



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO

PRÓ – ÁGUA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM

ENGENHARIA AMBIENTAL

Área de Concentração: Recursos Hídricos



*Avaliação de Escória de Aciaria para o Controle e Abatimento
de Drenagem Ácida de Mineração*

por

Adriana Barbosa Salviano

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Adilson do Lago Leite (UFOP)

Ouro Preto –02/2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

S184a Salviano, Adriana Barbosa.
Avaliação de escória de aciaria para o controle e abatimento de drenagem ácida de mineração [manuscrito] / Adriana Barbosa Salviano. – 2010.
xii, 129 f. : il. color., graf., tabs., mapas.

Orientador: Prof. Dr. Adilson do Lago Leite.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Mestrado em Engenharia Ambiental.
Área de concentração: Recursos hídricos.

1. Mineração – Meio ambiente - Teses. 2. Drenagem ácida - Teses. 3. Escória – Teses. 4. Lixiviação - Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

CDU: 628.54:622.7

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br

- Agradecimentos -

Ao professor Dr. Adilson do Lago Leite pela orientação e por ter confiado a mim este projeto.

Ao coordenador do programa de mestrado em Engenharia Ambiental, Dr. Cornélio de Freitas Carvalho.

Ao professor Dr. Hermínio Arias N. Júnior pela co-orientação.

Ao professor Dr. Jorge Carvalho de Lena pela atenção dispensada.

À Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq (Processo MCT 02/2006-2 471801) pelo financiamento deste projeto.

Às Indústrias Nucleares do Brasil S/A (INB) por fornecer as amostras de estéril.

Às doutorandas Adriana Trópia Guimarães (técnica do laboratório de Geoquímica Ambiental), Sílvia Nicolatto e a mestranda Jéssica de Souza Madureira Leite pela amizade, conselhos e ensinamentos.

Ao graduando de Engenharia Geológica Miguel Paganini Neto pela colaboração durante os ensaios laboratoriais.

À mestranda Betânia Latini Gomes por me ajudar nas análises realizadas no laboratório de Tratamento de Resíduos.

Ao mestrando Daniel P. Fernandes por me ajudar na caracterização física e ambiental da escória e pela amizade.

Aos meus pais pela força e apoio durante o curso.

Aos que não estão citados aqui, mas que, de alguma forma, contribuíram para que este projeto se realizasse.

Sabedoria para resolver e paciência para fazer
(Homero).

- Resumo -

A DAR (drenagem ácida de rocha) é formada pela oxidação de minerais sulfetados, principalmente a pirita (FeS_2), expostos a ação do oxigênio atmosférico e água, com mediação bacteriana. Quando a DAR está relacionada à atividade mineradora, o processo passa a ser chamado de drenagem ácida de mina (DAM). Uma das principais consequências da DAR é a solubilização de metais pesados associados aos minerais sulfetados, os quais podem contaminar os recursos hídricos adjacentes.

Por outro lado, frente aos crescentes estoques de escória de aciaria na indústria siderúrgica, surge a necessidade da correta destinação deste material. Devido ao seu caráter plenamente alcalino, a escória pode possuir potencial de aplicação em sistemas de cobertura seca para neutralização de DAR. Estes sistemas são frequentemente aplicados pilhas de estéril, seja como meio de isolamento, seja como meio de prevenção/abatimento da geração ácida (coberturas reativas).

O presente trabalho avaliou o uso de escória de aciaria em coberturas secas, por meio de ensaios laboratoriais em colunas de lixiviação. A amostra de escória estudada era proveniente da companhia USIMINAS, Ipatinga MG, enquanto o estéril era oriundo do bota-fora BF-4 do Complexo Mineiro-Industrial de Poços de Caldas (CIPC), pertencente às Indústrias Nucleares do Brasil S/A (INB). O estéril e outros materiais do CIPC possuem reconhecida geração ácida, a qual se constitui num passivo ambiental de grande monta, somando-se a isto o fator complicador de tratar-se de uma planta nuclear.

Em primeira instância, as amostras de escória e estéril foram caracterizadas física, mineralógica e quimicamente. Nos ensaios de lixiviação foram utilizadas colunas de acrílico e PVC e uma micro-coluna de vidro. As colunas de acrílico possuíam 1 m de altura e diâmetro interno de 14 cm, e a micro-coluna, por sua vez, possuiu 80 cm de altura e diâmetro interno de 2,15 cm. Ao todo foram realizados 5 ensaios, denominados de B_1 , C_1 , C_2 , C_3 e M_1 , que tiveram duração máxima de 45 dias cada. A coluna B_1 foi constituída somente por estéril, funcionando como “branco”. Nas colunas C_1 , C_2 , C_3 e M_1 , além do estéril, foram coberturas de escória de características diversas. Os parâmetros avaliados no lixiviado foram: pH, Eh, condutividade elétrica, temperatura, sulfato, acidez, e metais diversos.

Os resultados demonstraram o grande potencial de aplicação da escória em sistemas de cobertura para neutralização de DAR/DAM, evidenciado principalmente pelo ensaio C_2 .

- Abstract -

The DAR (acid rock drainage) is formed by oxidation of sulfide minerals, mainly pyrite (FeS_2), exposed to the action of atmospheric oxygen, generating sulfuric acid (H_2SO_4). When this process of oxidation is related to mining activity, the phenomenon is called acid mine drainage (AMD). This oxidation process is significantly accelerated by the presence of bacteria, such as the genus *Thiobacillus ferrooxidans*. One of the main consequences of the production of sulfuric acid is the solubilization of heavy metals associated with sulfide minerals. The solubilized metals are carried by water percolating the rocks affected, thus contaminating other environments.

With the increasing stockpiles of scrap steel in the mills, there is a need to explore new technologies, such as the use of dry cover systems for neutralizing acid mine drainage, and as raw material for construction. The dried coatings have great potential for application in waste dumps of mine, is to isolate or as a means of prevention / reduction of waste generation in sulfurous acid.

The slag is in a substantial amount of product in the steel industry, with recognized features of alkalinity, which could be applied in reduction of acid generation in these waste dumps. This study evaluated the use of steel slag in dry cover, through laboratory tests with leaching columns. The slag sample studied is from Usiminas, Ipatinga MG, while the sterile comes from the send-off of BF4 Mining-Industrial Complex Poços de Caldas (CIPC), belonging to the Nuclear Industries of Brazil S / A (INB). This is the first plant exploration and processing of uranium from Brazil, which ran intermittently from 1982 until 1995, when he entered, and is still in the process of decommissioning. The sterile and other materials have recognized CIPC acid generation, which constitutes an environmental liability of major consequence, adding to this the complicating factor of this is a nuclear plant. Samples of slag and sterile were previously characterized physically and chemically.

In kinetic experiments were used columns of acrylic and PVC, and a micro-glass column. Columns have acrylic 1 m in height and internal diameter of 14 cm. The micro-column is 200 cm height and internal diameter of 2.15 cm. A total of 5 tests were performed (B_1 , C_1 , C_2 , C_3 and M_1), which had a maximum of 45 days each. Column B_1 was made up of only barren in column C_1 in addition to sterile used a cover of 5 cm of dross in columns M_1 and C_2 the barren was covered by a mixture of 17 cm length of sterile (90%) and slag (10%). In the sterile column C_3 was covered by a mixture of sterile 17 cm (90%) and hydrated lime (10%). The parameters evaluated in leaching tests were: pH, Eh, electrical conductivity, temperature, sulfate, acidity, and various metals. According to the results slag has great potential for application in roofing systems for neutralizing DAM, evidenced primarily by test C_2 , where the alkalinity was higher than the test C_3 .

