidos no carvão e em seus rejeitos, em proveito de seus metabolismos, liberando no processo grandes quantidades de compostos de enxofre e, secundariamente, o metal ou metais associados.

Esta tecnologia, apesar de relativamente nova como processo, é bem antiga como fenômeno. A presença de cobre nas águas de drenagem de minas deste metal já era conhecida, consecutivamente, pelos Fenícios, Romanos, Árabes e Espanhóis. A mais antiga planta de lixiviação bacteriana de que se tem notícia, foi realizada em Rio Tinto, Espanha, em 1670, para extração de cobre a partir de minérios de baixo teor deste metal, a despeito do pouco ou nenhum conhecimento de como o processo se realizava. Somente em 1922, o trabalho pioneiro de RUDOLFS & HELBROUNER, alertava para a evidente existência de certos microorganismos, ainda não identificados, capazes de promover a transformação de sulfetos de ferro e zinco para a forma de sulfatos. Em 1947, COLMER & HINKLE, pela primeira vez isolaram o microorganismo *Thiobacillus ferrooxidans* a partir da drenagem ácida de minas de carvão betuminoso (TORMA, 1970 e 1977; FLETT, 1981; FRIDMAN, 1983 e ANDRADE & FRANÇA, 1984).

Hoje, o processo de lixiviação bacteriana é uma realidade em muitos países. Canadá, Estados Unidos, Austrália, Peru, Chile, Japão e outros, utilizam industrialmente esse processo como uma alternativa aos seus setores de metalurgia extrativa (FRIDMAN, 1983).

No entanto, este processo envolve complexas interações entre os microorganismos, os substratos e a concentração de nutrientes, as quais não são ainda completamente compreendidas. Junta-se a isso, o fato de que a otimização em termos econômicos, deste processo, requer um melhor entendimento dos vários fatores que influenciam o crescimento das bactérias e, como consequência, o processo de dissolução microbiológico do metal (TORMA, 1977).

No Brasil, embora a divulgação do tema seja relativamente antiga, se atentarmos para o seu estágio incipiente nos países desenvolvidos, tem sido bastante pequena a quantidade e impactos das pesquisas levadas a cabo no país. Até recentemente, existiam apenas três grupos de pesquisas na área (DAGNINO, 1985):

- O Setor de Lixiviação Bacteriana da Divisão de Tratamentos de Minérios, do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), vem operando desde 1973 na pesquisa com minérios de cobre das minas de Camaquã e Caraíba, minérios de urânio e zinco, e com carvões piritosos do Rio Grande do Sul e Santa Catarina.

- No Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), do Ministério das Minas e Energia, foram realizados estudos em escala de bancada, com minérios de cobre e carvões piritosos.

No Laboratório de Processos de Poços de Caldas, da Nuclebrás, a partir de 1979, montaram-se experimentos de laboratório para a pesquisa com bactérias isoladas, principalmente das minas de Figueira (SP) e Poços de Caldas (MG), operadas pela companhia.

A partir de 1986, o Setor de Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, aproveitando a sua experiência prévia em controle ambiental, na região carbonífera de Santa Catarina (ALVAREZ, 1978; MONTEGGIA, 1981; FREITAS, 1982 e DE LUCA 1982 e 1984), começou a pesquisar a biolixiviação como uma alternativa para as técnicas tradicionais de disposição dos rejeitos de carvão. Primeiramente, foram realizados testes de lixiviabilidade, em laboratório, para um determinado rejeito da Mina Rio Deserto em Santa Catarina (MARQUES, 1986). A partir dos resultados promissores desta primeira etapa, novos caminhos foram vislumbrados. Este trabalho se propõe começar a percorrê-los.

## 4.2 - O carvão

### 4.2.1 - Generalidades

O carvão é definido, segundo o L $\acute{e}$ xico Internacional de Petrografia do Carvão de 1963, como uma rocha sedimentar combustível, formada a partir de determinados vegetais, encontrados em diferentes estados de conservação e tendo sofrido so terramento e compactação em bacias originalmente pouco profundas.

Resulta da alteração ao abrigo do ar e em ambiente pantanoso, lagunar ou deltáico, de troncos, caules, raízes, fo<sub>l</sub>has, esporos, resinas e outros componentes dos vegetais que cresciam "in loco" ou foram transportados e acumulados nas de<sub>l</sub>pressões do terreno (ABREU, 1973).

O carvão mineral, originado em um ambiente francamen<sub>te</sub> redutor, é composto principalmente de carbono, hidrocarb<sub>one</sub>tos voláteis e uma associação inorgânica representada tanto pe<sub>l</sub>os sulfetos de ferro quanto pelas cinzas (MACHADO, 1985).

Nos vários estágios de transformação da planta em carvão, varia constantemente o teor de carbono, hidrogênio e oxigênio, havendo um progressivo aumento de carbono e uma dimi<sub>ni</sub>uição de hidrogênio e oxigênio. As diversas transformações pe<sub>l</sub>as quais passa a rocha sedimentar, podem ser esquematizadas, segundo a escala de grau de carbonização abaixo (UFRGS, s.d.):

#### VEGETAL-TURFA-LINHITO-HULHA-ANTRACITO-GRAFITE

O carvão normalmente se situa entrê a hulha e o an<sub>tracito</sub>, com classificações intermediáveis como carvão betuminoso e antracitoso. Como a parte orgânica do carvão é a parte útil e combustível, enquanto a inorgânica constitui a cinza, verifica-se que quanto mais alto estiver o carvão na escala de

grau de carbonização, menor será o seu conteúdo de cinzas e conseqüentemente melhor será o carvão (ABREU, 1973).

O carvão é extraído das camadas que se acham, às vezes, quase na superfície do solo (extração a céu aberto), porém, mais frequentemente em profundidade de centenas de metros (extração por poços e galerias). As diversas bacias apresentam camadas de carvão mais ou menos puro ou tão impregnadas de matéria estranha (folhetos argilosos, piritas, calcários, etc.) que, muitas vezes, torna-se necessário um beneficiamento prévio à sua utilização. A eliminação dos materiais inúteis se processa normalmente mediante lavagem, utilizando-se as diferenças de peso específico, entre o carvão e as impurezas (ABREU, 1973).

Todos os autores pesquisados concordam que a presença dos sulfetos minerais, tanto no carvão como nos seus rejeitos, é de fundamental importância no que se refere aos problemas ambientais ocasionados por esta atividade.

#### 4.2.2 - Origem dos sulfetos minerais no carvão

A gênese dos sulfetos minerais presentes no carvão, envolve a participação do enxofre, ferro e outros metais, dentro de dois grandes ciclos da natureza (BROCK, 1979):

- Ciclo Redox, isto é, o elemento químico vai passando por mudanças de estado de oxidação. Se esta mudança de estado de oxidação envolve a participação de microorganismos, este processo é conhecido como Ciclo Biogeoquímico.

- Ciclo de Transporte. Este ciclo descreve o movimento de um determinado elemento de um lugar para outro na terra. Este ciclo pode ser, em casos de mudanças de estado por oxidação ou redução, completado pelo ciclo Redox.

Este autor também comenta que os principais reservatórios de enxofre na natureza são as rochas sedimentares, nas quais o enxofre aparece na forma de sulfatos ou sulfetos minerais. Pela definição de carvão anteriormente apresentada, sabe-se que o mesmo é um tipo de rocha sedimentar.

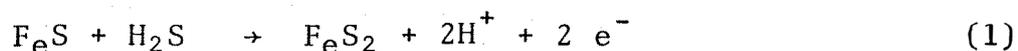
A origem dos sulfetos não está perfeitamente definida, sendo explicada por várias teorias. Entre elas vale a pena citar:

- As bactérias sulfato-redutoras, nas regiões pantanosas de zonas litorâneas ou perto de corpos d'água continentais, produzem gás sulfídrico a partir de sulfatos. Os compostos de ferro, tanto em solução como na forma coloidal ou em suspensão no lodo, reagem com o  $H_2S$  gerado biologicamente para formar um sulfeto de ferro conhecido como hidrotroilite ( $FeS \cdot nH_2O$ ). Este composto, pouco estável, é convertido num dissulfeto de ferro mais estável, a pirita ou marcasita ( $FeS_2$ ), logo abaixo das camadas superiores de sedimentos recentes. As reações que transformam a hidrotroilite em dissulfetos de ferro, embora não muito claras, parecem ser controladas pela quantidade de íons ferrosos disponíveis para reagir com  $H_2S$  (SILVERMAN & EURLICH, 1964 e TRUNDINGER, 1971).

- Os sulfetos minerais (especialmente a pirita) são formados pela reação do gás sulfídrico com águas percolantes, contendo carbonatos de ferro, ou então pela redução através da matéria orgânica, do sulfato de ferro presente nas águas subterrâneas. Os filmes de pirita que ocorrem nas fissuras do carvão, devem provavelmente ter esta origem (MACHADO, 1985).

- A presença de pirita em sedimentos marinhos ou a eles associados é explicada em parte pela primeira teoria aqui arrolada. De acordo com Berner (citado em FERREIRA et alii, 1973) através da redução do sulfato, o  $H_2S$  associado com o íon ferroso, formaria monossulfeto de ferro ( $FeS$ ). Com o aumento da con

centração de gás sulfídrico haveria a formação de pirita segundo a reação (MACHADO, 1985):



Aqui, deve-se fazer uma ressalva a respeito da presença do enxofre no carvão e em seus rejeitos. Existem três formas de enxofre no carvão: a) enxofre orgânico, na qual o enxofre, na sua forma elementar ou como sulfato, está ligado com o carbono; b) enxofre sulfático; e c) enxofre pirítico. O enxofre pirítico medido nos permite avaliar a quantidade de sulfetos presente.

#### 4.2.3 - Carvões brasileiros

As únicas ocorrências de carvão nacional de importância econômica são as dos Estados de Santa Catarina, Rio Grande do Sul e Paraná. Este carvão encontra-se na Formação Rio Bonito, do Grupo Tubarão, de idade permo-carbonífera. Estes depósitos de carvão foram formados pela acumulação de matéria vegetal desenvolvida entre épocas de glaciação e soterrada "in loco", em grande extensão, no sul de Santa Catarina e em bacias isoladas no Paraná e Rio Grande do Sul. Os carvões do sul do Brasil enquadram-se nos tipos sub-betuminosos, betuminosos e antracitosos (ABREU, 1973).

Estes carvões aparecem em camadas de pouca espessura e em condições pouco favoráveis de mineração e beneficiamento, obtendo-se um produto com elevado conteúdo de cinzas, baixo poder calorífico e alto custo. Em outras palavras, obtêm-se um combustível de qualidade inferior e rendimento medíocre (MONTE NEGRO, 1986).

Os carvões do Rio Grande do Sul possuem, em relação

ao restante das regiões carboníferas do sul do Brasil, um teor de água mais elevado e maior proporção de elementos oxidados, do que resulta um menor poder calorífico da matéria combustível. Este fato vem a indicar uma fase mais acanhada da evolução do combustível, acarretando grandes quantidades de cinzas (45 a 50%), que o classifica como sub-betuminoso. Este carvão é utilizado na sua quase totalidade para a produção de energia elétrica. Os carvões de Santa Catarina apresentam, normalmente, uma evolução maior que os do Rio Grande do Sul, consequentemente, um menor conteúdo de cinzas. São carvões com propriedades coqueificantes bastante boas. As diferenças do carvão do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, provavelmente, resultam dum tipo diferente de evolução da matéria original, em consequência, talvez não só do tipo de vegetação geradora, como das condições de ambiência durante o processo de incarbonização (ABREU, 1973).

Em termos da concentração de enxofre total, isto é, a soma das parcelas pirítica, orgânica e sulfática, verifica-se uma tendência de aumento em direção ao norte. Os carvoes do Rio Grande do Sul apresentam um baixo conteúdo de enxofre (2%) enquanto no Paraná se tem notícia de carvoes com até 14% de S (MONTENEGRO, 1986 e MACHADO, 1985).

Nas regiões de mineração do carvão do sul do Brasil, os principais sulfetos minerais encontrados dentre os mais de 125 sulfetos e sais de enxofre existentes, parecem ser a pirita e a marcasita. Ambos os sulfetos apresentam a mesma fórmula ( $FeS_2$ ). A pirita apresenta estrutura cristalina isométrica, formando também octaedros, cubos de faces estriadas, piritaedros ou massas informes. É amarela clara e apresenta forte brilho metálico, sendo o mais comum dos sulfetos. A marcasita é um polimorfo da pirita, sendo menos densa e estável que a mesma. É amarela amarronzada ou cinza muito claro, ocorrendo em nódulos ou concreções fibrorradiadas bastante típicas. No sul de Santa Catarina ocorrem os dois minerais em proporções maiores que no Rio Grande do Sul, onde existe uma predominância da pirita (MA

CHADO, 1985).

Além destes dois sulfetos ainda aparecem a pirrotita ( $\text{FeS}$ ), a calcopirita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) e a bornita ( $\text{CuFeS}_4$ ). Em concentrações menores podem ainda ser encontradas a covelita ( $\text{CuS}$ ) e a esfarelita ( $\text{ZnS}$ ) (MARQUES, 1986).

Todo o carvão brasileiro mostra sempre uma intercalação íntima de matéria argilosa e a presença de nódulos de pirita ou de pirita disseminada, ocorrências responsáveis pelo elevado teor de cinza do carvão bruto. Torna-se assim, indispensável um beneficiamento maior ou menor para conseguir tipos comerciais (ABREU, 1973).

Os principais problemas ambientais relacionados com o carvão estão ligados diretamente com a disposição dos rejeitos oriundos deste beneficiamento (ALVAREZ 1978, MONTEGGIA 1981 e FREITAS 1982).

#### 4.3 - Problemas acarretados pela presença dos sulfetos minerais

##### 4.3.1 - No carvão

O carvão pode ser utilizado comercialmente para a combustão em caldeiras, para a produção de gás e para a produção de coque metalúrgico. Para que o carvão possa ser utilizado para estes fins, entre outras coisas, é necessário que tenha um baixo teor de enxofre. De acordo com o Decreto Federal 9826, de 1946, o carvão metalúrgico obtido por beneficiamento hidromecânico, deve apresentar um teor de enxofre máximo de 1,5% e os demais tipos de carvões, no máximo, 3% de S (ABREU, 1973). Portanto, o excessivo teor de enxofre, como os observados em alguns carvões de Santa Catarina e Paraná, é um grave problema econômico para esta atividade.

Quando o carvão é queimado, a maior parte do seu conteúdo de enxofre é transformada em dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), o qual vai parar na atmosfera (DUGAN & APEL, 1978). Na atmosfera o SO<sub>2</sub> por foto-oxidação se transformará em trióxido de enxofre, o qual na presença da umidade do ar, acabará formando ácido sulfúrico ou aerossóis de sulfato. Estes produtos serão varridos da atmosfera pela vegetação terrestre, pela poeira e ventos e pela chuva (MEYERS, 1977). Esta chuva é conhecida mundialmente como "Chuva Ácida", termo muito em voga ultimamente.

Ainda, o armazenamento do carvão em pilhas expostas ao tempo, é um dos grandes fatores responsáveis pela poluição hídrica, tanto para águas subterrâneas como para as superficiais. Este fato decorre dos grandes montantes de carvão manuseados nas minas de carvão (COTTSCHLICH et alii, 1987). Este tipo de poluição acarretará problemas de acidez, precipitação de ferro e diluição de metais pesados nos recursos hídricos da região, os quais são causados pela lixiviação bacteriana dos sulfetos minerais contidos no carvão, como veremos adiante (ALVAREZ 1978, MONTEGGIA 1981 e FREITAS 1982).

#### 4.3.2 - Nos rejeitos do beneficiamento do carvão

Como já foi visto, os carvões brasileiros necessitam de beneficiamento para que possam ser utilizados. Este beneficiamento baseia-se nas diferenças entre os pesos específicos do carvão e das impurezas (ABREU, 1973).

Os processos de beneficiamento tendem a concentrar as impurezas nos rejeitos. A maioria dos métodos de lavagem, adota a separação por gravidade em meio úmido para remover impurezas do carvão. Com isso os materiais mais densos, tais como as areias, xistos e lentes de pirita vão formar os depósitos de rejeitos (FERNANDEZ Y FERNANDEZ & ACCIOLI, 1983).

Aproximadamente 70% do carvão bruto, ROM (RUN-OF-MINE), que entra no processo de beneficiamento, é classificado como rejeito e disposto como tal (MONTENEGRO, 1986). Na tabela 1 a seguir, pode-se verificar a produção brasileira de carvão no ano de 1984 e a respectiva geração de rejeitos.

Tabela 1: PRODUÇÃO SUL BRASILEIRA DE CARVÃO E REJEITOS EM 1984.

1000 t/a

Estados	Carvão Bruto (RCM)	Carvão Metalúrgico (CM)	Carvão Energético (CE)	Carvão Vendável (CM+CE)	Rejeitos	% de Rejeitos no RCM
RS	4.575	-	2.475	2.475	2.100	45.9
SC	17.821	1.010	3.467	4.477	13.344	74.9
PR	431	-	226	226	205	47.6
TOTAL	22.827	1.010	6.168	7.178	15.649	68.6

Fonte: CNP - Anuário Estatístico - 1985. In: (MONTENEGRO, 1986)

O processo de beneficiamento pode ser feito em uma ou mais etapas, portanto podendo resultar disto diferentes tipos de rejeitos. O rejeito piritoso ou primário, é considerado o refugo mais poluente do beneficiamento, possuindo por exemplo na área de Siderópolis, Santa Catarina, aproximadamente 10% de enxofre. Já na área de Candiota, Rio Grande do Sul, não existe um esquema de beneficiamento com pré-lavador em funcionamento (MACHADO, 1985).

O rejeito primário ou piritoso, da região carbonífera de Santa Catarina, já possui um esquema de comercialização mais ou menos estabelecido (ICC), quanto ao rejeito secundário e demais tipos, se houver, é possível que se encontre mercado, necessitando, entretanto, um beneficiamento (FERNANDEZ Y FERNANDEZ & ACCIOLI, 1983).

O mais sério problema decorrente tanto do armazenamento do carvão, quanto dos depósitos de rejeitos, é a drenagem ácida resultante de reações que ocorrem entre os sulfetos minerais, ar, água e bactérias. Este tipo de reação é comum em áreas de mineração de carvão, uma vez que os materiais que produzem enxofre, normalmente pirita e marcasita, são encontrados nos veios de carvão e, concentrados ainda mais em seus rejeitos. Os poluentes da drenagem ácida afetam a qualidade dos recursos hídricos da região, baixando o pH, reduzindo a alcalinidade natural, aumentando a dureza total e acrescentando quantidades indesejáveis de ferro, manganês, alumínio, sulfatos e eventualmente, metais pesados. Os recursos hídricos poluídos pela drenagem da mineração, não podem ser utilizados na irrigação e recreação. Além disso, a acumulação de lodo no leito dos rios apresenta um grave problema para a sobrevivência de peixes, as características das águas podem destruir a vida aquática, e a utilização destas águas para abastecimento requer um tratamento sofisticado e oneroso (ALVAREZ, 1978; MONTEGGIA, 1981; FREITAS, 1982; e CORSEUIL, 1984).

O processo que gera as águas ácidas a partir das pilhas de carvão e de rejeitos, expostas ao tempo, é a própria lixiviação bacteriana de sulfetos, que veremos, em detalhes, mais adiante nesta revisão.

O problema já é bastante sério e deverá se tornar ainda mais sério em função dos seguintes fatores:

- O aumento da produção nacional de carvão e a consequente geração de rejeitos. Pode-se visualizar este fato pela projeção feita, somente para a Região Carbonífera de Santa Catarina, em termos de produção de carvão e de rejeitos para os próximos anos, na tabela 2 a seguir (DE LUCA, 1986).

Tabela 2: PROJEÇÃO DA PRODUÇÃO CATARINENSE DE CARVÃO E REJEITOS  
(Estimativa de 1985 + 5% de 1986 a 1989)  
(em Toneladas)

ANO	R O M	CARVÃO VENDÁ- VEL + I.C.C.	R. GROSSOS	R. FINOS
1985	19.918.332	5.140.359	13.383.690	1.394.283
1986	20.914.249	5.397.377	14.052.875	1.463.997
1987	21.959.961	5.667.246	14.755.518	1.537.197
1988	23.057.959	5.950.608	15.493.294	1.614.057
1989	24.210.857	6.248.138	16.267.959	1.694.760

- A abandono da lavra seletiva em favor da lavra total, com o que passou-se a movimentar uma quantidade sensivelmente maior de ROM e consequentemente de rejeitos (MONTENEGRO, 1986).

- A má disposição dos rejeitos do carvão. Várzeas recebem "aterros" de material piritoso por iniciativa de seus proprietários, sem nenhuma preocupação de defesa do meio ambiente. Rejeitos são dispostos ao longo dos acostamentos das estradas, sem uma repressão efetiva (FERNANDEZ Y FERNANDEZ & ACCIOLI, 1983).

- A modernização dos equipamentos das lavadoras. Nas atuais lavadoras há uma circulação média de 2 m<sup>3</sup> de água por tonelada de ROM, nas novas está previsto algo em torno de 5 m<sup>3</sup> de água por tonelada de ROM. Se por um lado espera-se menos perda de carvão, por outro, espera-se um carvão mais puro, logo, mais impurezas ficarão nos rejeitos sólidos (FERNANDEZ Y FERNANDEZ & ACCIOLI, 1983 e MONTENEGRO, 1986).

#### 4.4 - Lixiviação microbiana de sulfetos minerais

##### 4.4.1 - Microorganismos envolvidos

A oxidação bacteriana de sulfetos minerais foi demonstrado primeiramente por BRYNER et alii. Este processo é efetuado por bactérias fortemente acidofílicas, similares aos organismos descritos por COLMER et alii e LEATHEM et alii (MARQUES, 1986).

Existe uma certa confusão no estabelecimento de que bactérias tomam parte no processo e se elas realmente são diferentes.

A partir da revisão de diversos trabalhos, conclui-se que existem, até o momento, duas espécies de bactérias do mesmo gênero, comprovadamente diferentes e participantes do processo de lixiviação bacteriana de sulfetos minerais: *Thiobacillus ferrooxidans* e o *Thiobacillus thiooxidans* (SILVERMAN et alii, 1961; UNZ & LUNAGREN, 1961; SILVERMAN & EHRLICH, 1964; TORMA, 1970; TRUNDINGER, 1971; MITCHELL, 1972; DUTRIZAC & MACDONALD, 1974; FORBISHER et alii, 1974; TUOVINEN & KELLY, 1974; TORMA, 1977; BROCK, 1979; MURR, 1980; FRIDMAN, 1983 e ANDRADE & FRANÇA, 1984).

Certamente deverão existir outros tipos de bactérias envolvidas, mas até o momento faltam informações precisas a respeito (EHRLICH, 1981).

O gênero *Thiobacillus* é formado de células gram-negativas em forma de bastonetes, polarmente flageladas e que são capazes de obter energia da oxidação do enxofre elementar, sulfetos ou tiosulfetos. Embora as bactérias que fazem parte deste gênero sejam, morfológicamente, muito similares as do gênero *Pseudomonas*, elas diferem no que tange a capacidade do *Thiobacillus* crescer autotroficamente usando compostos reduzidos

de enxofre (BROCK, 1979).

¶ A espécie *Thiobacillus ferrooxidans* caracteriza-se como: gram-negativas, na forma de bastonetes móveis (0.5x1,0µm), quimiolitotrófica, capaz de derivar energia de sulfetos metálicos, enxofre elementar ou do íon ferroso e de obter carbono do CO<sub>2</sub> em pH ácido; é estritamente aeróbia e as suas necessidades de nitrogênio são supridas por sais de amônia ou, em menor escala, por nitratos; é mesofílica e o pH ideal varia de 2,5 a 5,8 (BROCK, 1979; EHRLICH, 1981 e ANDRADE & FRANÇA, 1984).

¶ As bactérias da espécie *Thiobacillus thiooxidans* são estritamente autotróficas e aeróbicas, utilizando sais de amônia como fonte de nitrogênio, e enxofre elementar e tiosulfato como fonte de energia. Não é capaz de utilizar íons ferrosos ou mesmo sulfetos metálicos para este fim. São também mesofílicas e apresentam um crescimento ótimo com pH entre 2,0 e 3,0. Na literatura é comentado que esta espécie é capaz de sobreviver em condições extremamente ácidas, com pH igual a 0,5 ou menos (ANDRADE & FRANÇA, 1984).

Estes organismos são praticamente onipresentes na natureza e derivam suas necessidades para a vida somente de compostos inorgânicos (TORMA, 1970). Suas necessidades em termos de nutrientes são bastante modestas, incluindo certas concentrações de, principalmente, nitrogênio e fosfato e secundariamente, sulfato, magnésio, potássio e alguns traços de metais. No entanto, em ambientes de mineração, estes nutrientes estão, normalmente, naturalmente presentes. Portanto, a primeira vista, esta não deve ser uma preocupação (TUOVINEN et alii, 1971).

¶ Os *Thiobacillus* são extremamente tolerantes a metais pesados. Vários autores estudaram esta matéria. Na tabela 3, a seguir, resume-se estes estudos (TRUDINGER, 1971; TUOVINEN et alii, 1971; TORMA, 1977; LE ROUX, 1973 e 1978; NORRIS & KELLY,

1978; CHAKRABARTY, 1978; DUGAN & APEL, 1978 e MURR, 1980).

Tabela 3: TOLERÂNCIA DO *THIOBACILLUS* A METAIS

METAL	CONCENTRAÇÃO DE INIBIÇÃO (mg/l)
Alumínio	10.000
Zinco	10.000 - 120.000
Cobalto	10.000 - 30.000
Níquel	10.000 - 72.000
Manganês	9.900
Cobre	10.000 - 55.000
Ferro	40.000 - 160.000
Prata	1 - 972
Arsênio	15 - 674
Mercúrio	0,01

Ainda, deve ser mencionado o efeito inibidor causado por radiações Ultra-Violeta (CHAKRABARTY, 1978), e pela presença de matéria orgânica (FRUTOSE, LACTOSE, EXTRATO DE CARNE, PEP TONA, etc). Esta última afirmação induz a quase certeza que esgotos (alto conteúdo de matéria orgânica) inibirão a atividade das bactérias (TUOVINEN et alii, 1971).

Nas pilhas de lixiviação microbiana existem outros organismos além das bactérias ferro-enxofre oxidantes, que provavelmente sobrevivem ao meio extremamente ácido, pela formação de micro-ambientes apropriados. A microflora é formada, além dos *Thiobacillus*, por microorganismos termofílicos, por bactérias redutoras de enxofre (*Desulfovibrio*, *Enterobacter*, *Pseudomonas*, *Caulobacter*, etc.), por algas microscópicas, por

protozoários (*Amoeba*, *Eutrephia*, etc.), e por fungos. Embora a interação desta microflora seja quase desconhecida, sabe-se que todos estes organismos têm importância no equilíbrio de uma pilha. Por exemplo, pode-se citar o mutualismo existente entre os gêneros *Thiobacillus* e *Beijerinckia*. Foi comprovado que a taxa de oxidação dos sulfetos minerais aumenta com presença conjunta destes dois microorganismos. O *Thiobacillus* fornece carbono orgânico para a *Beijerinckia*, e esta, por sua vez, fixa nitrogênio para o primeiro. Este é um exemplo positivo de interação. Sabe-se, também, que certos organismos heterotróficos (*Arthrobacter*, *Mycobacterium* e a *Corynebacterium*) podem assimilar fenóis e humatos, produzindo substâncias orgânicas que poderão se acumular na pilha. Este processo acabará por inibir os *Thiobacillus* pela presença da matéria orgânica (MURR, 1980).

#### 4.4.2 - Mecanismos da lixiviação microbiana

A química e a microbiologia da oxidação de sulfetos minerais é extremamente complexa e apenas parcialmente entendida (BAKER & WILSHIRE, 1972 e JAYNES et alii, 1984).

Todos os autores pesquisados concordam sobre a existência de dois mecanismos básicos:

- **Mecanismo Direto:** Ocorre a adsorção do microorganismo na superfície do rejeito ou carvão. Sabe-se que esta adsorção é preferencial, ocorrendo somente nos lugares onde existe o sulfeto. Este mecanismo envolve a interação da célula com a superfície mineral, através de um sistema enzimático específico (BAKER & WILSHIRE, 1972; LE ROUX et alii, 1973; BERRY & MURR, 1978 e ANDRADE & FRANÇA, 1984).

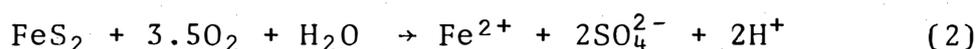
- **Mecanismo Indireto:** A bactéria coloca uma grande quantidade de íons férricos ( $Fe^{3+}$ ) em solução e estes íons atuam como um agente oxidante na superfície do sulfeto. Este mecanis-

mo abrange o ciclo  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  com duas etapas envolvidas: (a) interação química do  $\text{Fe}^{3+}$  com a superfície mineral, e (b) regeneração do  $\text{Fe}^{3+}$  pela bactéria (LUNDGREN et alii, 1972 e ANDRADE & FRANÇA, 1984).

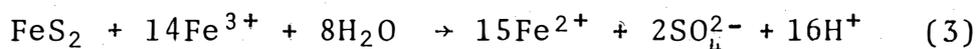
É geralmente aceito que estes dois mecanismos de oxidação ocorram de modo associado (ANDRADE & FRANÇA, 1984).

A seguir são mostradas as principais reações envolvidas na lixiviação bacteriana da pirita: (JAYNES et alii, 1984)

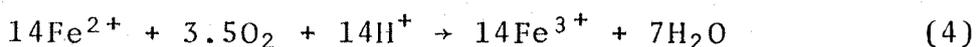
- **Mecanismo Direto:** (Espontânea ou catalizada pela bactéria)



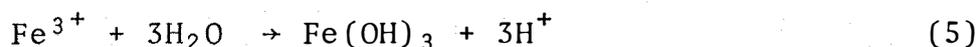
- **Mecanismo Indireto:** (Espontânea)



- **Recuperação do  $\text{Fe}^{3+}$ :** (Catalizada pela bactéria)



- **Precipitação do Hidróxido Férrico:** (Espontânea)



O processo ocorre através de reações espontâneas ou catalizadas biologicamente. Dois aceptores de elétrons estão envolvidos, o oxigênio e o íon férrico. Primeiramente a reação (2) é espontânea e pobre, utilizando-se do oxigênio como agente oxidante. Esta reação levará ao desenvolvimento de condições ácidas ( $\text{pH} < 4$ ), nas quais o íon ferroso é bastante estável na presença do oxigênio. Entretanto, o *Thiobacillus ferrooxidans*

cataliza, neste ambiente ácido, a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  à  $\text{Fe}^{3+}$ , ou seja, a reação (4). Deve-se observar que num pH neutro a reação (4) ocorrerá rápida e espontaneamente. Este fato pode ser visualizado na figura 1 a seguir (BROCK, 1979).

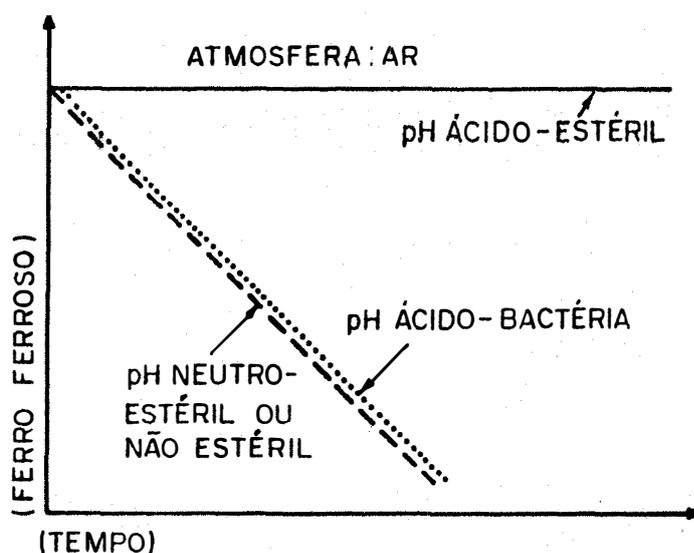
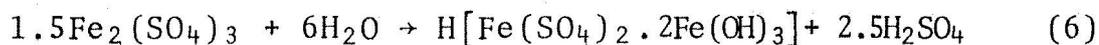


FIGURA 1 - OXIDAÇÃO DO ION FERROSO COMO FUNÇÃO DO pH E DA PRESENÇA DO THIOBACILLUS FERROOXIDANS

O íon férrico formado pela reação (4), permanece solúvel desde que o pH seja no mínimo igual a 2.5. Portanto, o  $\text{Fe}^{3+}$  poderá reagir prontamente com mais pirita, reação (3), oxidando-a. O íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) será novamente oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$  pelas bactérias, e este por sua vez, reagirá com mais pirita, desta forma ocorrerá um rápido incremento da taxa de oxidação da pirita (ciclo de propagação). Quando o pH for maior do que 2.5,

o íon férrico será hidrolizado, formando o hidróxido férrico, reação (5), que precipitará (BROCK, 1979).

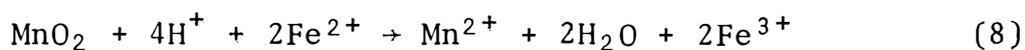
Outras reações podem ocorrer no lugar da reação (5). Hidróxidos mais complexos podem ser formados, como por exemplo jarosite ou potássio jarosite, que igualmente precipitarão, formando uma camada que isolará o sulfeto da ação das bactérias. A seguir são mostradas as reações formadoras dos dois hidróxidos aqui citados (MURR & MEHTA, 1982).



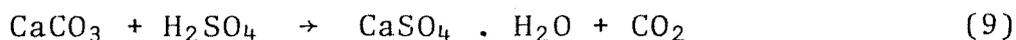
A reação (2), uma vez estabelecida as condições ácidas, será catalizada pelo *Thiobacillus thiooxidans* ou então pelo *T. ferrooxidans*, se caracterizando desta forma o mecanismo de contato direto (MURR & MEHTA, 1982 e ANDRADE & FRANÇA, 1984).

