

## **II-831 - TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA UTILIZANDO CAL DE CARBURETO**

**Thiago Henrique Lopes Ribeiro** <sup>(1)</sup>

Engenheiro Químico pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

**Ana Luiza Almeida Soares** <sup>(1)</sup>

Engenheira Química pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

**Thaís Guedes Silveira** <sup>(1)</sup>

Engenheira Química pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

**Laura Hamdan de Andrade** <sup>(1)</sup>

Professora do Departamento de Engenharia Química da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

Engenheira Química, mestre e doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Dom José Gaspar, Número 500 - Bairro Coração Eucarístico – Belo Horizonte – Minas Gerais - CEP: 30535-901 – Brasil - Tel: +55 (31) 3319-4079 - **e-mail: lauraha@gmail.com**

### **RESUMO**

Sulfetos metálicos, quando expostos ao oxigênio e à água, em especial devido às atividades minerárias, se oxidam dando origem ao efluente chamado de drenagem ácida de mina (DAM). A DAM é caracterizada por pH bastante ácido e altas concentrações de sulfato e cátions metálicos. Seu tratamento normalmente envolve a dosagem de agentes alcalinizantes, como cal virgem ou cal hidratada. Porém, como alternativa sustentável, há estudos que mostram que a cal de carbureto, subproduto do processo de produção do gás acetileno, pode ser utilizada como substituta nesse processo. Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do tratamento de DAM utilizando cal de carbureto como agente de neutralização e precipitação. A cal de carbureto foi inicialmente caracterizada. Em seguida, foram realizados experimentos de precipitação empregando um efluente real obtido em uma mineradora de ouro e diferentes dosagens de cal de carbureto. O sobrenadante (efluente tratado) e o sólido precipitado foram analisados. A caracterização da cal de carbureto mostrou que ela era composta 97,8 % de hidróxido de cálcio e 2,2 % de carbonato de cálcio, indicando grande potencial como agente alcalinizante, o qual foi comprovado nos experimentos de neutralização e precipitação. A condutividade do efluente diminuiu para dosagens 0,05 a 0,25 g<sub>cal</sub>/L<sub>DAM</sub>, porém aumentou para 0,45 – 2,5 g<sub>cal</sub>/L<sub>DAM</sub>, indicando maior quantidade de íons provenientes da dissolução da cal de carbureto do que íons removidos do efluente por precipitação. Maiores eficiências de remoção de metais foram obtidas com maiores dosagens de cal de carbureto. Houve alta eficiência de remoção para todas as dosagens a partir de 0,15 g<sub>cal</sub>/L<sub>DAM</sub> (≥ 99% para Fe, ≥ 91% para Mn, ≥ 63% para Cu). Para enquadramento na faixa de pH para descarte de efluente preconizada pela legislação, uma dosagem de cal de carbureto de 0,15 mg/L<sub>DAM</sub> pode ser considerada a ideal. Dessa forma, o potencial do reaproveitamento do resíduo cal de carbureto como insumo para o tratamento de DAM foi demonstrado.

**PALAVRAS-CHAVE:** DAM, Cal de carbureto, Neutralização, Precipitação.

### **INTRODUÇÃO**

Os sulfetos metálicos são minerais abundantes e possuem grande importância econômica e ambiental. Quando expostos à água e ao oxigênio sofrem oxidação, gerando um efluente conhecido como drenagem ácida de mina (DAM). Embora esse processo ocorra naturalmente, a mineração é responsável por aumentar a quantidade de sulfetos expostos à atmosfera, em especial nas etapas de exploração, beneficiamento do minério e disposição de rejeitos, e assim intensificar a geração de DAM. Consequentemente há um comprometimento da qualidade dos solos e dos recursos hídricos em regiões próximas a essa atividade (DARAZ et al., 2022; RUIZ-SÁNCHEZ et al., 2023).

A DAM é normalmente caracterizada por pH bastante ácido, altas concentrações de sulfato, produto da oxidação do sulfeto, e cátions metálicos em concentrações superiores às aquelas normalmente encontradas em ambientes naturais

(DARAZ et al., 2022). Dessa forma, o tratamento da DAM normalmente envolve neutralização da acidez com reagentes alcalinos, acompanhada da precipitação dos cátions metálicos como hidróxidos insolúveis.