- Sumário -

Resumo	i
Abstract	ii
Lista de Tabelas e Quadros	vii
Lista de Figuras	ix
Capítulo 1	
1 – Introdução	1
1.1 – Justificativa	1
1.2 – Objetivos	3
1.3 – Estrutura da Dissertação	3
Capítulo 2	
2 – Revisão Bibliográfica	5
2.1 – UTM/INB: Informações Gerais	5
2.1.1 – Complexo Mínero-Industrial do Planalto de Poços de Caldas	6
2.2 – Drenagem Ácida de Mineração	11
2.2.1 – Geração, Fatores e avaliação da DAM	13
2.2.2 – Reações de Neutralização	21
2.2.3 – Métodos de Abatimento da DAM	24
2.2.4 – Impactos Ambientais da DAM	46

2.3 – Escória de Aciaria	48
2.3.1 – Origem e Geração da Escória de Aciaria	48
2.3.2 – Escória de Aciaria LD	50
2.3.3 – Aplicações da Escória de Aciaria	52
Capítulo 3	
3 – Materiais e Métodos	56
3.1 – Origem das Amostras e Métodos de Amostragem	56
3.2 – Caracterização das Amostras	58
3.2.1 – Caracterização Química	58
3.2.2 – Caracterização Mineralógica	60
3.2.3 – Caracterização Físico-Química	60
3.2.4 – Caracterização Ambiental	62
3.2.5 – Caracterização Física	63
3.3 – Colunas de Lixiviação	65
3.3.1 – Ensaio B ₁ e C ₁	68
3.3.2 – Ensaio C ₂ e C ₃	69
3.3.3 – Ensaio M ₁	70
3.3.4 – Comparações Gerais	71
3.3.5 – Análise do Lixiviado	72
Capítulo 4	
4 – Apresentação e Análise dos Resultados	74

4.1 – Caracterização da Escória de Aciaria	74
4.1.1 – Espectrometria de Emissão Atômica (ICP)	74
4.1.2 – Difração de Raios-X	75
4.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)	76
4.1.4 – pH e Δ pH	79
4.1.5 – Condutividade Elétrica (CE)	79
4.1.6 – Solubilização e Lixiviação	80
4.1.7 – Análise Granulométrica	81
4.1.8 – Massa específica, Absorção D'Água e Porosidade Aparente	82
4.2 – Caracterização do estéril	82
4.2.1 – Espectrometria de Emissão Atômica (ICP)	83
4.2.2 – Difração de Raios-X	84
4.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)	84
4.2.4 – pH e Δ pH	86
4.2.5 – Condutividade Elétrica (CE)	87
4.2.6 – Física e Físico – Química	87
4.3 – Caracterização da Cal Hidratada	88
4.3.1 – Difração de Raios-X	88
4.4 – Ensaio de Lixiviação	89
4.4.1 – Parâmetros Físico-Químicos	89
4.4.2 – Parâmetros Químicos	103
4.5 – Comparações Gerais	126

Capítulo 5

5 – Considerações Finais e Recomendações para Trabalhos Futuros	133
5.1 – Considerações Finais	133
5.2 – recomendações para Trabalhos Futuros	137
Bibliografia	139
Anexo A - Variação de pH para os Ensaio B ₁ , C ₁ , M ₁ , C ₂ e C ₃	150
Anexo B - Variação de Eh para os Ensaio B ₁ , C ₁ , M ₁ , C ₂ e C ₃	151
Anexo C - Variação de CE para os Ensaio B ₁ , C ₁ , M ₁ , C ₂ e C ₃	152
Anexo D - Variação de Temperatura para os Ensaio B ₁ , C ₁ , M ₁ , C ₂ e C ₃	153
Anexo E - Variação de Acidez para os Ensaio B ₁ , C ₁ , M ₁ , C ₂ e C ₃	154
Anexo F - Variação de Sulfato para os Ensaio B ₁ , C ₁ , M ₁ , C ₂ e C ₃	155
Anexo G - Variação da Concentração de Metais nos Ensaio B ₁ , C ₁ , M ₁ , C ₂ e C ₃	156

- Lista de Tabelas e Quadros -

Tabela 2.1 – Características de projeto para o CIPC (Cipriani, 2002)	7
Tabela 2.2 – Sulfetos e espécies após oxidação (U.S.EPA, 1994;Borma e Soares, 2002)	13
Tabela 2.3 - bactérias acidófilas e suas condições de crescimento (U.S.EPA, 1994)	14
Tabela 2.4 - Estágios seqüenciais da oxidação da pirita (Borma e Soares, 2002)	18
Tabela 2.5 - Fonte de informação para a predição do potencial de drenagem ácida (Maxwell, 2007)	29
Tabela 2.6 – Detalhes construtivos de colunas de lixiviação (Guimarães, 2008)	36
Tabela 2.7 - Sumário de alguns métodos cinéticos, vantagens e desvantagens (Maxwell, 2007)	40
Tabela 2.8 - Classificação das coberturas secas de acordo com o papel que exercem para efeito de inibição da DAM (Souza <i>et al.</i> , 2003)	42
Tabela 2.9 – Composição mineralógica típica das escórias LD (Boynton, 1966; Seki <i>et al.</i> , 1986; Murphy, 1997; Machado, 2000 adaptado de López, 1989)	52
Tabela 3.1 – Classificação da forma dos fragmentos	64
Tabela 3.2 – Características gerais do ensaio B ₁	68
Tabela 3.3 – Características gerais do ensaio C ₁	69
Tabela 3.4 – Características gerais do ensaio C ₂	69
Tabela 3.5 – Características gerais do ensaio C ₃	70
Tabela 3.6 – Características gerais do ensaio M ₁	70

Tabela 3.7 – Resumo das principais características das colunas B ₁ , C ₁ , C ₃ , C ₂ e M ₁	71
Tabela 4.1 – Resultados da análise química da escória	75
Tabela 4.2 – Porcentagem em massa dos elementos químicos encontrados nos fragmentos da amostra de escória	77
Tabela 4.3 – Resultados do ensaio de lixiviação da escória	80
Tabela 4.4 – Resultados do ensaio de solubilização da escória	80
Tabela 4.5 – Massa específica aparente, absorção de água e porosidade aparente da amostra de escória (Fernandes, 2009)	82
Tabela 4.6 – Resultados das análises em ICP da amostra de estéril	83
Tabela 4.7 – Teores químicos (porcentagem em massa) obtidos em diferentes pontos de alguns fragmentos da amostra de estéril	86
Tabela 4.8 – Resultados dos ensaios físicos e físico-químicos da amostra de estéril (Fonte: Guimarães, 2008)	88
Tabela 4.9 – Resumo esquemático dos ensaios de lixiviação B ₁ , C ₁ , C ₂ , C ₃ e M ₁	89
Tabela 4.10 - Resultados dos ensaios I, IV e C de Murta (2006) e Roeser (2006)	94
Tabela 4.11 - Concentrações máximas de metais nos lixiviados das colunas B ₁ , C ₁ , C ₂ , C ₃ e M ₁	128
Quadro 4.1 – Determinação do ΔpH da amostra de escória	79
Quadro 4.2 – Determinação do ΔpH da amostra de estéril	87

- Lista de Figuras -

Figura 2.1 – Localização da mina de Osamu Utsumi da UTM no planalto de Poços de Caldas (INB) (Nobrega, 2007)	5
Figura 2.2 – Vista parcial do talude principal do bota-fora BF4 (Fagundes, 2005)	10
Figura 2.3 - Composição estrutural da pirita (Evangelou, 1995)	15
Figura 2.4 – <i>Yellow-boy</i> na bacia D5 da UTM-INB	17
Figura 2.5 - Estágios de formação da drenagem ácida (Fergusson e Erickson, 1987, citado por Fagundes, 2005)	18
Figura 2.6 - Desenho representativo dos mecanismos de bioxidação de minerais sulfetados (Zumarán <i>et al.</i> , 2003)	19
Figura 2.7 - Comportamento de alguns metais pesados em função do pH (American Water Resources Association, 1974, citado por Fagundes, 2005)	20
Figura 2.8 - Processo de formação de drenagem ácida de mina em pilha de rejeito (Pastore e Miotto, 2000)	21
Figura 2.9 – Diagrama de estabilidade do CaCO ₃ em sistemas de águas naturais (Fonte: Evangelou, 1995)	24
Figura 2.10 – Métodos de abatimento da DAM	25
Figura 2.11 - Exemplo de teste <i>in situ</i> : field barrel tests (Mills, 1995)	32
Figura 2.12 - Esquema genérico de células de umidade (Mills, 1995)	33
Figura 2.13 - Ensaio de colunas de lixiviação (Mills, 1995)	33
Figura 2.14 – (a) Esquema construtivo da coluna de lixiviação de Murta (2006), Roeser (2006) e Leite (2007). (b) Foto da coluna em operação (Leite, 2008)	37
Figura 2.15 - Extrato Soxhlet para ensaios de lixiviação contínua (Maia	38

et al. 2006)