Deve-se notar que somando as reações (3) e (4) obteremos a reação (1), assim, apesar dos mecanismos serem diferentes, o resultado é o mesmo: dois moles de ácido são produzidos para cada mol de pirita e três e meio moles de oxigênio consumidos (JAYNES et alii, 1984).

Claramente o passo limitante do processo é a recuperação do  $\text{Fe}^{3+}$ , reação (4). No entanto, a biolixiviação pode funcionar sem  $\text{Fe}^{3+}$  pelo mecanismo de contato direto. Ainda, existe uma outra maneira de tornar a reação limitante rápida, sem a presença da bactéria, pela reação do  $\text{Fe}^{2+}$  com óxido de manganês num pH < 5.5. O óxido de manganês está normalmente presente nos rejeitos (EVANGELOU, 1983).



No carvão e, principalmente nos rejeitos do mesmo, poderá ocorrer consumo do ácido produzido nas reações (2) e (3) pela ganga mineral. Argilas, outros silicatos e carbonatos poderão causar este efeito. Pode-se exemplificar este processo com a reação (9) a seguir (MURR, 1980).



Pode-se visualizar o processo, como um todo, na figura 3 a seguir (JAYNES et alii, 1984).

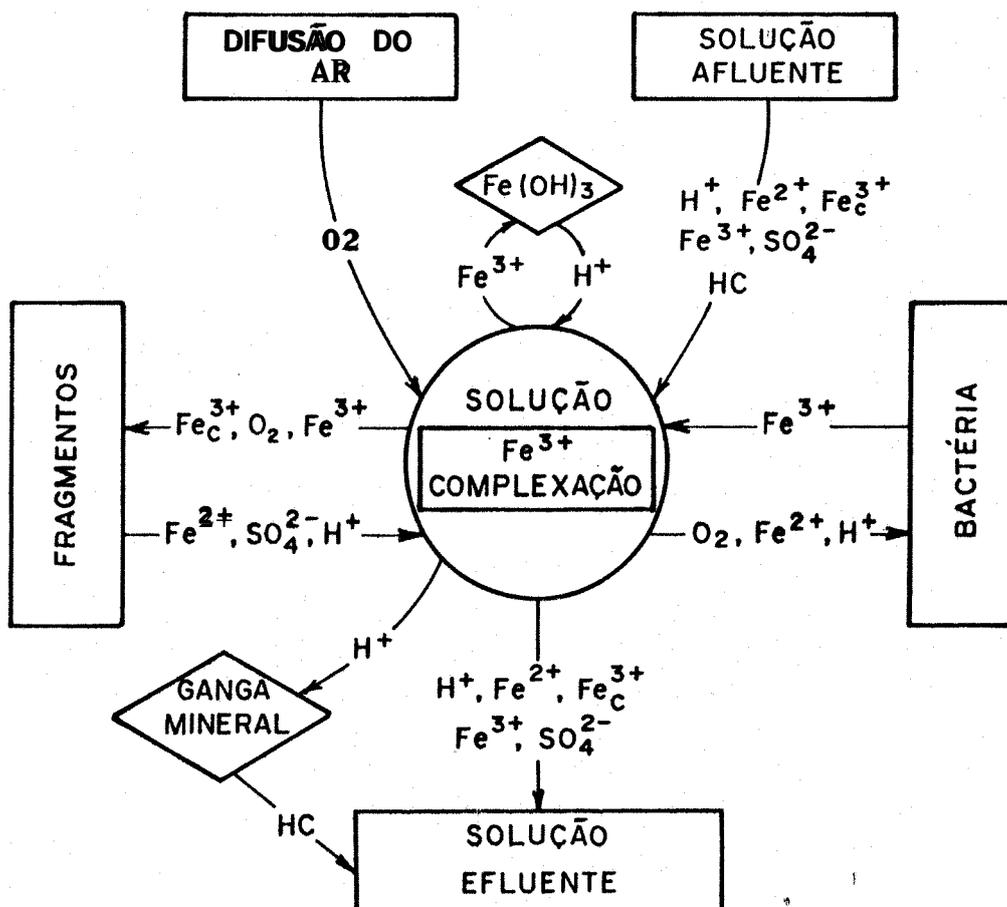


FIGURA 2 - MODELO DA LIXIVIAÇÃO BACTERIANA DA PIRITA

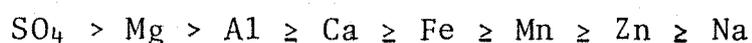
Neste modelo considera-se a oxidação da pirita, representada pelas equações (2) e (3), ocorrendo na superfície dos grãos de pirita contidos no carvão ou nos rejeitos do mesmo (lado esquerdo da fig. 2). Os reagentes e produtos da oxidação difundem-se entre a pirita e a solução lixivante que envolve os fragmentos de carvão ou de rejeito. A oxidação do íon ferroso é feita pela bactéria no interior da solução lixivante. A oxidação da pirita e do íon ferroso interagem através da solução lixivante. A difusão de oxigênio é feita entre os poros cheios de ar e a solução. A hidrólise do  $Fe^{3+}$ , equações (5), (6) e (7), em  $pH > 2.5$ , tem os seus produtos representados como  $Fe^{3+}_c$ , acaba por remover íons férrico da solução e produzir  $H^+$ . Reações entre os  $H^+$  na solução e a ganga acabam ocorrendo: removendo  $H^+$  da solução, elevando o pH, e produzindo uma variedade de produtos, como o produzido pela reação (9), e assinalados no modelo como HC (canto esquerdo em baixo). Finalmente, espécies solúveis percolam através da pilha e são removidas com a solução (JAYNES et alii, 1984).

Do ponto de vista do meio ambiente o processo acarretará a conhecida drenagem ácida oriunda das áreas de mineração, trazendo como consequências: (a) diminuição do pH dos recursos hídricos da região, (b) com a conseqüente dissolução de metais das estruturas por onde percolou a drenagem ácida e (c) trazer do  $Fe^{2+}$  em solução, que no momento em que o pH subir e na presença de oxigênio, será oxidado a  $Fe^{3+}$ , se hidrolizará e acabará por precipitar. Na tabela 4, a seguir, pode-se ver a composição típica da drenagem ácida em regiões de mineração (BROCK, 1979).

Tabela 4: COMPOSIÇÃO TÍPICA DA DRENAGEM ÁCIDA EM REGIÕES DE MINERAÇÃO

PARÂMETRO	QUANTIDADE
pH	2.0 - 4.5
Fe <sup>2+</sup> (mg/l)	500 - 10.000
Al <sup>3+</sup> (mg/l)	100 - 2.000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	1.000 - 20.000
N,P e elementos traços	pequena quantidade

Na drenagem ácida de minas, íons são encontrados em solução. As suas concentrações vão depender do pH. No entanto, normalmente estas concentrações obedecem a seguinte ordem (EVAN GELOU, 1983):



Na literatura é comentado o fato de que para que ocorra a oxidação da pirita é necessária a presença de oxigênio (MARQUES, 1986). No entanto, outros autores reportam que o Fe<sup>3+</sup> oxida a pirita mesmo na ausência do O<sub>2</sub>. Em condições aeróbias, as bactérias aceleram a oxidação do Fe<sup>2+</sup> e do S<sub>2</sub><sup>2-</sup>, mas não alteram a taxa de dissolução da pirita. Portanto, a técnica de selagem, utilizada nas minas, para eliminar a entrada de ar poderá reduzir, mas não prevenir, a liberação de ácido (BAKER & WILSHIRE, 1972 e BROCK, 1979).

O tipo de sulfeto mineral presente, também determinará se o processo será mais ou menos efetivo. Por exemplo, a pirita (FeS<sub>2</sub>) é mais suscetível ao ataque bacteriano que a calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), e menos suscetível que a galena (PbS) (BROCK, 1979).

#### 4.4.3 - Parâmetros importantes na lixiviação bacteriana

##### 4.4.3.1 - Granulometria do material

Partindo-se do princípio que quanto menor for um volume maior será a sua superfície específica, e ainda que quanto maior é a área de sulfetos disponível, maior será a área onde se dará a oxidação da pirita, seja por que mecanismo seja, pode-se concluir que a eficiência do processo será tanto maior quanto menor for o tamanho das partículas. Este fato é mencionado por vários autores (LUNDGREN et alii, 1972; TORMA, 1977; VAISBICH et alii, 1979; DAVIES, 1981; KARGI, 1982; MURR & MEHTA, 1982; FRIDMAN, 1983; JAYNES et alii, 1984; ANDRADE & FRANÇA, 1984 e COTTSCHLICH et alii, 1987).

No entanto, também é reportado que a partir de determinado tamanho de partícula, não adianta continuar a diminuí-lo, pois a partir de então a taxa de oxidação permanece constante. Segundo o autor, isso ocorre por algum fator desconhecido que limita o processo (TORMA, 1970).

Ainda, deve-se mencionar que durante o processo de lixiviação ocorre a fragmentação do material sujeito ao processo. Esta fragmentação é induzida pelas reações que ocorrem com a ganga mineral, resultando em pressões sobre os blocos de pirita, que acabam por torná-los quebradiços. Este fenômeno aumenta a área de reação fazendo com que a eficiência do processo aumente (MURR, 1980 e MACHADO, 1985).

##### 4.4.3.2 - Quantidade e espécies de bactérias presentes

A quantidade de células viáveis parece também afetar diretamente a velocidade do processo. Em um dado tempo do processo, uma população adequada de *Thiobacillus* permitiria que os

sítios de reação do mineral fossem plenamente ocupados, com isso aumentando a eficiência do mesmo. Valores de  $10^5$  a  $10^6$  células/100 ml são reportados como ótimos (ANDRADE & FRANÇA, 1984).

No caso de ser necessária a inoculação do material a ser lixiviado, pode-se usar a própria drenagem ácida da mina, ou ainda, o efluente de algum processo de lixiviação bacteriana antigo (MURR, 1980).

Finalmente, deve-se levar em conta a possível presença de outros microorganismos que poderão inibir ou acelerar o processo, conforme foi visto no item 4.4.1.

#### 4.4.3.3 - Composição da lixívia

A solução lixiviante é responsável pelo provimento do ambiente adequado para as bactérias ferro-enxofre oxidantes e pela remoção dos produtos da oxidação (BRUYNESTEYN & DUNCAN, 1977).

Em termos dos nutrientes (N, P, K, Mg, etc.), como já foi mencionado anteriormente, estes estão presentes, normalmente, na lixívia. A disponibilidade de oxigênio controla a oxidação bacteriana de sulfetos, apesar de se saber que os microorganismos responsáveis pela lixiviação, podem usar outros oxidantes existentes no ambiente de mineração. Sabe-se que a oxidação de 1 kg de S, na passagem de sulfeto a sulfato, requer 2 kg de  $O_2$ . Também, a disponibilidade de dióxido de carbono influencia diretamente a taxa de oxidação, pelo envolvimento de bactérias autótrofas, havendo melhoria significativa na taxa de oxidação da pirita, usando-se um suprimento externo de  $CO_2$ . São recomendados valores desde 0,2% até 2% de  $CO_2$  na lixívia (BRUYNESTEYN & DUNCAN, 1977; JAYNES et alii, 1984; MACHADO, 1985 e MARQUES, 1986).

A quantidade de ferro presente na lixívia pode vir a influenciar a velocidade de lixiviação. O  $\text{Fe}^{3+}$ , embora com reconhecida ação oxidante, tendo a sua presença um comprovado efeito acelerador na oxidação de sulfetos, pode ser nocivo ao processo, quando em excesso, pois precipitaria sobre a superfície do minério, impedindo tanto o mecanismo direto quanto o indireto de ocorrer. O íon ferroso, por sua vez, possui ação sobre o metabolismo da bactéria, tendo sido demonstrado que sua adição artificial tem efeito positivo na oxidação de sulfetos minerais (SILVERMAN et alii, 1973 e ANDRADE & FRANÇA, 1984).

Deve-se tomar cuidado com a presença de inibidores na lixívia, como o mercúrio, a prata, o cádmio, etc. (SILVERMAN & EHRLICH, 1964; TUOVINEN et alii, 1971; LUNDGREN et alii, 1972; SILVERMAN et alii, 1973; MURR, 1981 e MARQUES, 1986).

Ainda, foi reportado que altas concentrações de sulfato retardam a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$ . Embora a taxa de oxidação continue a ser de 1ª ordem com respeito ao  $\text{Fe}^{2+}$ , ela é mais lenta do que na ausência de sulfato (BRUYNESTEYN & DUNCAN, 1977).

#### 4.4.3.4 - Temperatura

A temperatura exerce pronunciada influência na solubilização dos diversos produtos da oxidação de sulfetos minerais e na oxidação do íon ferroso por via bacteriana (ANDRADE & FRANÇA, 1984).

Dentro de certos limites, a atividade bacteriana aumenta com o aumento da temperatura (DUTRIZAC & MACDONALD, 1974). Vários autores recomendam uma faixa de temperatura de 25°C a 45°C para a maioria dos *Thiobacillus* (TORMA, 1970; MURR, 1980 e ANDRADE & FRANÇA, 1984). Outros citam uma faixa mais estreita, de 30°C a 40°C (TUOVINEN & KELLY, 1974 e MARQUES, 1986). A

temperatura ideal recomendada é a de 35°C (SAKAGUCHI et alii, 1976; TORMA, 1977 e ANDRADE & FRANÇA, 1984), ou de 28°C (LUNDGREN et alii, 1972 e SILVERMAN & LUNDGREN, 1973).

Bactérias ferro-enxofre oxidantes termófilas melhoram a eficiência do processo. No caso da presença destas bactérias, alguns autores, mais ou menos, concordam com uma temperatura máxima de 55°C, a qual seria o limite para a atividade biológica (DUTRIZAC & MACDONALD, 1974; TUOVINEN & KELLY, 1974; ANDRADE & FRANÇA, 1984 e MARQUES, 1986). No entanto, temperatura da ordem de 80°C também é reportada (MURR, 1980). Este mesmo autor observou temperaturas dessa grandeza no interior de pilhas ou montes de lixiviação, onde o processo estava em pleno funcionamento.

#### 4.4.3.5 - pH e potencial Redox

O pH ótimo para a lixiviação bacteriana pode variar, dependendo da fonte de energia utilizada pelas bactérias e da ganga mineral associada (ANDRADE & FRANÇA, 1984).

Em termos do processo de oxidação da pirita em si, as faixas recomendadas variam bastante de autor para autor. São as seguintes as faixas recomendadas: (a) 1,0 - 2,5 (FORBISHER, 1974 e ANDRADE & FRANÇA, 1984); (b) 2,0 - 3,0 (BAKER & WILSHIRE, 1972; BRUYNESTEYN & DUNCAN, 1977; MURR, 1980; JAYNES et alii, 1984); (c) 2,5 - 3,8 (LUNDGREN et alii, 1972).

No entanto, a partir de uma série de observações feitas por alguns dos autores revisados, é plausível recomendar-se a faixa de valores de pH entre 1,5 e 2, como mínimo e, 2,5 a 3, como máximo. São as seguintes as observações obtidas da literatura:

- (JAYNES et alii, 1984): Observou que a atividade bacteriana cessava a pH menor que 2.

- (MURR, 1980): Comenta que soluções lixiviantes com pH muito baixo, podem aumentar a reação com a ganga mineral, acelerando o consumo de ácido.

- (BAKER & WILSHIRE, 1972): Realça o fato de que valores de pH baixo podem inibir a atividade das bactérias, ou ainda, aumentar a concentração de  $Fe^{3+}$  em solução, com isso de crescendo o potencial de oxidação do  $Fe^{2+}$ .

- (LUNDGREN et alii, 1972 e MARQUES, 1986): Reportaram que as bactérias ferro-enxofre oxidantes apresentavam um crescimento máximo, em condições de laboratório, entre 1,5 e 2,0.

- (DUTRIZAC & MACDONALD, 1974; BRUYNESTEYN & DUNCAN, 1977; BROCK, 1979 e JAYNES et alii, 1984): Comentam que acima da faixa 2,5 a 3,0 de pH pode ocorrer a precipitação de óxidos e hidróxidos fêrricos sobre a superfície da pirita, com isso, impedindo o acesso da solução e do oxigênio, prejudicando o processo.

O Potencial Redox (Eh) é uma medida da tendência de um determinado substrato de doar ou ceder elétrons, isto é, indica a capacidade de oxidação ou redução do meio. Ele afeta o metabolismo celular e também a oxidação dos sulfetos que ocorre por ação do  $Fe^{3+}$  (ANDRADE & FRANÇA, 1984).

O Potencial Redox do par  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , para uma solução aquosa à 25°C é dado pela seguinte equação (STUMM & MORGAN, 1970):

$$Eh = 0.771 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (\text{em Volts}) \quad (10)$$

A partir da equação (10) é fácil constatar que equilíbrio entre as concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  ocorre para um Eh igual a +771 mV. Durante a lixiviação bacteriana este valor não deve ser ultrapassado, pois neste caso ter-se-ia mais  $\text{Fe}^{3+}$  que  $\text{Fe}^{2+}$  no processo. Este excesso de  $\text{Fe}^{3+}$  acarretaria os problemas já mencionados no item 4.4.3.3.

A medida do Redox nem sempre corresponde ao valor calculado. Em processos hidrometalúrgicos o Redox resulta de potenciais misturados, e portanto, não poderá ser usado para interpretações teóricas da química envolvida. No entanto, estas medidas servirão como um bom indicador para monitoramento e controle de operações como, por exemplo, no controle químico para lixiviação e na predição do ambiente propício para a atividade bacteriana, etc. (NATAJARAN & IWASAKI, 1974).

Talvez seja por esse motivo que tão poucos dados sobre Redox, de processos hidrometalúrgicos, sejam encontrados na literatura. Entre estes pode-se citar:

- (SAKAGUCHI et alii, 1976): Reportaram que durante uma série de experimentos sobre densidade de polpa, em concentrados de calcopirita, os valores de Eh variaram entre +275 e +515 mV.

- (TORMA, 1977): Comenta que valores de Eh maiores que +500 mV acarretavam a formação do hidróxido jarosite.

- (ANDRADE & FRANÇA, 1984): Determinam que o Eh, durante a lixiviação bacteriana, não deve ultrapassar um valor teórico de +747 mV.

#### 4.4.3.6 - Densidade de polpa e regime de fluxo

A densidade de polpa ( $D_p$ ) pode ser definida pela seguinte relação (ANDRADE & FRANÇA, 1984):

$$D_p = \frac{\text{Massa do substrato sólido (gramas)}}{\text{Volume do meio líquido (ml)}} \times 100 (\%) \quad (11)$$

Este parâmetro é utilizado, em testes de laboratório, para a determinação da relação mais adequada entre sólido e líquido. A partir dele e levando-se em conta o tempo necessário para conseguir uma determinada remoção do metal ou do enxofre, pode-se determinar uma taxa de aplicação que servirá como primeira aproximação para aplicações comerciais. A técnica de laboratório utilizada é a de frascos agitados (SHAKE FLASK).

A melhor densidade de polpa parece ser a de 20% (TORMA, 1970; SAKAGUCHI et alii, 1976; ATKINS, 1978 e MARQUES, 1986). Parece haver uma tendência a uma proporção direta entre as taxas de remoção de enxofre e a concentração de rejeito, em baixas densidades de polpa (5 a 15%), atingindo um máximo a 20%. Acima desta, as taxas tornam-se independentes desta variável e decrescem. Este declínio pode ser atribuído à interferência dos sólidos na transferência de massa de  $O_2$  e  $CO_2$  para as bactérias (TORMA, 1970 e MARQUES, 1986).

Em termos do regime de fluxo adotado em plantas de lixiviação bacteriana de sulfetos minerais, existe um quase consenso de que este deva ser intermitente.

A operação intermitente inclui períodos com e sem fluxo, os sulfetos são oxidados num ambiente aeróbio úmido, sendo que os produtos da oxidação são solubilizados na solução que envolve os fragmentos ou mantidos entre ou dentro dos fragmentos. No período com fluxo, os produtos da oxidação são removidos pe

la solução lixiviante a medida que esta percola pelo material que está sendo lixiviado (RADWAY et alii, 1987). Este tipo de operação parece melhorar o rendimento do processo, pois faz com que, durante os períodos secos, os produtos da oxidação tenham chance de vir para a superfície do fragmento juntamente com a água que, com a evaporação, apresenta um movimento de dentro para fora no fragmento (VAISBICH et alii, 1979 e MURR, 1980). A extensão do tempo de descanso é determinada pela taxa de evaporação e a concentração de sais na fase líquida em volta dos fragmentos. Quando estes dois fatores tornam-se críticos, o material deve ser molhado novamente. Este fato só é válido quando o montante total de sulfetos é suficiente para que a produção de ácido exceda o consumo de ácido pela ganga mineral. Se isso não ocorrer, o pH da fase líquida poderá subir causando a formação de óxidos e hidróxidos férricos insolúveis (BRUYNESTEYN & DUNCAN, 1977).

Apesar das aparentes vantagens do regime intermitente é citado na literatura que a operação com um regime contínuo, poderia evitar as mudanças grosseiras nas características de permeabilidade do material que está sendo lixiviado (JAYNES et alii, 1984).

#### 4.5 - Aspectos práticos nas plantas de biolixiviação

Em termos de aplicações comerciais da técnica de biolixiviação voltada para o carvão e seus rejeitos, nenhuma referência foi encontrada. Por causa disso, se tentará fazer uma apropriação das técnicas empregadas na hidrometalurgia.

Basicamente existem 2 tipos de métodos de lixiviação: (a) lixiviação por percolação e, (b) lixiviação por agitação. Dentro dos métodos de lixiviação por percolação tem-se a lixiviação em pilhas (DAVIES, 1981).

A lixiviação em pilhas pode ser feita por inundação ou por algum outro método de molhagem da pilha como, por exemplo, aspergimento, gotejamento, etc. (RUBBIO, s.d.; DAVIES, 1981).

Vários cuidados devem ser tomados no projeto e execução de plantas de lixiviação em pilhas, entre eles podemos citar (WOOLERY et alii, 1978; GILL, 1980; MURR, 1980; DAVIES, 1981 e WORSTELL, 1986):

- **Escolha adequada do terreno.** Este deverá ser o mais plano possível e estar localizado o mais próximo possível da fonte do material a ser lixiviado.

- **Preparação do terreno.** Isto normalmente é feito nivelando-se o terreno com vistas a drenagem da pilha. Algum movimento de terra poderá se fazer necessário.

- **Impermeabilização da base da pilha.** Deve-se evitar perdas da solução lixiviante para o subsolo, o que acarretaria problemas ambientais. Nos autores consultados, duas soluções aparecem: (a) utilizar polietileno numa espessura de 6 milésimos de polegada e, (b) usar uma camada de 30 cm de argila compactada. A segunda solução parece melhor, pois evitaria os riscos de perfuração do plástico.

- **Sistema de drenagem.** Foi utilizada uma rede de canos plásticos perfurados de 100 mm, cobertos por pedras roladas, formando pilhas cônicas de 1,2 m de altura por 0,3 m de largura. No caso da impermeabilização ter sido feita com o uso de plástico de alta densidade, deverão ser tomados cuidados para evitar que a impermeabilização seja afetada.

- **Disposição do material a ser lixiviado.** Aqui a recomendação principal diz respeito a procurar utilizar um material de granulometria o mais uniforme possível, para evitar a

impermeabilização de determinadas regiões da pilha. Com isso se estará evitando a formação de caminhos preferenciais para os filetes da solução lixiviante, que acarretariam o problema de se ter parte do material fora do alcance da lixívia. Também comentam algo sobre a compactação causada pelo tráfego pesado em cima da pilha, quando da disposição do material. A distribuição do material deverá ser planejada para minimizar este problema o máximo possível.

- **Sistema de distribuição da lixívia.** Foram utilizados canos de polietileno de alta densidade, de duas polegadas de diâmetro com "sprinklers" espaçados de 7.5 m. O sistema previa um cano principal no alto da pilha com secundários subindo pelos lados da mesma.

- **Tanque para adição de ácido sulfúrico.** Duas soluções são encontradas: (a) em madeira ou, (b) plástico. No caso, a solução tinha 5% de ácido sulfúrico.

- **Dimensões da pilha.** As pilhas normalmente tem forma piramidal e apresentam múltiplos de 1.80 m de altura. Este valor foi estabelecido por ser a altura da pilha deixada pela descarga de um caminhão.

- **Taxa de aplicação da solução lixiviante.** São encontradas as mais diversas taxas de aplicação, desde 20 l/dia/m<sup>2</sup> até 800 l/dia/m<sup>2</sup>.

As aplicações comerciais pesquisadas dizem respeito a extração, a partir de minérios de baixos teores, de cobre, urânio, zinco e ouro.

#### 4.6 - Cuidados ambientais nas plantas de biolixiviação

A lixívia resultante do processo de biolixiviação é uma fonte de insumos básicos. Nela são encontrados, em altas concentrações, sulfatos, magnésio, alumínio, ferro, cobre, cálcio e manganês. Também, em concentrações menores, aparecem vários metais pesados (EVANGELOU, 1983).

Por outro lado, o potencial poluidor, desta lixívia, é muitas vezes maior que o da própria drenagem ácida de minas de carvão. Por este motivo, cuidados especiais devem ser tomados, nas aplicações comerciais do processo. Entre estes cuidados, pode-se mencionar (ALVAREZ, 1978; MONTEGGIA, 1981 e FREITAS, 1982):

- Impermeabilização de todas as superfícies que entram em contato com a lixívia, de modo a se evitar a infiltração da mesma, no terreno.

- Funcionamento do processo, sempre que possível, em circuito fechado. Em outras palavras, ter-se um processo sem efluentes.

- No caso de haver efluente, o mesmo, deve ser tratado pelos processos de tratamento existentes, como, por exemplo, neutralização e adsorção em carvão ativado.

- Deverão ser previstas medidas de segurança adicionais, como a da utilização de bacias de contenção, em casos de acidentes.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 - Introdução

Os trabalhos foram realizados em duas etapas: (a) em escala de laboratório e, (b) em escala piloto.

Os testes de laboratório foram feitos utilizando-se a técnica dos frascos agitados (SHAKE FLASKS). Estes testes foram realizados para determinar a biolixiviabilidade de diversos materiais sulfetados, isto é, as suas suscetibilidades à oxidação bacteriana. Além disso, eles permitirão a obtenção de outros dados, como por exemplo, o consumo inicial de ácido, a melhor relação sólido-líquido, ou seja, densidade de polpa, a verificação da composição química da lixívia, etc.

Em função dos dados obtidos, nesta primeira etapa, poder-se-ia pensar em partir diretamente para aplicações comerciais. No entanto, a passagem da escala de laboratório para a escala real é bastante problemática. Para ter-se uma idéia do efeito de escala neste processo, pode-se dizer que, em estudos de extração de cobre, foi verificada uma extração de 50%, a partir da calcopirita, em frascos, durante aproximadamente 20 dias. Esta mesma percentagem de extração poderá ser atingida em 18 meses em colunas de lixiviação e, em 3 a 5 anos, em pilhas (FRIDMAN, 1984). Portanto, muito embora os custos elevados envolvidos, os testes de lixiviação em escala piloto são necessários.

Para os testes em escala piloto, foram construídos leitos de lixiviação com capacidade para pilhas de até 10 m<sup>3</sup> de material sulfetado. Estes testes, primeiramente, possibilitarão um confronto com os dados de laboratório e, além disso,

a obtenção de alguns parâmetros de projeto, que poderão ser usados em aplicações comerciais do processo.

## 5.2 - Materiais empregados

### 5.2.1 - Materiais sulfetados

Tanto nos testes de laboratório, como nos de escala piloto, foram estudados carvões e rejeitos piritosos de diversas composições e procedências. A tabela 5, na página a seguir, resume os dados relativos a cada um dos materiais sulfetados empregados. Para cada um deles foi estabelecido um código, para facilitar eventuais referências posteriores.

De um rápido exame da tabela 5, pode-se verificar as procedências dos diversos materiais testados. Todos estes materiais, com exceção do rejeito de carvão 1RU, são oriundos da Mina Rio Deserto de Urussanga, Santa Catarina, e foram fornecidos pela Indústria Carbonífera Rio Deserto LTDA, subsidiária da Companhia Carbonífera de Urussanga. Os materiais sulfetados fornecidos foram: (a) dois carvões pré-lavados, 1CA e 2CA; (b) dois rejeitos de carvão provenientes do lavador primário, 1RP e 2RP; (c) dois rejeitos de carvão procedentes do lavador secundário, 1RS e 2RS; e ainda, (d) um rejeito composto do material retido na bacia de sedimentação de finos, 1RF. O rejeito de carvão 1RU, procedente de Charqueadas, Rio Grande do Sul, foi fornecido pela Companhia de Pesquisas e Lavras Minerais (COPELMI). Este rejeito provém do lavador existente na Mina de Charqueadas, RS. Como nesta mina, o processo de beneficiamento do carvão é feito por um único lavador, este rejeito não possui uma classificação de primário ou secundário.

Ainda, com respeito a tabela 5, duas observações devem ser feitas. Primeiramente, os dados que faltam, foram per

Tabela 5: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS SULFETADOS QUE SERÃO TESTADOS.

Código	Material Sulfetado	Procedência	Local da Coleta	Época da Coleta	Época da Análise	Granulometria (mm)	E N X O F R E				Carbono fixo (%)	Matéria Volátil (%)	Cinzas (%)	Umidade (%)
							Total (%)	Pirítico (%)	Sulfático (%)	Orgânico (%)				
1CA	Carvão CPL	Mina Rio Deserto/SC	Estoque	jan 87	jan 87	2 - 8	1.74	0.12	*	*	*	*	41.01	*
2CA	Carvão CPL	Mina Rio Deserto/SC	Estoque	dez 86	abr 87	2 - 8	1.72	0.36	0.75	0.61	53.74	11.74	54.52	1.64
1RP	Rejeito Primário	Mina Rio Deserto/SC	Lavador Primário	jan 86	jan 86	0 - 51	6.65	4.25	1.27	1.13	7.90	11.00	81.10	1.76
2RP	Rejeito Primário	Mina Rio Deserto/SC	Lavador Primário	dez 86	abr 87	0 - 51	5.86	2.75	1.90	1.21	11.38	10.57	76.99	2.30
1RS	Rejeito Secundário	Mina Rio Deserto/SC	Lavador Secundário	jan 86	jan 86	0 - 51	3.23	2.68	0.07	0.48	11.70	10.80	77.50	2.16
2RS	Rejeito Secundário	Mina Rio Deserto/SC	Lavador Secundário	dez 86	abr 87	0 - 51	2.06	1.36	0.49	0.21	14.81	9.10	73.62	1.80
1RU	Rejeito Único	Charqueadas/RGS	Lavador	dez 86	abr 87	0 - 51	1.26	0.71	0.28	0.27	*	*	73.84	2.90
1RF	Rejeito Fino	Mina Rio Deserto/SC	Bacia de Sedimentação de finos	jan 87	jan 87	< 1	2.19	0.25	*	*	*	*	62.67	*

\* Não foi determinado.

didados por um ou outro motivo. No entanto, este fato não inviabilizará os experimentos, uma vez que, para o processo de lixiviação bacteriana, os parâmetros principais de interesse, que são o enxofre total e pirítico, estão presentes. Finalmente, de um exame da tabela 5, nota-se a existência de um intervalo de 4 meses, entre a coleta e a análise dos materiais sulfetados 2CA, 2RP, 2RS e 1RU. O que ocorreu, é que os demais materiais que constam da tabela 5, foram utilizados logo após o seu recebimento, enquanto os outros tiveram que ser armazenados, ao tempo, durante 4 meses, até que fosse possível a sua utilização. Durante este período, os materiais mencionados ficaram sujeitos ao processo de biolixiviação, pois, como já foi comentado neste texto, este processo ocorre quando os materiais sulfetados estão na presença de ar, bactérias e umidade. Por esse motivo, quando da utilização destes materiais nos testes, foi necessário proceder, então, a análise dos mesmos. No entanto, com excessão do rejeito 1RU, os outros três materiais sulfetados, haviam sido analisados quando do recebimento dos mesmos. Por problemas de laboratório, as análises do rejeito 1RU foram perdidas. Na tabela 6, a seguir, são recordadas as análises originais, de enxofre, dos materiais 2CA, 2RP e 2RS, realizadas em janeiro de 1987, para eventuais comparações.

Tabela 6: ANÁLISES DE JAN 87 DOS MATERIAIS SULFETADOS  
2CA, 2RP e 2RS

Código	Material Sulfetado	E N X O F R E			
		Total (%)	Pirítico (%)	Sulfático (%)	Orgânico (%)
2CA	Carvão CPL	1.99	1.19	0.19	0.61
2RP	Rejeito Primário	8.61	7.68	0.11	0.82
2RS	Rejeito Secundário	3.04	2.82	0.01	0.21

### 5.2.2 - Soluções lixiviantes

Todo o processo de lixiviação inclui uma fase sólida e outra líquida. Os materiais sulfetados da tabela 5, representam a fase sólida do processo. A fase líquida é a solução lixiviante.

Nos testes em laboratório, a solução lixiviante empregada, foi a própria drenagem ácida da Mina Rio Deserto de Urussanga, Santa Catarina. As principais características, desta água, podem ser vistas na tabela 7 a seguir.

Tabela 7: CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS DA DRENAGEM ÁCIDA DA MINA RIO DESERTO/SC COLETADA EM JANEIRO DE 1986

PARÂMETRO	VALOR
pH	2.70
Redox (mV)	+605
Acidez (mg/l como CaCO <sub>3</sub> )	710
Condutividade (µmhos/cm)	2000
Sulfatos (mg/l)	1480
Ferro Total (mg/l)	130

Água potável foi a solução lixiviante utilizada nos testes em escala piloto.

### 5.2.3 - Outras soluções e reagentes

Na etapa de estabilização do pH, de alguns dos testes, foi necessário adicionar ácido. Nos testes de laboratório foi utilizado o ácido sulfúrico 36N grau p.a. Nos testes em escala piloto o ácido utilizado foi o ácido sulfúrico, à 98%, comercial.

Em alguns dos testes, em escala real, houve a adição de sulfato ferroso comercial, na tentativa de se colocar um suprimento extra de  $Fe^{2+}$  a disposição do processo.