Os agentes alcalinizantes mais comumente utilizados são a cal virgem ou hidratada, por apresentar baixo custo e elevada alcalinidade (MELLO, DUARTE e LADEIRA, 2014). Porém, como alternativa sustentável, há estudos que mostram que a cal de carbureto pode ser utilizada como substituta nesse processo (OTHMAN et. al., 2017).

A cal de carbureto é um subproduto do processo de produção do gás acetileno, em que acetileno e hidróxido de cálcio são formados pela hidrólise do carbureto de cálcio (CHUKWUDEBELU et al., 2013). A cal de carbureto é gerada em forma de uma pasta aquosa e é constituída essencialmente de hidróxido de cálcio (85-95% de  $\text{Ca(OH)}_2$ ), além de 1-10% de carbonato de cálcio e 1-3% de carbureto não-reagido e silicatos (OTHMAN et. al., 2017). Atenção deve ser dada ao armazenamento e à disposição desse resíduo, uma vez que possui alta alcalinidade ( $\text{pH} > 12$ ), pode conter metais (Mg, Br, Sr, Cd, Cu, Pb, Fe, Mn, Ni e Zn) e ainda pode apresentar acetileno dissolvido na fração aquosa, requerendo cuidados com ventilação (OTHMAN et. al., 2017). Dessa forma, nota-se que a cal de carbureto pode ser vista como um resíduo que afeta negativamente o meio ambiente ou como recurso que pode ser valorizado e reaproveitado para outras aplicações.

## **OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência do tratamento de drenagem ácida de mina utilizando cal de carbureto como agente de neutralização e precipitação.

## **METODOLOGIA**

### **1) Amostras de cal de carbureto e DAM**

A cal de carbureto foi cedida em forma de lama por uma empresa localizada na região de Contagem, Minas Gerais, que produz cerca de 3700 toneladas/ano desse resíduo. A amostra foi seca em estufa a 110 °C e guardada em dessecador. Em seguida, foi caracterizada quanto à Difratometria de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raio X (EDS). A DAM foi obtida em uma mineradora de ouro.

### **2) Ensaios de neutralização/precipitação**

Foram testadas diferentes dosagens de cal de carbureto e DAM (baixas dosagens de 0,05; 0,10; 0,15; 0,25; 0,35 e 0,45 g de cal por litro de DAM, e a altas dosagens de 0,50; 1,00; 1,50; 1,75; 2,00 e 2,50 g de cal por litro de DAM).

Os ensaios foram realizados em jar test. A dosagem desejada de cal de carbureto foi misturada a 1 L de DAM. Nos ensaios de baixa dosagem uma velocidade de 1500 rpm nos primeiros 10 minutos foi utilizada, sendo posteriormente reduzida para 500 rpm até completar 45 minutos. Nos ensaios de alta dosagem a velocidade de rotação inicial mantida foi de 210 rpm nos primeiros 10 minutos, para se garantir uma boa homogeneização, e 120 rpm no tempo restante, até completar 75 minutos, objetivando uma mistura lenta que não interferisse na formação de precipitados. Amostras foram coletadas a cada 15 minutos e analisadas quanto a de pH, condutividade, e metais ferro, cobre, manganês (espectroscopia de absorção atômica).

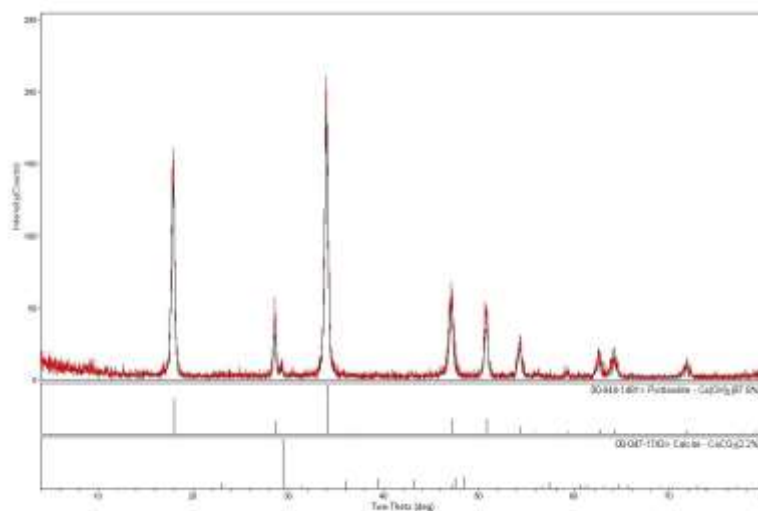
As lamas decantadas obtidas ao final dos ensaios foram filtradas com papel de filtro 8 µm e secadas em estufa. Os sólidos obtidos foram analisados por EDS associado a um MEV.