Figura 2.16 - Fluxograma dos ensaios de bancada nos materiais de cobertura (Souza <i>et al.</i> 2003)	44
Figura 2.17 – Conversor a oxigênio (IEMA, 2008)	50
Figura 2.18 – Etapas de carregamento e de sopro no conversor LD (IEMA, 2008)	51
Figura 2.19 – Escória de aciaria, obtida pelo processo LD, da USIMINAS	52
Figura 3.1 – Amostra de escória de aciaria LD da USIMINAS	56
Figura 3.2 - Amostragem de estéril no bota-fora BF-4, em dezembro de 2008	57
Figura 3.3 – Dimensões utilizadas para análise da forma dos fragmentos (Sousa, 2007)	64
Figura 3.4 – Seção longitudinal e dimensões das colunas de lixiviação tipo 1 (a); foto de uma destas colunas (b)	65
Figura 3.5 – Seção longitudinal e dimensões da micro-coluna de lixiviação, tipo 2 (a); foto desta coluna em operação (b)	66
Figura 4.1 – Difratoograma de raios-X da amostra de escória pulverizada	76
Figura 4.2 – (a) Morfologia em MEV do fragmento 1 e EDS do ponto 3; (b) fragmento 2 e EDS do ponto 2	77
Figura 4.3 – (a) Morfologia MEV do fragmento 3 e EDS do ponto 3; (b) fragmento 4 e EDS do ponto 2	78
Figura 4.4 – Morfologia MEV do fragmento 5 e EDS do ponto 2	79
Figura 4.5 – Curva granulométrica da amostra de escória	81
Figura 4.6 – Difratoograma de raios-X da amostra de estéril	84

Figura 4.7 – (a) Morfologia MEV do fragmento do estéril A e EDS do ponto 4; (b) fragmento B e ponto 3	85
Figura 4.8 – Morfologia do fragmento de estéril C e EDS do ponto 3; (b) fragmento D e ponto 3	85
Figura 4.9 – Difratoograma de raios-X da amostra de cal hidratada	88
Figura 4.10 – Variação de pH em função do tempo para o ensaio B ₁	90
Figura 4.11 – Variação de pH em função do tempo para a coluna de lixiviação C ₁	90
Figura 4.12 – Variação do pH em função do tempo para o ensaio C ₂ (cobertura de escória)	91
Figura 4.13 – Variação do pH em função do tempo para o ensaio C ₃	91
Figura 4.14 – Variação do pH em função do tempo no ensaio M ₁ (micro-coluna)	92
Figura 4.15 – Variação do pH em função do tempo para os ensaios B ₁ , C ₁ , C ₂ , C ₃ e M ₁	93
Figura 4.16 – Comparação esquemática entre as colunas IV e C de Murta (2006) e Roeser (2006)	93
Figura 4.17 – Variação do Eh em função do tempo para o ensaio B ₁	95
Figura 4.18 – Variação de Eh em função do tempo no ensaio C ₁	96
Figura 4.19 – Variação de Eh em função do tempo no ensaio C ₂	96
Figura 4.20 – Variação de Eh em função do tempo no ensaio C ₃	97
Figura 4.21 – Variação de Eh em função do tempo no ensaio M ₁	97
Figura 4.22 – Variação de Eh em função do tempo nos ensaios B ₁ , C ₁ , C ₂ , C ₃ e M ₁	98
Figura 4.23 – Variação de CE em função do tempo para o ensaio B ₁	99

Figura 4.24 – Variação de CE em função do tempo para a coluna de lixiviação C ₁	99
Figura 4.25 – Variação de CE em função do tempo para as colunas de lixiviação C ₂	100
Figura 4.26 – Variação de CE em função do tempo para as colunas de lixiviação C ₃	100
Figura 4.27 – Variação de CE em função do tempo para as colunas de lixiviação M ₁	101
Figura 4.28 – Variação de CE nos ensaios B ₁ , C ₁ , C ₂ e C ₃ e M ₁	102
Figura 4.29 – Variação de temperatura em função do tempo para os ensaio B ₁ , C ₁ , C ₂ , C ₃ e M ₁	103
Figura 4.30 – Variação de Acidez em função do tempo para a coluna de lixiviação B ₁	104
Figura 4.31 – Variação de acidez em função do tempo do ensaio C ₁	104
Figura 4.32 – Variação de acidez em função do tempo no ensaio C ₂	105
Figura 4.33 – Variação de acidez em função do tempo no ensaio C ₃	105
Figura 4.34 – Variação de Acidez em função do tempo para a coluna de lixiviação M ₁	106
Figura 4.35 – Variação de Acidez em função do tempo para as colunas de lixiviação B ₁ , C ₁ , C ₂ e C ₃ e M ₁	107
Figura 4.36 – Concentração de SO ₄ ²⁻ em função do tempo no ensaio B ₁	108
Figura 4.37 – Variação de SO ₄ ²⁻ em função do tempo para a coluna de lixiviação C ₁	108
Figura 4.38 – Concentração de SO ₄ ²⁻ no ensaio C ₂	109
Figura 4.39 – Concentração de SO ₄ ²⁻ no ensaio C ₃	109

Figura 4.40 – Concentração de SO_4^{2-} no ensaio M_1	110
Figura 4.41 – Concentração de SO_4^{2-} nos ensaios B_1 , C_1 , M_1 , C_2 e C_3	111
Figura 4.42 – Concentração de Al nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 , C_3 e M_1	112
Figura 4.43 – Concentração de As nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 , C_3 e M_1	113
Figura 4.44 – Concentração de Ba nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 , C_3 e M_1	113
Figura 4.45 – Variação da concentração de Be nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 , C_3 e M_1	114
Figura 4.46 – Variação da concentração de Na nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 , C_3 e M_1	115
Figura 4.47 – Variação da concentração de Co nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 , C_3 e M_1	115
Figura 4.48 – Concentrações de Cu nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 e C_3	116
Figura 4.49 – Variação da concentração de Fe nos ensaios B_1 , C_1 , e C_2	117
Figura 4.50 – Variação da concentração de K nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 , C_3 e M_1	118
Figura 4.51 – Variação da concentração de Li nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 , C_3 e M_1	119
Figura 4.52 – Variação da concentração de Mg nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 , C_3 e M_1	119
Figura 4.53 – Variação da concentração de Mn nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 , C_3 e M_1	120
Figura 4.54 – Variação da concentração de Na nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 , C_3 e M_1	121
Figura 4.55 – Variação da concentração de Ni nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 , C_3 e M_1	121
Figura 4.56 – Variação da concentração de Pb nos ensaios B_1 , C_1 e M_1	122
Figura 4.57 – Variação da concentração de S nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 , C_3 e M_1	123
Figura 4.58 – Variação da concentração de Sr nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 , C_3 e M_1	123
Figura 4.59 – Variação da concentração de Y nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 , C_3 e M_1	124
Figura 4.60 – Variação da concentração de Zn nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 , C_3 e M_1	125

Capítulo 1

1 – Introdução

1.1 – Justificativa

Na UFOP vários estudos têm sido desenvolvidos na tentativa de entender e minimizar os impactos gerados pela drenagem ácida na Unidade de Tratamento de Minérios das Indústrias Nucleares do Brasil de Poços de Caldas MG (UTM-INB). Dentre eles, destacam-se Rodrigues (2001), que estudou os aspectos hidroquímicos e hidrogeológicos do bota-fora BF4, Fagundes (2005), que fez o balanço hídrico para uma das grandes pilhas de estéril existentes naquele empreendimento de mineração (BF4) e Tedeschi (2005), que avaliou a hidrogeoquímica e a hidrologia do reservatório na cava da mina. Acrescentam-se os trabalhos de Roeser (2006) e Murta (2006), que realizaram ensaios de lixiviação em colunas para a avaliação de possíveis sistemas de cobertura para o BF-8.

Por outro lado, Sousa (2007) efetuou um estudo amplo sobre a aplicação de escória de aciaria como lastro em pavimentos ferroviários, onde foram caracterizadas amostras de escória provenientes da USIMINAS (Ipatinga, MG) e CST (Vitória, ES). Tal estudo mostrou o caráter carbonático de tais amostras, onde valores de pH maiores que 11,6 foram encontrados para a água de inundação das amostras avaliadas. Além disso, por meio de ensaios de solubilização e lixiviação, Sousa (2007) classificou as escórias aplicadas naquele estudo em resíduos Classe II-A (não perigosos – não inertes). No referido caso, o alumínio foi o único elemento que ultrapassou os limites estabelecidos para um resíduo não perigoso e totalmente inerte (Classe II-B).