Todos os reagentes utilizados nas análises foram do grau p.a.

#### 5.2.4 - Aparelhos de medição

As determinações de pH e Redox foram realizadas com o auxílio de um pHmetro analógico da ELETRONIC INSTRUMENTS LIMITED, modelo 7020. Nas análises de pH foi utilizada uma sonda INGOLD modelo B718, tipo combinado, e nas de Redox, uma sonda ANALION, modelo ROX674, também do tipo combinado.

A condutividade foi medida num condutivímetro YELLOW SPRINGS, modelo 33(S-C-T), e as determinações de oxigênio dissolvido, num oxímetro, também YELLOW SPRINGS, modelo 57.

Nas análises de sulfatos foram utilizados dois espectrofotômetros digitais: (a) o modelo B242 da MICRONAL e, (b) o MINI 20 da BAUSCH-LOMB.

Os espectrofotômetros de absorção atômica de chama, VARIAN AA-275 e PERKIN ELMER 403, foram usados nas análises de metais.

### 5.3 - Testes em escala de laboratório

#### 5.3.1 - Metodologia

##### 5.3.1.1 - Preparação dos testes

As amostras dos materiais sulfetados, testadas em laboratório, foram obtidas via quarteamento do todo. Posteriormente, estas amostras receberam o seguinte processo de redução e uniformização granulométrica:

- Trituração do material sulfetado. Isto foi conseguido com o auxílio de um moinho de rolos CINCINATTI.

- Nova trituração com rolo metálico. O material obtido do moinho de rolos era disposto sobre uma chapa de aço e, sobre ele, era passado o rolo metálico, com o objetivo de reduzir, mais ainda, a sua granulometria.

- Classificação em série de peneiras. O material fracionado, obtido pelas etapas anteriores, era então classificado num sistema peneirador por vibração, marca PRODUTEST, retirando-se, para os testes, o material retido na peneira de malha 100 (0.143 mm), da série ASTM, e que passa na de malha 80 (0.177 mm). As peneiras utilizadas eram da marca ENDECOTTS LIMITED.

Em função da densidade de polpa escolhida para cada teste, o material era então pesado de acordo. Como veremos adiante, duas foram as densidades de polpa testadas, 20% e 50%, resultando em frações, respectivamente, de 20 e 50 gramas de material sulfetado pronto para os testes.

A fase líquida do processo de biolixiviação, em todos os testes de laboratório, foi a drenagem ácida da Mina Rio

Deserto de Urussanga, Santa Catarina, cuja composição foi vista no item 5.2.2. Independentemente do peso da fração de material sulfetado a ser testado, em cada teste foram utilizados 100 ml desta solução.

Os testes foram realizados em Erlenmeyers de 500 ml. Primeiramente, a fração do material sulfetado, preparada como visto anteriormente, era colocada no frasco, para em seguida, adicionar-se a solução lixivante. Os frascos eram então fechados com papel aluminito, simplesmente para evitar a entrada de poeira nos mesmos.

#### 5.3.1.2 - Descrição do modelo

O modelo utilizado foi o de lixiviação em bateladas. Os frascos contendo o material sulfetado e a solução lixiviante, eram mantidos sob agitação ininterrupta ao longo de toda a duração do teste, exceto por eventuais faltas de energia. Esta técnica é conhecida como a dos frascos agitados (SHAKE FLASKS).

Os recipientes eram colocados em banhos-maria com bandeja agitadora. Para este fim, dois foram os aparelhos utilizados: (a) um KOTTERMANN, modelo D3165 e, (b) um FANEM-DUBNOFF, modelo 145.

A velocidade de agitação foi fixada em 100 revoluções por minuto, a partir de experiências anteriores (ANDRADE & FRANÇA, 1984 e MARQUES, 1986). Em função do fato desta pesquisa destinar-se a obtenção de dados para aplicações comerciais do processo de biolixiviação, os testes foram realizados na temperatura ambiente, isto é, com os sistemas de aquecimento, de ambos os aparelhos, desligados.

Durante a realização dos testes, em função da composição da ganga mineral de cada um dos materiais sulfetados testados, algumas vezes, foi necessário corrigir-se o pH do sistema. Para isso foi utilizado ácido sulfúrico 10N. A adição era feita por intermédio de pipetadores automáticos, de volume constante, da marca KACIL, com as pontas correspondentes aos volumes desejados. Estas variavam de 0.01 a 1.00 ml.

#### 5.3.1.3 - Duração e monitoramento dos testes

Como veremos mais adiante, os primeiros testes tiveram uma duração de 20 dias e, os últimos, de 50 dias. Isto foi feito com o objetivo de tentar se fixar qual a melhor duração para este tipo de teste, de forma a otimizar recursos e resultados.

Durante o tempo de duração dos testes, estes foram sistematicamente monitorados. Neste tipo de experiência em bateladas, tirante pH e Redox, todos os demais parâmetros de acompanhamento, pressupunham a remoção do recipiente do teste em questão. Por esse motivo, em função da frequência de monitoramento pretendida, tinha-se, para cada teste, tantos frascos quantas fossem as retiradas, para análise, previstas. Estes parâmetros de acompanhamento variaram de teste para teste, na tentativa de se estabelecer quais, realmente, eram os parâmetros principais. Embora não em todos os testes, durante o experimento foram determinados os seguintes parâmetros: pH, Redox, Condutividade, Acidez, Sulfatos, Ferro Total, Enxofre (Total, Pirítico, Sulfático e Orgânico) e Cinzas.

### 5.3.2 - Testes realizados

#### 5.3.2.1 - Teste 1

- Materiais Sulfetados: Rejeitos 1RP(6.65% de  $S_T$ ) e 1RS(3.23% de  $S_T$ ) oriundos dos lavadores, respectivamente, primário e secundário da Mina Rio Deserto de Urussanga, SC (Tabela 5).

- Densidade de Polpa: 20% (20 gramas de rejeito e 100 ml de solução lixiviante).

- Duração do Teste: 20 dias.

- Parâmetros de acompanhamento e frequência de análises: (Tabela 8)

Tabela 8: PARÂMETROS E FREQUÊNCIA DE ANÁLISES DO TESTE 1

PARÂMETROS	FREQUÊNCIA DE ANÁLISES
pH e Redox	- Diária
Ferro Total	- 3º, 7º, 10º(2x), 15º e 20º dias
Enxofre (Total e Pirítico) e Cinzas	- 7º, 15º e 20º dias

- Descrição do Teste: Para cada rejeito (1RP e 1RS) foram feitas duas séries com 6 frascos cada, num total de 12 frascos por rejeito. A primeira série serve como controle e na segunda foi adicionado ácido, de forma, que o processo funcionasse.

- Objetivos Pretendidos: Testar a biolixiviabilidade, a necessidade e o consumo de ácido dos rejeitos em questão. Ainda, um outro objetivo pretendido, foi o da verificação

do comportamento dos parâmetros de acompanhamento.

### 5.3.2.2 - Teste 2

- Materiais Sulfetados: Carvão pré-lavado 1CA(1,74% de enxofre) e rejeito da bacia de sedimentação de finos, 1RF (2.19% de enxofre), materiais esses, originários da Mina Rio Deserto (Tabela 5).

- Densidade de Polpa: 20% e 50%.

- Duração do Teste: 20 dias.

- Parâmetros de acompanhamento e frequência de análises: (Tabela 9)

Tabela 9: PARÂMETROS E FREQUÊNCIA DE ANÁLISES DO TESTE 2

PARÂMETROS	FREQUÊNCIA DE ANÁLISES
pH e Redox	- De 3 em 3 dias
Enxofre (Total e Pirítico) e Cinzas	- 10º(2x) e 20º(2x) dias

- Descrição do Teste: Para cada material sulfetado (1CA e 1RF), foram previstas duas séries, de 4 frascos cada, num total de 16 frascos. Numa série se trabalhou com uma densidade de polpa de 20% e na outra, de 50%. Ácido foi adicionado, quando necessário, em ambas as séries de cada material.

- Objetivos Pretendidos: Além da biolixiviabilidade dos materiais sulfetados 1CA e 1RF, ainda, foi pretendida a verificação de qual a melhor densidade de polpa entre as duas testadas. Secundariamente, foi testada a necessidade e

o consumo de ácido dos dois materiais sulfetados e, ainda, a verificação do comportamento dos parâmetros de acompanhamento.

### 5.3.2.3 - Teste 3

- Materiais Sulfetados: Carvão pré-lavado 2CA(1.72% de enxofre) e rejeitos 2RP(5.86% de S) e 2RS(2.06% de S), provenientes, respectivamente, do estoque de carvão e dos lavadores primário e secundário da Mina Rio Deserto. Além destes, ainda foi utilizado o rejeito 1RU(1.26% de S), proveniente do lavador da Mina de Charqueadas, Rio Grande do Sul.

- Densidade de Polpa: 20% para todos os materiais testados e, ainda, uma série extra de rejeito 1RP, com 50% de densidade de polpa.

- Duração do Teste: 50 dias.

- Parâmetros de acompanhamento e frequência das análises: (Tabela 10).

Tabela 10: PARÂMETROS E FREQUÊNCIA DE ANÁLISES DO TESTE 3

PARÂMETROS	FREQUÊNCIA DAS ANÁLISES
pH e Redox Condutividade, Acidez, Sulfatos, Ferro Total, Enxofre (Total e Pirítico), Cinzas e Metais	- De 3 em 3 dias
Enxofre Orgânico e Sulfático	- Materiais sulfetados 1CA e 1RU: 5º, 10º, 20º, 30º, 40º e 50º dias - Rejeitos 2RP e 2RS: 10º, 15º, 20º, 30º, 40º e 50º dias - Somente uma vez no 50º dia de teste.

- Descrição do Teste: Foram preparadas 5 séries de 6 frascos cada uma, perfazendo um total de 30 frascos. As séries foram organizadas da seguinte maneira: uma série para cada um dos materiais sulfetados à 20% de densidade de polpa e, ainda, uma série extra, à 50% de densidade de polpa, para o rejeito 2RP. Ácido foi adicionado, quando necessário, em qualquer das séries, de forma que o processo de lixiviação funcionasse.

- Objetivos Pretendidos: O principal objetivo deste teste, foi o de fornecer comparações com os testes realizados em escala piloto, uma vez que, nestes últimos, foram utilizados os mesmos materiais deste teste, como será visto mais adiante neste capítulo. Além disso, verificou-se: (a) a biolixiviabilidade, (b) a necessidade e consumo de ácido, (c) a melhor das duas densidades de polpa utilizadas para o rejeito 2RP, (d) o comportamento dos parâmetros de acompanhamento e, ainda, (e) a composição química da lixívia resultante.

#### 5.4 - Testes em escala piloto

##### 5.4.1 - Descrição dos leitos de lixiviação

Os leitos de lixiviação foram projetados e construídos de forma a permitir a biolixiviação de materiais sulfetados, dispostos em pilhas. Nas figuras 3 e 4, são apresentadas, respectivamente, a planta baixa e cortes e, na figura 5, um esquema do sistema adotado, dos referidos leitos de lixiviação.

O sistema é composto por 6 módulos completamente independentes. Cada módulo é um leito de lixiviação. Portanto, podem ser operadas 6 pilhas ao mesmo tempo. Cada módulo é composto pelo leito propriamente dito, um tanque de armazenagem

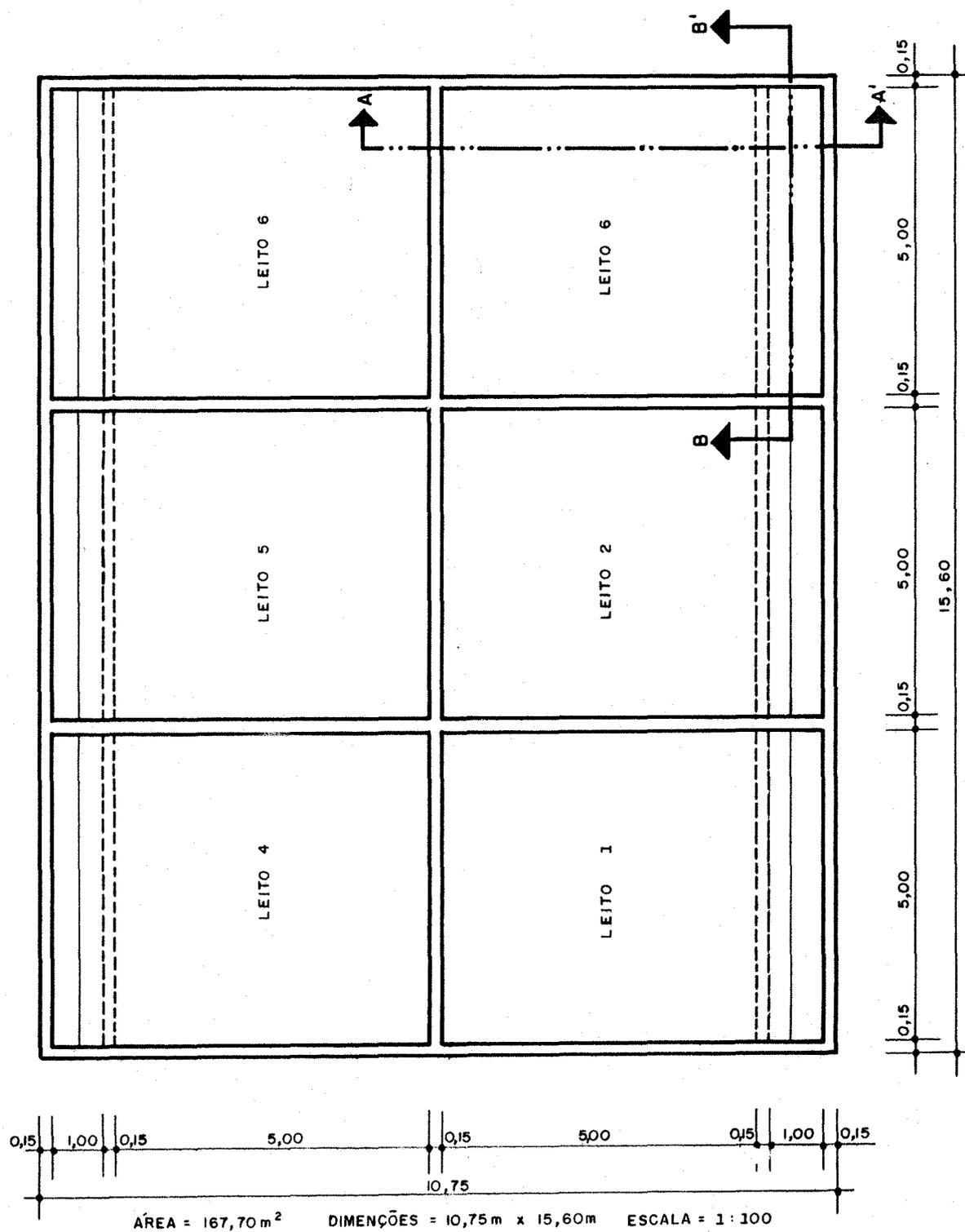


Figura : 3 — Planta baixa dos leitos de lixiviação (teste em escala piloto).

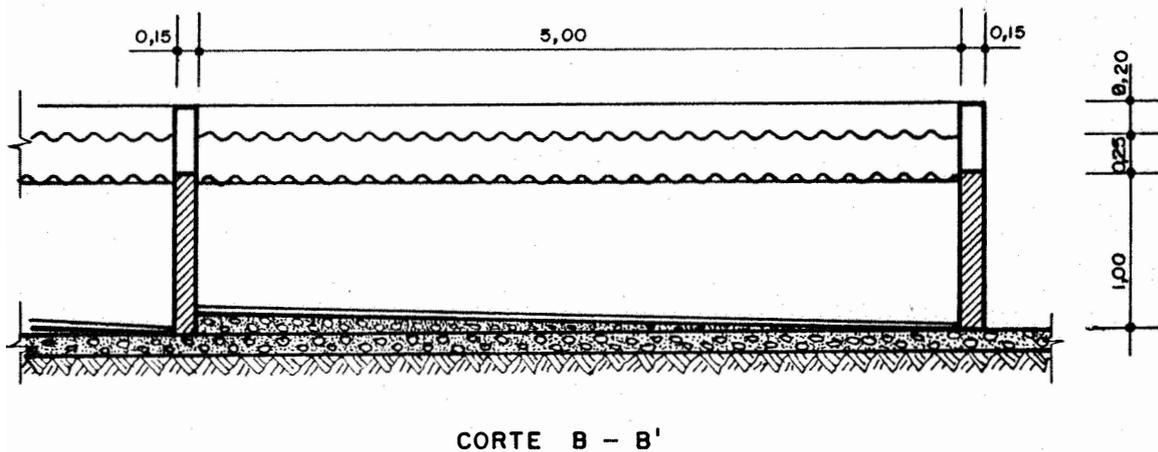
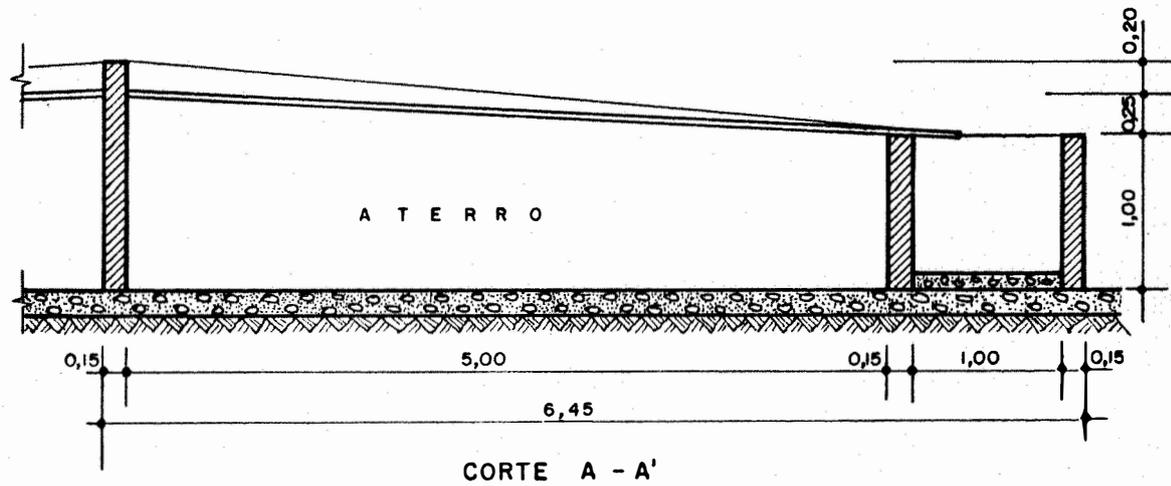


Figura 4 — Cortes dos leitos de lixiviação (teste em escala piloto).  
Escala 1:50

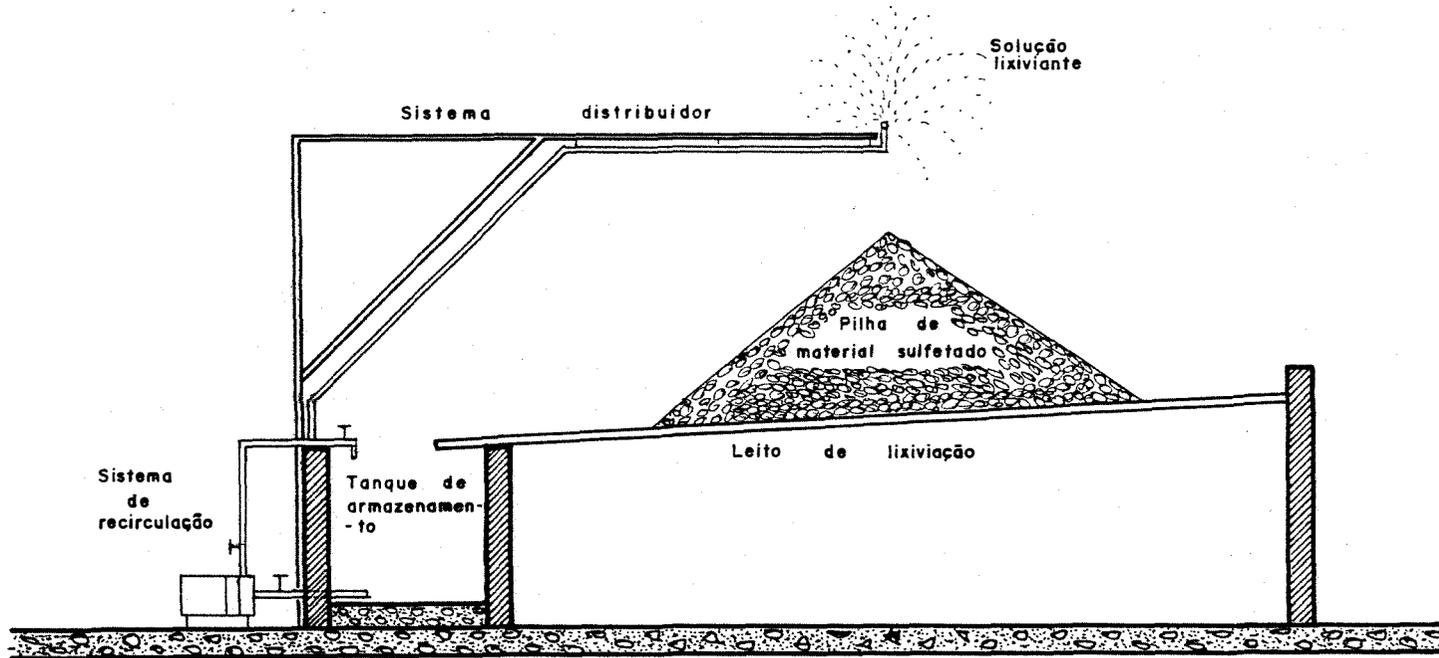


Figura : 5 — Esquema do sistema piloto de lixiviação .

da solução lixiviante, um sistema de recirculação da lixívia e, ainda, um sistema de distribuição, da mesma, sobre a pilha. A seguir serão vistas as principais características de cada um destes componentes.

- **O leito propriamente dito.** O leito foi projetado de forma a cumprir com os seguintes objetivos: (a) suportar o peso da pilha de material sulfetado, (b) fornecer uma superfície impermeável de modo a evitar fugas da solução lixiviante, e, (c) servir, ao mesmo tempo, como um sistema drenante para o processo. Isto foi conseguido fazendo-se que o leito tivesse uma declividade final de 5% no sentido do tanque de armazenamento, sendo o mesmo formado, de baixo para cima, por uma camada de aterro compactado, já na declividade pretendida, uma camada de areia fina, uma cobertura de telha de fibrocimento que se apoiava sobre a areia e, finalmente, uma lona plástica por sobre a telha.

- **O tanque de armazenamento.** Foram construídos tanques de armazenamento, em alvenaria, com uma capacidade de 5 m<sup>3</sup>. Estes tanques tinham por objetivo receber e armazenar a lixívia drenada das pilhas.

- **O sistema de recirculação.** Como pode ser visto no esquema da figura 5, este sistema era composto por uma motobomba e uma canalização que possibilitava, ou a volta para o tanque de armazenamento ou a ida para o sistema de distribuição da lixívia sobre a pilha. A possibilidade de retorno para o tanque foi prevista de modo a possibilitar o controle da vazão a ser distribuída e, ainda, para promover a agitação da solução lixiviante, dentro deste tanque, de modo a manter, a mesma, permanentemente aerada. Duas foram as motobombas utilizadas: (a) MINIMAX, 1/4 CV, com o corpo da bomba em ferro fundido e, (b) SCHENEIDER, 1/2 CV, em PVC. As canalizações e conexões utilizadas, da bomba até a recirculação para

o tanque, eram de PVC rígido e, uma mangueira plástica, transparente, foi utilizada para a derivação para o sistema de distribuição. Todo o sistema tinha um diâmetro de 1.91 cm.

- **O sistema de distribuição.** Este sistema tinha por objetivo permitir uma distribuição, o mais uniforme possível, da solução lixiviante por sobre a pilha de material sulfetado. Ele era composto, por um sistema móvel de suporte e por um aspersor. O sistema de suporte se destinava a manter o aspersor suspenso, em cima da pilha. Ele era constituído por eletrodutos e conexões de 1.27 e 1.91 cm, de ferro fundido, formando um "L" invertido, enrijecido por uma mão francesa. Dois movimentos eram possíveis: (a) giro em torno da perna vertical do "L" invertido e, (b) um movimento telescópico da perna horizontal. O aspersor foi colocado na extremidade da perna horizontal, ligado a mangueira que vinha do sistema de recirculação. Os aspersores foram feitos, primeiramente em latão e, depois, em aço inox. Estes aspersores podiam funcionar, voltados para cima (melhor espalhamento) ou voltados para baixo. Para um metro de altura, se conseguia um espalhamento com, mais ou menos, um metro de raio, para a vazão máxima adotada.

#### 5.4.2 - Metodologia

##### 5.4.2.1 - Construção das pilhas de material sulfetado

Foram construídas pilhas, aproximadamente cônicas, de 3 m<sup>3</sup> de material sulfetado. Para tanto o material foi cubado em caixas de volume conhecido, estas caixas eram pesadas e, finalmente, transportadas para cima dos leitos de lixiviação.

Para uma melhor identificação, as pilhas foram numeradas de 1 a 6, conforme a figura 3.

A tabela 11, a seguir, esclarece de que material sulfetado cada pilha foi feita e, fornece, também, as suas respectivas massas.

Tabela 11: CARACTERÍSTICAS DAS PILHAS TESTADAS

Nº DA PILHA	MATERIAL SULFETADO	MASSA DA PILHA (kg)
1	2CA	2762
2	1RU	3752
3	2RS	4031
4	2RP	4133
5	2RP	4086
6	2RP	4088

Verificou-se que um cone, com 1.57 m de raio da base e 1.15 m de altura, representava, bastante bem, a forma da pilha obtida, apresentando um ângulo de escorrimto do material sulfetado de, mais ou menos, 36 graus.

Estes materiais foram utilizados na sua granulometria original (Tabela 5).

#### 5.4.2.2 - Descrição do teste

Basicamente, foram testados quatro materiais sulfetados diferentes (2CA, 1RU, 2RP e 2 RS), quanto às suas suscetibilidades ao processo de biolixiviação em escala real. Além disso, para o rejeito 2RP, ainda foram verificados os efeitos de duas taxas de aplicação diferentes e, também, a influência, sobre o processo de biolixiviação, da operação em regime contínuo ou intermitente.

Na tabela 12, a seguir, podem ser encontradas as condições de operação de cada pilha.

Tabela 12: CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO PARA AS PILHAS TESTADAS

Nº da pilha	Vazão (l/h)	TAXA DE APLICAÇÃO POR UNIDADE DE			REGIME DE OPERAÇÃO	
		SUPERFÍCIE (l/dia/m <sup>2</sup> )	VOLUME (l/dia/m <sup>3</sup> )	MASSA (l/dia/ton)	LIGADA (horas/dia)	DESLIGADA (horas/dia)
1	50	125	400	435	8	16
2	50	125	400	320	8	16
3	50	125	400	298	8	16
4	50	125	400	290	24	-
5	50	125	400	293	8	16
6	35	88	280	205	8	16

De um exame da tabela 12, verifica-se que as pilhas 1, 2, 3 e 5 foram operadas da mesma maneira, isto é, com uma vazão de 50 l/h em regime intermitente. A pilha 4 foi testada, com a mesma vazão das anteriores, porém, em regime contínuo e na pilha 6, o que variou foi a vazão, no caso de 35 l/h, permanecendo o regime intermitente.

Estas pilhas foram operadas durante 90 dias.

O teste iniciou com a colocação de 3 m<sup>3</sup> de água potável, dentro de cada tanque de armazenamento. Ligaram-se as bombas e, as vazões eram reguladas por intermédio dos registros dos retornos aos tanques de armazenamento. A água subia aos aspersores e era distribuída sobre as pilhas. Ela, então, percolava através das mesmas, escorria pela telha e voltava ao tanque de armazenamento. Durante as horas de funcionamento de cada pilha, este ciclo era repetido ininterruptamente.

Os tanques de armazenamento também serviam para a adição, quando necessário, de ácido sulfúrico e sulfato ferroso. Também, foi prevista a possibilidade de interligação dos sistemas hidráulicos dos diversos leitos de lixiviação, com o objetivo de se utilizar a solução lixiviante de uma pilha, em que o processo de biolixiviação estivesse funcionando, em outra, onde o mesmo estivesse com problemas, ou seja, permitir a inoculação de uma determinada pilha, quando necessário.

#### 5.4.2.3 - Monitoramento

As amostras líquidas eram sempre coletadas nos respectivos tanques de armazenamento.

A tabela 13, a seguir, fornece os parâmetros de acompanhamento do processo de biolixiviação em pilhas, bem como as respectivas frequências de análises.

Tabela 13: PARÂMETROS E FREQUÊNCIA DE ANÁLISES DO TESTE PILOTO

PARÂMETROS	FREQUÊNCIA DE ANÁLISES
pH, Redox, Condutividade, Acidez, Sulfatos e Ferro Total	- de 3 em 3 dias
Oxigênio Dissolvido e Metais	- eventuais
Enxofre (Total e Pirítico) e Cinzas	- 30º e 90º dias
Enxofre Orgânico e Sulfático	- somente uma vez com 90 dias de teste

### 5.5 - Análises

As análises de pH, Redox, Oxigênio Dissolvido e Condutividade, foram obtidas a partir da leitura direta nos respectivos aparelhos de medição, conforme foi visto no item 5.2.4 deste capítulo.

A acidez foi determinada por titulação potenciométrica com hidróxido de sódio. Também foi necessário adicionar-se algumas gotas de peróxido de hidrogênio (água oxigenada) e, ferver a amostra antes da determinação, por causa dos grandes montantes de metais hidrolizáveis presentes.

Sulfatos foram feitos pelo método turbidimétrico, com ajuda dos aparelhos mencionados no item 5.2.4.

As análises de metais foram feitas com auxílio de dois espectrofotômetros de absorção atômica, conforme item 5.2.4.

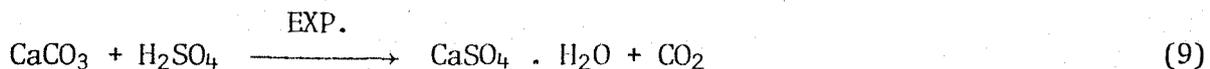
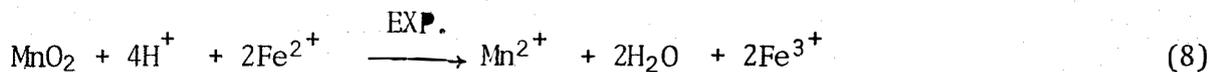
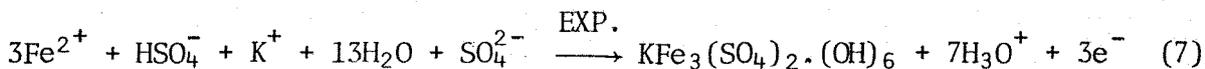
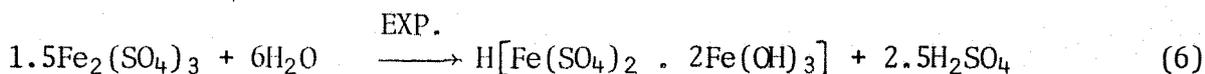
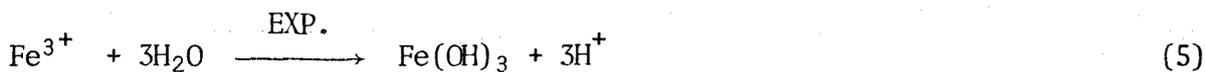
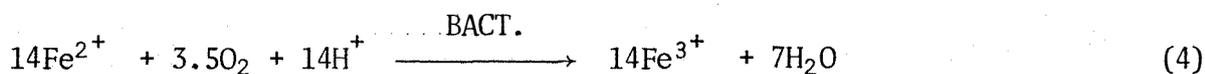
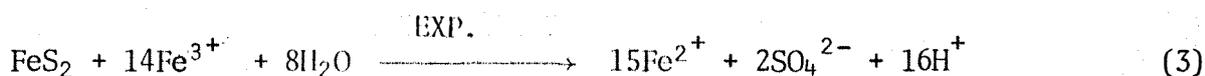
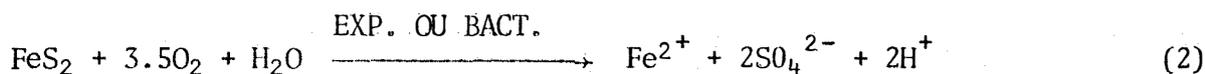
Nas análises até aqui citadas foram seguidas as instruções do "Standard Methods for Examination of Water and ~~Was~~ ewater", 16<sup>a</sup> Edição.

Todas estas análises, com excessão da maioria dos metais, foram feitas nas dependências do laboratório do Setor de Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS. Os demais metais foram feitos pelo laboratório de solos da Faculdade de Agronomia, também da UFRGS.

As análises das várias formas de enxofre, foram feitas segundo a norma ABNT NBR 8297 e a norma ASTM 2492. Estas análises foram realizadas pelo laboratório de pesquisas da Indústria Carbonífera Rio Deserto LTDA, Urussanga, SC.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de facilitar a discussão dos diversos testes realizados, apresenta-se novamente as reações envolvidas no processo de lixiviação microbiológica da pirita (ver também item 4.4.2).



### 6.1 - Discussão sobre os parâmetros de acompanhamento

Com o objetivo de se acompanhar o processo de lixiviação microbiológica, nos testes arrolados no capítulo anterior, foram analisados tanto a fase líquida (lixívia), quanto a fase sólida (material sulfetado) do processo. As análises realizadas a partir da fase líquida objetivavam o conhecimento, através de balanços de massas, dos diversos produtos da lixiviação solubilizados no decorrer do processo. Em outras palavras, objetivava-se saber o que foi removido da fase

sólida. Já, as análises da fase sólida, forneciam o que restou no material sulfetado, após o mesmo estar exposto ao processo de lixiviação microbiológica durante algum tempo, em termos, principalmente, de enxofre total e pirítico.