## **RESULTADOS**

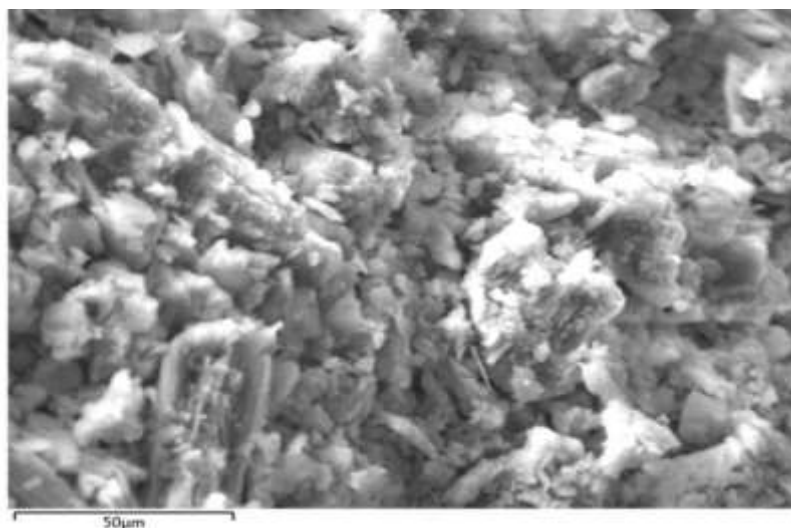
### **1) Caracterização da cal de carbureto**

O difratograma da cal de carbureto possibilitou a identificação da sua composição, sendo esta 97,8 % de hidróxido de cálcio e 2,2 % de carbonato de cálcio (Figura 1). A micrografia (Figura 2) permite verificar uma estrutura de aspecto cristalino, similar à encontrada por Cardoso et al. (2009). Através da análise EDS, confirma-se a presença de cálcio e

oxigênio, associados ao  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{CaCO}_3$ , e carbono, associado ao carbonato, de forma condizente com os resultados de DRX e da literatura (CARDOSO et al., 2009). Foram identificadas também menores quantidades de alumínio e silício.



**Figura 1 - Difratoograma da cal de carbureto.**



**Figura 2 – Imagem de MEV da cal de carbureto.**

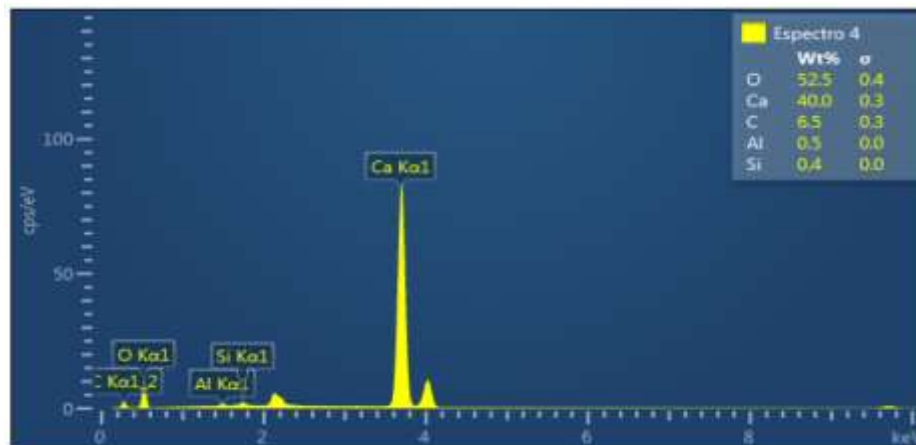


Figura 3 – Resultado de EDS da cal de carbureto.