Dentro desse contexto, o presente trabalho foca a avaliação do uso de escória de aciaria como agente neutralizante em sistemas de cobertura seca (do inglês: *dry cover*) que possam ser aplicados aos bota-foras existentes na UTM-INB ou em qualquer outra área que apresente problemas de drenagem ácida. Esta avaliação envolveu ensaios de lixiviação em coluna (método cinético), os quais tentaram simular um sistema de cobertura a ser aplicado na pilha de estéril denominada Bota-Fora 4 (BF-4) existente na UTM-INB.

Adicionalmente, a possível incorporação da escória na neutralização da drenagem ácida abre uma perspectiva de destinação a este resíduo industrial, promovendo um “ganho” ambiental significativo. Este material é hoje um dos maiores problemas ambientais da indústria siderúrgica, estimando-se de 100 a 150 kg de escória para cada tonelada de aço produzido, o que implica em milhões de toneladas anuais de resíduo sólido a ser disposto ou receber aplicação adequada.

O histórico da drenagem ácida na Unidade de Tratamento de Minérios de Poços de Caldas (UTM), atualmente pertencente às Indústrias Nucleares do Brasil S/A (INB) é antigo, datando dos primeiros trabalhos de decapeamento da mina na década de 70 do século passado (Cipriani, 2002). A jazida de urânio que deu origem a mina local, denominada de Osamu Utsumi, foi descoberta em 1970, com estimativa inicial de produção de 2.500 ton de minério por dia (700 mil toneladas por ano) e 650 ton/ano de DUA ($\text{NH}_4\text{U}_2\text{O}_7$). A drenagem ácida atingiu praticamente todas as unidades da UTM, incluindo os bota-foras (oito, ao todo), a cava da mina, as vias de acesso, a barragem de rejeitos e os pátios de armazenamento do minério.

A comercialização do minério iniciou-se em 1982 e funcionou de forma descontínua até 1995, não atingindo as metas de produção anteriormente previstas. A mina operou durante 11 anos, onde foram tratados 2,09 milhões de toneladas de minério. Ao final das operações a UTM havia produzido 1030 ton de urânio, o que corresponde a uma capacidade instalada de 3 anos de operação do complexo. De 1995 até os dias atuais, segundo informações do pessoal da INB, uma equipe de aproximadamente 20 pessoas foi mantida nesta unidade, desempenhando diversas funções, dentre elas o monitoramento ambiental e a tentativa de retorno às operações das duas usinas de beneficiamento de minério (Cipriani, 2002).

Inicialmente, a drenagem ácida gerada nesta mina era lançada diretamente nos córregos que drenam as microbacias existentes na UTM, denominadas de Consulta e Cercado. Com a constatação deste problema pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) em 1983, a coleta e o tratamento destas águas passaram a ser obrigatórios (Cipriani, 2002). O tratamento, que atualmente é executado na Estação de Tratamento de Águas Marginais da mina, utiliza como insumos a cal hidratada [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] para a elevação do pH, e floculantes, que auxiliam na etapa de separação sólido-líquido. Tal tratamento envolve altos custos e somente entre 1994 e 2001 foram gastos aproximadamente US\$ 1,2 milhão com insumos para o tratamento (Cipriani, 2002).

1.2 – Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é a avaliação de uma alternativa de controle e abatimento de drenagem ácida por meio da utilização de um sistema de cobertura constituído por escória de aciaria.

Para se alcançar tal objetivo, foram feitos ensaios de lixiviação em colunas. As etapas de desenvolvimento dessa dissertação podem ser esquematizadas da seguinte forma:

- Estudos Bibliográficos;
- Construção das colunas de lixiviação e equipamentos adjacentes;
- Realização de ensaios de lixiviação com diferentes sistemas de cobertura: “branco”, cal hidratada $[Ca(OH)_2]$ e escória de aciaria.
- Análise das amostras de água lixiviada, nas quais foram medidos parâmetros químicos e físico-químicos, como pH (potencial hidrogeniônico), Eh (potencial de oxi-redução), condutividade elétrica, temperatura, acidez, sulfato, além dos elementos indicados para o teste de lixiviação e solubilização para classificação dos resíduos sólidos contidos nas normas ABNT – NBR 10004, 10005, 10006 e 10007;
- Análise e interpretação dos resultados;
- Elaboração da Dissertação e Defesa.

As etapas acima referidas serão melhor descritas nos itens que se seguem.

1.3 - Estrutura da Dissertação

O Capítulo 2 apresenta informações sobre a INB, seu processo operacional e gerenciamento de rejeitos. Também apresenta uma revisão bibliográfica sobre a drenagem ácida de mina (DAM), as principais fontes, fatores de geração, avaliação e impactos ambientais. Também se fazem presentes informações sobre a importância, objetivos, etapas e principais métodos preditivos (cinéticos e estáticos). Cita-se outra metodologia de utilidade na predição que resulta da comparação geográfica e

geológica das características geoquímicas dos minerais presentes nas diferentes jazidas.

Ainda no Capítulo 2, são abordados a importância e objetivos da prevenção da DAM, além de métodos (bióticos e abióticos) de remediação. São apresentadas a origem e geração da escória, composição mineralógica da escória LD e aplicações diversas deste material.

O Capítulo 3 mostra os materiais, métodos e procedimentos experimentais utilizados para o presente estudo. São apresentados a origem das amostras e os métodos de amostragem, seguindo-se com as caracterizações física, química, físico-química, mineralógica e ambiental das amostras. São também apresentados os detalhes construtivos das colunas de lixiviação, bem como os procedimentos experimentais, incluindo as análises químicas e físico-químicas.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de laboratório, assim como discussões e conclusões pertinentes.

Finalmente, para o Capítulo 5, foram selecionadas as principais conclusões do trabalho e algumas recomendações para trabalhos futuros.

Capítulo 2

2 – Revisão Bibliográfica

2.1 - UTM/INB: Informações Gerais

A UTM-INB (Unidade de Tratamento de Minério das Indústrias Nucleares do Brasil) está localizada na cidade de Caldas, Minas Gerais, em local denominado Campo do Cercado, no Planalto de Poços de Caldas (ver Figura 2.1). Este planalto se localiza na porção sudoeste do estado de Minas Gerais, a 480 km de Belo Horizonte, e suas cidades mais importantes são: Poços de Caldas, Caldas, Águas do Prata e Andradas (Rodrigues, 2001, Cipriani, 2002).

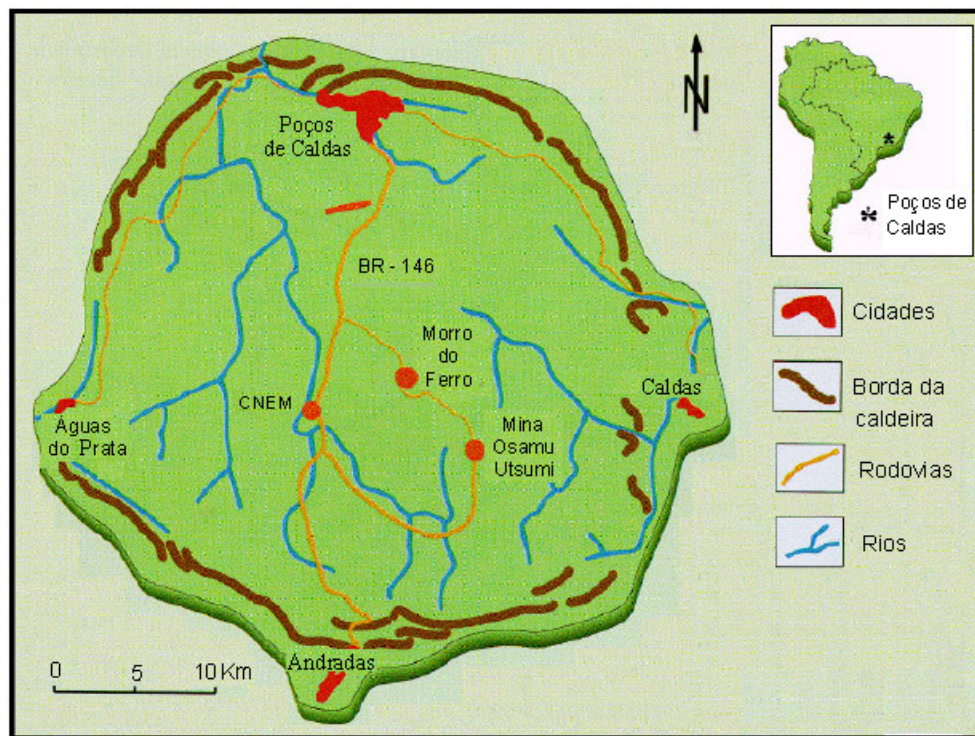


Figura 2.1 – Localização da mina de Osamu Utsumi da UTM no planalto de Poços de Caldas (INB) (Nobrega, 2007).