A eficiência do processo, em termos da remoção de enxofre total e pirítico, pode ser verificada de forma direta, através da análise da fase sólida ou, indiretamente, pelas análises de ferro total e sulfatos a partir da fase líquida. O conhecimento das quantidades de ferro solubilizadas, no processo, permitirá, através da equação 12 a seguir, a determinação do enxofre pirítico liberado.

$$\text{ENXOFRE PIRÍTICO LIBERADO} = 1.143 \times \text{FERRO PIRÍTICO} \quad (12)$$

No entanto, sabe-se que, dependendo dos valores de pH e Redox da solução, o ferro poderá precipitar na forma de hidróxidos mais ou menos complexos, através de reações como as de número 5, 6 e 7. Dessa forma, embora tenha havido uma determinada remoção de enxofre pirítico, pela análise do ferro em solução, o resultado tenderá a ser sempre menor que o ocorrido.

A partir do sulfato liberado pelo processo, presente na solução, é possível o cálculo do enxofre total removido através da relação abaixo.

$$\text{ENXOFRE TOTAL REMOVIDO} = 0.333 \times \text{SO}_4^{2-} \quad (13)$$

Embora o sulfato possa também precipitar (reações 6, 7 e 9), esse fato não alterará os resultados obtidos nos ensaios de laboratório, uma vez que a medida de enxofre total, inclui todas as formas de enxofre presentes na pedra. No entanto, este fato deverá ser levado em conta no teste em escala piloto, pelo fato da precipitação poder ocorrer no interior do tanque de armazenamento.

A análise direta de enxofre total e pirítico, remanescentes na pedra após um determinado período de funcionamento do processo, parece ser o meio mais correto de avaliação da eficiência da lixiviação microbiológica. No entanto, embora as análises sejam realizadas corretamente, erros poderão advir da amostragem e manuseio das mesmas. Quando da análise de sólidos, deve-se sempre ter em mente, a falta de homogeneidade do material a ser analisado. Também, quanto maior é a **granulometria do material a ser amostrado, menor será a representatividade da amostra.**

## 6.2 - Testes em escala de laboratório

### 6.2.1 - Teste 1

Este teste foi realizado com o objetivo principal de verificar a necessidade de adição de ácido, de forma a criar as condições ambientais ideais ao pleno desenvolvimento das bactérias do gênero *Thiobacillus*, e por via de consequência, criar as condições para o funcionamento do processo de lixiviação microbiológica. Os rejeitos 1RP e 1RS, oriundos da Mina Rio Deserto de Urussanga, Santa Catarina, foram testados de acordo com o item 5.3.2.1 e, os resultados, são apresentados nas tabelas 22, 23, 24 e 25, constantes dos anexos.

Nas figuras 6 e 7, pode-se visualizar a marcha do teste para o rejeito 1RP, com e sem adição de ácido.

Da análise dos resultados obtidos para a série de controle, onde não houve adição de ácido, verificou-se que as condições preconizadas para pH e Redox, no item 4.4.3.5 desse texto, não foram alcançadas. O pH da solução lixiviante sobe do valor de 2.70, quando da sua adição, para um valor neutro

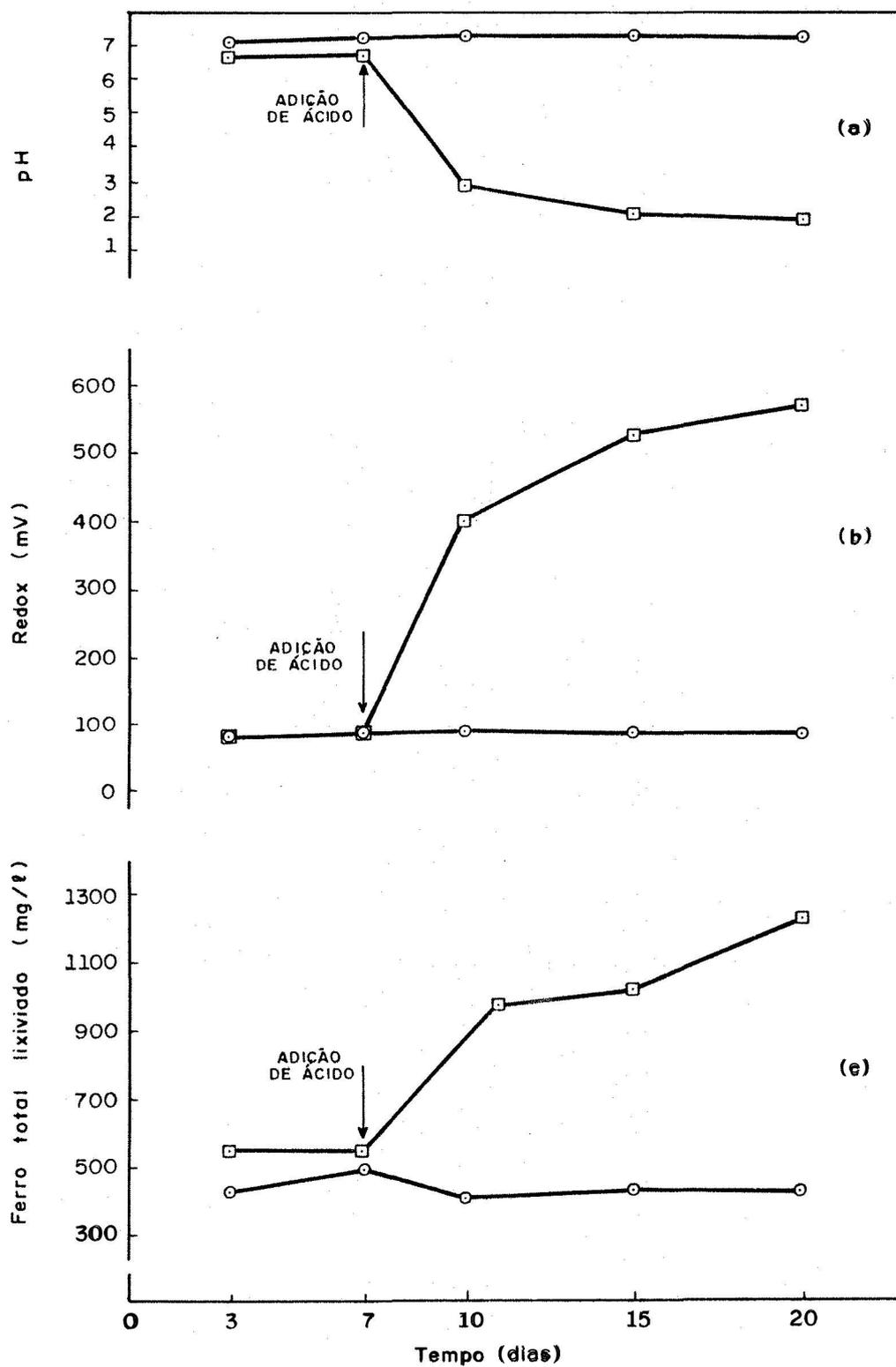


Figura 6 - Resultados do teste 1 ; rejeito IRP com (□) e sem (○) ajuste de pH ; densidade de polpa =20% ; escala de laboratório (-80 a 100 MESH)

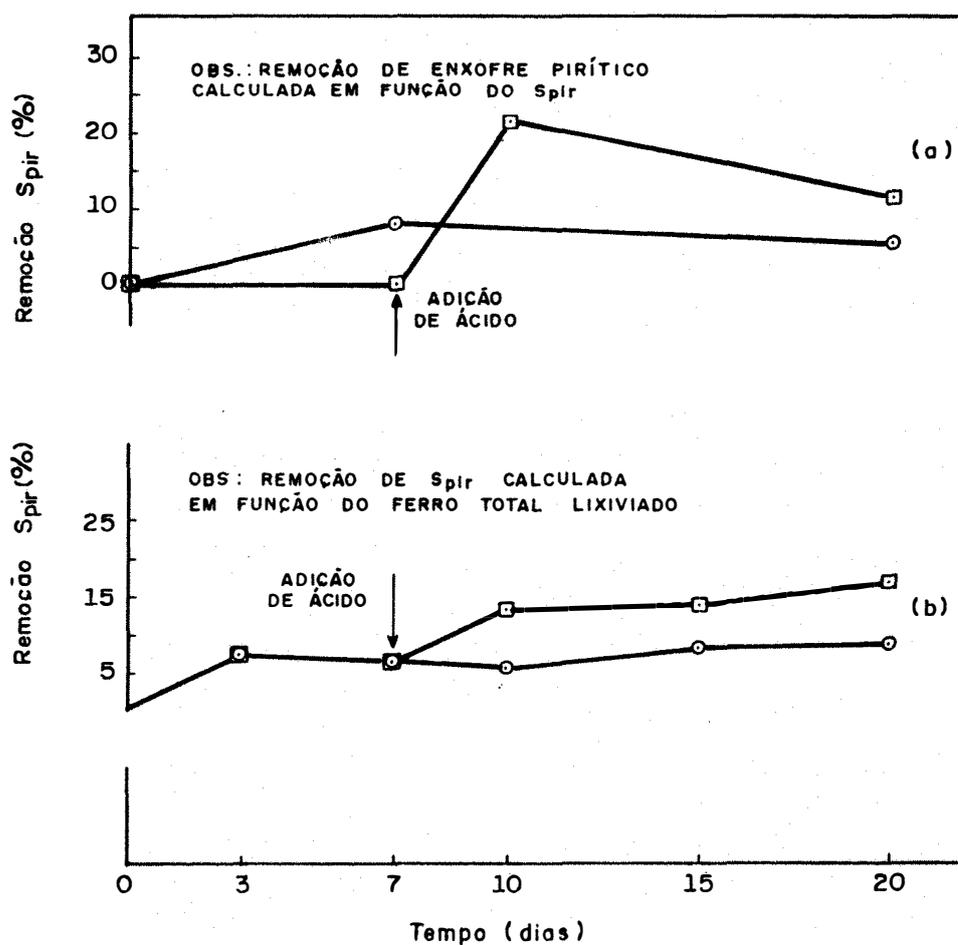


Figura 7 - Resultados do teste 1 ; rejeito 1RP com (□) e sem (○) ajuste do pH ; densidade de polpa = 20% ; escala de laboratório (- 80 a 100 MESH )

e, permanece assim por todo o tempo do teste. O Redox, por sua vez, decresce de +605 mV para um valor em torno de +80 mV, permanecendo, a partir de então, constante. Dois fatos parecem ter contribuído para o comportamento apresentado por essa série. Num primeiro momento, as reações com a ganga mineral, exemplificada pela reação 9, fazem com que ocorra um consumo do ácido que a solução lixiviante, a princípio, continha. Com a elevação do pH, esse consumo de ácido é incrementado pela reação 4, uma vez que o íon ferroso presente, num ambiente com  $\text{pH} > 4$ , na presença de oxigênio, será oxidado espontaneamente, com o conseqüente consumo de ácido. O íon férrico formado nestas condições, precipitará como hidróxido (reações 5, 6 e 7). Embora estas últimas reações acabem por gerar ácido, as reações da solução lixiviante com a ganga alcalina, no caso, parecem consumi-lo em maior proporção. Nestas condições de pH e Redox, os *Thiobacillus* não conseguem se desenvolver (BROCK, 1979). O ferro que aparece em solução apresenta valores bastante estáveis, da ordem de 550 mg/l. Aparentemente este fato decorre da oxidação da pirita, que ocorre, nestas condições ambientais, de forma espontânea e bastante pobre, como pode ser visto na reação 2. A remoção de enxofre pirítico, calculada em função do ferro total em solução, ao final dos 20 dias de teste, foi de 5.76%.

Na outra série de frascos desse rejeito, foi adicionado um total de 1.78 ml de ácido sulfúrico 10N, entre o quarto e o sétimo dias de teste. Verifica-se que o comportamento dos parâmetros de acompanhamento da fase líquida do processo (pH, Redox e Ferro Total), é bastante semelhante ao apresentado pela série de controle, até o 7º dia. A partir de então, esses parâmetros adquirem um comportamento diferenciado em relação a série de controle, sem que haja a necessidade de adição de novas quantidades de ácido. Ao final dos 20 dias de teste o pH é 1.95 e o Redox é de +570 mV. Com a adição do ácido, se neutralizou a ganga alcalina desse rejeito, dessa forma propiciando o desenvolvimento das condições ambientais re-

queridas pelos *Thiobacillus* e, conseqüentemente, para o processo de biolixiviação. O incremento observado nas concentrações de ferro dissolvido, indica que a oxidação do sulfato está ocorrendo, seja pelo mecanismo direto, reação 2, ou pelo mecanismo indireto, reação 3. Como o pH mantém-se abaixo de 3.00, não ocorreram, a princípio, as reações 5, 6 e 7 de hidrólise e precipitação do ferro que estava em solução na lixívia (DUTRIZAC & MACDONALD, 1974; BRUYNESTEYN & DUNCAN, 1977; BROCK, 1979 e JAYNES et alii, 1984). Embora o resultado apresentado em termos de remoção de enxofre total (22.41% em 20 dias) seja bastante razoável, o mesmo não acontece com a remoção de enxofre pirítico no 10º dia de teste, uma vez que essa remoção é bastante maior do que a apresentada no 20º dia do mesmo. Este fato somente poderia ser explicado pela formação, durante o experimento, de sulfeto, a partir do enxofre em solução. No entanto, isso somente poderia acontecer em ambientes anaeróbios, o que não era o caso (SILVERMAN & EHRLICH, 1964; TRUNDINGER, 1971 e MACHADO, 1985). A remoção de enxofre pirítico, calculada a partir do ferro em solução, foi de 16.63% em 20 dias de experimento.

As figuras 8 e 9 apresentam os resultados obtidos para o rejeito IRS, com e sem adição de ácido.

O comportamento dos parâmetros de acompanhamento da série de controle do rejeito IRS, isto é, a série sem adição de ácido, foi bastante semelhante ao apresentado pela série de controle do rejeito LRP. O pH manteve-se em volta de 7.50 e o Redox, ao redor de +85 mV. O ferro total em solução também comportou-se de forma semelhante. A remoção de enxofre pirítico, calculada em função do ferro liberado, foi de 8.55% em 20 dias.

Na outra série do rejeito IRS, se procedeu a adição de ácido, agora, a partir do 1º dia do teste. Foram necessários 2.00 ml de ácido sulfúrico 10N, adicionados até o 3º

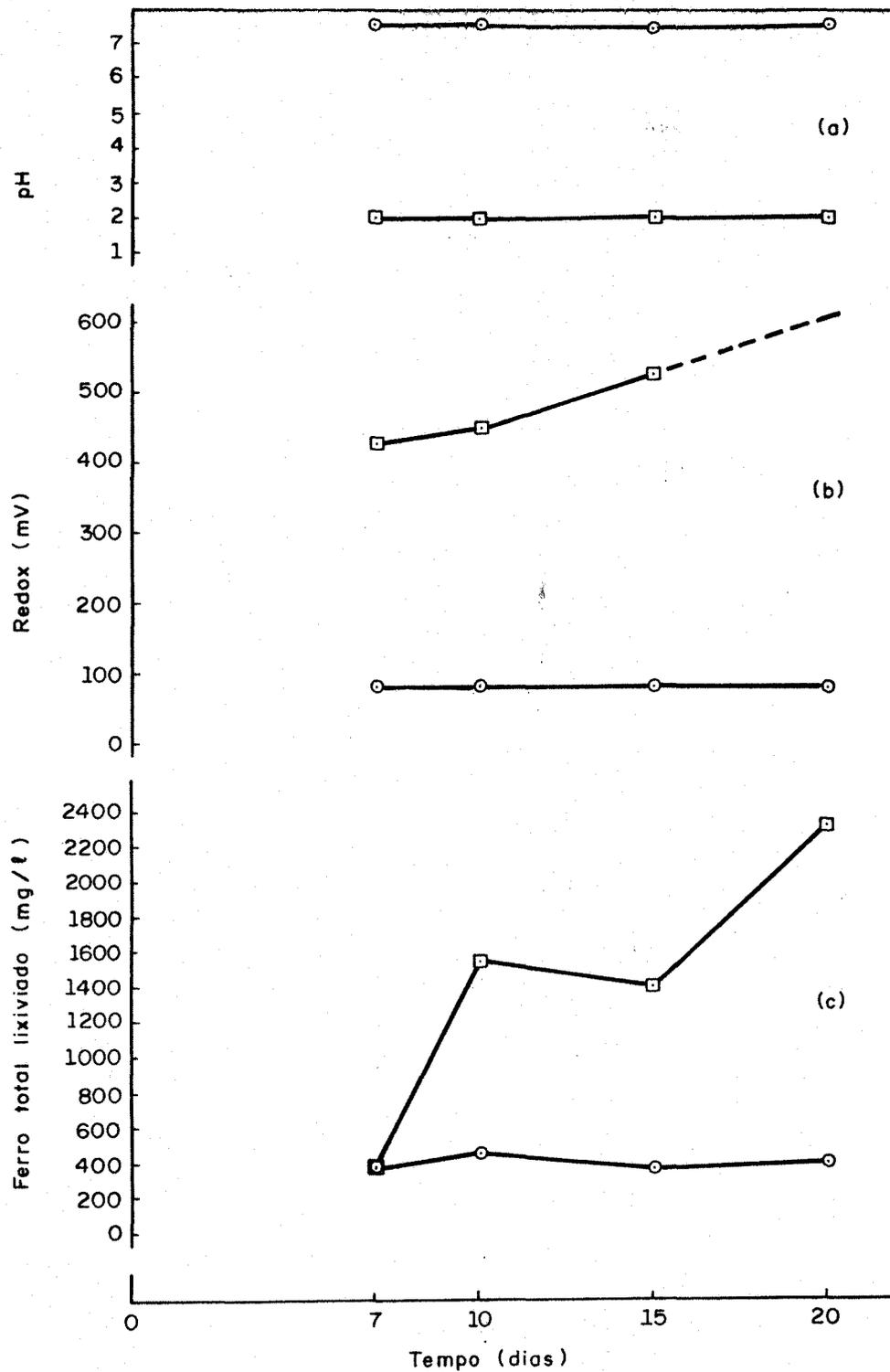


Figura 8 - Resultados do teste 1 ; rejeito 1RS com (□) e sem (○) ajuste de pH ; densidade de polpa = 20% ; escala de laboratório (- 80 a 100 MESH)

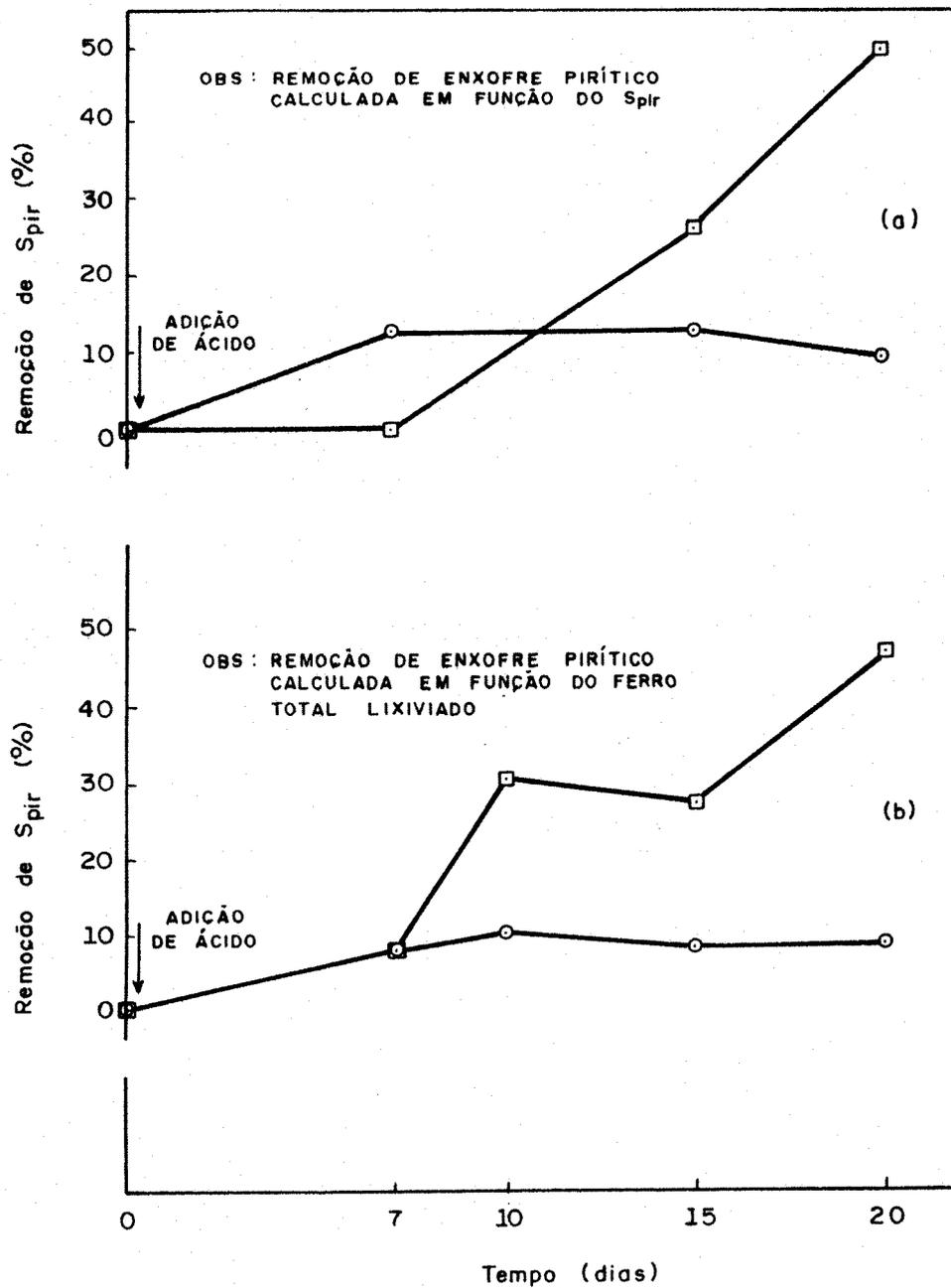


Figura 9 - Resultados do teste 1 ; rejeito IRS com (□) e sem (○) ajuste de pH ; densidade de polpa = 20% ; escala de laboratório (- 80 a 100 MESH)

dia de teste, para a neutralização da ganga básica do referido rejeito. A partir de então, o comportamento do pH e Redox do sistema, foi semelhante ao observado para o rejeito 1RP com adição de ácido. Ao final de 20 dias de teste se tinha um pH de 1.98. No 20º dia de teste, o ferro solubilizado apresentava uma concentração de 2203 mg/l. Das análises da fase sólida do processo, resultaram remoções negativas para o enxofre total e, uma remoção de enxofre pirítico de 49.25% ao final dos 20 dias de teste. A remoção de enxofre pirítico, calculada em função do ferro liberado, foi de 46.99%, nos mesmos 20 dias.

A tabela 14 resume os resultados obtidos no teste 1.

Tabela 14: RESUMO DOS RESULTADOS FINAIS OBTIDOS NO TESTE 1

SÉRIE	Consumo de ácido (ml)	Consumo de ácido específico (g/g)	S <sub>PIRÍTICO</sub> Removido(%)	S <sub>PIRÍTICO</sub> * Removido(%)
1RP(controle)	-	-	5.18	5.76
1RP	1.78	0.044	11.53	16.63
1RS(controle)	-	-	8.96	8.55
1RS	2.00	0.049	49.25	46.99

\* Calculado em função do Ferro Total Liberado

Como era de se esperar, o rejeito 1RS (3.23% de S<sub>TOTAL</sub>) necessita de mais ácido para neutralizar a ganga alcalina, do que o rejeito 1RP (6.65% de S<sub>TOTAL</sub>), uma vez que o rejeito 1RP, conta com mais enxofre em sua constituição, que auxiliará na neutralização da ganga.

### 6.2.2 - Teste 2

O carvão 1CA (1.74% de  $S_{TOTAL}$ ) e o rejeito 1RF (2.19% de  $S_{TOTAL}$ ), oriundos da Mina Rio Deserto de Urussanga, Santa Catarina, foram testados para verificar qual a melhor densidade de polpa (20 e 50%) para ambos os materiais sulfetados. Os resultados são apresentados nas tabelas 26, 27, 28 e 29, constantes dos anexos dessa dissertação.

Na figura 10, pode-se verificar o que ocorreu com as duas séries de carvão 1CA, uma tendo sido submetida ao processo de lixiviação microbiológica à uma densidade de polpa de 20% e, a outra à 50%.

Não houve necessidade de adição de ácido em nenhuma das duas séries de carvão.

Os valores de pH e Redox, observados ao longo dos 20 dias de teste, atestam a existência das condições necessárias ao desenvolvimento dos *Thiobacillus* e, conseqüentemente, a ocorrência de oxidação bacteriana dos sulfetos minerais presentes no material sulfetado (ver ítem 4.4.3.5 deste texto). O comportamento destes parâmetros, pH e Redox, foram bastante semelhantes em ambas as séries de carvão. Nos últimos sete dias de teste, parece haver uma tendência do pH da série de carvão, à 50% de densidade de polpa, ser menor do que o da série à 20%. Se por um lado, espera-se uma maior produção de ácido de uma massa maior de material sulfetado, ao mesmo tempo pode-se pressupor que o consumo de ácido, pela ganga mineral, também será maior. O Redox não apresentou nenhuma diferença significativa.

Para a série de carvão 1CA, à 20% de densidade de polpa, no final do 20º dia de teste, foram obtidas remoções de enxofre total e pirítico, respectivamente, de 29.89% e 49.17%. Nenhuma remoção significativa de cinzas foi observada. Esta úl

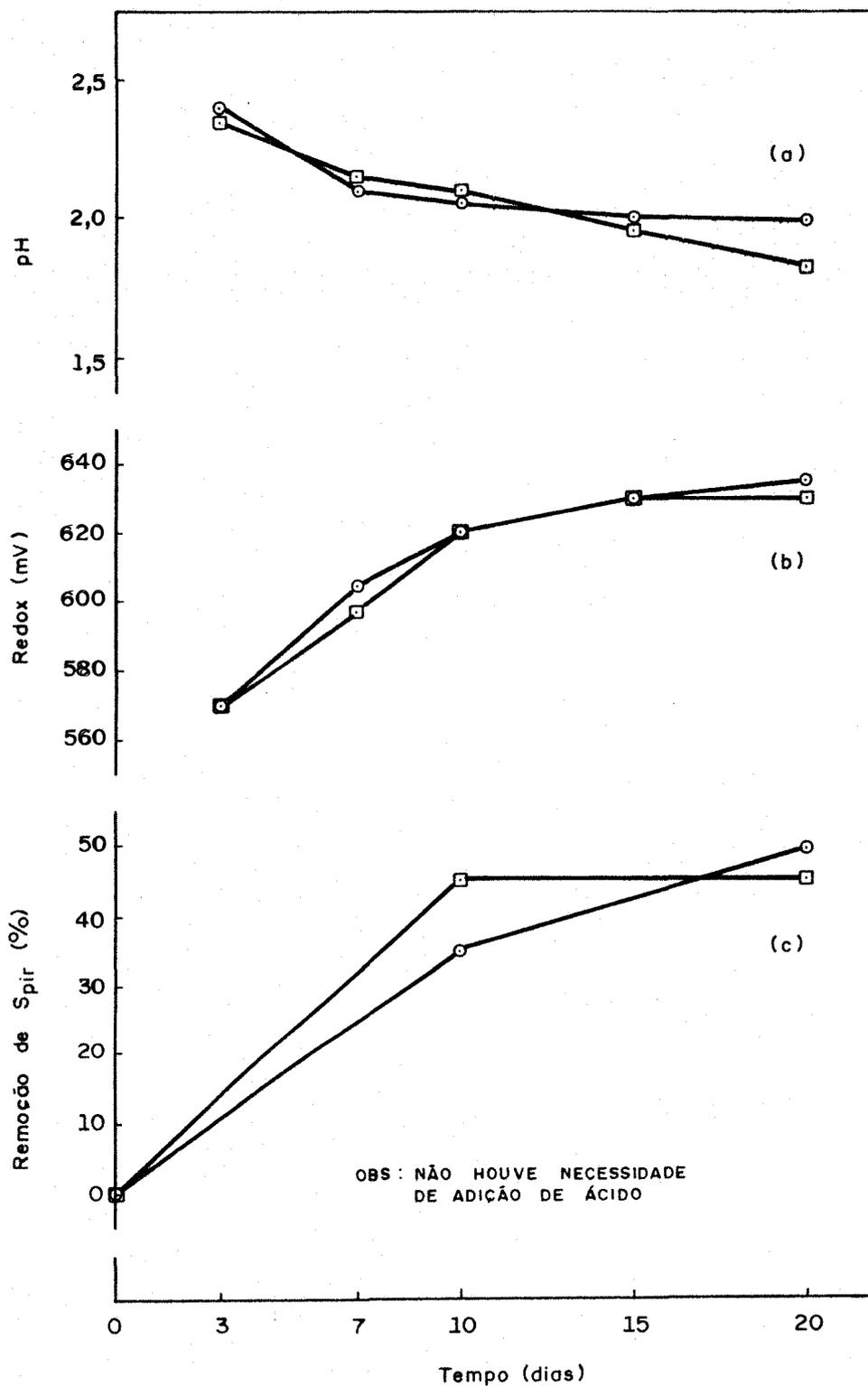


Figura 10 - Resultados do teste 2 ; carvão 1CA à 20% (○) e 50% (□) de densidade de polpa ; escala de laboratório (- 80 a 100 MESH )

tima observação, confirma as experiências realizadas com vários processos de dessulfurização de carvão, nas quais DOGAN et alii em 1985, determinaram que em processos de lixiviação bacteriana de carvões, nenhuma remoção de cinzas era conseguida.

A figura 11 apresenta os resultados obtidos para o rejeito 1RF, à 20 e 50% de densidades de polpa.

Nas séries desse rejeito foram necessárias as adições, no primeiro dia do teste, de 1.00 ml e 2.00 ml de ácido sulfúrico 10N, respectivamente, para as séries à 20 e 50% de densidades de polpa, de forma a neutralizar o consumo de ácido inicial pela ganga alcalina do rejeito.

Novamente, os valores de pH e Redox confirmam a ocorrência da oxidação bacteriana da pirita. As duas séries apresentaram valores quase idênticos para esses dois parâmetros.

A série do rejeito 1RF, à 20% de densidade de polpa, apresentou remoções de 22.37 e 69.20%, respectivamente, de enxofre total e pirítico. Já, na série à 50% de densidade de polpa, obtiveram-se remoções de 6.85 e 68.40%, respectivamente, para enxofre total e pirítico. Na tabela 15, resume-se os resultados obtidos no teste 2.

Tabela 15: RESUMO DOS RESULTADOS FINAIS OBTIDOS NO TESTE 2

SÉRIE	Consumo de Ácido (ml)	Consumo específico de ácido (g/g)	S <sub>TOTAL</sub> Removido(%)	S <sub>PIRÍTICO</sub> Removido(%)
1CA (20%)	-	-	29.89	49.17
1CA (50%)	-	-	22.41	45.00
1RF (20%)	1.00	0.025	22.37	69.20
1RF (50%)	2.00	0.020	6.85	68.40

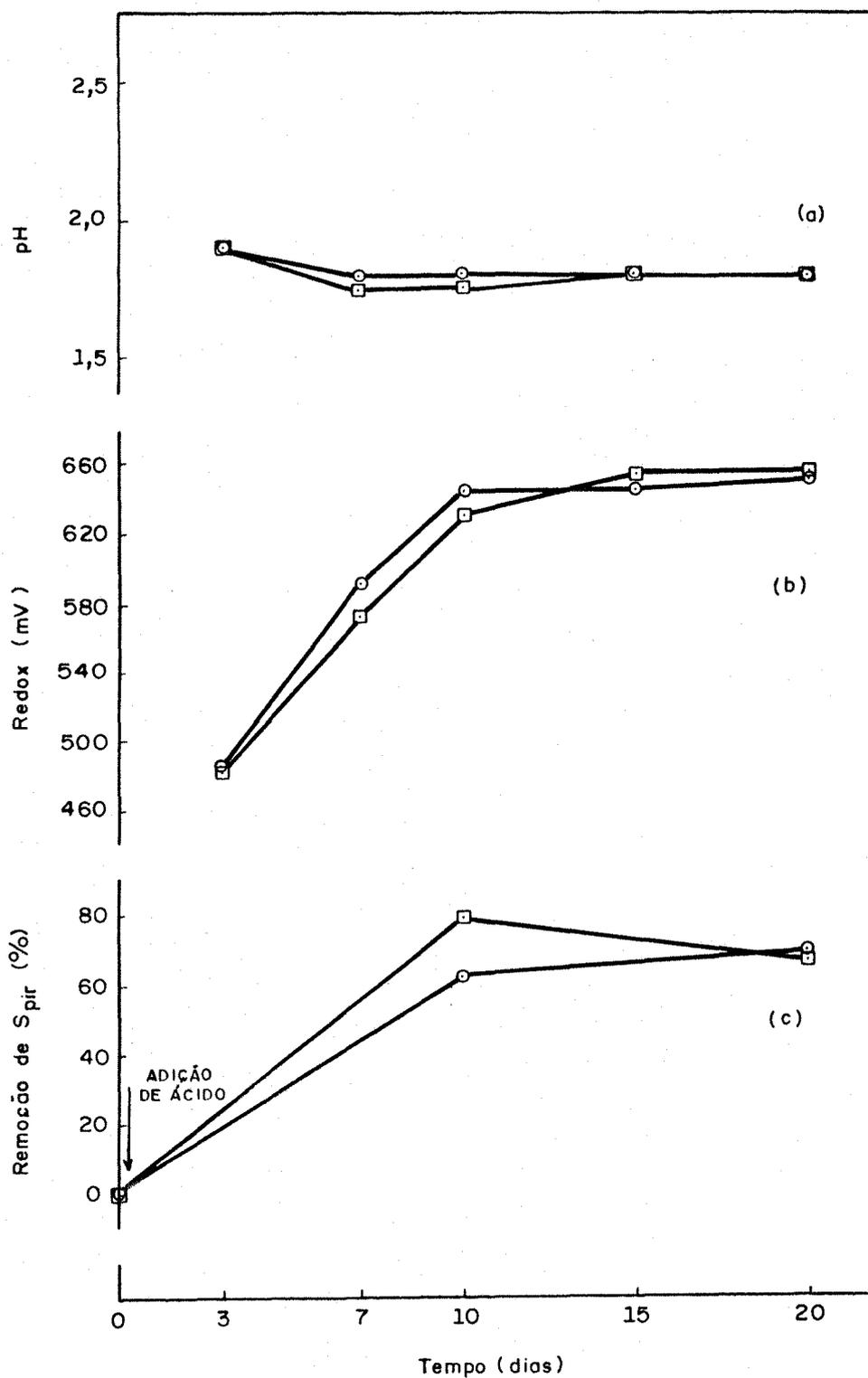


Figura 11 - Resultados do teste 2 ; rejeito 1RF a 20% (○) e 50% (□) de densidade de polpa ; escala de laboratório (- 80 a 100 MESH)

Do exame da tabela 15, verifica-se que o consumo específico de ácido, ocorrido na fase de adaptação das bactérias, pelo rejeito 1RF, é praticamente o mesmo, independentemente da densidade de polpa utilizada.