## 2) Tratamento de DAM com cal de carbureto

As Figuras 4 e 5 apresentam o pH da DAM após adição da cal de carbureto, para baixas e altas dosagens, respectivamente. Observa-se que todas as dosagens de cal de carbureto levaram a um aumento de pH das amostras.

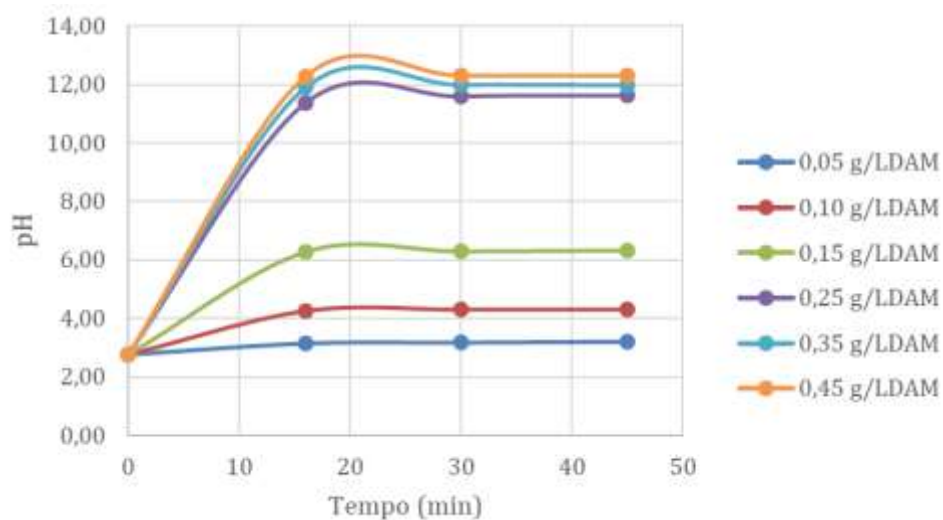
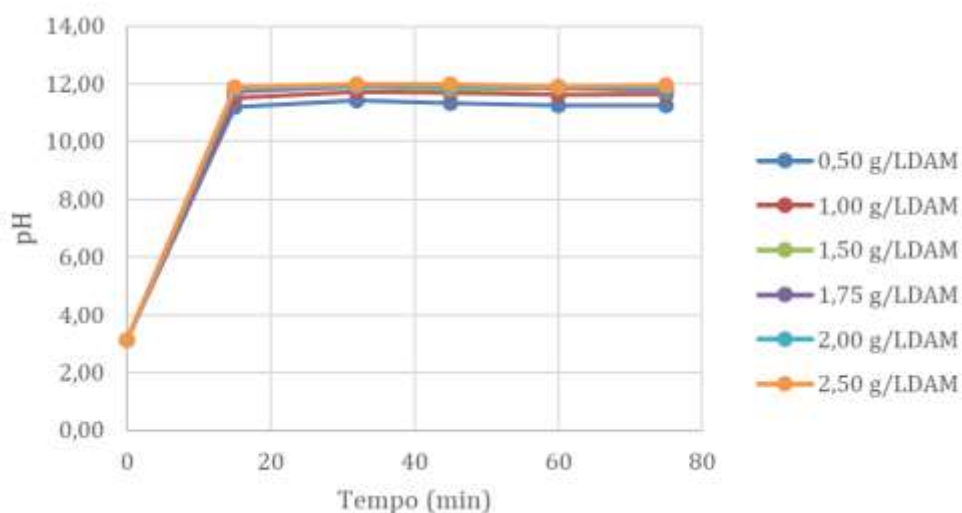
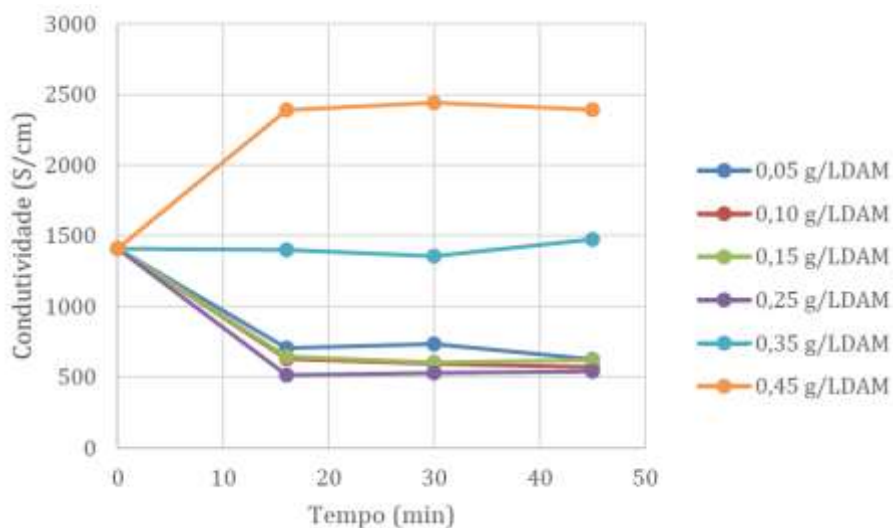