Levando-se em consideração suas dimensões, variedade petrográfica e riqueza mineral, o complexo alcalino de Poços de Caldas é um dos mais notáveis do mundo. Esse complexo apresenta vários litotipos e mineralizações de interesse

econômico, tais como de minério urano-molibdenífero (U-Mo), zircono-uranífero (U-Zr), zirconífero (Zr-Fe) e as bauxitas (Al_2O_3). As rochas desse complexo são pobres em sílica e alumínio e apresentam altos teores de titânio e minerais de molibdênio (^{42}Mo), zirconita ($ZrO_2 \cdot SiO_2$), pirita (FeS_2) e fluorita (CaF_2) (Fraenkel *et al.* 1985; Tedeschi, 2005).

O clima do planalto é classificado como tropical de altitude, com temperaturas médias anuais entre 18 °C e 22 °C e índice pluviométrico médio de 1.700 mm/ano. A vegetação natural da região é basicamente formada por campos de altitude, constituídos de líquens, gramíneas rústicas e por vegetação arbórea e arbustiva, dispersas em pequenas manchas ao longo dos cursos d'água. Os rios da região pertencem ao sistema de afluentes da margem esquerda do rio Pardo, tributário do rio Grande. Seus cursos d'água são constituídos e alimentados apenas pela precipitação pluviométrica, originando dois sistemas de drenagens, o do rio dos Antas e o rio Verde (Cipriani, 2002; Franklin, 2007).

A UTM-INB situa-se no divisor de águas de duas bacias: a bacia do ribeirão das Antas e a bacia do rio Verde. O ribeirão das Antas flui das águas do reservatório da UTM-INB, formado pela barragem construída para suprimento de água da UTM-INB (que recebe os córregos do Cercado, Pitangueiras, das Antas, Cachoeirinha e Aterrado), até a represa Bortolan, na área urbana de Poços de Caldas. Quanto à bacia do rio Verde, estão na área da UTM-INB o ribeirão Soberbo e seu afluente, e o córrego da Consulta, que deságuam no rio Taquari, afluente do rio Verde (Cipriani, 2002).

2.1.1 – Complexo Mínero Industrial do Planalto de Poços de Caldas

A principal atividade do Complexo Mínero-Industrial de Poços de Caldas (CIPC) foi a lavra e o beneficiamento do minério de urânio e a produção de diuranato de amônio ($NH_4U_2O_7$, DUA – “Yellow-Cake”), matéria prima para a produção do combustível das centrais nucleares (Franklin, 2007).

O depósito de urânio de Poços de Caldas é considerado um depósito de baixo teor, pois apresenta teor médio de urânio de aproximadamente, 0,1%. Nesse depósito o urânio ocorre sob a forma de óxido de $^{92}U^{+4}$ e $^{92}U^{+6}$, em associação com a pirita, fluorita, minerais de zircônio e molibdênio. A composição química média do minério é: 0,1% U_3O_8 , 23% Al_2O_3 , 3% Fe_2O_3 e 3% SO_2 (Franklin, 2007).

Embora a instalação venha se capacitando para beneficiar outros minérios, em função do esgotamento da jazida, a instalação está se preparando para lidar com a

recuperação da área dentro de um plano de fechamento da instalação (Franklin, 2007).

– Processo Operacional do CIPC

O processo operacional do CIPC divide-se em três etapas: a mineração, o processamento físico e o processamento químico. As características do projeto de engenharia para o empreendimento são mostradas na Tabela 2.1 (Franklin, 2007).

Tabela 2.1 – Características de projeto para o CIPC (Cipriani, 2002).

Mina	Características
Escavação a céu aberto	85 milhões de m ³ nos primeiros 12 anos
Área da cava	5000.000 m ²
Diâmetro da cava	800 m
Reserva de U ₃ O ₈ a lavar	17.171 toneladas
Capacidade de estocagem do pátio de minério	3000.000 toneladas de minério
Área da plataforma de minério	208.000 m ²
Produção da mina	2.500 toneladas de minério/dia

Mineração

Em homenagem póstuma a um dos geólogos pioneiros na prospecção de urânio de Poços de Caldas, a mina do CIPC foi denominada Mina Usamu Utsumi, e o tipo de lavra adotado foi a céu aberto. A cava da mina apresenta forma aproximadamente circular, diâmetro de 800 m, e profundidade máxima próximo de 200 m (Urânio do Brasil, 1989).

Os trabalhos de decapagem tiveram início em junho/1977 e a pré-lavra em maio/1978, enquanto a lavra de minério só foi iniciada em julho/1982. O teor de corte da mina foi definido em 170 ppm de U₃O₈ solúvel recuperado na usina, o material com teor < 170 ppm de U₃O₈ era considerado estéril, vindo a se constituir no rejeito de mineração. Em média a produção de minério para a usina era de 2.500 ton/dia e de 1.500 ton/dia de minério marginal (Urânio do Brasil, 1989).

Beneficiamento Físico

Durante o beneficiamento físico o minério era submetido à britagem primária e secundária; moagem e espessamento, com o objetivo de reduzir a granulometria do minério a 800 µm. Após a britagem primária, o minério era depositado em pilhas no pátio de estocagem de acordo com o teor de urânio, o objetivo era obter-se um teor uniforme próximo de 400 ppm de U_3O_8 . Durante a etapa da britagem secundária, adicionava-se pirolusita (MnO_2) e rocha fosfática [$Ca_5(F, Cl)(PO_4)_3$]. A pirolusita promove a oxidação do $^{92}U^{+4}$ a $^{92}U^{+6}$, permitindo a extração do urânio, na etapa de lixívia ácida, já a rocha fosfática é solubilizada durante o beneficiamento químico, formando ácido fosfórico (H_3PO_4) e precipitando zircônio, sob a forma de fosfato de zirconila [$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$], reduzindo, assim, a concentração deste metal a níveis aceitáveis no produto final ($NH_4U_2O_7$ - DUA) (Urânio do Brasil, 1989).

Durante a moagem e o adensamento, tinha-se a adição de água tratada com cal, resultando numa polpa neutra com 55% de sólidos, que era bombeada, através de mineroduto, para a usina de beneficiamento químico (Urânio do Brasil, 1989).

Beneficiamento Químico

Na usina de beneficiamento químico, a polpa de minério era submetida a um processo químico para produção de concentrado de urânio, sob a forma de diuranato de amônio (*yellow cake*) e recuperação de molibdênio, sob a forma de molibdato de cálcio ($CaMoO_4 \cdot 2H_2O$), quando existente no minério (Franklin, 2007).

O processo químico empregado no CIPC compreendia as seguintes etapas:

- Lixívia com ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 100% para solubilização do urânio, sob a forma de sulfato de uranila (UO_2SO_4);
- Filtração para separação da fase sólida (ganga estéril) do licor uranífero (que contém cerca de 0,4 mg/L de U_3O_8);
- Extração orgânica do urânio retido na fase aquosa;
- Extração seletiva do urânio e molibdênio da fase orgânica com cloreto de sódio (NaCl) e carbonato de sódio (Na_2CO_3);
- Precipitação de diuranato de amônio através da adição de hidróxido de amônio (NH_4OH) seguida de filtração;

- DUA sofre processo de secagem, seguindo para a estocagem (Franklin, 2007).

- Gerenciamento de Rejeitos

Na produção de concentrado de urânio (U_3O_8), a partir das atividades de mineração e beneficiamento, após a extração do urânio cerca de 80% da radioatividade permanece no sítio de mineração (nas bacias de rejeitos – “tailings”, nas pilhas de estéreis, na cava da mina, etc.) (Franklin, 2007).