Os resultados obtidos, em termos de remoção de enxofre total e pirítico, confirmam as conclusões anteriormente obtidas por alguns autores. A densidade de polpa de 20% foi a que melhores resultados apresentou. Este fato, parece estar relacionado com uma possível interferência dos sólidos na transferência de massa de  $O_2$  e  $CO_2$  para as bactérias (TORMA, 1970 e MARQUES, 1986).

Ambos os materiais sulfetados, 1CA e 1RF, demonstraram ser suscetíveis ao processo de lixiviação microbiológica. Este fato pode ser observado pelo comportamento do pH e Redox da solução lixiviante, correspondente a cada uma das séries aqui testadas.

### 6.2.3 - Teste 3

Neste teste foram utilizados os seguintes materiais sulfetados: carvão 2CA e os rejeitos 2RS e 2RP (respectivamente com 1.72%, 2.06% e 5.86% de  $S_{TOTAL}$ ), todos oriundos da Mina Rio Deserto de Urussanga, Santa Catarina; e o rejeito 1RU (1,26% de  $S_{TOTAL}$ ) proveniente da Mina de Charqueadas, Rio Grande do Sul. A realização deste teste, prendeu-se ao fato de que estes mesmos materiais sulfetados, serão utilizados na lixiviação em pilhas.

O teste foi realizado de acordo com o item 5.3.2.3 desse texto, e os resultados são apresentados nas tabelas 30,

31, 32, 33 e 34, constantes dos anexos dessa dissertação.

Foram realizadas quatro séries, uma para cada um dos materiais sulfetados utilizados, à 20% de densidade de polpa, e, uma série adicional do rejeito 2RP, à 50% de densidade de polpa.

Nas figuras 12, 13 e 14 podem ser verificados os resultados deste teste.

A série do carvão 2CA não necessitou de adição de ácido, confirmando o resultado obtido, para a série de carvão 1CA, no teste 2 (ver item 6.2.2). Nas séries onde foi necessário a adição de ácido, o ácido utilizado foi o  $H_2SO_4$  10N. As séries dos rejeitos 1RU, 2RS, 2RP (20%) e 2RP (50%), requereram, respectivamente: 0.25 ml no 1º dia de teste; 1.50 ml do 1º ao 3º dia; 1.00 ml no 1º dia; e 1.5 ml do 1º ao 3º dia.

Nas figuras 12 (a) e 12 (b), pode-se visualizar o comportamento do pH e Redox para as 5 séries testadas. Fica patente que o processo de lixiviação microbiológica ocorreu em todas elas. O maior valor de pH observado, foi o de 2.59 (10º dia), para série de carvão 2CA, e, o menor, foi o de pH 1.55 (50º dia), para a série de rejeito 2RP à 20% de densidade de polpa. Essa faixa de valores de pH, confirma as observações feitas no item 4.4.3.5 desse texto. Em termos do pH final, é observada a seguinte ordem, de maior para menor, para os diversos materiais sulfetados: 2CA - 2.00; 1RU - 1.84; 2RS - 1.60 e 2RP - 1.55. Esse fato parece estar ligado aos conteúdos iniciais de enxofre, total ou pirítico. Em outras palavras, para uma mesma densidade de polpa, o pH será tanto menor, quanto maior for o conteúdo de enxofre, inicial, do material sulfetado. Comparando-se os resultados de pH, obtidos para o rejeito 2RP, à uma densidade de polpa de 20% (pH = 1.55), com os obtidos para uma densidade de polpa de 50% (pH = 1.77), ve

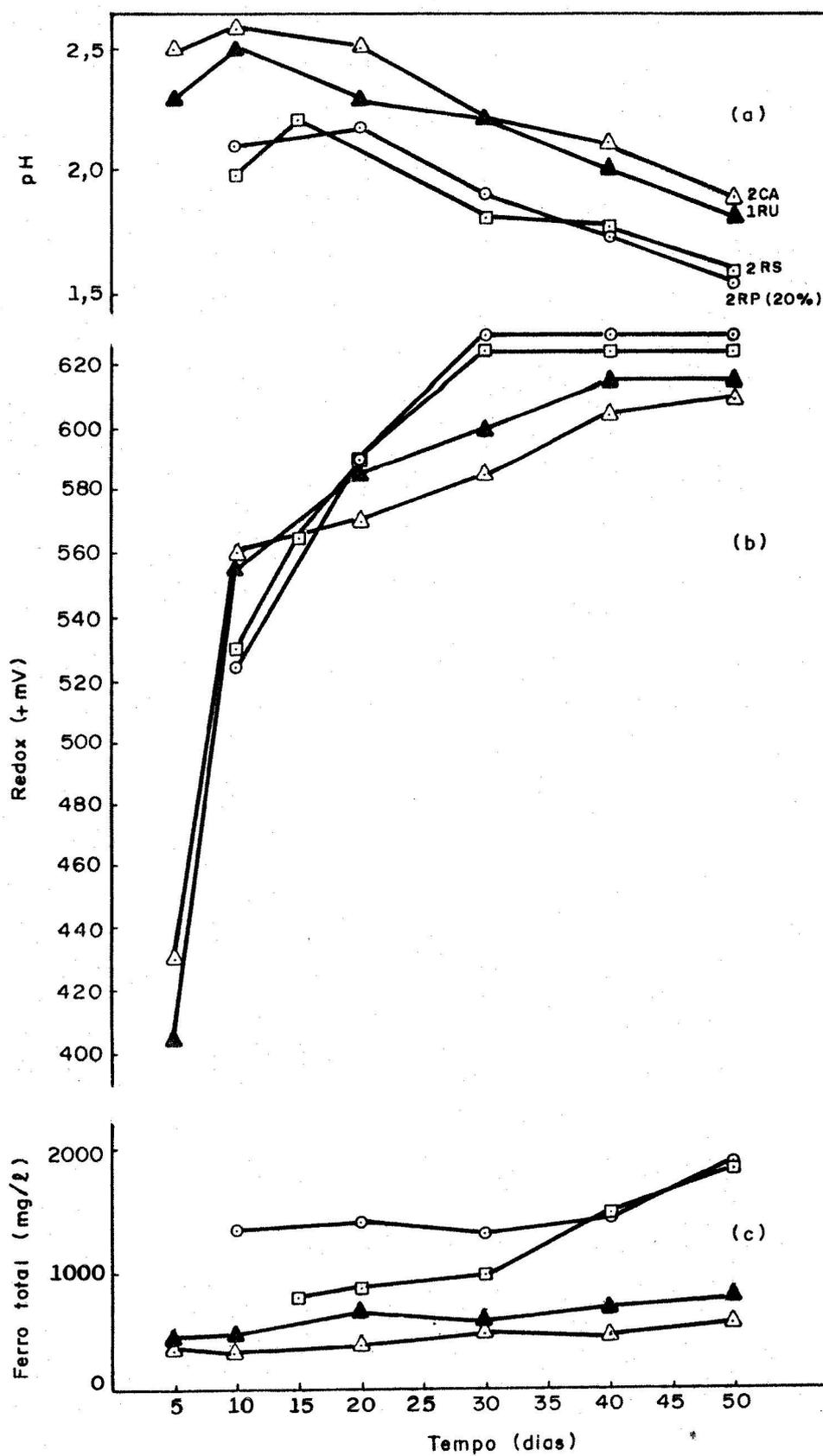


Figura 12 - Resultados do teste 3 : carvão 2CA , 20% (Δ) ; rejeitos : 1RU , 20% (▲) ; 2RS , 20% (◻) ; 2RP , 20% (○) ; escala de laboratório (- 80 a 100 MESH)

rifica-se que, para este rejeito, provavelmente, o acréscimo de sulfetos causado pela presença de uma massa maior de rejeito, é amplamente compensado pelo acréscimo, correspondente, da ganga mineral no sistema. Em termos do potencial de oxirredução, pode-se observar uma tendência bastante definida do mesmo apresentar uma relação quadrática com o tempo, gerando curvas aproximadamente parabólicas, com o decorrer do processo de biolixiviação. Pode-se observar, que os resultados de Redox, para os diversos materiais sulfetados, mantém uma relação de ordem, inversa, com respeito àquela apresentada pelo pH.

Na figura 13(a) pode-se acompanhar a condutividade para as 4 séries de 20% de densidade de polpa testadas. Parece haver uma relação íntima desse parâmetro com o pH. Este fato era esperado, pois sabe-se que quanto menor o pH maior a dissolução de íons ocasionada. No final dos 50 dias de teste, a menor condutividade é a da série do carvão 2CA, 6900.00  $\mu\text{mho/cm}$ , e a maior, é apresentada pelo rejeito 2RP, 15900.00  $\mu\text{mho/cm}$ . O funcionamento do processo é nitidamente caracterizado por uma tendência crescente desse parâmetro.

As figuras 12(c), 13(b) e 13(c) apresentam os resultados, respectivamente, para ferro total, acidez e sulfatos. Esses parâmetros observam a mesma relação de ordem observada nos parâmetros anteriormente vistos, para os quatro materiais sulfetados. Com respeito ao rejeito 2RP, à 50% de densidade de polpa, foi notado um predomínio desse último sobre os demais. Esse fato é facilmente explicado, uma vez que, quanto maior é a massa de material sulfetado disponível, para um mesmo rejeito, maior serão as quantidades de ferro, enxofre e íons  $\text{H}^+$  liberados no processo. Esses parâmetros também apresentam uma tendência crescente com respeito ao tempo, e, portanto, poderão servir para o monitoramento do processo de lixiviação bacteriana.

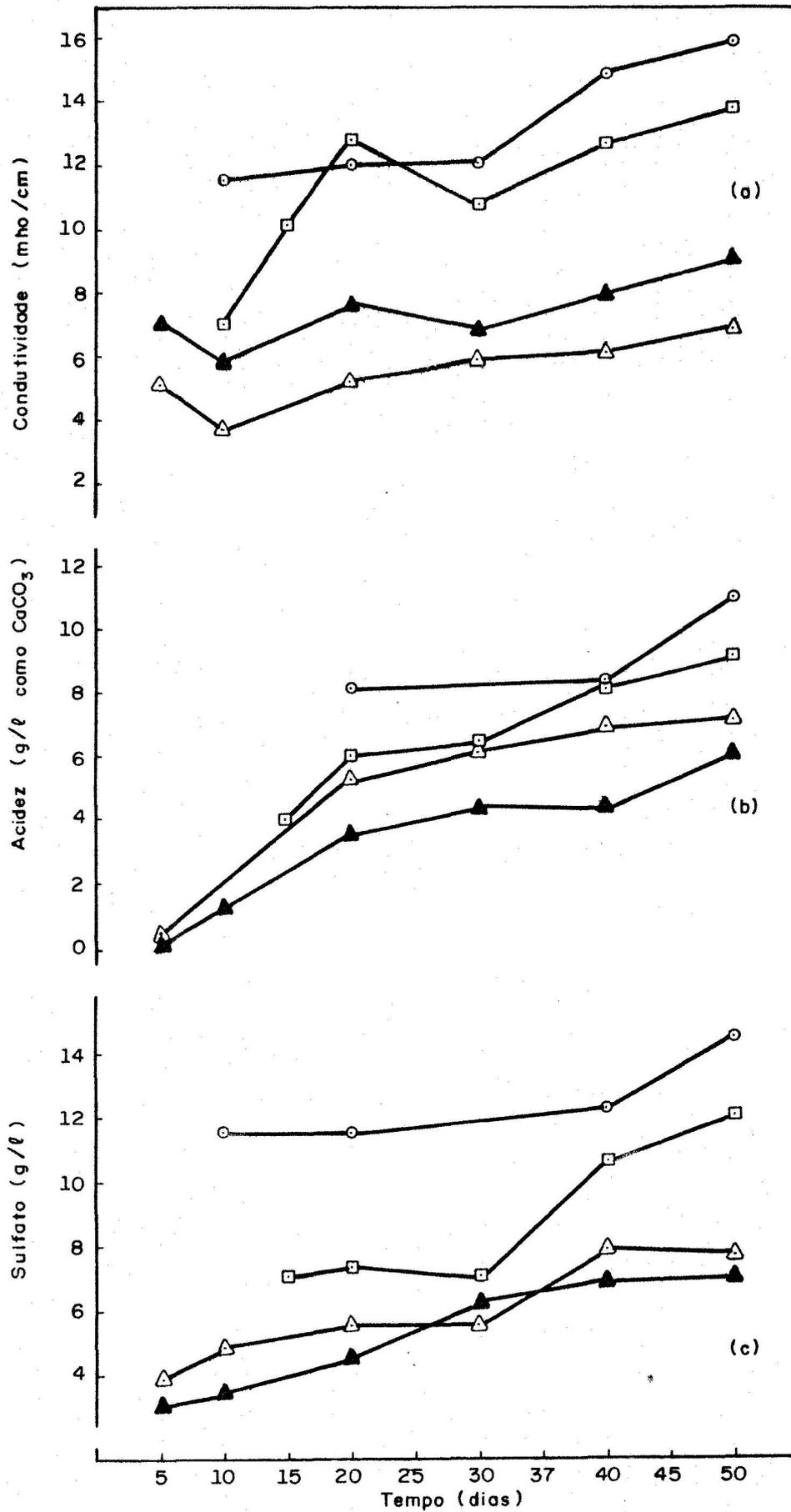


Figura 13 : Resultados do teste 3 : carvão 2CA , 20% (Δ) ; rejeitos : 1RU , 20% (▲) ; 2RS , 20% (◻) ; 2RP , 20% (○) ; escala de laboratório (-80 a 100 MESH)

Partindo-se dos dados de sulfatos, verificados em cada uma das séries testadas, bem como dos dados relativos as adições de ácido ocorridas, é possível calcular a massa de sulfato produzida. A tabela 35, incluída em anexo, foi obtida dessa forma. A figura 14(a) é a expressão gráfica dos dados constantes daquela tabela. As declividades negativas, provavelmente, indicam a precipitação de sulfato. Como já foi comentado no item 6.1, este fato pode estar ligado à hidrólise do sulfato férrico, com o pH se localizando na faixa de 2.5 a 3.0 (reações 5 e 6), ou ainda, às reações com a ganga mineral exemplificada pela reação 9. Da análise dessa figura é possível observar:

- Como era esperado, o rejeito 2RP, à 50% de densidade de polpa, produziu a maior massa de sulfato nos 50 dias de teste. Isso deve-se ao fato da série apresentar a maior massa de enxofre entre todas as demais.

- O comportamento da série correspondente ao rejeito 2RS, nos primeiros 30 dias de teste, vem a indicar que esse rejeito possui uma ganga mineral extremamente alcalina. Essa série apresentou a menor produção final de sulfato. No entanto, o comportamento da série, após os primeiros 30 dias, vem indicar que se o teste continuasse por mais algum tempo, esta situação iria mudar.

- O fato da série do carvão 2CA, com uma massa de enxofre inicial extremamente baixa em relação às demais séries, ter apresentado uma produção de sulfato bastante alta (630 mg), vem confirmar que esse material sulfetado possui uma ganga alcalina praticamente inexpressiva.

- O rejeito 2RP, à 20% de densidade de polpa, apresentou uma produção, quase igual, a obtida pela série à 50% de densidade de polpa. Esse fato vem a indicar que a melhor densidade de polpa, entre as duas testadas, é a de 20%.

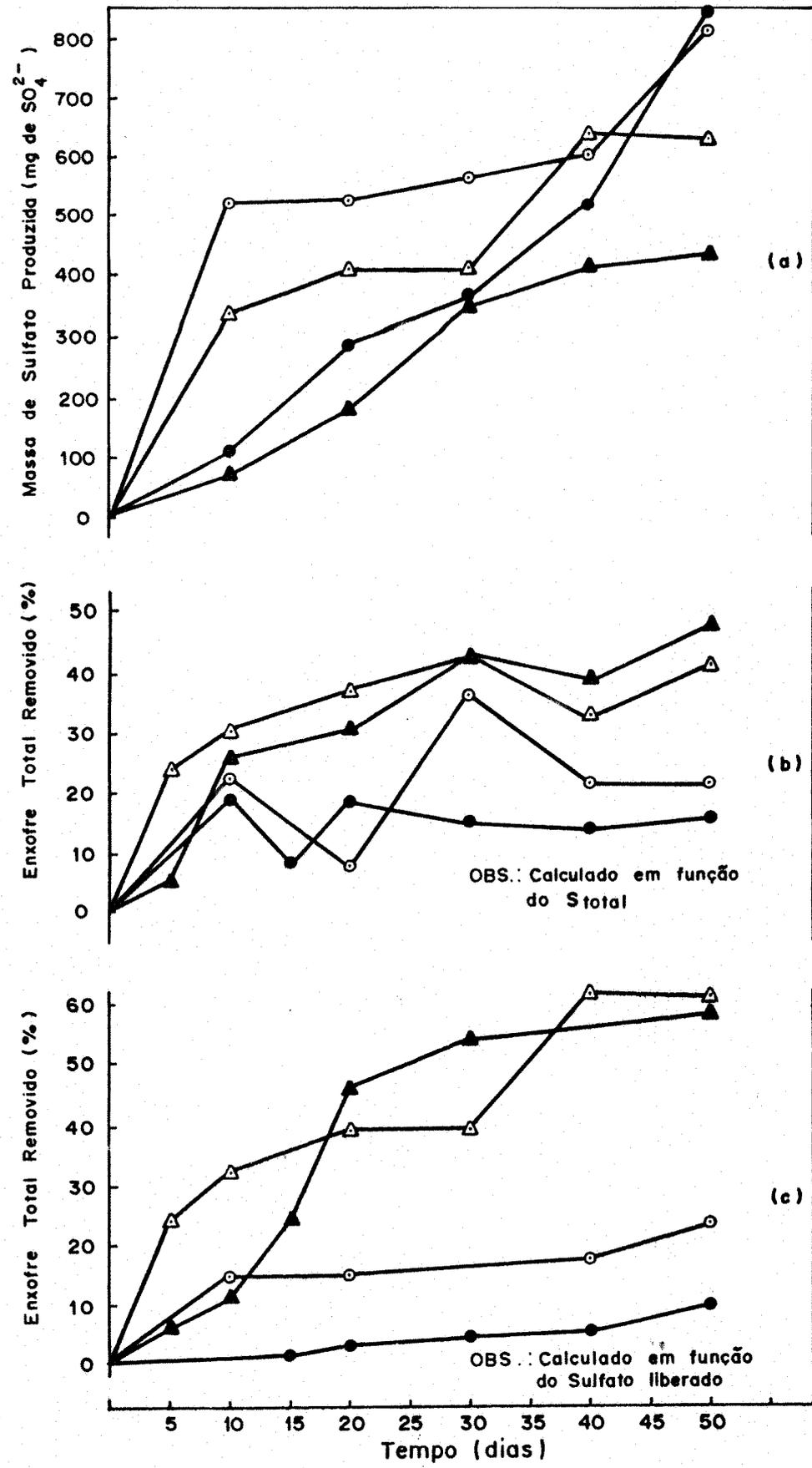


Figura 14 : Resultados do teste 3 : carvão 2CA , 20 % (Δ) ; rejeitos : IRU , 20 % (▲) ; 2RP , 20% (○) e 2RP , 50% (●) ; escala de laboratório (-80 a 100 MESH)

- O rejeito 1RU contém também uma ganga bastante alcalina.

As figuras 14(b) e 14(c) apresentam, respectivamente, remoção de enxofre total e remoção de enxofre total calculado em função do sulfato liberado. Esses dados, vistos como um todo, permitem as seguintes observações:

- A série 2RP, à 20% de densidade de polpa, apresentou remoções nitidamente superiores às apresentadas pela série com uma densidade de polpa de 50%.

- Existe uma diferença marcante nas remoções de enxofre total e pirítico, relativamente a série do rejeito 2RS, quando essas remoções são calculadas via enxofre total e pirítico e via sulfato liberado e ferro em solução. No entanto, tanto o comportamento do ferro em solução, quanto o do sulfato, indicam o maior acerto do último método de cálculo, uma vez que não existe geração espontânea, nem de ferro e nem de enxofre.

A tabela 16 resume os resultados finais deste teste.

Em função das análises do comportamento dos diversos parâmetros de acompanhamento, utilizados ao longo desse teste, comprova-se que os quatro materiais sulfetados testados são suscetíveis à oxidação bacteriana.

Tabela 16: RESUMO DOS RESULTADOS FINAIS OBTIDOS NO TESTE 3

SÉRIE	Consumo de ácido (ml)*	Consumo Específico de ácido (g/g)	S <sub>TOTAL</sub> Removido (%)	S <sub>TOTAL</sub> <sup>*1</sup> Removido (%)	S <sub>PIRÍTICO</sub> Removido(%)	S <sub>PIRÍTICO</sub> <sup>*2</sup> Removido(%)
2CA(20%)	-	-	40.12	60.84	66.67	70.51
1RU(20%)	0.25	0.006	47.62	57.42	49.30	54.21
2RS(20%)	1.50	0.037	7.28	27.68	38.97	73.00
2RP(20%)	1.00	0.025	21.50	23.30	4.36	36.84
2RP(50%)	1.50	0.015	15.87	9.70	*3	15.66

\*1 Calculado em função do sulfato liberado

\*2 Calculado em função do ferro em solução

\*3 Remoção negativa

A tabela 36, nos anexos desse trabalho, fornece a composição da lixívia de 20 dias, para as cinco séries testadas. Essa tabela permite as seguintes observações:

- Os quatro materiais sulfetados apresentam um grande potencial poluidor, em termos, principalmente, de acidez, ferro e metais pesados. Estes dados vem confirmar as observações feitas pelo setor de Saneamento Ambiental do IPH/UFRGS, em trabalhos realizados na região carbonífera de Santa Catarina (ALVAREZ, 1978; MONTEGGIA, 1981 e FREITAS, 1982).

- A presença de cobre, em concentrações significativas, pode indicar a presença de outras espécies de sulfetos minerais, além da pirita e da marcasita, que poderão ser: a calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), a bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), a covelite ( $\text{CuS}$ ), etc. (BROCK, 1979).

- Verifica-se a presença de potássio nas lixívias dos rejeitos 1RU e 2RS, em montantes bastante superiores aos

dos demais materiais sulfetados. Provavelmente, esse fato está ligado à composição da ganga mineral dos rejeitos oriundos dos lavadores secundários. Como, no caso da Mina de Charqueadas, existe somente uma etapa de beneficiamento, as gangas dos rejeitos primários e secundários aparecem misturadas, fazendo com que o conteúdo de potássio, embora menor que no rejeito 2RS, seja significativamente maior no rejeito 1RU, do que nos rejeitos secundários.

### 6.3 - Teste em escala piloto

Este teste foi realizado de acordo com o item 5.4 desse texto. Os materiais sulfetados utilizados são os mesmos do teste 3 em escala de laboratório, agora, em sua granulometria original. Relembrando, neste teste foram montadas 6 pilhas, aproximadamente cônicas, com 3 m<sup>3</sup> de material sulfetado, sobre 6 leitos de lixiviação, previamente construídos. O sistema foi operado durante 90 dias. Os resultados são mostrados nas tabelas 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43 e 44 em anexo e nas figuras 15, 16, 17, 18, 19 e 20.

O fato de se estar lidando com granulometrias não uniformes e maiores do que as utilizadas em laboratório, parece ter sido a razão dos resultados anômalos. Os processos de amostragem utilizados, idealizados para a obtenção de amostras representativas, demonstraram ser imperfeitos para essa pesquisa. Os resultados obtidos por essa via não apresentam nenhuma correlação com os demais parâmetros observados, como pode ser verificado nas tabelas anteriormente mencionadas. Em virtude desse fato, optou-se pelo cálculo das remoções de enxofre total e pirítico, via sulfato e ferro liberados. Dessa forma, as remoções negativas de enxofre pirítico, não devem ser entendidas como o fenômeno físico de formação de sulfeto, o que, como já foi mencionado, é inviável em ambientes aeróbios, mas sim como um indicador da ocorrência de precipitação de ferro.

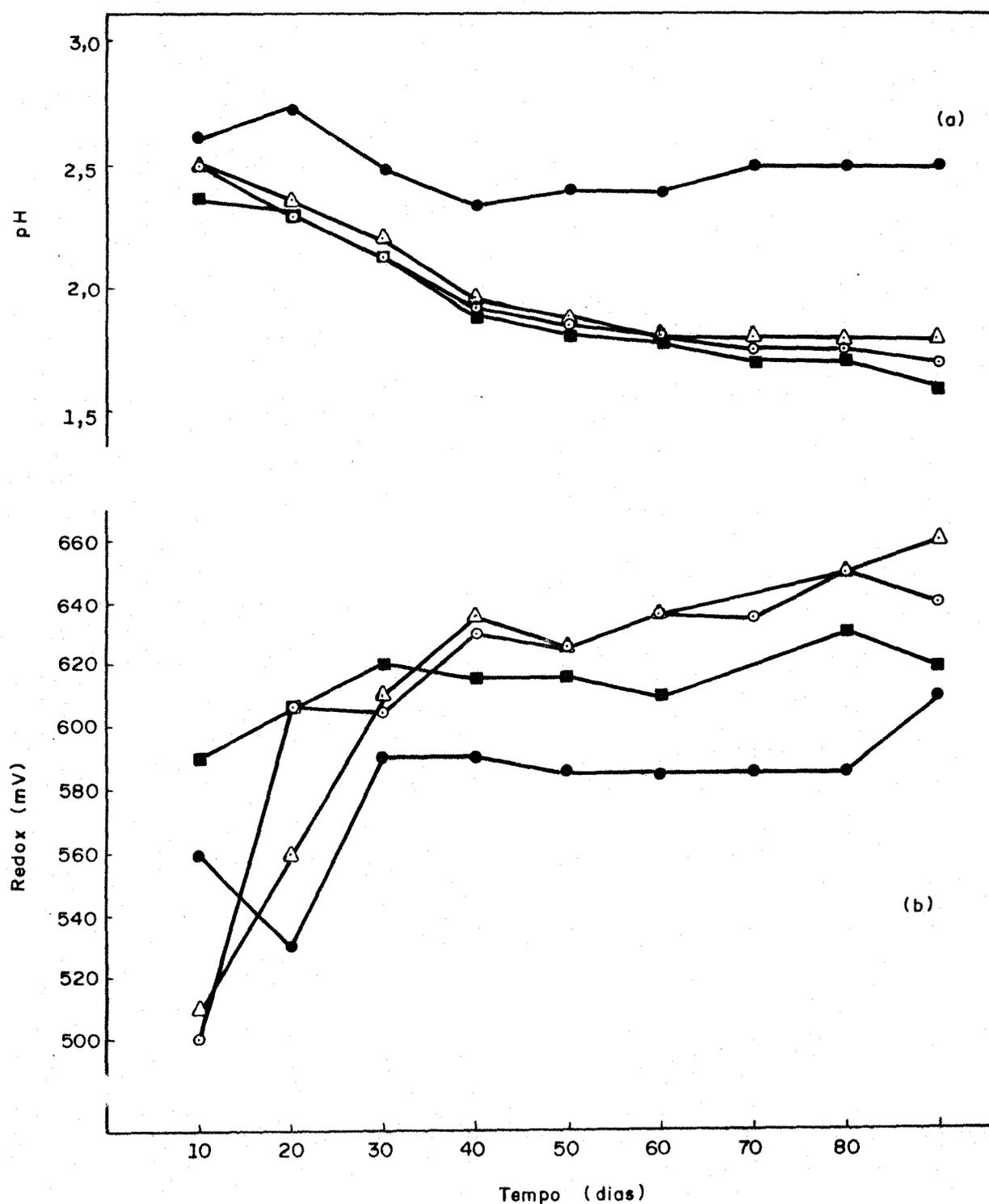


Figura 15 - Resultados do teste piloto : pilha 1 : 2CA , 50 l/h , 8 h/dia (●) ; pilha 4 : 2RP , 50 l/h , 24 h/dia (■) ; pilha 5 : 2RP , 50 l/h , 8 h/dia (○) e pilha 6 : 2RP , 35 l/h , 8 h/dia (Δ)

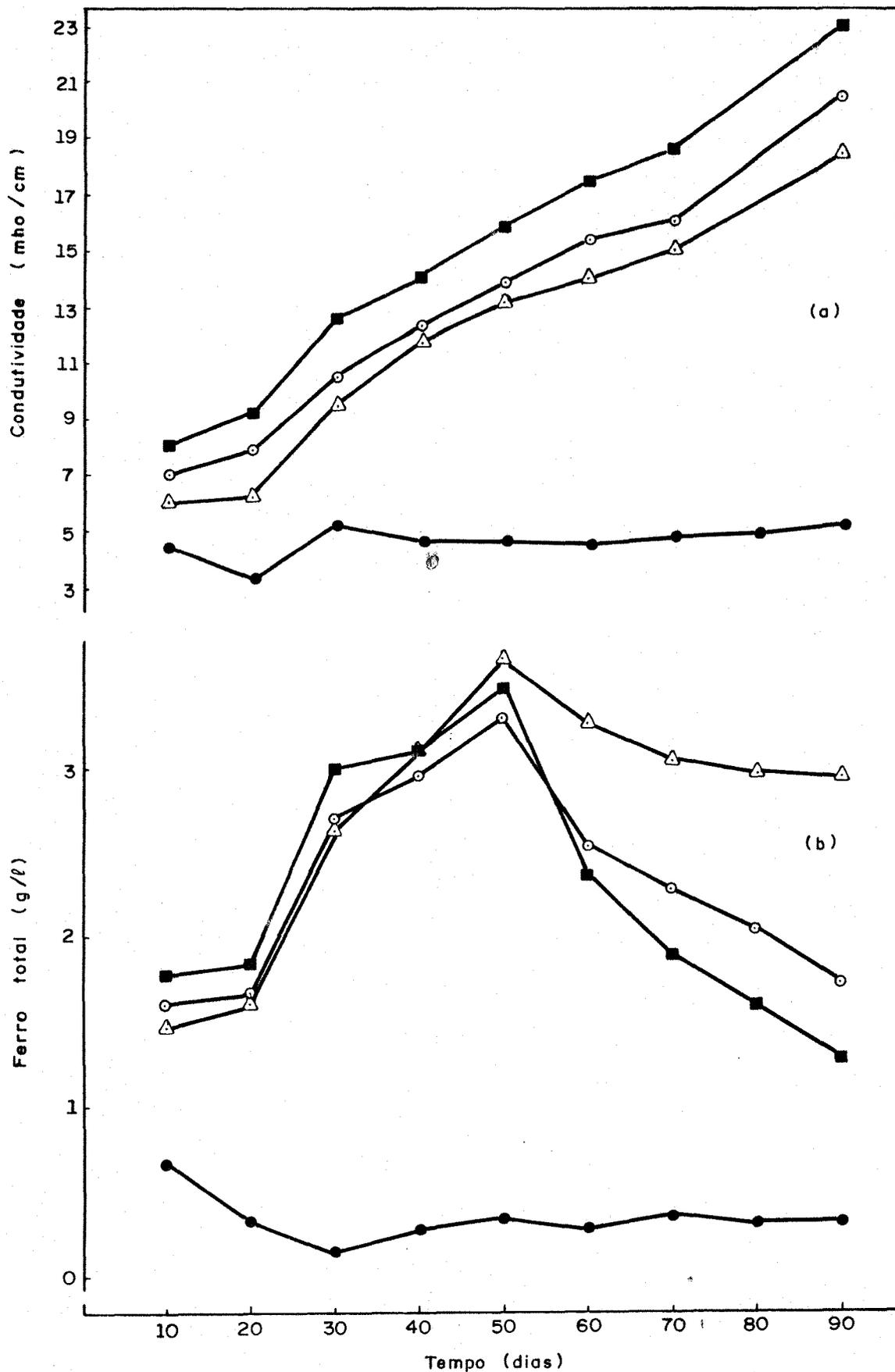


Figura 16 : Resultados do teste piloto : pilha 1 : 2CA, 50 l/h, 8h/dia (●) ; pilha 4 : 2RP, 50 l/h, 24 h/dia (■) ; pilha 5 : 2RP, 50 l/h, 8 h/dia (○) e pilha 6 : 2RP, 35 l/h, 8 h/dia (△)