Figura 4 - Variação do pH da DAM com o tempo nos ensaios de neutralização/precipitação com baixas dosagens de cal de carbureto.

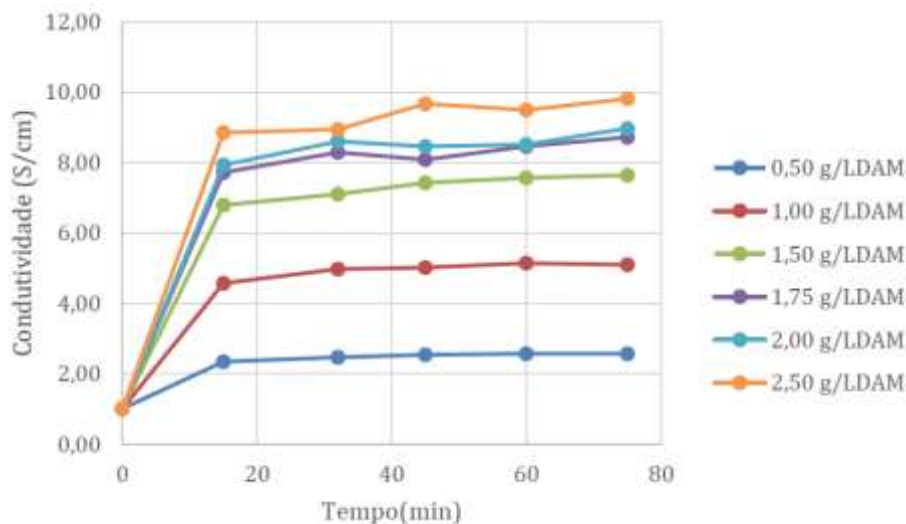


**Figura 5 - Variação do pH da DAM com o tempo nos ensaios de neutralização/precipitação com altas dosagens de cal de carbureto.**

Como estimativa indireta para avaliação da remoção de sais por precipitação, a condutividade do efluente foi monitorada. Os resultados são apresentados nas Figuras 6 e 7.



**Figura 6 - Variação da condutividade da DAM com o tempo nos ensaios de neutralização/precipitação com baixas dosagens de cal de carbureto.**



**Figura 7 - Variação da condutividade da DAM com o tempo nos ensaios de neutralização/precipitação com altas dosagens de cal de carbureto.**

As concentrações de ferro, manganês e cobre da DAM bruta e das amostras após o processo de neutralização/precipitação são apresentadas na Tabela 1.

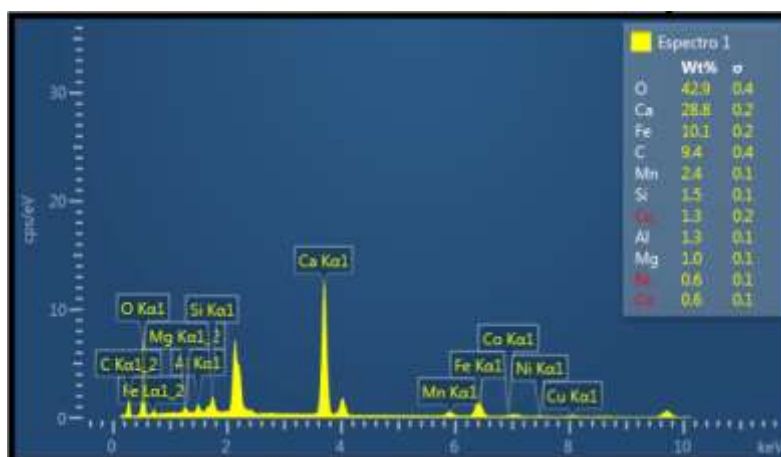
**Tabela 1 – Concentração de metais da DAM e das amostras tratadas com diferentes dosagens de cal de carbureto.**