Rejeitos da Mineração

Os rejeitos sólidos (estéreis e terras de desmonte) são gerados durante o processo de mineração, no período de 1977 a 1981 foram gerados 33,7 milhões de m^3 desse rejeito e, entre 1981 e 1988 cerca de 10,5 milhões de m^3 de estéreis foram gerados na fase de desmonte do minério. Aproximadamente 30% desse estéril gerado foi utilizado na construção das plataformas de estocagem e outras obras civis de utilidade para o CIPC. O estéril restante foi disposto, próximo à cava da mina, sobre a forma de pilhas (bota-fora), (Franklin, 2007).

Os bota-foras existentes na instalação da UTM-INB são identificados como: BF-1A e BF-1B, BF-3 e BF-3A, BF-4A, BF-4B, BF-4C, BF-4D e BF-4E, BF-7, BF-8N/A, BF-8NB e BF-8S. No interior da cava da mina (BF-CM) também foi feita deposição de estéril. O projeto previa uma área de 140 ha para esses bota-foras. Em termos de área ocupada e volume, os principais bota-foras são o BF-4 e o BF-8. Nessas pilhas encontram-se estéreis com teor de urânio de, até, 170 ppm em equivalente a U_3O_8 (Cipriani, 2002).

As águas de surgência do lençol freático, do interior da cava da mina, e provenientes de águas pluviais que percolam a cava da mina, as pilhas de estéreis e o minério do pátio de estocagem são responsáveis pela geração de rejeitos líquido, na etapa da mineração. Estas águas são bombeadas para uma estação de tratamento e são tratadas com cal ou hidróxido de cálcio para que o pH atinja valores entre 8 e 11. A grande maioria de metais e radionuclídeos se precipitam dentro dessa faixa de pH. Os resíduos sólidos gerados no tratamento dessas drenagens, diuranato de cálcio [$Ca(U_2O_7)_2$, DUCA], sulfato de cálcio ($CaSO_4$), hidróxidos de alumínio [$Al(OH)_3$] e ferro [$Fe(OH)_3$], eram enviados para a bacia de rejeitos (BR). Com o esgotamento da BR,

esses resíduos passaram a ser depositados dentro da cava da mina. O líquido sobrenadante, de pH próximo de 10, era lançado a montante das bacias de decantação D-3 e D-4, construídas em série para sedimentação de finos. Saindo das bacias de decantação esse líquido era liberado para o meio ambiente rumo ao ribeirão das Antas, passando antes pela bacia de Águas Claras (Franklin, 2007).

As emissões lançadas na atmosfera eram constituídas de radônio (^{222}Rn) e poeiras contendo urânio e produtos do seu decaimento radioativo (Franklin, 2007).

Bota-Fora BF-4

O bota-fora BF-4 (Figura 2.2) apresenta 569 mil m² de área superficial, 12,4 milhões m³ de volume, 90 m de altura de talude e 70° de inclinação. O BF-4 foi construído sobre uma vertente do córrego da Consulta, pertencente à bacia do rio Verde. Esta configuração do depósito favorece a drenagem ácida por um único ponto bem definido, localizado em sua base, o que reduz sensivelmente os parâmetros de controle e monitoração para o seu estudo (Wiikmann, 1998).



Figura 2.2 – Vista parcial do talude principal do bota-fora BF-4 (Fagundes, 2005).

Antes da construção do BF4, realizou-se uma preparação do fundo dos vales para receber a pilha de estéril. Foram construídos drenos profundos, usando matacões de rochas estéreis, recobertas com material de granulometria mais fina. Além disso,

fez-se um desvio (cerca de 500 m) no córrego da Consulta, lançando suas águas num ponto à jusante em relação ao bota-fora, para reforçar a estabilidade física do depósito e reduzir as alterações das águas do córrego. Sobre a superfície do canal, realizou-se uma cobertura com uma camada (20 a 30 cm de espessura) de argila compactada, para evitar a percolação de águas pluviais através da massa de rejeitos.

Mais informações sobre a INB e o BF-4 podem ser consultadas em Cipriani (2002), Rodrigues (2001), Fraenkel *et al.* (1985), Tedeschi (2005), Franklin (2007), Wiikmann (1998) e Fernandes (1997).

2.2 – Drenagem Ácida de Mineração

A exploração mineral tornou-se uma atividade indispensável para a sociedade moderna, devido à importância que os bens minerais e seus derivados assumiram na economia mundial. Entretanto, a continuidade e expansão das atividades de mineração no Brasil e no mundo dependem de um forte compromisso com a preservação e recuperação do meio ambiente (Rebouças *et al.* 2006).

A mineração, além da degradação visual, também provoca a destruição de áreas agropastoris, florestas, áreas de lazer, poluição sonora, geração de poeira, diminuição da biodiversidade, carreamento de resíduos, alteração de cursos d'água, alteração da qualidade das águas superficiais e subterrâneas (Rebouças *et al.* 2006).

A drenagem ácida de rocha (DAR) provém do processo natural de oxidação química de rochas sulfetadas expostas à ação da água e do oxigênio atmosférico (O_2), quando este fenômeno está associado à atividade mineradora, é conhecido como drenagem ácida de mina (DAM) (Borma e Soares, 2002). Tal processo pode ser catalisado pela ação de bactérias acidófilas, como o *Thiobacillos ferroxidans*, que atuam principalmente quando o pH da água atinge valores inferiores a 3,5 (Blowes *et al.* 2003). As bactérias acidófilas são fundamentais na lixiviação biológica de metais contidos em minerais sulfetados, nos processos de corrosão de estruturas de concreto e biodeteriorização da qualidade da água. A oxidação do sulfeto forma ácido sulfúrico (H_2SO_4), responsável pela elevação da acidez do meio e pela dissolução de metais associados às rochas. Esse quadro é agravado quando as rochas existentes no local não possuem potencial de neutralização suficiente, provocando a degradação da qualidade dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos. A geração de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e a precipitação do ferro tem sido um dos grandes problemas enfrentados pela mineração (Ottoboni e Sato, 2000).

A drenagem ácida de mina (DAM) refere-se à água de drenagem que contém teores de qualquer elemento ou contaminante superior aos limites estabelecidos pelo CONAMA (Resolução N° 357 CONAMA, 2005) para a água de um empreendimento mineiro. Geralmente, a drenagem ácida é caracterizada por pH na faixa de 2,0 – 4,5 , associadas a uma acidez crescente e uma alcalinidade decrescente com o tempo, assim como elevadas concentrações de sulfato total, íons metálicos dissolvidos e precipitação de óxidos, hidróxidos e carbonatos de diversos metais (Zumarán *et al.*, 2003; Murta, 2006; Guevara, 2007).

As atividades industriais do homem (empreendimentos de mineração, construção de barragens e rodovias, etc.) aumentam a exposição do material sulfetado, acelerando o processo de geração de acidez. No caso específico da mineração, nos vários depósitos decorrentes dos processos de extração mineral (barragens de rejeitos do beneficiamento mineral, depósitos de estéreis, cava da mina e vias de acesso) poderá haver a formação da drenagem ácida (DAM). O problema da drenagem ácida já é bastante conhecido mundialmente em minerações de carvão, onde normalmente o mesmo se associa à oxidação da pirita (FeS_2) (Blowes *et al.* 2003). Para prevenir e minimizar a DAM, é de fundamental importância evitar a exposição de rejeitos e/ou estéreis sulfetados a condições oxidantes (Corrêa, 2000).

Atualmente o volume de drenagem ácida proveniente de minerações de metais (urânio (U), ouro (Au), níquel (Ni), cobre (Cu), etc.) vem crescendo bastante devido à grande demanda por estes materiais. Adicionalmente, na construção civil a drenagem ácida começa também a tomar grandes dimensões. Como exemplo cita-se o caso do aproveitamento hidrelétrico de Irapé (CEMIG), no norte de Minas Gerais (ver Lima, 2009).

Alguns tratamentos ativos e passivos têm sido implantados em áreas de mina, para evitar o aumento da contaminação do meio ambiente pelas drenagens ácidas. Os métodos de tratamento ativo (tratamento químico) utilizam aditivos químicos alcalinos para neutralização de águas ácidas. O tratamento ativo apresenta desvantagens que se relacionam ao custo dos reagentes e a grande quantidade de resíduos gerados (Luz *et al.*, 2002; Medírcio, 2004). Nos métodos de tratamento passivo a adição de aditivos alcalinos e o uso de energia é limitada, o que faz o custo desse tratamento ser bastante reduzido. Reações químicas e biológicas ocorrem naturalmente, nestes sistemas, promovendo a criação de condições físico-químicas que favorecem processos de precipitação e adsorção dos contaminantes. As principais desvantagens dos métodos passivos são a necessidade de espaço físico maior e longo tempo de retenção (Skousen, 1998; Luz *et al.*, 2002).