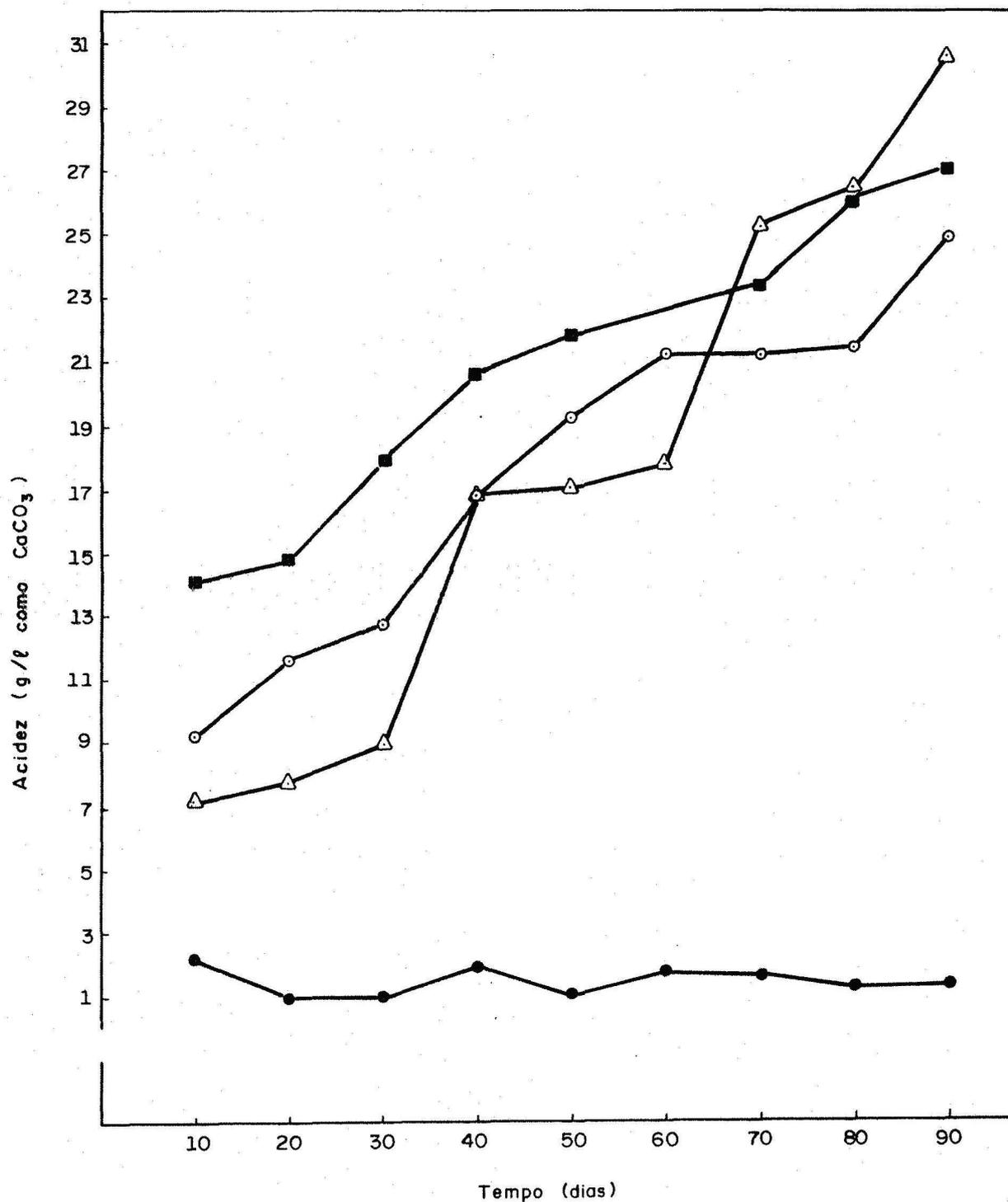


Tabela 17 - Resultados do teste piloto : pilha 1 : 2CA , 50 l/h , 8 h/dia (●) ; pilha 4 : 2RP , 50 l/h , 24 h/dia (■) ; pilha 5 : 2 RP , 50 l/h , 8 h/dia (○) e pilha 6 : 2RP , 35 l/h , 8 h/dia (Δ)

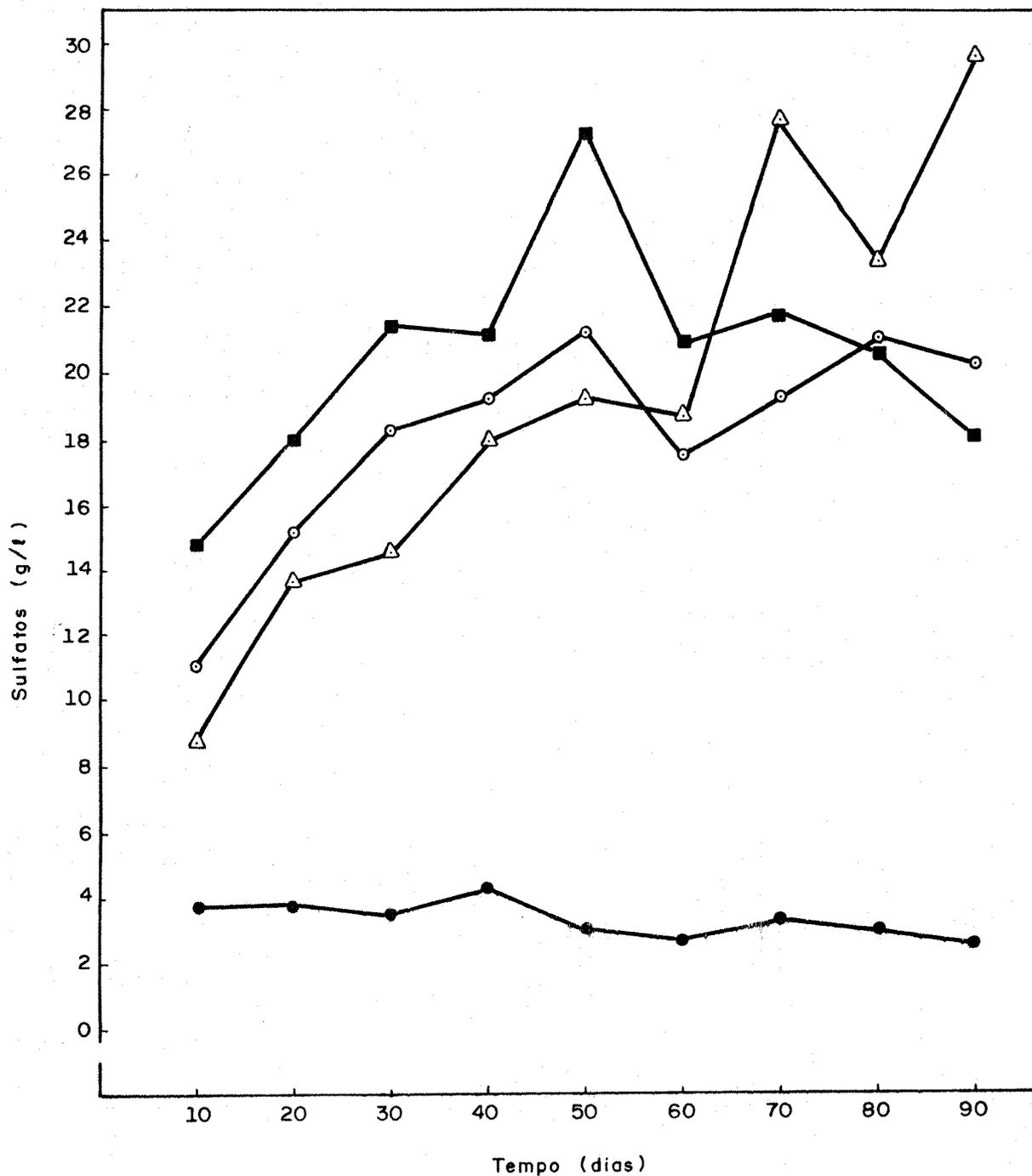


Tabela 18 - Resultados do teste piloto : pilha 1 : 2CA , 50 l/h , 8 h/dia (●) ; pilha 4 : 2RP , 50 l/h , 24 h/dia (■) ; pilha 5 : 2RP , 50 l/h , 8 h/dia (○) e pilha 6 : 2RP , 35 l/h , 8 h/dia (△)

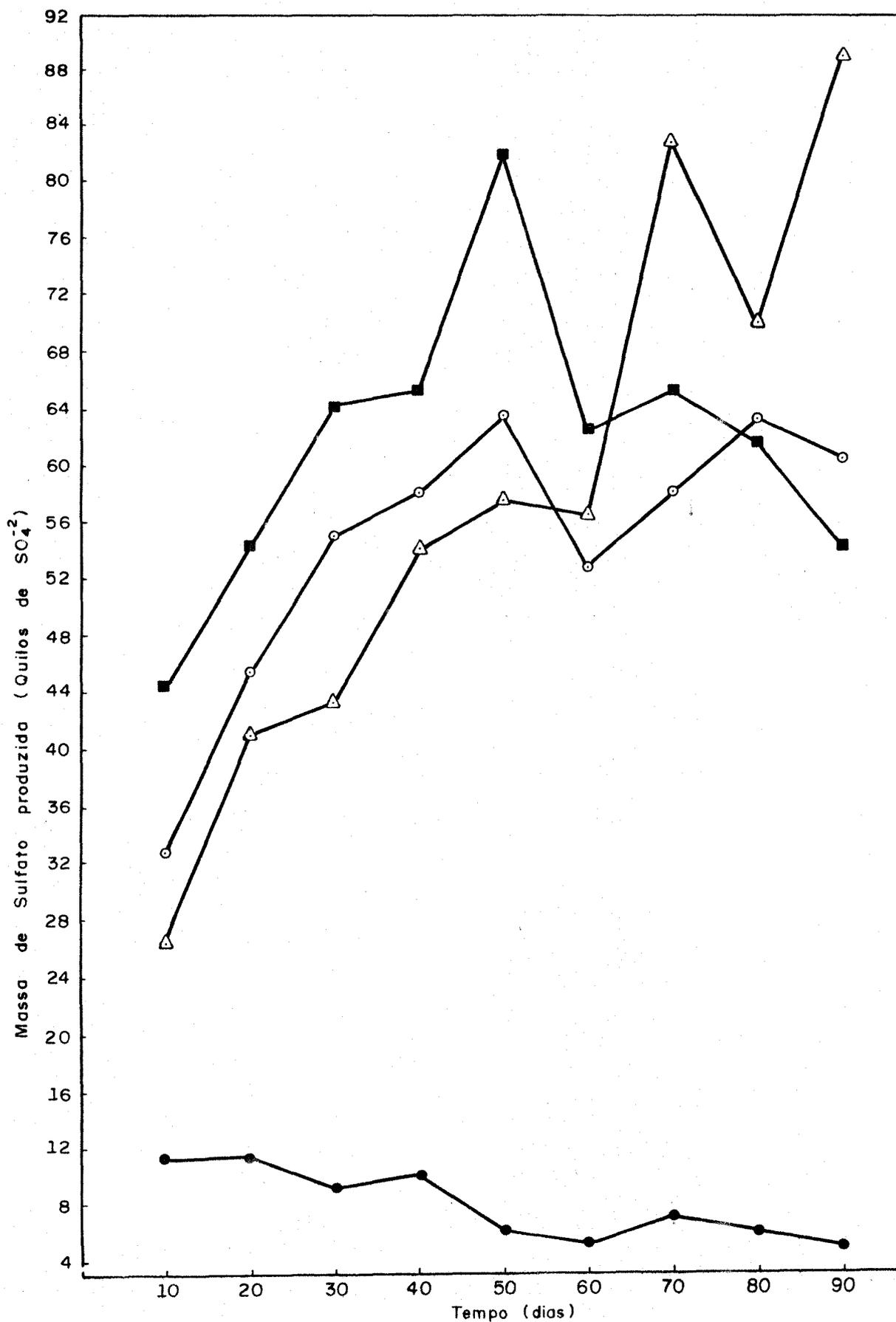


Tabela 19 - Resultados do teste piloto : pilha 1 : 2CA , 50 l/h , 8 h/dia (●) ; pilha 4 : 2RP , 50 l/h , 24 h/dia (■) ; pilha 5 : 2 RP , 50 l/h , 8 h/dia (○) e pilha 6 : 2RP , 35 l/h , 8h/dia (△)

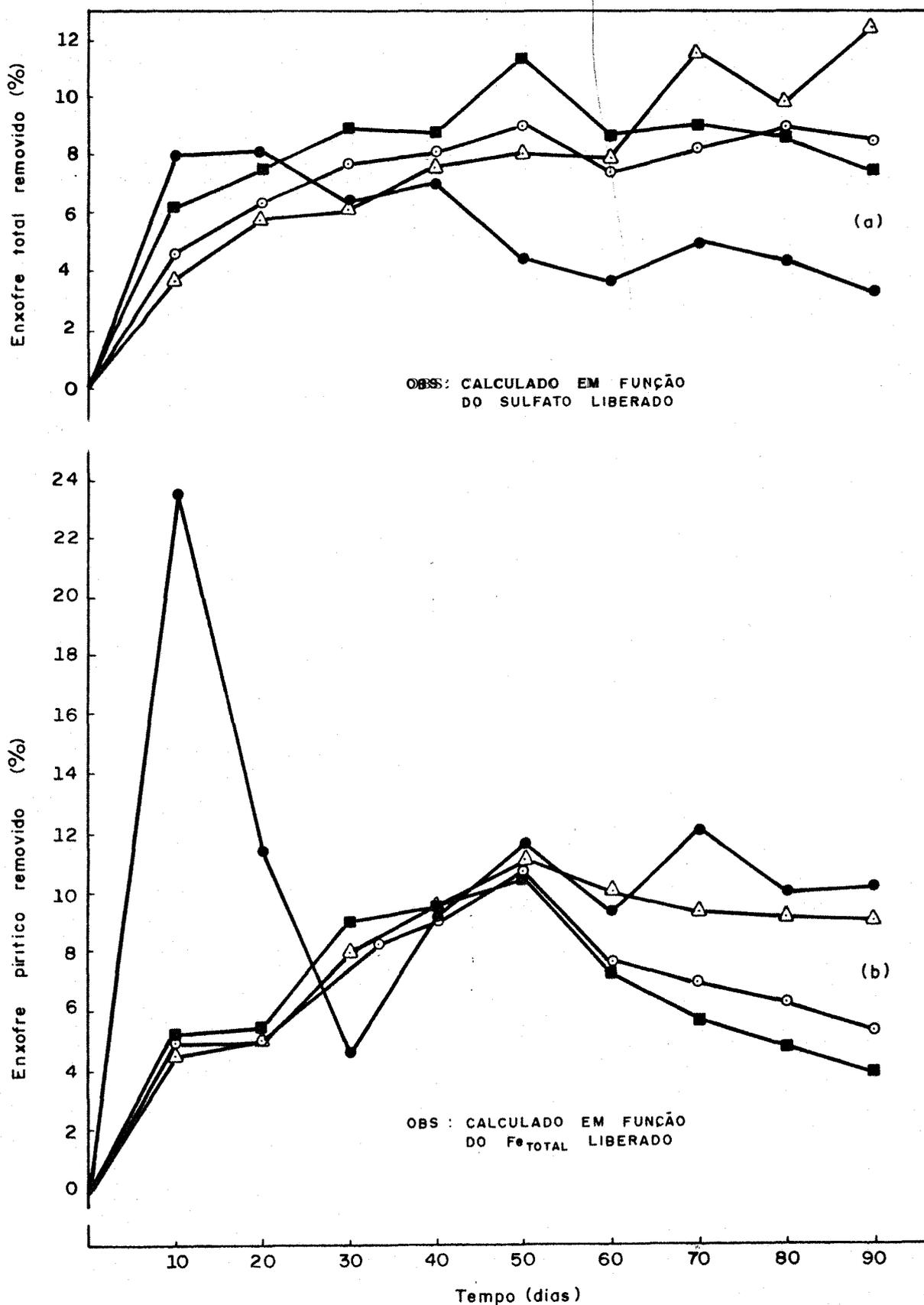


Figura 20 - Resultados do teste piloto : pilha 1 : 2CA , 50 l/h , 8 h/dia (●) ; pilha 4 : 2RP , 50 l/h , 24 h/dia (■) ; pilha 5 : 2 RP , 50 l/h , 8 h/dia (○) e pilha 6 : 2RP , 35 l/dia , 8h/dia (△)

## 6.3.1 - Pilha 1

Esta pilha era composta de carvão 2CA e foi operada de forma intermitente (8h/dia) e com uma vazão de 50 l/h. Os resultados podem ser vistos na tabela 37, em anexo.

Esse carvão, assim como os demais rejeitos, permaneceu exposto ao tempo, por um período de aproximadamente 4 meses. Quando esta pilha entrou em operação, verificou-se que a primeira lixívia apresentava uma coloração amarelo-avermelhada. Esse fato vem indicar que esse carvão já estava sofrendo o processo de lixiviação microbiológica, durante o tempo em que permaneceu exposto ao ar livre. As análises de enxofre total e pirítico, realizadas em abril de 1987, quando comparadas com as de janeiro de 1987, parecem comprovar esse fato. Esses dados podem ser visualizados na tabela 17.

Tabela 17: ANÁLISES DE ENXOFRE REALIZADAS EM JAN 87 E ABR 87 PARA O CARVÃO 2CA

ÉPOCA DA ANÁLISE	ENXOFRE (%)			
	TOTAL	PIRÍTICO	SULFÁTICO	ORGÂNICO
JAN 87	1.99	1.19	0.19	0.61
ABR 87	1.74	0.36	0.75	0.61

Em função do comportamento apresentado pelos diversos parâmetros de acompanhamento, são possíveis as seguintes observações:

- Durante os 10 primeiros dias do teste, provavelmente ocorreu a "lavagem" do carvão. Isso ocasionou a dissolução, na lixívia, dos produtos da oxidação dos sulfetos, anteriormente ocorrida. Concomitantemente, o processo de lixiviação continuava a ocorrer. Esses fatos explicam as altas con-

centrações iniciais verificadas. Ao final desse período, a lixívia apresentava um pH de 2.60, um Redox de +560 mV, uma conductividade de 4390  $\mu$ mho/cm, acidez de 2122 mg/l como  $\text{CaCO}_3$ , um sulfato de 3761 mg/l e um ferro total de 680.42 mg/l.

- A partir do 10º dia o pH começa a subir e os de mais parâmetros a descer. No 28º dia o sistema apresentava um pH de 3.00. Esse período se caracterizou, provavelmente em virtude do pH elevado, pela hidrólise e subsequente precipitação dos hidróxidos formados (reações 5, 6 e 7). Esse fato deve ter causado o envelopamento dos fragmentos de carvão, dessa forma, inviabilizando o acesso, à superfície dos fragmentos, de  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Assim, o processo de oxidação microbológica não pode continuar (SILVERMAN et alii, 1973 e ANDRADE E FRANÇA, 1984).

- Do 28º ao 53º dia foram adicionados 1.76 litros de ácido sulfúrico comercial (98%), com o objetivo de baixar o pH do sistema, de forma que as condições preconizadas no item 4.4.3.5 desse texto, ocorressem. Durante esse período verificou-se que o sistema respondia a adição de ácido, para nos dias posteriores a essa adição, regredir novamente. Todos os parâmetros de acompanhamento confirmam esse fato.

- Do 53º dia em diante o comportamento dos parâmetros de acompanhamento é bastante errático. No entanto, a tendência geral, parece indicar que o sistema necessitaria da adição de mais ácido, para que o processo funcionasse.

- Pode-se verificar uma tendência, bastante constante, de perda de sulfato pela lixívia. Esse fato vem indicar que ocorreu precipitação de hidróxidos durante todo o proceso.

- As remoções de enxofre total e pirítico que ocorreram, provavelmente, foram obtidas nos primeiros 10 dias do teste, hipótese esta, que pode ser verificada pelas figuras 15(a) e (b). As remoções finais obtidas foram de 3.26% de  $S_{TOTAL}$  e 10.19% de  $S_{PIRÍTICO}$ .

- Nenhuma remoção apreciável de cinzas foi notada, fato que vem corroborar novamente, as experiências anteriormente feitas por DOGAN et alii em 1985.

### 6.3.2 - Pilha 2

A pilha 2 era composta pelo rejeito 1RU e foi operada de forma igual a pilha 1. Os resultados são mostrados na tabela 38 em anexo.

Essa pilha, também demonstrou que tinha estado sujeita ao processo de biolixiviação, durante o período de armazenamento. Infelizmente, os dados das análises de enxofre, realizados na época da coleta, foram perdidos. Por esse motivo não é possível a demonstração desse fato, como foi feito para a pilha 1. No entanto a coloração da primeira lixívia, amarela clara, vem corroborar esta hipótese.

A análise dos parâmetros de acompanhamento, permitem as seguintes observações:

- Ocorreu um primeiro período, similar ao da pilha 1, de solubilização dos produtos de oxidação anteriormente formados. No entanto, a intensidade dessa solubilização, foi bastante menor que a ocorrida com a pilha 1. Esse período caracterizou-se por um decréscimo leve do pH e um aumento, também bastante tênue, dos demais parâmetros. A duração desse período, foi de apenas 4 dias, e o pH decresceu de 3.43 para 3.20. Com-

parativamente com a pilha 1, esse fato era previsível, em virtude dos resultados obtidos no teste 3, em escala de laboratório (ver item 6.2.3). Nele, se verificou que a ganga mineral do rejeito 1RU, era bastante mais alcalina que a do carvão 2CA, o que explica os valores mais altos de pH aqui observados.

- Do 4º até o 28º dia, parece ter ocorrido precipitação de hidróxidos sobre o rejeito, bem como reações com a ganga mineral alcalina, fazendo com que o pH do sistema aumentasse.

- Do 28º ao 70º dia, adicionou-se um total de 4.60 litros de ácido sulfúrico comercial (98%) e 2.189 kg de sulfato ferroso comercial. O sulfato ferroso foi adicionado, de uma vez só, no 38º dia. Esse produto foi adicionado com o objetivo de fornecer ferro ferroso ao sistema. Ao mesmo tempo o pH era mantido abaixo de 2.50, dessa forma proporcionando-se a oportunidade para que a reação 4 ocorresse. O período apresenta, como era de se esperar, um comportamento bastante errático.

- No período que vai do 70º dia até o final do teste, nota-se uma nítida tendência de funcionamento do processo. O pH, mesmo sem adição de ácido, não sobe mais, chegando mesmo a diminuir. Todos os parâmetros, comportam-se de forma a corroborar essa previsão. Em especial, a massa de sulfato produzida é maior que a precipitada, no período que vai do 80º ao 90º dia. Provavelmente o que ocorreu, foi que a lixívia, mantida ácida via adição de ácido, removeu a camada impermeável de hidróxido, permitindo com isso que o processo fosse retomado. Também, a produção de ácido, neste último período, excedeu o consumo do mesmo pela ganga alcalina.

- As remoções de enxofre pirítico e total, corroboram essa tendência. As remoções finais foram: 0.87% de  $S_{TOTAL}$

e 0.90% de S<sub>PIRÍTICO</sub>. Esses valores pouco significam, o que importa é a nítida tendência de crescimento demonstrada.

### 6.3.3 - Pilha 3

Nesta pilha o material sulfetado utilizado foi o rejeito 2RS. A pilha foi operada em regime intermitente (8 h/dia) e com uma vazão de 50 l/h. Os resultados aparecem na tabela 39, em anexo.

Muito embora esse material tenha estado exposto ao tempo e, as análises de enxofre, de janeiro e abril do corrente ano, apresentem diferenças marcantes, levando a supor que o processo de biolixiviação tenha ocorrido, o aspecto da lixívia e o comportamento dos parâmetros de acompanhamento da mesma, indicam o contrário. Durante todo o decorrer do teste, a lixívia permaneceu cristalina. Com base nos parâmetros acompanhados, as seguintes observações podem ser feitas:

- Numa primeira fase, até o 28º dia, o experimento foi acompanhado sem interferências. Os dados obtidos demonstram claramente, a intensidade da ganga alcalina, fato esse, que já havia sido constatado no teste 3, em escala de laboratório (ver item 6.2.3). Nesse período o pH se manteve, permanentemente, acima de 8.00 e o Redox abaixo de +200 mV. Novamente, deve ter havido precipitação de hidróxido. Todos os demais parâmetros comprovam essa hipótese.

- Do 28º ao 70º dia, procedeu-se a adição de ácido e de sulfato ferroso, na tentativa de colocar a pilha em funcionamento. Foram adicionados, ao longo desse período, 7.15 litros de ácido sulfúrico comercial (98%) e, de uma só vez no 38º dia, 2.189 kg de sulfato ferroso comercial. Também, no 52º dia do teste, interligaram-se os sistemas hidráulicos, dessa

pilha com o da pilha 6, de comprovado funcionamento como veremos adiante. Durante uma hora, a pilha 3 foi aspergida com a lixívia da pilha 6, com o objetivo de se tentar inocular a primeira. Durante esse período, pode-se observar o comportamento errático dos parâmetros de acompanhamento, nas figuras correspondentes.

- No período do 70º ao último dia de teste, a pilha 3 foi novamente deixada sem interferência. Verificou-se que o pH apresentou uma tendência de estabilização em torno do pH 6.00. Quando se compara os valores de pH, dessa fase, com os da primeira, pode-se concluir que, uma boa parte da ganga alcalina já havia sido neutralizada.

- Da análise do comportamento da massa de sulfato produzida ao longo do tempo, fica claramente demonstrado, que ocorreu precipitação de sulfato, ao longo de todo teste. Isso comprova, novamente, que ocorreu a impermeabilização da superfície do material sulfetado.

- Não tem sentido falar-se em remoções de enxofre nesse teste. A inexpressiva remoção de enxofre total ocorrida nos primeiros 30 dias do teste, provavelmente, foram causadas pela simples lavagem inicial do rejeito.

#### 6.3.4 - Pilhas 4, 5 e 6

Todas essas 3 pilhas eram compostas pelo rejeito 2RP. As condições de operação, observadas para cada uma delas, foram as seguintes: Pilha 4: 50 l/h e 24 h/dia; Pilha 5: 50 l/h e 8 h/dia; Pilha 6: 35 l/h e 8 h/dia. Os resultados podem ser observados, respectivamente, nas tabelas 40, 41 e 42.

Primeiramente os resultados apresentados por essas 3 pilhas, serão tratados em conjunto.

No decorrer de todo o teste essas pilhas jamais sofreram interferência externa, de espécie alguma. Elas simplesmente foram monitoradas. Desde o primeiro momento, tornou-se patente, que o processo de biolixiviação ocorrera durante o período de armazenamento, ao tempo, desse rejeito. A coloração, amarelo avermelhada, de grande intensidade, da primeira lixívia e, as análises de enxofre, de janeiro e abril desse ano (ver tabela 18), corroboram a afirmação anterior.

Tabela 18: ANÁLISES DE ENXOFRE REALIZADAS EM JAN 87 E ABR 87, PARA O REJEITO 2RP.

ÉPOCA DA ANÁLISE	ENXOFRE			
	TOTAL	PIRÍTICO	SULFÁTICO	ORGÂNICO
JAN 87	8.61	7.68	0.11	0.82
ABR 87	5.86	2.75	1.90	1.21

Em função do comportamento dos parâmetros de acompanhamento, para as 3 pilhas de rejeito 2RP, pode-se fazer as seguintes observações:

- Numa primeira etapa, do 1º ao 50º dia, o processo de lixiviação microbiológica, funciona em condições ambientais ideais. Nesse período, o pH mantém-se entre 2.5 e 1.80, e o Redox entre +500 e +615 mV. Os demais parâmetros demonstram um crescimento bastante pronunciado. Com excessão da pilha 6, é no final desse período, que as maiores produções de sulfato e remoções de enxofre, são observadas.

- A partir do 50º dia, verifica-se que o ferro total, apresenta uma tendência nítida de decréscimo. Nesta tendência, o ferro é acompanhado pelo sulfato, para todas as pilhas, com a excessão da pilha 6. Como a extração de enxofre total, é calculada em função do sulfato e, a de enxofre pirítico, em função do ferro liberado, essas remoções acompanham

os seus respectivos parâmetros de cálculo. Os demais parâmetros, condutividade e acidez, continuam crescendo até o final do teste.

Esses fatos parecem estar ligados ao valor do pH. JAYNES et alii, em 1984, observou que a atividade bacteriana nos processos de biolixiviação cessava em pH menor do que 2. MURR, em 1980, comenta que soluções lixiviantes com pH muito baixo, podem aumentar a reação com a ganga mineral, acelerando o consumo de ácido. BAKER & WILSHIRE, em 1972, realçam o fato de que valores de pH baixos, podem inibir a atividade bacteriana em processos de lixiviação bacteriana.

Esses argumentos, fornecem a base para uma possível explicação do fenômeno. A primeira vista, neste experimento, parece que a inibição da atividade bacteriana, ocorre para valores de pH menores que 1.80. Na medida que cessa ou diminui a atividade das bactérias ferro-enxofre oxidantes (*Thiobacillus*), a produção de enxofre via mecanismo direto de oxidação da pirita (reação 2), seguirá o mesmo caminho. A partir de então, continuará a ocorrer a oxidação do sulfeto via mecanismo indireto (reação 3), sendo agora o ferro férrico o acceptor de elétrons, sem a participação da bactéria. No entanto, o ferro férrico, pela reação 3, é reduzido a ferro ferroso. Nestas condições de pH, o passo limitante (reação 4), não ocorre sem a presença do *Thiobacillus* e, portanto, o ferro ferroso não poderá ser oxidado. Dessa forma, depois que todo o ferro férrico, tiver sido utilizada na oxidação dos sulfetos, o processo terminará por falta desse íon (MURR, 1980; BROCK, 1979; JAYNES et alii, 1984 e MARQUES, 1986).

Quando os pH das pilhas 4 e 5, tornaram-se menores que 1.80, verificou-se uma diminuição no ferro e no sulfato em solução, o que talvez, possa ser explicado, pela explanação anterior. Na pilha 6, o pH permanece em volta de 1.80, até o final do teste. O fato desse pH se localizar numa faixa de

transição, poderia explicar o decréscimo de ferro ocorrido, bem menor que o observado para as demais pilhas, e a tendência crescente, porém bastante errática, do sulfato.

#### 6.3.4.1 - Regime Intermitente *versus* Regime Contínuo

Até o 50º dia do teste, a pilha 4 (regime contínuo) demonstrava alguma superioridade, em termos de remoção de enxofre total e pirítico, sobre a pilha 5 (regime intermitente). Nesse período, as seguintes remoções foram verificadas: Pilha 4, 11.26% de  $S_{TOTAL}$  e 10.45% de  $S_{PIRÍTICO}$ ; Pilha 5, 8.85% de  $S_{TOTAL}$  e 10.06% de  $S_{PIRÍTICO}$ . No período restante, a situação se inverte, e, são observadas remoções finais de enxofre total e pirítico, respectivamente, como segue: Pilha 4, 7.40% e 3.86%; Pilha 5, 8.45% e 5.27%. Duas observações podem ser feitas a partir desses dados:

- Aparentemente, a pilha 4 (regime contínuo) ressentiu-se mais, do fato do pH baixar de 1.80. Essa observação parece ser bastante viável, uma vez que, no regime contínuo, as bactérias ficam expostas à esse pH inibidor, durante todo o tempo, enquanto, no regime intermitente, existem períodos de descanso.

- Claramente, nos primeiros 50 dias de teste, o regime contínuo mostrou-se mais efetivo que o intermitente, nas condições de operação utilizadas. JAYNES et alii, em 1984, defendem esse tipo de regime de fluxo, como uma maneira de se evitar mudanças grosseiras nas características de permeabilidade da pilha.

No entanto, os argumentos apresentados no item 4.4.3.6 desse texto, indicam que, talvez, com uma relação de horas, seco/molhado, diferente da usada, o resultado poderia ser outro.

No transcorrer do teste, verificou-se que no final das 16 horas de descanso, ainda havia lixívia escorrendo para o tanque de armazenamento. Em função desse fato, períodos bastante menores de espargimento, talvez, apresentassem resultados melhores.

#### 6.3.4.2 - Vazão maior *versus* vazão menor

Como era de se esperar, em função dos dados da literatura, sumarizados no item 4.4.3.6 desse texto e, dos resultados obtidos nos testes de laboratório, a vazão de 35 l/h (Pilha 6), apresenta resultados melhores do que os obtidos para a vazão de 50 l/h (Pilha 5), tanto para o primeiro período, de 50 dias, como para o restante do teste. As remoções finais de enxofre total e pirítico, respectivamente, foram: Pilha 6, 12.37% e 8.96%; Pilha 5, 8.45% e 5.27%.

#### 6.3.5 - Resumo dos resultados obtidos no teste piloto

Na tabela 19, os resultados relativos as 6 pilhas operadas, são resumidos.

Na tabela 44, constante do anexo, podem ser encontradas as composições das lixívias, das 6 pilhas, no 40º dia do experimento. Comparando-se as pilhas que não funcionaram (1, 2 e 3), com as que funcionaram (4, 5 e 6), verifica-se o potencial poluidor desses materiais sulfetados. Além disso, essa lixívia é extremamente corrosiva e abrasiva, fato esse que acarretou problemas, no que diz respeito aos materiais que entram em contato com a lixívia. Os aspersores, que foram confeccionados inicialmente em latão e, as bombas, inicialmente, de ferro fundido, não resistiram a lixívia. A solução adotada foi a de confeccionar novos aspersores, em aço inox, e utili-

zar bombas para produtos químicos, com o corpo em PVC.

Tabela 19: RESUMO DOS RESULTADOS FINAIS OBTIDOS NO  
TESTE PILOTO

Pilha	Consumo de ácido (litros)	Consumo específico de ácido (kg/kg)	S <sub>TOTAL</sub> *1 Removido(%)	S <sub>PIRÍTICO</sub> *2 Removido(%)
1	1.76	0.001	3.26	10.19
2	4.60	0.002	0.87	0.00
3	7.15	0.003	0.00	0.00
4	-	-	7.40	3.86
5	-	-	8.45	5.27
6	-	-	12.37	8.96

\*1 Calculado em função do sulfato liberado

\*2 Calculado em função do ferro em solução

#### 6.4 - Escala de laboratório versus escala piloto

Para comparar os resultados obtidos no processo de lixiviação microbiológica, em escala de laboratório e em escala piloto, foi utilizado o enxofre pirítico como parâmetro. Do que foi exposto até o momento, verifica-se que somente as pilhas 4, 5 e 6, durante os primeiros 50 dias de teste, funcionaram a contento, no experimento piloto. Em função disso, nesta comparação, utilizou-se as remoções de enxofre pirítico verificadas nestas pilhas, no período mencionado, e as obtidas para o rejeito 2RP, à 20% de densidade de polpa, no teste 3, em escala de laboratório.

De modo a tornar possível essa comparação, fez-se necessário a obtenção de uma taxa de reação, em relação ao tempo, para cada um desses experimentos. Várias tentativas de adaptação dos dados relativos as remoções de enxofre pirítico a modelos matemáticos, foram realizadas. A melhor adaptação obtida, foi conseguida através da utilização de um modelo exponencial, relacionando a porcentagem de enxofre pirítico remanescente no rejeito com o tempo. Na tabela 20, podem ser verificados os dados sobre os quais o modelo exponencial foi aplicado.