| Amostra /<br>Dosagem de cal<br>de carbureto<br>(g/L <sub>DAM</sub> ) | Fe                     |                          | Mn                     |                          | Cu                     |                          |
|----------------------------------------------------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
|                                                                      | Concentração<br>(mg/L) | Eficiência de<br>remoção | Concentração<br>(mg/L) | Eficiência de<br>remoção | Concentração<br>(mg/L) | Eficiência de<br>remoção |
| DAM                                                                  | 33,8                   | n.a.                     | 5,6                    | n.a.                     | 0,8                    | n.a.                     |
| 0,05                                                                 | 4,4                    | 87                       | 4,3                    | 23                       | 0,6                    | 25                       |
| 0,10                                                                 | 0,7                    | 98                       | 4,0                    | 29                       | 0,3                    | 63                       |
| 0,15                                                                 | 0,2                    | 99                       | < 0,5                  | ≥ 91                     | < 0,3                  | ≥ 63                     |
| 0,25                                                                 | -                      | -                        | < 0,5                  | ≥ 91                     | < 0,3                  | ≥ 63                     |
| 0,35                                                                 | 0,2                    | 99                       | < 0,5                  | ≥ 91                     | < 0,3                  | ≥ 63                     |
| 0,45                                                                 | 0,4                    | 99                       | < 0,5                  | ≥ 91                     | < 0,3                  | ≥ 63                     |
| 0,50                                                                 | < 0,2                  | ≥ 99                     | < 0,5                  | ≥ 91                     | < 0,3                  | ≥ 63                     |
| 1,00                                                                 | < 0,2                  | ≥ 99                     | < 0,5                  | ≥ 91                     | < 0,3                  | ≥ 63                     |
| 1,50                                                                 | < 0,2                  | ≥ 99                     | < 0,5                  | ≥ 91                     | < 0,3                  | ≥ 63                     |
| 1,75                                                                 | < 0,2                  | ≥ 99                     | < 0,5                  | ≥ 91                     | < 0,3                  | ≥ 63                     |
| 2,00                                                                 | < 0,2                  | ≥ 99                     | < 0,5                  | ≥ 91                     | < 0,3                  | ≥ 63                     |
| 2,50                                                                 | < 0,2                  | ≥ 99                     | < 0,5                  | ≥ 91                     | < 0,3                  | ≥ 63                     |

n.a. – não se aplica

Os precipitados obtidos ao final dos ensaios de neutralização/precipitação foram analisados por EDS. De forma representativa, apresenta-se o resultado para a amostra obtida com a dosagem de 0,5 g/L na Figura 8.





**Figura 8 - EDS do precipitado obtido com dosagem de 0,5 g/L DAM.**

## ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A composição da cal de carbureto, identificada por meio do DRX (Figura 1), mostra o grande potencial desse resíduo ser empregado como agente alcalinizante. Tal potencial foi comprovado nos ensaios de neutralização/precipitação (Figuras 4 e 5), em que se pode observar aumento do pH das amostras após adição de cal de carbureto à DAM.

Nota-se que quanto maior a dosagem de cal de carbureto, maior o pH do meio. Porém, há uma tendência à estabilização em pHs próximos a 12, mesmo com altas dosagens, o que pode ser devido à característica logarítmica do pH e aos equilíbrios ácido-base. Ainda, o processo de dissolução da cal de carbureto e consumo da acidez pelo hidróxido é rápido, uma vez que após 15 minutos de agitação não houve mudanças expressivas no pH.

Considerando o valor de pH de 5 a 9 para descarte de efluentes nos corpos d'água determinado pela Resolução CONAMA N°430/2011 (BRASIL, 2011), a dosagem de cal de carbureto de 0,15 mg/L<sub>DAM</sub> pode ser considerada a ideal.