2.2.1 - Geração, Fatores e Avaliação da DAM

Durante a exploração de determinados tipos de jazidas minerais, incluindo o carvão mineral, minerais sulfetados (pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2), calcocita (Cu_2S), esfarelita (Cu_2S), galena (PbS), arsenopirita (FeAsS), etc.) podem ser levados à superfície. Em contato com a água e o oxigênio, e sob a ação de bactérias, tais resíduos tendem a se transformar em fontes geradoras de drenagem ácida. As águas ácidas não são comuns na ausência da mineração ou outras atividades de extração de rochas, porque em profundidade a oferta de oxigênio é insuficiente para oxidar os minerais sulfetados a ponto de gerar acidez maior que a alcalinidade das águas subterrâneas (Zumarán *et al.*, 2003).

Nem todos os minérios sulfetados ou rochas que contém enxofre são geradores de ácido. Além disso, os minerais sulfetados geradores de acidez não são igualmente reativos e podem gerar acidez em proporções distintas. A tendência de uma amostra de rocha gerar acidez é função do balanço entre os minerais sulfetados potencialmente produtores de ácido e os minerais alcalinos consumidores de ácido. A Tabela 2.2 apresenta alguns exemplos de rochas sulfetadas e os produtos resultantes de sua oxidação (U.S.EPA, 1994; Guevara, 2007).

Tabela 2.2 – Sulfetos e espécies após oxidação (U.S.EPA, 1994; Borma e Soares, 2002).

Mineral	Composição	Espécies aquosas após oxidação
Arsenopirita	FeAsS	AsO_4^{3-} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , H^+
Bornita	Cu_5FeS_4	Cu^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , H^+
Calcocita	Cu_2S	Cu^{2+} , SO_4^{2-} , H^+
Calcopirita	CuFeS_2	Cu^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , H^+
Cinábrio	HgS	Hg^{2+} , SO_4^{2-} , H^+
Cobalita	CoAsS	Co^{2+} , AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , H^+
Esfarelita	Cu_2S	Zn^{2+} , SO_4^{2-} , H^+
Galena	PbS	Pb^{2+} , SO_4^{2-} , H^+
Marcasita	FeS_2	Fe^{3+} , SO_4^{2-} , H^+
Millerita	NiS	Ni^{2+} , SO_4^{2-} , H^+
Molibdenita	MoS_2	MoO_4^{2-} , SO_4^{2-} , H^+
Pirita	FeS_2	Fe^{3+} , SO_4^{2-} , H^+
Pirrotita	Fe_{1-x}S (onde $0 < x < 0,2$)	Fe^{3+} , SO_4^{2-} , H^+

A oxidação dos sulfetos e a conseqüente acidificação das águas que percolam rochas sulfetadas, é inicialmente uma reação de cinética lenta, a qual pode ser catalisada por bactérias acidófilas, aumentando consideravelmente a velocidade de reação (Ottoboni e Satto, 2000).

Dentre os microorganismos atuantes no processo de oxidação dos sulfetos destaca-se o gênero *Thiobacillus ferrooxidans*, consideradas bactérias acidófilas, quimiolitotróficas restritas, que obtêm energia a partir do enxofre elementar e/ou da redução dos compostos de enxofre ou íons ferrosos (Fe^{2+}). Sua fonte de carbono é o dióxido de carbono e sua atuação é otimizada em valores de pH < 3,5 (Zumarán *et al.*, 2003).

As bactérias do gênero *Thiobacillus* estão presentes em diversos ambientes, como áreas de mina e de tratamento de esgoto, sendo também encontradas em águas doces e ambientes marinhos, onde o enxofre oxidável é abundante (Zumarán *et al.*, 2003).

Além das bactérias do gênero *Thiobacillus ferrooxidans*, existem outras de diferentes espécies e gêneros que também atuam como ferro-oxidantes. Na Tabela 2.3 podem ser observadas espécies de bactérias acidófilas e mesófilas, suas respectivas faixas de pH, substratos e mecanismos de nutrição (U.S.EPA, 1994).

Tabela 2.3 - bactérias acidófilas e suas condições de crescimento (U.S.EPA, 1994).

Espécie	Faixa de pH	Nutrição
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	1,0 – 4,5	autotrófica
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	5.0 – 9.0	heterotrófica
<i>Thiobacillus denitrificans</i>	4.0 – 9.5	autotrófica
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	0,5 – 6,0	autotrófica
<i>Thiobacillus intermedius</i>	6,0 – 8,5	autotrófica
<i>Thiobacillus neapolitanus</i>	3.0 – 8,5	autotrófica
<i>Thiobacillus novellus</i>	5.0 – 9,2	autotrófica
<i>Thiobacillus perometabolis</i>	2.8 – 6,8	autotrófica
<i>Thiobacillus thioparus</i>	3.0 – 8,5	autotrófica

A pirita (FeS_2) é o sulfeto metálico mais comum associado à geração de drenagem ácida de mina. Cristais de pirita apresentam estruturas diversas, variando desde cúbicas a poliedros com arranjos moleculares octaédricos. Cada átomo de ferro, na forma bivalente (Fe^{2+}), é rodeado por seis átomos de enxofre, cada um com uma carga de -1. De maneira inversa, cada átomo de enxofre é rodeado por seis

átomos de ferro, este arranjo molecular pode ser observado na Figura 2.3 (Evangelou, 1995).

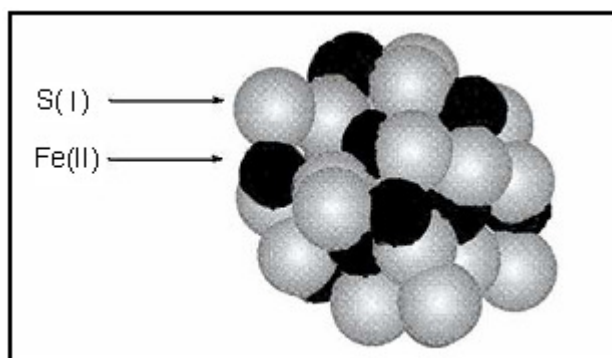


Figura 2.3 - Composição estrutural da pirita (Evangelou, 1995).

A pirita aparece associada a muitos metais de valor econômico, tais como o cobre (Cu), ouro (Au), prata (Ag), urânio (U), zinco (Zn), etc. (Evangelou, 1995). A quebra deste mineral é afetada por variações em sua morfologia, como grau de cristalinidade, tamanho das partículas e reatividade (Riley, 1960; Barnes e Romberger, 1968, citados por Fagundes, 2005). Neste sentido, minerais de granulometria maior são menos sujeitos ao intemperismo e oxidação porque possuem menor superfície específica. A marcasita e a pirita constituem as duas principais formas do dissulfeto de ferro (FeS_2), possuindo polimorfismo, isto é, embora tenham a mesma composição química, eles se diferenciam quanto à estrutura cristalina. Nas condições atmosféricas, a pirita é mais estável que a marcasita (Evangelou, 1995). Tem-se então que a pirita framboidal, que apresenta granulometria mais fina, se oxidaria mais rapidamente que a pirita bem cristalizada (U.S.EPA, 1994).

O mecanismo de oxidação da pirita é complexo, podendo ser controlado por processos puramente biológicos ou químicos, ou mesmo por uma combinação de ambos (Evangelou, 1995).