Tabela 20: PORCENTAGENS REMANESCENTES DE ENXOFRE PIRÍTICO, NOS PRIMEIROS 50 DIAS, PARA O REJEITO 2RP À 20% DE DENSIDADE DE POLPA (TESTE 3) E PARA AS PILHAS 4, 5 E 6 (TESTE PILOTO).

EXPERIMENTO	% REMANESCENTES DE S <sub>PIRÍTICO</sub> NOS DIAS				
	10	20	30	40	50
2RP, à 20% (Teste 3)	74.85	73.50	75.60	72.30	63.16
Pilha 4	94.68	94.49	90.93	90.61	89.55
Pilha 5	95.11	94.97	91.76	90.97	89.94
Pilha 6	95.55	95.11	92.00	90.55	88.90

Chamando de  $y$ , a % remanescente de S<sub>PIRÍTICO</sub>, de  $k$ , a taxa de extração e de  $t$ , o tempo, a seguinte relação expressa o modelo utilizado:

$$y = C e^{-kt} \quad (14)$$

onde  $C$  é uma constante, no caso, igual a 100%.

Definindo-se meia-vida, como o tempo necessário para que 50% do enxofre pirítico seja removido, é possível se expressar esse parâmetro, partindo-se da relação 14, como segue:

$$\ln y = \ln (Ce^{-kt}) = \ln C - kt$$

$$\ln y - \ln C = -kt$$

$$\ln \frac{Y}{C} = -kt$$

Para achar-se o tempo correspondente à 50% de  $S_{PIR}$  remanescente, faz-se:

$$\ln \frac{50}{100} = -kt(1/2)$$

$$-\ln 2 = -kt(1/2)$$

Portanto, a expressão final para a meia-vida,  $t(1/2)$ , será:

$$t(1/2) = \frac{\ln 2}{k} \text{ (dias)} \quad (15)$$

Na tabela 21, podem ser verificados os parâmetros obtidos, quando da aplicação do modelo exponencial sobre os dados constantes da tabela 20. Nesta tabela,  $R^2$  é o coeficiente de correlação.

Tabela 21: RESULTADOS DA APLICAÇÃO DO MODELO EXPONENCIAL SOBRE AS % REMANESCENTES DE S<sub>PIRÍTICO</sub> PARA O REJEITO 2RP À 20% DE DENSIDADE DE POLPA (TESTE 3) E PARA AS PILHAS 4, 5 E 6 (TESTE PILOTO).

EXPERIMENTO	k (dia <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	t(1/2) (dias)
2RP (20%)	0.00678	0.8424	102.22
Pilha 4	0.00206	0.9424	335.97
Pilha 5	0.00199	0.9553	347.55
Pilha 6	0.00224	0.9805	309.92

Da análise dessa tabela, são possíveis as seguintes observações:

- O modelo exponencial se ajusta bastante bem aos dados constantes da tabela 20 (ver coluna dos R<sup>2</sup> na tabela 21).

- Para se obter 50% de remoção do enxofre pirítico, contido no rejeito 2RP à 20% de densidade de polpa, em escala de laboratório, são necessários aproximadamente 100 dias. Já, para o mesmo rejeito, no teste em escala piloto, a meia-vida varia entre 300 e 350 dias. Portanto, é plausível admitir-se como razoável uma relação temporal, entre testes de laboratório e em escala piloto, de 1 para 3 ou 3.5, para este tipo de rejeito.

- As conclusões verificadas nos itens 6.3.4.1 e 6.3.4.2, no que diz respeito ao melhor regime de fluxo (contínuo ou intermitente) e a melhor vazão (35 ou 50 l/h), ficam confirmadas.

### 6.5 - Outras considerações

Da análise dos dados obtidos nesta dissertação, ainda são possíveis as seguintes observações:

- As porcentagens de remoção de enxofre total, verificadas para 20 dias de teste à 20% de densidade de polpa, em escala de laboratório, demonstram uma nítida correlação linear com os conteúdos de cinzas de cada material sulfetado testado (ver figura 21). Quanto maior o conteúdo de cinzas, menor é a remoção de enxofre total conseguida no período. Esse fato era esperado, uma vez que quanto maior é o conteúdo de cinzas, tanto maior será a massa de ganga a ser neutralizada, consequentemente consumindo ácido do sistema e com isso diminuindo a eficiência do processo.

- Também, é possível correlacionar-se as remoções de enxofre pirítico, obtidas para as mesmas condições anteriormente mencionadas, com os conteúdos de enxofre pirítico de cada um dos materiais sulfetados (ver figura 22). Do exame dessa figura, verifica-se que quanto maior é o conteúdo inicial de enxofre pirítico, menor será a remoção do mesmo obtida. Essa constatação a princípio causa alguma estranheza, uma vez que seria lícito esperar-se o contrário. No entanto, sabe-se que altas concentrações de sulfato retardam a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  (BRUYNESTEYN & DUNCAN, 1977) e que o  $\text{Fe}^{3+}$ , embora com reconhecida ação oxidante, pode ser nocivo ao processo, quando em excesso, pois precipitaria sobre a superfície do minério, impedindo tanto o mecanismo direto quanto o indireto de ocorrer (SILVERMAN et alii, 1973 e ANDRADE & FRANÇA, 1984). Claramente, verifica-se que estas duas substâncias, estão presentes em maiores proporções, na lixívia resultante de materiais sulfetados com maiores conteúdos iniciais de enxofre pirítico, do que naqueles com menores. Isso, a princípio, explica o que ocorreu. Excetuando-se os valores correspondentes aos rejeitos 2RS e 1RF, prova-

velmente por problemas de análise, verifica-se, para os demais materiais sulfetados, uma boa correlação linear.

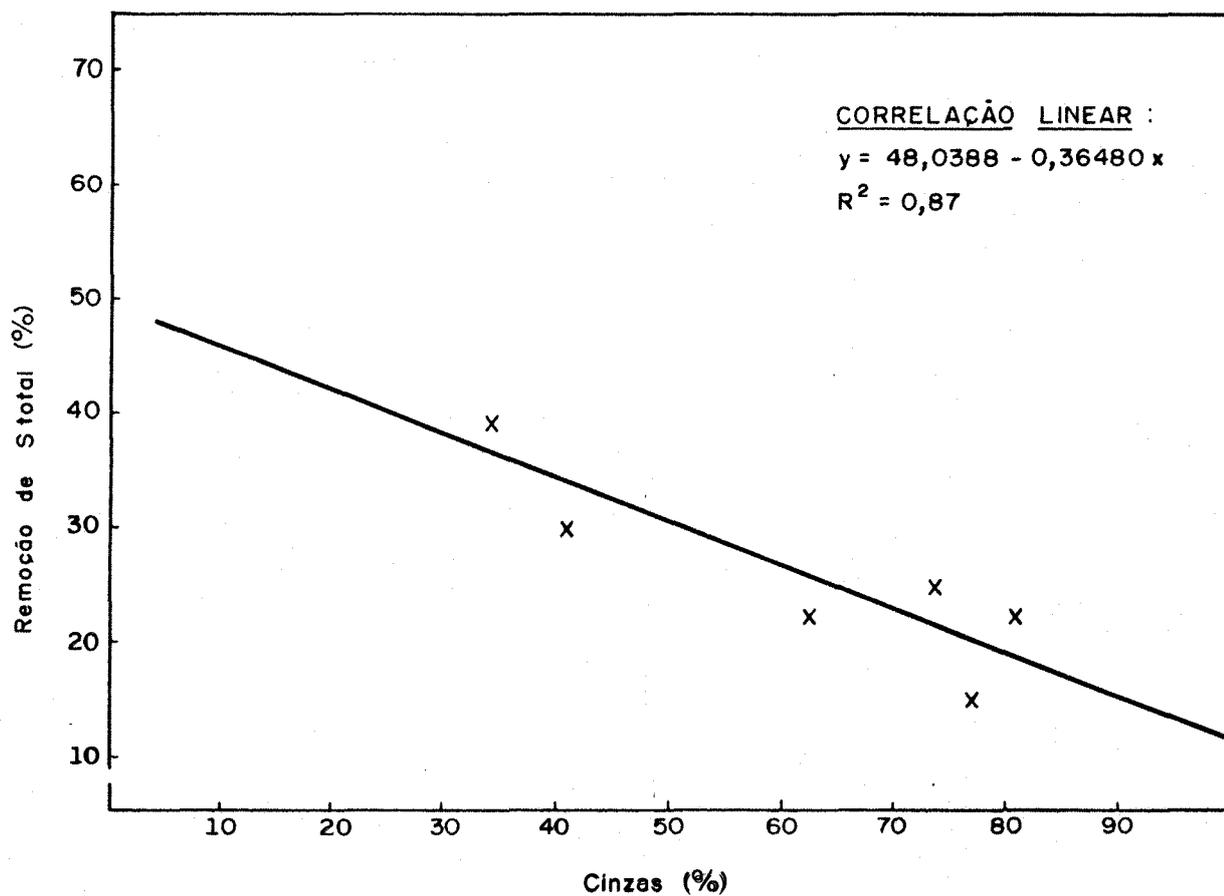


Fig. 21 - Correlação entre remoção de S total e conteúdo de cinzas apresentada pelos testes, em escala de laboratório, a 20% de densidade de polpa e 20 dias de teste

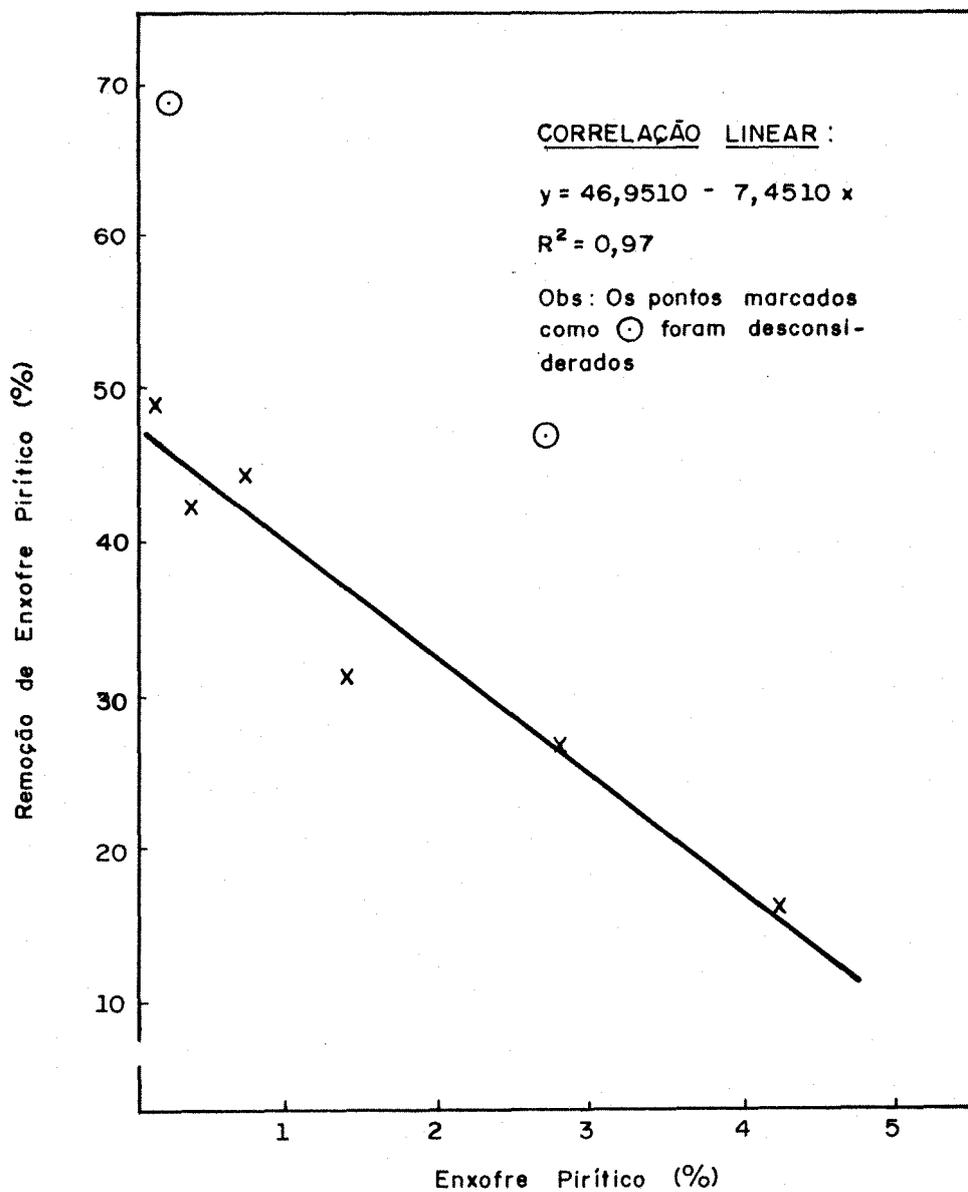


Figura 22 - Correlação entre a remoção de Spirítico e o seu conteúdo inicial apresentada pelos testes, em escala de laboratório, à 20% de densidade de polpa e 20 dias de teste

## 7. CONCLUSÕES

Os testes realizados em escala de laboratório permitem concluir:

- Todos os materiais sulfetados utilizados, demonstraram ser biolixiviáveis.

- Os carvões CPA (1CA e 2CA) oriundos da Mina Rio Deserto de Urussanga, Santa Catarina, demonstraram não necessitar de adição de ácido para que ocorresse o processo de lixiviação microbiológica, quando submetidos a esse processo em escala de laboratório e, quando a solução lixiviante empregada era a própria drenagem ácida de mina.

- A densidade de polpa de 20%, demonstrou ser mais eficiente no processo de biolixiviação em escala de laboratório, do que a de 50%.

- Quanto maior for o conteúdo de cinzas apresentado por um determinado material sulfetado, menor será a taxa de remoção de enxofre total conseguida com o processo, em 20 dias de teste.

- Quanto maior for o conteúdo inicial de enxofre crítico, menor será a taxa de remoção do mesmo no processo, nos primeiros 20 dias de teste.

Os testes em escala piloto, por sua vez, permitem concluir:

- O regime de fluxo contínuo é mais eficiente do que o intermitente, no qual a pilha era molhada durante 8 horas por dia.

- Verificou-se que o pH da solução lixiviante não deve ser maior que 2.50 e, nem menor do que 1.80, de forma a manter o processo de biolixiviação eficiente.

- A taxa de aplicação superficial de 88 l/m<sup>2</sup>/dia, em regime intermitente, demonstrou ser mais eficiente do que a de 125 l/m<sup>2</sup>/dia, para pilhas cônicas de 3 m<sup>3</sup> de rejeito secundário da Mina Rio Deserto de Urussanga, Santa Catarina.

Da comparação entre os resultados obtidos em escala de laboratório e piloto, pode-se concluir que, para se obter a mesma remoção de enxofre pirítico observada em escala de laboratório, em escala piloto, são necessários 3 a 3.5 vezes o tempo levado na primeira.

Ainda, em termos de parâmetros de acompanhamento, o pH, o Redox, Sulfatos e Ferro Total, são essenciais e suficientes para o controle operacional do processo de lixiviação microbológica de sulfetos minerais, em escala de laboratório e, em escala piloto.

## 8. RECOMENDAÇÕES

- Recomenda-se a realização de um sistema de lixiviação microbiológica, acoplado a uma planta de recuperação de compostos sulfetados, a partir da lixívia do primeiro.

- Recomenda-se estudos mais detalhados sobre as diversas possibilidades de tamanhos e geometrias de pilhas, de forma a otimizar o processo de biolixiviação.

- Recomenda-se estudos adicionais sobre a ecologia das pilhas de material sulfetado submetidas a lixiviação microbiológica.

- Recomenda-se trabalhos com pilhas em escala real na própria região de mineração, nos quais terão que ser levados em conta: regime pluviométrico, evaporação, ventos, etc.

## BIBLIOGRAFIA

1. ABREU, S.F. 1973. Recursos minerais do Brasil. São Paulo, Edgard Blücher. 2v.
2. ALVAREZ F., C. et alii. 1978. Impacto da mineração do carvão sobre os recursos hídricos da bacia carbonífera de Santa Catarina. Porto Alegre, Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS. 2v.
3. ANCIÃES, W. & CASSIOLATO, J.E. 1985. Biotechnologia; seus impactos no setor industrial. CNPq.
4. ANDRADE, T.R. & FRANÇA, F.P. de. 1984. Lixiviação bacteriana de cobre de baixo teor em escala de bancada. Brasília, DNPM. 30p.
5. ATKINS, A.S. 1978. Studies on the oxidation of sulphide minerals (pyrite) in the presence of bacteria. In: MURR, L.E.; TORMA, A.E.; BRIERLEY, J.A., ed. Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena. San Francisco, Academic Press.
6. BAKER, R.A. & WILSHIRE, A.G. 1972/73. Microbiological factor in acid mine drainage formation; II-further observations from a pilot plant study. The Science of the Total Environmental, Amsterdam, 1:411-26.
7. BECK, J.V. 1960. A ferrous-ion-oxidizing bacterium; 1 - isolation and some general physiological characteristics. Journal of Bacteriology, Baltimore, 79:502-9.
8. BECK, J.V. & BROWN, D.G. 1968. Direct sulfide oxidation in the solubilization of sulfide ores by *Thiobacillus ferrooxidans*. Journal of Bacteriology, Baltimore, 96(4):1433-4, Oct.

9. BERRY, V.K. & MURR, L.E. 1978. Direct observation of bacteria and quantitative studies of their catalytic role in the leaching of low-grade copper-bearing waste. In: MURR, L.E.; TORMA, A.E.; BRIERLEY, J.A., ed. Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena. San Francisco. p.103-136.
10. BRANCO, S. 1978. Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária. 2ed. São Paulo, CETESB. 620p.
11. BRIERLEY, C.L. & MURR, L.E. 1973. Leaching: use of a thermophilic and chemoautotrophic microbe. Science, Washington, 179:488-90, Feb.
12. BROCK, T.O. 1979. Biology of microorganisms. 3ed. Englewood Cliffs, Prentice-Hall. 802p.
13. BRUYNESTEYN, A. & DUNCAN, O.W. 1977. The practical aspects of biological leaching studies. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE PROCESSAMENTO DE MINERAIS, 12, São Paulo, 1977. Anais. São Paulo.
14. CATÃO, A. 1986. Carvão como fonte de energia no Brasil e no mundo; importância e perspectivas. Mineração Metalurgia, Rio de Janeiro, 50(476):4-15, maio.
15. CHAKRABARTY, A.M. 1978. Genetic mechanisms in metal-microbe interactions. In: MURR, L.E.; TORMA, A.E.; BRIERLEY, J.A., ed. Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena. San Francisco. p.137-149.
16. CHANG, Y.C. & MYERSON, A.S. 1982. Growth models of the continuous bacterial leaching of iron pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*. Biotechnology and Bioengineering, 24:889-902.
17. COLMER, A.R.; TEMPLE, K.L.; HINKLE, M.E. 1950. An iron-oxidizing bacterium from the acid drainage of some bituminous coal mines. Journal of Bacteriology, Baltimore, 59:317-28.

18. CORSEULL, H.X. 1984. Carvão ativado; uma nova tecnologia no tratamento da drenagem ácida de minas de carvão. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Curso de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento. 189f. Diss. Mestr. Engenharia Civil.
19. COTTSCHLICH, D.E.; GREENFIELD, P.F.; BELL, P.R.F. 1987. Treatment requirements for acid drainage from coal storage heaps. Journal of Environmental Engineering, New York, 113(2):260-277, Apr.
20. DAGNINO, R. 1985. As perspectivas da biometalurgia na América Latina. Revista Brasileira de Tecnologia, Brasília, 16(4):40-49 jul/ago.
21. DAVIES, G.A. 1981. Unit operations in hydrometallurgy. Chemistry and Industry, London: 420-7, June.
22. DE LUCA, C.P. 1986. A mineração e o meio ambiente na região carbonífera catarinense. Jornal da Associação Catarinense de Engenharia de Minas, Criciúma, 3(7):6-8, jan/mar.
23. DE LUCA, S.J. 1982. Uso de carvões ativados nacionais para controle de qualidade de águas residuárias da indústria de extração e beneficiamento de carvão. Pesquisa em andamento para o CNPq.
24. DE LUCA, S.J. 1984. Carvão ativado; uma nova tecnologia no tratamento da drenagem ácida de minas de carvão. /2º Prêmio no 2º Concurso Nacional de Tecnologias Apropriadas - Saneamento Básico/.
25. DISPIRITO, A.A.; DUNGAN, P.R.; TUOVINEN, O.H. 1981. Inhibitory effects of particulate materials in growing cultures of *Thiobacillus ferrooxidans*. Biotechnology and Bioengineering, 23:2761-9.
26. DOGAN, M.Z. et alii. 1985. Bacterial leaching versus bacterial conditioning and flotation in desulphurization of coal. Cannes, Sociéte de l'Industrie Minérale. p.304-313.

27. DUGAN, P.R. & APEL, W.A. 1978. Microbiological desulfurization of coal. In: MURR, L.E.; TORMA, A.E.; BRIERLEY, J.A., ed. Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena. San Francisco, Academic Press. p.223-250.
28. DUNCAN, D.W.; TRUSSELL, P.C.; WALDEN, C.C. 1964. Leaching of chalcopyrite with *Thiobacillus ferrooxidans*; effect of surfactants and shaking. Applied Microbiology, 12(2):122-6 Mar.
29. DUTRIZAC, J.E. & MACDONALD, R.J.C. 1974. Ferric ion as a leaching medium. Minerals Science Engineering, 6(2): 59-100, Apr.
30. EHRLICH, H.L. 1963. Microorganisms in acid drainage from a copper mine. Journal of Bacteriology, Baltimore, 86: 350-2.
31. EHRLICH, H. 1981. Geomicrobiology. New York, Marcel Dekker. 393p.
32. EL-ASHRY, M.T. 1979. Impacts of coal mining on water resources in United States. In: WALI, Mohan K, ed. Ecology and coal resource development. GRAND FORKS, p.740-53.
33. EVANGELOU, V.P. 1983. Pyritic coal spoils; their chemistry and water interactions. In: LEACHING and diffusion in rocks and their weathering products. Athens, Theophrastus.
34. FERNANDEZ Y FERNANDEZ, M. & ACCIOLI, A.A.N. 1983. O controle da poluição das águas pela mineração de carvão no Estado de Santa Catarina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 12, Camboriú, 1983. Anais. Rio de Janeiro, ABES. 70p.
35. FLETT, D.S. 1981. The role of hydrometallurgy in extractive metallurgy. Chemistry and Industry, London: 427-31, June.

36. FORBISHER, M. et alii. 1974. Fundamentals microbiology. Filadelfia, W.B. Saunders.
37. FREITAS, A. et alii. 1982. Prevenção e correção da poluição hídrica na área da mina União, Criciúma, Santa Catarina; relatório final. Porto Alegre, Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS.
38. FRIDMAN, S.V. 1982. Dessulfurização de carvão por via bacteriana em escala de laboratório. São Paulo, IPT. p.21-9.
39. FRIDMAN, S.V. 1983. Microrganismos; agente alternativo à recuperação de metais. Mineração Metalurgia, Rio de Janeiro, p.29-36.
40. FRIDMAN, S.V. 1984. Lixiviação; uma alternativa para minérios de baixo teor. Brasil Mineral, São Paulo, (2):20-1, dez.
41. GILL, C.B. 1980. Non ferrous extractive metallurgy. New York, John Wiley.
42. GLEEN, H. & QUASTEL, J.H. 1953. Sulphur metabolism in soil. Applied Microbiology, 1:70-7.
43. HOFFMAN, M.R. et alii. 1981. Kinetics of the removal of iron pyrite from coal by microbial catalysis. Applied and Environmental Microbiology, Washington, 42(2):259-71, Aug.
44. HUTCHINSON, M.; JOHNSTONE, K.I.; WHITE, D. 1966. Taxonomy of the acidophilic Thiobacilli. J. Gen. Microbiol. 44:373-81.
45. IBRAM. 1985. Mineração e meio ambiente; impactos previsíveis e formas de controle. Belo Horizonte. 64p.
46. JAYNES, O.B.; ROGOWSKI, A.S.; PIONKE, H.B. 1984. Acid mine drainage from reclaimed coal strip mines; 1. model description and 2. simulation results of model. Water Resources Research, Washington, 20(2):233-42, Feb.

47. KARGI, F., 1982. Enhancement of microbial removal of pyritic sulfur from coal using concentrated cell suspension of *T. ferrooxidans* and an external carbon dioxide supply. Biotechnology and Bioengineering, 29:749-52.
48. KELLER, L. & MURR, L.E. 1982. Acid-bacterial and ferric sulfate leaching of pyrite single crystals. Biotechnology and Bioengineering, cidade, 24:83-96.
49. LE ROUX, N.W. & MEHTA, K.B. 1978. Examination of a copper ore after leaching with bacteria. In: MURR, L.E.; TORMA, A.E.; BRIERLEY, J.A., ed. Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena. San Francisco, Academic Press. p.463-76.
50. LE ROUX, N.W.; NORTH, A.A.; WILSON, J.C. 1973. Bacterial oxidation of pyrite. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING, 10., London, 1973. London, The Institution of Mining and Metallurgy. p.1-16.
51. LUNDGREN, D.G.; VESTAL, J.R.; TABITA, F.R. 1972. The microbiology of mine drainage pollution. In: MITCHELL, R. Water pollution microbiology. New York, Wiley-Interscience. Chap.4.
52. MACHADO, J.L.F. 1985. Mineração de carvão; contaminação e vulnerabilidade dos mananciais. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 2., Florianópolis, 1985. Anais. Florianópolis, p.539-52.
53. MARGALITH, P.; SILVER, M.; LUNDGREN, D.G. 1966. Sulfur oxidation by the iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. Journal of Bacteriology, Baltimore, 92(6):1706-9, Dec.
54. MARQUES, D.M.L. da M. 1986. Lixiviação microbiológica de rejeitos da mineração do carvão. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Curso de Pós-Graduação em Ecologia. 58p. Diss. Mestr. Ecologia.

55. MEYERS, R.A. 1977. Coal desulfurization. New York, Marcel Dekker, 254p.
56. MITCHELL, R. 1974. Introduction to environmental microbiology. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 355p.
57. MONTEGGIA, L.O. et alii. 1981. Estudo de qualidade das águas e principais atividades poluidoras na bacia do alto rio Mãe Luzia em Santa Catarina. Porto Alegre, Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS. 281f.
58. MONTENEGRO, D.A.F. 1982a. O carvão nacional; industrialização dos seus rejeitos. Carvão de Pedra, Rio de Janeiro, 14(100/101):2-5, jul./ago.
59. MONTENEGRO, D.A.F. 1982b. Rejeitos do carvão; aproveitamento industrial, geração térmica e insumos resultantes. Carvão de Pedra, Rio de Janeiro, 14(98/99):4-9, jan./jun.
60. MONTENEGRO, D.A.F. 1983. Enxofre; rejeitos piritosos. Carvão de Pedra, Rio de Janeiro, 15(102/103):11-4, jan./fev.
61. MONTENEGRO, D.A.F. 1986. Industrialização dos rejeitos de carvão. Brasil Mineral, São Paulo, 4(28):15-8, mar.
62. MURR, L.E. 1980. Theory and practice of cooper sulphide leaching in dumps and in-situ. Minerals Science Engineering, 12(3):121-89, July.
63. MURR, L.E. & MEHTA, A.P. 1982. Coal desulfurization by leaching involving acidophilic and thermophilic microorganisms. Biotechnology and Bioengineering, 24:743-8.
64. MYERSON, A.S. & KLINE, P.C. 1984. Continuous bacterial coal desulfurization employing *Thiobacillus ferrooxidans*. Biotechnology and Bioengineering, 26:92-9.
65. NATAJARAN, K.A. & IWASAKI, I. 1974. Eh measurements in hydrometallurgical systems. Mineral Science Engineering, 6(1):35-44, Jan.

66. NORRIS, P.R. & KELLY, D.P., 1978. Toxic metals in leaching systems. In: MURR, L.E.; TORMA, A.E.; BRIERLEY, J.A., ed. Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena. San Francisco, Academic Press. p.83-102.
67. OLSEN, T.M. et alii, 1980. Desulfurization of coal by *Thiobacillus ferrooxidans*. In: BIOGEOCHEMISTRY of ancient and modern environments. Canberra, Australian Academy of Science. p.693.
68. RADWAY, J.C. et alii. 1987. Microbially mediated leaching of low-sulfur coal in experimental coal columns. Applied and Environmental Microbiology, Washington, 53(5):1056-63, May.
69. RAZZELL, W.E. & TRUSSELL, P.C. 1963. Isolation and properties of an iron-oxidizing *Thiobacillus*. Journal of Bacteriology, Baltimore, 85(3):595-603.
70. RUBBIO, J. s.d. Lixiviação. Porto Alegre, Departamento de Metalurgia da UFRGS. 14p.
71. SAKAGUCHI, H.; SILVER, M.; TORMA, A.E. 1976. Microbiological leaching of a chalcopyrite concentrate by *Thiobacillus ferrooxidans*. Biotechnology and Bioengineering, 18:1091-104.
72. SILVERMAN, M.P. & EHRLICH, H.L. 1964. Microbial formation and degradation of minerals. Advances in Applied Microbiology, New York, 6:153-205.
73. SILVERMAN, M.P. & LUNDGREN, D.G. 1973. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*; I- an improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING, 10., London, 1973. London, The Institution of Mining and Metallurgy. p.642-47.
74. SILVERMAN, M.P.; ROGOFF, M.H.; WENDER, I. 1961. Bacterial oxidation of pyritic materials in coal. Applied Microbiology, 9:491-6.

75. SILVERMAN, M.P.; ROGOFF, M.H.; WENDER, I. 1973. Removal of pyritic sulphur from coal by bacterial action. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING, 10., London, 1973. London, The Institution of Mining and Metallurgy. p.113-24.
76. SOLARI, J. & RUBIO, J. 1983. Pesquisa em beneficiamento, aspectos ambientais e utilização de finos de carvão do Rio Grande do Sul. Carvão: Informações e Pesquisa, Porto Alegre, 6(17); jul./set.
77. STANDARD methods for the examination of water and wastewater. 1985. 16<sup>a</sup> ed. Washington, American Public Health Association. 1268p.
78. STUMM, W. & MORGAN, J.J. 1970. Aquatic chemistry; an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. New York, Wiley - Interscience. 583p.
79. SULLIVAN, P.J.; MATTIGOD, S.V.; SOBEK, A.A. 1986. Dissolution of iron sulfates from pyritic coal waste. Environmental Science and Technology, Washington, 20(10):1013-6.
80. TORMA, A.E. 1970. Microbiological leaching of zinc sulfide concentrate. Biotechnology and Bioengineering, 12:501-17.
81. TORMA, A.E. 1977. The role of *Thiobacillus ferrooxidans* in hydrometallurgical processes. Adv. Biotech. Eng. 6:1-35.
82. TRUNDINGER, P.A. 1971. Microbes, metals and minerals. Minerals Science Engineering, 3:13-25.
83. TUOVINEN, O.H. & KELLY, D.P. 1974. Use of micro-organisms for the recovery of metals. International Metallurgical Reviews, 19:21-31.
84. TUOVINEN, O.H.; NIEMELH, S.I.; GYLLENBERG, H.G. 1971. Effect of mineral nutrients and organic substances on the development of *Thiobacillus ferrooxidans*. Biotechnology and Bioengineering, 13:517-27.

85. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. INSTITUTO DE QUÍMICA. s.d. Generalidades sobre o carvão. Porto Alegre. 5p.
86. UNZ, R.F. & LUNDGREN, D.G. 1961. A comparative nutritional study of three chemoautotrophic bacteria; *Ferrobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*. Journal of Bacteriology, Baltimore: 302-13.
87. VAISBICH, S.; PINTO, M.L.M.; BORZANI, W. 1979. Lixiviação bacteriana de rejeitos de minério de cobre de Camaquã pela ação de bactéria isolada do próprio rejeito. Revista Brasileira de Tecnologia, Brasília, 10:289-302.
88. WOOLERY, R.G. et alii. 1978. Heap leaching of uranium; a case history. s.l., Society of Mining Engineers. p.285-90.
89. WORSTELL, J.H. 1986. Precious metal heap leaching in North America. Mining Magazine, : 405-11. May.

A N E X O S

P A R Â M E T R O	T E M P O (D I A S)					
	0°	3°	7°	10°	15°	20°
pH	2.70	7.15	7.19	7.26	7.31	7.22
Redox (+mV)	605.00	81.00	86.00	89.00	88.00	85.00
Ferro Total (mg/l)	130.00	556.00	628.00	543.00	553.00	558.00
Enxofre Total (%)	6.65	-	5.00	-	4.69	4.89
Enxofre Pirítico (%)	4.25	-	3.91	-	4.28	4.03
Enxofre Total Removido (%)	-	-	24.81	-	29.47	26.47
Enxofre Pirítico Removido:						
1 - (%)	-	-	8.00	-	*	5.18
2 - (%)	-	5.73	6.70	5.55	5.69	5.76

1 - Calculado em função do  $S_{PIR}$ ; 2 - Calculado em função do  $Fe_{TOTAL}$

\* Remoção Negativa.

TABELA 22: Resultados apresentados pelo rejeito IRP sem adição de ácido (Teste 1):

Densidade de Polpa = 20%; Escala de Laboratório (-80 a 100 MESH)

P A R Â M E T R O	T E M P O (D I A S)					
	0º	3º	7º	10º	15º	20º
pH	2.70	6.66	6.77	2.93	2.02	1.95
Redox (+mV)	605.00	82.00	85.00	399.00	528.00	570.00
Ferro Total (mg/l)	130.00	685.00	549.00	1105.00	1149.00	1367.00
Enxofre Total (%)	6.65	-	5.26	4.96	5.49	5.16
Enxofre Pirítico (%)	4.25	-	4.25	3.34	-	3.76
Enxofre Total Removido (%)	-	-	20.90	25.41	17.44	22.41
Enxofre Pirítico Removido:						
1 - (%)	-	-	0	21.41	-	11.53
2 - (%)	-	7.46	5.63	13.11	13.70	16.63

1 - Calculado em função do Enxofre Pirítico; 2 - Calculado em função do Ferro Total

OBS: Do 4º ao 7º dia foram adicionados um total de 1.78 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10N.