Foi observado que para as dosagens 0,05 a 0,25 g/L<sub>DAM</sub> a condutividade diminuiu ao longo do tempo (Figura 6), o que é justificado pela precipitação dos metais presentes na DAM. Por outro lado, para 0,45 – 2,5 g/L<sub>DAM</sub> (Figuras 6 e 7) há um aumento da condutividade, ou seja, aumento da concentração de íons dissolvidos na solução, indicando maior quantidade de íons provenientes da dissolução da cal de carbureto ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) do que íons removidos do efluente por precipitação.

Maiores eficiências de remoção de metais foram obtidas com maiores dosagens de cal de carbureto (Tabela 1). Houve alta eficiência de remoção de metais para todas as dosagens a partir de 0,15 g/L<sub>DAM</sub>, ( $\geq 99\%$  para Fe,  $\geq 91\%$  para Mn,  $\geq 63\%$  para Cu). Nota-se que o efluente tratado se encontra dentro dos limites de lançamento para Fe e Cu (limite de Fe total de 15 mg/L e Cu total de 1 mg/L, conforme CONAMA N°430/201). Para verificação da condição de lançamento de Mn, deve-se utilizar um método de análise com menor limite de quantificação (limite de Mn dissolvido de 0,1 mg/L).

Ao analisar os resultados de EDS para os precipitados (Figuras 9 e 11), é possível perceber que há predominante presença de C, Ca e O, provenientes de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{CaCO}_3$  da cal de carbureto, assim como Al e Si (Figura 3). Fe, Mn e Cu, removidos da DAM (Tabela 1) também foram encontrados. As outras espécies químicas identificadas em menor quantidade (Mg, Ni, Co) provavelmente também eram provenientes da DAM e foram precipitadas ou adsorvidas nos sólidos.

## CONCLUSÕES

O potencial do reaproveitamento da cal de carbureto, resíduo da produção de acetileno, como insumo para o tratamento de drenagem ácida de mina, efluente caracterizado pela intensa acidez e alta concentração de metais, foi demonstrado.

O resíduo foi empregado para neutralização e precipitação de metais. Diferentes dosagens de cal de carbureto foram testadas. A dosagem de 0,15 g/L possibilitou o enquadramento do pH do efluente dentro dos limites determinados pela legislação, redução da condutividade, e elevada remoção de metais (Fe, Mn e Cu). Dessa forma, essa foi identificada como a melhor dosagem da cal de carbureto para tratamento da drenagem ácida de mina.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASIL. RESOLUÇÃO Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011. Dispõe sobre “As condições e padrões de lançamento de efluentes”, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Órgão emissor: Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA.
2. CARDOSO, F. A., FERNANDES, H. C., PILEGGI, R. G., CINCOTTO, M. A., JOHN, V. M. *Carbide lime and industrial hydrated lime characterization*. Powder Technology, v. 195, n. 2, p. 143-149. 2009.
3. CHUKWUDEBELU, J. A., IGWE, C. C., TAIWO, O. E., TOJOLA, O. B. *Recovery of pure slaked lime from carbide sludge: Case study of Lagos state, Nigeria*. African Journal of Environmental Science and Technology, v. 7, n. 6, p. 490-496. 2013.
4. DARAZ, U., LI, Y., AHMAD, I., IQBAL, R., DITTA, A. *Remediation technologies for acid mine drainage: Recent trends and future perspectives*. Chemosphere, 137089. 2022.
5. MELLO, J. W., DUARTE, H. A., LADEIRA, A. C. Q. *Origem e Controle do Fenômeno Drenagem Ácida de Mina*. Cadernos Temáticos de Química nova na escola, v. 8, p. 24-29. 2014.
6. OTHMAN, A., SULAIMAN, A., SULAIMAN, S. K. *Carbide lime in acid mine drainage treatment*. Journal of Water Process Engineering, v. 15, p. 31-36. 2017.
7. RUIZ-SÁNCHEZ, A., TAPIA, J. C. J., LAPIDUS, G. T. *Evaluation of acid mine drainage (AMD) from tailings and their valorization by copper recovery*. Minerals Engineering, 191, 107979. 2023.