TABELA 23: Resultados apresentados pelo rejeito I RP com adição de ácido (Teste 1):

Densidade de Polpa = 20%; Escala de Laboratório (-80 a 100 MESH)

P A R Â M E T R O	T E M P O (D I A S)				
	0º	7º	10º	15º	20º
pH	2.70	7.48	7.51	7.45	7.48
Redox (+mV)	605.00	84.00	82.00	80.00	80.00
Ferro Total (mg/l)	130.00	486.00	604.00	501.00	531.00
Enxofre Total (%)	3.23	2.92	-	2.50	2.84
Enxofre Pirítico (%)	2.68	2.35	-	2.34	2.44
Enxofre Total Removido (%)	-	9.60	-	22.60	12.07
Enxofre Pirítico Removido:					
1 - (%)	-	12.31	-	12.69	8.96
2 - (%)	-	7.60	10.10	7.91	8.55

1 - Calculado em função do Enxofre Pirítico; 2 - Calculado em função do Ferro Total

TABELA 24: Resultados apresentados pelo rejeito IRS sem adição de ácido (Teste 1):  
Densidade de Polpa = 20%; Escala de Laboratório (-80 a 100 MESH)

P A R Â M E T R O	T E M P O (D I A S)				
	0º	7º	10º	15º	20º
pH	2.70	1.97	1.91	1.95	1.98
Redox (+mV)	605.00	423.00	444.00	525.00	580.00
Ferro Total (mg/l)	130.00	487.00	1557.00	1403.00	2333.00
Enxofre Total (%)	3.23	3.43	-	3.53	3.30
Enxofre Pirítico (%)	2.68	2.68	-	1.85	1.36
Enxofre Total Removido (%)	-	*	-	*	*
Enxofre Pirítico Removido:					
1 - (%)	-	0	-	30.97	49.25
2 - (%)	-	7.61	30.43	27.15	46.99

1 - Calculado em função do Enxofre Pirítico; 2 - Calculado em função do Ferro Total

\* Remoção Negativa

OBS: Do 1º ao 3º dia foram adicionados 2.00 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10N.

TABELA 25: Resultados apresentados pelo rejeito lRS com adição de ácido (Teste 1):

Densidade de Polpa = 20%; Escala de Laboratório (-80 a 100 MESH)

P A R Â M E T R O	T E M P O (D I A S)					
	0º	3º	7º	10º	15º	20º
pH	2.70	2.40	2.10	2.05	2.00	1.97
Redox (+mV)	605.00	570.00	605.00	620.00	630.00	635.00
Enxofre Total (%)	1.74	-	-	1.29	-	1.22
Enxofre Pirítico (%)	0.12	-	-	0.078	-	0.061
Cinzas (%)	41.01	-	-	39.82	-	40.10
Enxofre Total Removido (%)	-	-	-	25.86	-	29.89
Enxofre Pirítico Removido (%)	-	-	-	35.00	-	49.17
Cinzas Removidas (%)	-	-	-	2.90	-	2.22

OBS: Não houve necessidade de adição de ácido.

TABELA 26: Resultados apresentados pelo carvão 1CA à Densidade de Polpa de 20% (Teste 2);  
Escala de Laboratório (-80 a 100 MESH)

P A R Â M E T R O	T E M P O (D I A S)					
	0º	3º	7º	10º	15º	20º
pH	2.70	2.35	2.15	2.10	1.95	1.83
Redox (+mV)	605.00	570.00	597.00	620.00	630.00	630.00
Enxofre Total (%)	1.74	-	-	1.46	-	1.35
Enxofre Pirítico (%)	0.12	-	-	0.066	-	0.066
Cinzas (%)	41.01	-	-	40.70	-	40.67
Enxofre Total Removido (%)	-	-	-	16.09	-	22.41
Enxofre Pirítico Removido (%)	-	-	-	45.00	-	45.00
Cinzas Removidas	-	-	-	0.76	-	0.83

OBS: Não houve necessidade de adição de ácido.

TABELA 27: Resultados apresentados pelo carvão 1CA à Densidade de Polpa de 50% (Teste 2);  
Escala de Laboratório (-80 a 100 MESH)

P A R Â M E T R O	T E M P O (D I A S)					
	0º	3º	7º	10º	15º	20º
pH	2.70	1.90	1.80	1.80	1.80	1.80
Redox (+mV)	605.00	485.00	595.00	645.00	645.00	650.00
Enxofre Total (%)	2.19	-	-	1.36	-	1.70
Enxofre Pirítico (%)	0.25	-	-	0.092	-	0.077
Enxofre Total Removido (%)	-	-	-	37.90	-	22.37
Enxofre Pirítico Removido (%)	-	-	-	63.20	-	69.20

OBS: No 1º dia foi adicionado um total de 1.00 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10N

TABELA 28: Resultados apresentados pelo rejeito 1RF à Densidade de Polpa de 20% (Teste 2);  
Escala de Laboratório (-80 a 100 MESH)

P A R Â M E T R O	T E M P O (D I A S)					
	0º	3º	7º	10º	15º	20º
pH	2.70	1.90	1.75	1.75	1.80	1.80
Redox (+mV)	605.00	480.00	575.00	630.00	655.00	655.00
Enxofre Total (%)	2.19	-	-	1.65	-	2.04
Enxofre Pirítico (%)	0.25	-	-	0.052	-	0.079
Enxofre Total Removido (%)	-	-	-	24.66	-	6.85
Enxofre Pirítico Removido (%)	-	-	-	79.20	-	68.40

OBS: No 1º dia foi adicionado 2.00 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10N.

TABELA 29: Resultados apresentados pelo rejeito 1RF à Densidade de Polpa de 50% (Teste 2);  
Escala de Laboratório (-80 a 100 MESH)

P A R Â M E T R O	T E M P O (D I A S)						
	0°	5°	10°	20°	30°	40°	50°
pH	2.70	2.50	2.59	2.51	2.20	2.10	2.00
Redox (+mV)	605.00	430.00	560.00	570.00	585.00	605.00	610.00
Condutividade (µmho/cm)	2000.00	5100.00	3650.00	5200.00	5900.00	6100.00	6900.00
Acidez (mg/l como CaCO <sub>3</sub> )	710.00	412.92	-	5223.00	6177.00	6833.00	7031.00
Sulfatos (mg/l)	1480.00	3981.00	4851.00	5533.00	5533.00	7834.00	7759.00
Ferro Total (mg/l)	130.00	374.98	353.66	398.02	498.76	487.81	574.16
Enxofre Total (%)	1.72	1.30	1.19	1.08	0.98	1.14	1.03
Enxofre Pirítico (%)	0.36	0.33	0.11	0.29	0.21	0.24	0.12
Cinzas (%)	32.65	31.75	31.05	31.00	30.93	34.93	30.95
Enxofre Total Removido:							
1 - (%)	-	24.42	30.81	37.21	43.02	33.72	40.12
2 - (%)	-	24.23	32.66	39.24	39.24	61.57	60.84
Enxofre Pirítico Removido:							
3 - (%)	-	8.33	69.44	19.44	41.67	33.33	66.67
4 - (%)	-	38.89	35.51	42.55	58.54	56.80	70.51
Cinzas Removidas (%)	-	2.76	4.90	5.05	5.27	*	5.21

1 - Calculado em função do S<sub>TOTAL</sub>; 2 - Calculado em função do sulfato liberado; 3 - Calculado em função do S<sub>PIR</sub>;  
4 - Calculado em função do Fe<sub>TOTAL</sub> liberado; \* Remoção negativa; OBS: Não houve necessidade de adição de ácido.

TABELA 30: Resultados apresentados pelo carvão 2CA (Teste 3); Densidade de Polpa = 20%; Escala de Laboratório (-80 a 100 MESH)

P A R Â M E T R O	T E M P O (D I A S)						
	0º	5º	10º	20º	30º	40º	50º
pH	2.70	2.29	2.50	2.29	2.09	2.00	1.84
Redox (+mV)	605.00	405.00	555.00	585.00	600.00	615.00	615.00
Condutividade ( $\mu$ mho/cm)	2000.00	7100.00	5800.00	7700.00	6900.00	8000.00	9200.00
Acidez (mg/l como CaCO <sub>3</sub> )	710.00	373.12	-	3482.50	4345.00	4374.83	5991.50
Sulfatos (mg/l)	1480.00	3151.00	3448.00	4514.00	6208.00	6808.00	7019.00
Ferro Total (mg/l)	130.00	456.27	476.59	681.94	608.00	703.54	803.51
Enxofre Total (%)	1.26	1.19	0.92	0.87	0.71	0.77	0.66
Enxofre Pirítico (%)	0.71	0.66	0.45	0.77	0.48	0.45	0.36
Enxofre Total Removido:							
1 - (%)	-	5.56	26.98	30.95	43.65	38.89	47.62
2 - (%)	-	6.26	10.18	24.29	46.69	54.63	57.42
Enxofre Pirítico Removido:							
3 - (%)	-	7.04	36.62	*	32.39	36.62	49.30
4 - (%)	-	26.26	27.90	44.43	38.48	46.12	54.21

1 - Calculado em função do S<sub>TOTAL</sub>; 2 - Calculado em função do sulfato liberado; 3 - Calculado em função do S<sub>PIR</sub>;  
4 - Calculado em função do Fe<sub>TOTAL</sub> liberado; \* Remoção negativa; OBS: Foi adicionado um total de 0.25 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10N, no 1º dia do Teste.

TABELA 31: Resultados apresentados pelo rejeito 1RU (Teste 3); Densidade de Polpa = 20%; Escala de Laboratório (-80 a 100 MESH)

P A R Â M E T R O	T E M P O (D I A S)						
	0º	10º	15º	20º	30º	40º	50º
pH	2.70	1.98	2.22	2.12	1.82	1.78	1.60
Redox (+mV)	605.00	530.00	565.00	590.00	625.00	625.00	625.00
Condutividade (µmho/cm)	2000.00	7000.00	10100.00	12800.00	10900.00	12700.00	13800.00
Acidez (mg/l como CaCO <sub>3</sub> )	710.00	-	4029.70	5970.00	5325.00	8124.68	9118.00
Sulfatos (mg/l)	1480.00	-	7044.00	7297.00	7008.00	10632.00	12090.00
Ferro Total (mg/l)	130.00	-	801.00	874.24	975.00	1493.47	1867.18
Enxofre Total (%)	2.06	2.39	2.38	2.29	1.86	1.91	1.91
Enxofre Pirítico (%)	1.36	1.70	1.16	1.49	1.29	1.26	0.83
Enxofre Total Removido:							
1 - (%)	-	*	*	*	9.71	7.28	7.28
2 - (%)	-	-	-13.14	-11.09	-13.43	15.89	27.68
Enxofre Pirítico Removido:							
3 - (%)	-	*	14.71	*	5.15	7.35	38.97
4 - (%)	-	-	28.20	31.27	35.51	57.30	73.00

1 - Calculado em função do S<sub>TOTAL</sub>; 2 - Calculado em função do sulfato liberado; 3 - Calculado em função do S<sub>PIR</sub>;  
4 - Calculado em função do Fe<sub>TOTAL</sub> liberado; \* Remoção negativa; OBS: Foram adicionados 1.5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10N, no período que vai do 1º ao 3º dia.

TABELA 32: Resultados apresentados pelo rejeito 2RS (Teste 3); Densidade de Polpa = 20%;

Escala de Laboratório (-80 a 100 MESH)

P A R Â M E T R O	T E M P O (D I A S)						
	0º	10º	15º	20º	30º	40º	50º
pH	2.70	2.09	-	2.17	1.90	1.74	1.55
Redox (+mV)	605.00	525.00	-	590.00	630.00	630.00	630.00
Condutividade (µmho/cm)	2000.00	11500.00	-	12000.00	12100.00	14900.00	15900.00
Acidez (mg/l como CaCO <sub>3</sub> )	710.00	-	-	8170.00	-	8374.67	10941.00
Sulfatos (mg/l)	1480.00	11508.00	-	11551.00	-	12297.00	14466.00
Ferro Total (mg/l)	130.00	1340.12	-	1405.00	1304.70	1463.00	1902.47
Enxofre Total (%)	5.86	4.56	-	5.41	3.74	4.59	4.60
Enxofre Pirítico (%)	2.75	2.80	-	3.58	2.39	2.86	2.63
Enxofre Total Removido:							
1 - (%)	-	22.18	-	7.68	36.18	21.67	21.50
2 - (%)	-	14.89	-	15.01	-	17.14	23.30
Enxofre Pirítico Removido:							
3 - (%)	-	*	-	*	13.09	*	4.36
4 - (%)	-	25.15	-	26.50	24.40	27.70	36.84

1 - Calculado em função do S<sub>TOTAL</sub>; 2 - Calculado em função do sulfato liberado; 3 - Calculado em função do S<sub>PIR</sub>;  
4 - Calculado em função do Fe<sub>TOTAL</sub> liberado; \*Remoção negativa; OBS: Foi adicionado 1.00 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10N, no 1º dia.

TABELA 33: Resultados apresentados pelo rejeito 2RP (Teste 3); Densidade de Polpa = 20%;

Escala de Laboratório (-80 a 100 MESH)

P A R Â M E T R O	T E M P O (D I A S)						
	0°	10°	15°	20°	30°	40°	50°
pH	2,70	2.48	2.40	2.35	1.99	1.87	1.77
Redox (+mV)	605.00	485.00	560.00	565.00	605.00	610.00	620.00
Condutividade (µmho/cm)	2000.00	8500.00	9300.00	9800.00	10900.00	10900.00	12000.00
Acidez (mg/l como CaCO <sub>3</sub> )	710.00	1194.00	7462.50	9004.70	-	8333.00	13286.00
Sulfatos (mg/l)	1480.00	-	10188.00	11555.00	12288.00	13368.00	17198.00
Ferro Total (mg/l)	130.00	-	1103.22	1089.12	1295.54	1513.51	2013.65
Enxofre Total (%)	5.86	4.75	5.37	4.81	4.96	5.04	4.93
Enxofre Pirítico (%)	2.75	3.53	2.90	3.50	2.50	2.95	2.90
Enxofre Total Removido:							
1 - (%)	-	18.94	8.36	17.92	15.36	14.00	15.87
2 - (%)	-	-	1.73	3.28	4.12	5.35	9.70
Enxofre Pirítico Removido:							
3 - (%)	-	*	*	*	9.09	*	*
4 - (%)	-		8.09	7.97	9.67	11.50	15.66

1 - Calculado em função do S<sub>TOTAL</sub>; 2 - Calculado em função do sulfato liberado; 3 - Calculado em função do S<sub>PIR</sub>; 4 - Calculado em função do Fe<sub>TOTAL</sub> liberado; \*Remoção negativa; OBS: Foram adicionados 1.5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10N, do 1° ao 3° dia.

TABELA 34: Resultados apresentados pelo rejeito 2RP (Teste 3); Densidade de Polpa = 50%; Escala de Laboratório (-80 a 100 MESH)

P E R Í O D O	MASSA DE SULFATO PRODUZIDA (miligramas de $\text{SO}_4^{2-}$ )				
	2CA	1RU	2RS	2RP	
				20%	50%
0 - 10	337.1	76.7	178.6	522.4	111.4
10 - 20	405.3	183.3	-138.9	526.7	286.9
20 - 30	405.3	352.7	-167.8	564.0	360.2
30 - 40	635.4	412.7	194.6	601.3	468.2
40 - 50	627.9	433.8	340.4	818.2	851.2

TABELA 35: Produção de Sulfato nos materiais sulfetados do Teste 3 (escala de laboratório):  
2CA, 1RU, 2RS e 2RP à 20% de densidade de polpa e 2RP à 50%.

P A R Â M E T R O	I	II	III	IV	V
pH	2.51	2.29	2.12	2.17	2.35
Redox (+mV)	570.00	585.00	590.00	590.00	565.00
Condutividade ( $\mu\text{mho/cm}$ )	5200.00	7700.00	12800.00	12000.00	9800.00
Acidez (mg/l como $\text{CaCO}_3$ )	5223.00	3482.50	5970.00	8170.00	9004.70
Sulfatos (mg/l)	5533.00	4514.00	7297.00	11551.00	11555.00
Metais (mg/l):					
- Ferro	398.02	681.94	874.24	1405.00	1089.12
- Cobre	122.71	112.56	517.88	683.74	588.97
- Magnésio	1725.77	1770.63	4237.00	4038.00	3191.19
- Potássio	213.10	1697.54	5330.52	330.29	252.16
- Cálcio	606.74	447.70	258.00	134.21	102.71
- Cádmi	5.58	N.D.	N.D.	14.37	26.08

N.D.: Não Detectado.

TABELA 36: Composição da lixívia de 20 dias dos experimentos do Teste 3 (Escala da Laboratório): I - Material sulfetado: 2CA, Densidade de Polpa: 20%; II - 1RU, 20%; III - 2RS, 20%; IV - 2RP, 20% e V - 2RP, 50%.

P A R Â M E T R O	D I A S									
	0º	10º	20º	30º	40º	50º	60º	70º	80º	90º
pH	-	2.60	2.72	2.48	2.32	2.38	2.39	2.50	2.50	2.50
Redox (+mV)	-	560.00	530.00	590.00	590.00	585.00	585.00	585.00	585.00	610.00
Condutividade (µmho/cm)	-	4390.00	3300.00	5200.00	4520.00	4460.00	4350.00	4650.00	4850.00	5200.00
Acidez (mg/l como CaCO <sub>3</sub> )	-	2122.00	995.00	975.10	1918.00	1020.79	1681.40	1583.55	1209.60	1356.00
Sulfatos (mg/l)	-	3761.00	3860.00	3515.40	4249.00	2971.11	2732.55	3332.70	2990.00	2558.85
Ferro Total (mg/l)	-	680.40	330.99	132.90	266.49	340.38	269.90	351.86	291.88	295.60
Enxofre Total (%)	1.72	-	-	1.68	-	-	-	-	-	1.30
Enxofre Pirítico (%)	0.36	-	-	0.47	-	-	-	-	-	0.34
Cinzas (%)	32.65	-	-	31.79	-	-	-	-	-	34.26
Enxofre Total Removido:										
1 - (%)	-	-	-	2.33	-	-	-	-	-	*
2 - (%)	-	7.92	8.13	6.36	7.06	4.37	3.62	4.89	4.17	3.26
Enxofre Pirítico Removido:										
3 - (%)	-	-	-	*	-	-	-	-	-	*
4 - (%)	-	23.46	11.41	4.58	9.19	11.74	9.31	12.13	10.07	10.19
Cinzas Removidas (%)	-	-	-	2.63	-	-	-	-	-	*

1 - Calculado em função do S<sub>TOTAL</sub>; 2 - Calculado em função do Sulfato liberado; 3 - Calculado em função do S<sub>PIR</sub>; 4 - Calculado em função do Fe<sub>TOTAL</sub> liberado; \* Remoção Negativa; OBS: Foi adicionado ácido sulfúrico comercial, à 98%, da seguinte forma: 29º dia - 860 ml; 38º dia - 700 ml e 53º dia - 200 ml; Total de ácido adicionado = 1760 ml.

TABELA 37: Resultados apresentados pelo carvão 2CA (pilha 1); Vazão = 50 l/h; Regime Intermitente (8h/dia); Massa da Pilha = 2762 kg; Volume da pilha = 3 m<sup>3</sup>; Escala Piloto (2 a 8 mm).

P A R Â M E T R O	D I A S									
	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
pH	-	3.40	3.80	2.60	2.70	2.51	2.60	2.80	2.60	2.40
Redox (+mV)	-	495.00	455.00	535.00	465.00	555.00	565.00	-	570.00	620.00
Condutividade (µmho/cm)	-	2700.00	2450.00	4650.00	3540.00	3820.00	3620.00	3950.00	-	5300.00
Acidez (mg/l como CaCO <sub>3</sub> )	-	104.06	85.23	472.96	496.00	322.10	694.54	582.34	486.86	1739.00
Sulfatos (mg/l)	-	2502.00	2540.87	2748.00	2748.00	2393.53	2023.85	2356.00	2350.00	3515.00
Ferro Total (mg/l)	-	12.15	8.19	2.75	11.80	39.60	28.18	92.44	98.49	199.00
Enxofre Total (%)	1.26	-	-	2.77	-	-	-	-	-	1.29
Enxofre Pirítico (%)	0.71	-	-	2.30	-	-	-	-	-	0.95
Enxofre Total Removido:										
1 - (%)	-	-	-	*	-	-	-	-	-	*
2 - (%)	-	6.67	5.37	5.86	2.29	1.29	-0.70	-0.96	-1.60	0.87
Enxofre Pirítico Removido:										
3 - (%)	-	-	-	*	-	-	-	-	-	*
4 - (%)	-	0.16	0.11	0.05	-3.31	-2.95	-3.10	-2.27	-2.19	-0.90

1 - Calculado em função do S<sub>TOTAL</sub>; 2 - Calculado em função do Sulfato liberado; 3 - Calculado em função do S<sub>PIR</sub>; 4 - Calculado em função do Fe<sub>TOTAL</sub> liberado; \* Remoção negativa; OBS: Foi adicionado ácido sulfúrico comercial, à 98%, da seguinte forma: 29° dia - 1100 ml; 38° dia - 1000 ml; 44° dia - 200 ml; 52° dia - 200 ml; 53° dia - 400 ml, 55° dia - 200 ml; 57° dia - 200 ml; 62° dia - 800 ml e 70° dia - 500 ml; Total de ácido adicionado = 4600 ml; Também, foi adicionado, no 38° dia, 2189 gramas de sulfato ferroso.

TABELA 38: Resultados apresentados pelo rejeito 1RU (pilha 2); Vazão = 50 l/h; Regime Intermitente (8h/dia); Massa da Pilha = 3752 kg; Volume da Pilha = 3 m<sup>3</sup>; Escala Piloto (0 a 51 mm).

P A R Â M E T R O	D I A S									
	0º	10º	20º	30º	40º	50º	60º	70º	80º	90º
pH	-	8.85	8.79	2.42	3.20	2.58	2.67	4.0	5.5	6.0
Redox (+mV)	-	110.00	90.00	485.00	415.00	515.00	515.00	-	210.00	160.00
Condutividade (µmho/cm)	-	1680.00	1790.00	5900.00	2850.00	3130.00	3100.00	2650.00	-	2700.00
Acidez (mg/l como CaCO <sub>3</sub> )	-	0.00	0.00	623.53	76.68	119.44	213.57	12.30	8.51	7.56
Sulfatos (mg/l)	-	2748.50	2300.00	4073.00	2663.00	2144.00	1523.00	1734.50	1583.00	1444.00
Ferro Total (mg/l)	-	2.30	0.90	2.83	5.95	6.87	4.73	3.04	4.21	2.43
Enxofre Total (%)	2.06	-	-	1.96	-	-	-	-	-	2.37
Enxofre Pirítico (%)	1.36	-	-	1.45	-	-	-	-	-	1.92
Enxofre Total Removido:										
1 - (%)	-	-	-	4.85	-	-	-	-	-	*
2 - (%)	-	3.30	2.78	3.28	0.88	-0.08	-1.73	-2.17	-3.04	-3.21
Enxofre Pirítico Removido:										
3 - (%)	-	-	-	*	-	-	-	-	-	*
4 - (%)	-	0.01	0.01	0.02	-1.64	-1.64	-1.65	-1.66	-1.65	-1.67

1 - Calculado em função do S<sub>TOTAL</sub>; 2 - Calculado em função do Sulfato liberado; 3 - Calculado em função do S<sub>PIR</sub>; 4 - Calculado em função do Fe<sub>TOTAL</sub> liberado; \*Remoção negativa; OBS: Foi adicionado ácido sulfúrico comercial, à 98%, da seguinte forma: 29º dia - 2350 ml, 38º dia - 1000 ml, 44º dia - 500 ml, 52º dia - 200 ml, 53º dia - 400 ml, 55º dia - 200 ml, 57º dia - 500 ml, 62º dia - 1000 ml e 70º dia - 1000 ml; Total de ácido adicionado = 7150 ml; Também, foram adicionados 2189 gramas de sulfato ferroso no 38º dia.

TABELA 39: Resultados apresentados pelo rejeito 2RS (pilha 3); Vazão = 50 l/h; Regime Intermitente (8h/dia); Massa da pilha = 4031 kg; Volume da Pilha = 3 m<sup>3</sup>; Escala Piloto (0 à 51 mm).

P A R Â M E T R O	D I A D E O R D E M									
	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
pH	-	2.35	2.30	2.13	1.90	1.80	1.77	1.70	1.70	1.60
Redox (+mV)	-	590.00	605.00	620.00	615.00	615.00	610.00	-	630.00	620.00
Condutividade (µmho/cm)	-	8000.00	9200.00	12600.00	14000.00	15800.00	17400.00	18500.00	-	23000.00
Acidez (mg/l como CaCO <sub>3</sub> )	-	14103.00	14865.00	17920.00	20525.00	21768.00	-	23289.00	25960.00	26995.00
Sulfatos (mg/l)	-	14867.00	18093.00	21440.00	21108.00	27269.00	20785.00	21750.00	20541.00	17936.00
Ferro Total (mg/l)	-	1764.22	1828.11	3007.00	3111.31	3464.68	2398.11	1879.19	1586.32	1268.51
Enxofre Total (%)	5.86	-	-	6.51	-	-	-	-	-	7.04
Enxofre Pirítico (%)	2.75	-	-	5.00	-	-	-	-	-	4.73
Enxofre Total Removido:										
1 - (%)	-	-	-	*	-	-	-	-	-	*
2 - (%)	-	6.14	7.47	8.85	8.72	11.26	8.58	8.98	8.48	7.40
Enxofre Pirítico Removido:										
3 - (%)	-	-	-	*	-	-	-	-	-	*
4 - (%)	-	5.32	5.51	9.07	9.39	10.45	7.23	5.67	4.79	3.86

1 - Calculado em função do S<sub>TOTAL</sub>; 2 - Calculado em função do Sulfato liberado; 3 - Calculado em função do S<sub>PIR</sub>; 4 - Calculado em função do Fe<sub>TOTAL</sub> liberado; \*Remoção negativa; OBS: Não houve necessidade de adição de ácido ou de sulfato ferroso.

TABELA 40: Resultados apresentados pelo rejeito 2RP (pilha 4); Vazão = 50 l/h; Regime Intermitente (24h/dia); Massa da Pilha = 4133 kg; Volume da Pilha = 3 m<sup>3</sup>; Escala Piloto (0 a 51 mm).

P A R Â M E T R O	D I A D E O R D E M									
	0º	10º	20º	30º	40º	50º	60º	70º	80º	90º
pH	-	2.50	2.30	2.13	1.92	1.84	1.81	1.78	1.76	1.68
Redox (+mV)	-	500.00	605.00	605.00	630.00	625.00	635.00	635.00	650.00	640.00
Condutividade (µmho/cm)	-	6900.00	7800.00	10500.00	12300.00	13800.00	15300.00	16000.00	-	20500.00
Acidez (mg/l como CaCO <sub>3</sub> )	-	9265.00	11651.00	12703.00	16757.00	19270.00	21082.00	21143.00	21319.00	24793.00
Sulfatos (mg/l)	-	10901.00	15158.00	18346.00	19287.00	21184.00	17560.00	19336.00	21095.00	20241.00
Ferro Total (mg/l)	-	1601.14	1648.59	2699.27	2960.10	3296.08	2532.00	2277.00	2038.00	1727.25
Enxofre Total (%)	5.36	-	-	6.00	-	-	-	-	-	7.35
Enxofre Pirítico (%)	2.75	-	-	4.36	-	-	-	-	-	5.65
Enxofre Total Removido:										
1 - (%)	-	-	-	*	-	-	-	-	-	*
2 - (%)	-	4.55	6.33	7.66	8.05	8.85	7.33	8.08	8.81	8.45
Enxofre Pirítico Removido:										
3 - (%)	-	-	-	*	-	-	-	-	-	*
4 - (%)	-	4.89	5.03	8.24	9.03	10.06	7.73	6.95	6.22	5.27

1 - Calculado em função do S<sub>TOTAL</sub>; 2 - Calculado em função do Sulfato liberado; 3 - Calculado em função do S<sub>PIR</sub>; 4 - Calculado em função do Fe<sub>TOTAL</sub> liberado; \*Remoção negativa; OBS: Não houve necessidade de adição de ácido ou de sulfato ferroso.

TABELA 41: Resultados apresentados pelo rejeito 2RP (pilha 5); Vazão = 50 l/h; Regime Intermitente (8h/dia); Massa da Pilha = 4086 kg; Volume da pilha = 3 m<sup>3</sup>; Escala Piloto (0 à 51 mm).

P A R Â M E T R O	D I A D E O R D E M									
	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
pH	-	2.50	2.35	2.20	1.95	1.87	1.81	1.80	1.80	1.80
Redox (+mV)	-	510.00	560.00	610.00	635.00	625.00	635.00	-	650.00	660.00
Condutividade (µmho/cm)	-	5950.00	6200.00	9500.00	11700.00	13200.00	14000.00	15000.00	-	18300.00
Acidez (mg/l como CaCO <sub>3</sub> )	-	7206.00	7786.00	8961.00	16870.00	17007.00	17769.00	25243.00	26394.00	30470.00
Sulfatos (mg/l)	-	8746.00	13631.00	14447.00	17971.00	19243.00	18776.00	27605.00	23372.00	29638.00
Ferro Total (mg/l)	-	1459.08	1603.00	2624.00	3097.43	3640.57	3260.00	3038.00	2989.22	2939.26
Enxofre Total (%)	5.86	-	-	6.57	-	-	-	-	-	6.43
Enxofre Pirítico (%)	2.75	-	-	4.36	-	-	-	-	-	3.47
Enxofre Total Removido:										
1 - (%)	-	-	-	*	-	-	-	-	-	*
2 - (%)	-	3.65	5.69	6.03	7.50	8.03	7.84	11.52	9.76	12.37
Enxofre Pirítico Removido:										
3 - (%)	-	-	-	*	-	-	-	-	-	*
4 - (%)	-	4.45	4.89	8.00	9.45	11.10	9.94	9.26	9.12	8.96

1 - Calculado em função do S<sub>TOTAL</sub>; 2 - Calculado em função do sulfato liberado; 3 - Calculado em função do S<sub>PIR</sub>; 4 - Calculado em função do Fe<sub>TOTAL</sub> liberado; \*Remoção negativa; OBS: Não houve necessidade de adição de ácido ou de sulfato ferroso.

TABELA 42: Resultados apresentados pelo rejeito 2RP (pilha 6); Vazão = 35 l/h; Regime Intermitente (8h/dia); Massa da Pilha = 4088 kg; Volume da Pilha = 3 m<sup>3</sup>; Escala Piloto (0 a 51 mm).

P E R Í O D O	MASSA DE SULFATO PRODUZIDA (Quilos de $\text{SO}_4^{2-}$ )					
	PILHA 1	PILHA 2	PILHA 3	PILHA 4	PILHA 5	PILHA 6
0 - 10	11.28	9.46	8.25	44.60	32.70	26.24
10 - 20	11.58	7.62	6.90	54.28	45.47	40.89
20 - 30	9.06	8.31	8.17	64.32	55.04	43.34
30 - 40	10.07	3.24	2.22	63.32	57.86	53.91
40 - 50	6.22	1.83	-0.21	81.80	63.55	57.73
50 - 60	5.16	-1.00	-4.31	62.36	52.68	56.33
60 - 70	6.96	-1.38	-5.40	65.25	58.01	82.82
70 - 80	5.94	-2.26	-7.58	61.62	63.29	70.11
80 - 90	4.64	1.23	-7.99	53.81	60.73	88.91

TABELA 43: Produção de Sulfato pelas pilhas de material sulfetado em escala piloto (pilha 1: 2CA, Intermitente, 50 l/h; pilha 2: 1RU, Intermitente, 50 l/h; pilha 3: 2RS, Intermitente, 50 l/h; pilha 4: 2RP, Contínua, 50 l/h; pilha 5: 2RP, Intermitente, 50 l/h e pilha 6: 2RP, Intermitente, 35 l/h).

P A R Â M E T R O	PILHA 1	PILHA 2	PILHA 3	PILHA 4	PILHA 5	PILHA 6
pH	2.32	2.70	3.20	1.90	1.92	1.95
Redox (+mV)	590.00	465.00	415.00	615.00	630.00	635.00
Condutividade ( $\mu\text{mho/cm}$ )	4520.00	5540.00	2850.00	14000.00	12300.00	11700.00
Acidez (mg/l como $\text{CaCO}_3$ )	1918.00	496.00	76.68	20525.00	16757.00	16870.00
Sulfatos (mg/l)	4249.00	2748.00	2663.00	21108.00	19287.00	17971.00
Metais (mg/l):						
- Ferro	266.49	11.80	5.95	3111.31	2960.10	2917.43
- Cobre	438.42	4.30	N.D.	1476.68	1203.02	1036.58
- Magnésio	1137.41	118.37	77.33	2802.36	2762.76	2698.64
- Potássio	257.00	106.54	131.05	702.00	611.75	597.48
- Manganês	2041.83	92.93	9.05	3213.83	3173.17	3029.78
- Cálcio	643.78	79.75	71.90	81.97	181.04	221.73
- Cádmio	7.45	N.D.	N.D.	46.30	41.47	32.59

TABELA 44: Composição da lixívia de 40 dias das pilhas de material sulfetado (escala piloto):  
 pilha 1 - material sulfetado: 2CA, vazão 50 l/h, regime 8h/dias; pilha 2 - 1RU,  
 50 l/h, 8h/dia; pilha 3 - 2RS, 50 l/h, 8h/dia; pilha 4 - 2RP, 50 l/h, 24 h/dia;  
 pilha 5 - 2RP, 50 l/h, 8h/dia; pilha 6 - 2RP, 35 l/h, 8h/dia.