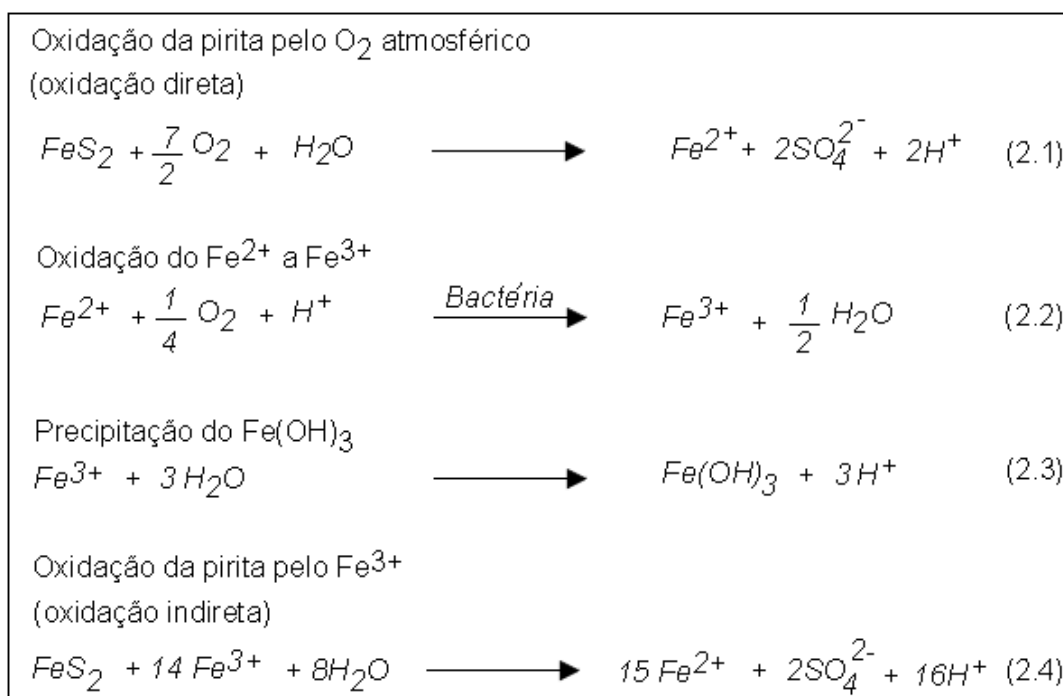
Existem dois possíveis oxidantes: o oxigênio gasoso (O_2) e o íon férrico (Fe^{3+}). A oxidação pelo oxigênio é consideravelmente lenta, evidenciado pelo fato de que se pode utilizar pirita como eletrodo químico relativamente inerte. A oxidação pelo íon férrico pode ser considerada mais rápida (Evangelou, 1995).

Segundo Apello *et al.* (1994), a cinética da oxidação do íon ferroso (Fe^{2+}) a férrico (Fe^{3+}), não depende somente do pH, como também da ação de bactérias, em especial as do tipo *Thiobacillus Ferrooxidans*. Para valores de pH maiores do que 4, a

velocidade de oxidação do Fe^{2+} aumenta rapidamente com o aumento do pH. Entretanto, nestas condições, o Fe^{3+} não estará disponível para oxidação da pirita, tendendo a se precipitar como hidróxido férrico $[Fe(OH)_3]$. Para pH menor do que 4,5, a velocidade de oxidação do íon ferroso (Fe^{2+}) é mais lenta (Apello *et al.* 1994).

Nas seguintes reações apresenta-se, de forma resumida, o processo de oxidação química e bacteriana da pirita na geração de drenagem ácida (Evangelou, 1995).

- Oxidação Química



Uma vez que o ciclo das reações seja iniciado, a oxidação direta da pirita pelo O_2 é mínima. Estudos sobre a oxidação puramente química da pirita mostraram que o Fe^{3+} é o seu principal oxidante. O oxigênio entra no processo apenas para a oxidação do Fe^{2+} . Em meio ácido, a oxidação da pirita pelo Fe^{3+} é preponderante. A reação (2.4) representa a oxidação da pirita pelo Fe^{3+} (Evangelou, 1995; Zumarán *et al.*, 2003).

Em condições de pH acima de 3,5 o Fe^{3+} pode ser precipitado por hidrólise sob a forma de $Fe(OH)_3$ (hidróxido férrico), como mostra a reação (2.3). Trata-se de um precipitado amorfo de coloração amarelo-alaranjada, também conhecido por *yellow-boy* (Figura 2.4). O *yellow-boy* é característico de cursos d'água em pontos onde a

drenagem ácida entra em contato com águas neutras. O aumento do valor de pH da água ácida favorece a precipitação deste hidróxido (Zumarán *et al.*, 2003). A Figura 2.4 mostra a precipitação deste hidróxido na bacia D-5 da UTM-INB, a qual recebe águas ácidas da base do bota-fora BF8, sendo imediatamente neutralizada com cal hidratada em solução.



Figura 2.4 – *Yellow-boy* na bacia D-5 da UTM-INB.

O $\text{Fe}(\text{OH})_3$ funciona como um reservatório de ferro para o sistema. Caso a oxidação de Fe^{2+} cesse, a concentração de Fe^{3+} em solução cai. Havendo redução de pH, o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pode novamente ser dissolvido e oxidar a pirita, gerando ácido. Dessa forma, o Fe^{3+} não pode coexistir com a pirita (Zumarán *et al.*, 2003).

As reações (2.1), (2.2) e (2.3) basicamente ocorrem em valores de pH acima de 4,5, com velocidade muito lenta. A reação (2.2) é significativamente mais lenta que a reação (2.1) e (2.4), de forma que a reação (2.2) que controla a cinética de todo o processo de geração ácida. A alimentação de oxigênio é o fator limitante do processo. A reação 2.4 ocorre em $\text{pH} < 3,5$ e é bastante rápida. A Figura 2.5 mostra a relação geral entre as condições de pH e o tempo necessário para que se processem as reações anteriormente citadas (Zumarán *et al.*, 2003; Fagundes, 2005).

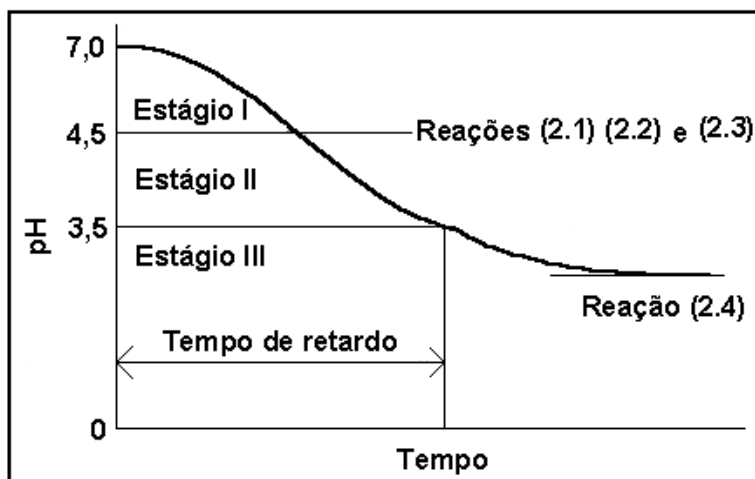


Figura 2.5 - Estágios de formação da drenagem ácida (Fergusson e Erickson, 1987, citado por Fagundes, 2005).

A Tabela 2.4 apresenta de forma resumida, as características gerais dos três estágios de oxidação da pirita, segundo Kleinmann *et al* (1981).

Tabela 2.4 - Estágios seqüenciais da oxidação da pirita (Borma e Soares, 2002).

Estágios de oxidação da pirita	
Estágio 1	<p>Reação (2.1): desenvolve-se em meio abiótico e por ação de bactérias;</p> <p>Reação (2.4): desenvolve-se em meio abiótico e é mais lenta à medida que o pH decresce.</p> <p>Observações: pH acima de 4,5; alto teor de sulfato e baixa concentração de ferro total; pouca ou nenhuma acidez.</p>
Estágio 2	<p>Reação (2.2): desenvolve-se em meio abiótico e por ação direta de bactérias;</p> <p>Reação (2.4): desenvolve-se a uma velocidade determinada primeiramente pela atividade da bactéria <i>T. ferrooxidans</i>.</p> <p>Observações: pH entre 2,5 e 4,5; elevado teor de sulfato e elevada acidez; aumento da concentração de ferro total; reduzida relação Fe^{2+}/Fe^{3+}.</p>
Estágio 3	<p>Reação (2.3): desenvolve-se a uma velocidade determinada pela ação da bactéria <i>T. ferrooxidans</i>;</p> <p>Reação (2.4): desenvolve-se a uma velocidade determinada principalmente pela velocidade da reação (2.3).</p> <p>Observações: pH inferior a 2,5; alta concentração de sulfato; elevada acidez e relação Fe^{3+}/Fe^{2+}.</p>

- Oxidação Biológica

A oxidação biológica dos minerais sulfetados ocorre de modo indireto (Figura 2.6), ou seja, o ataque não ocorre diretamente contra a estrutura atômica do mineral.

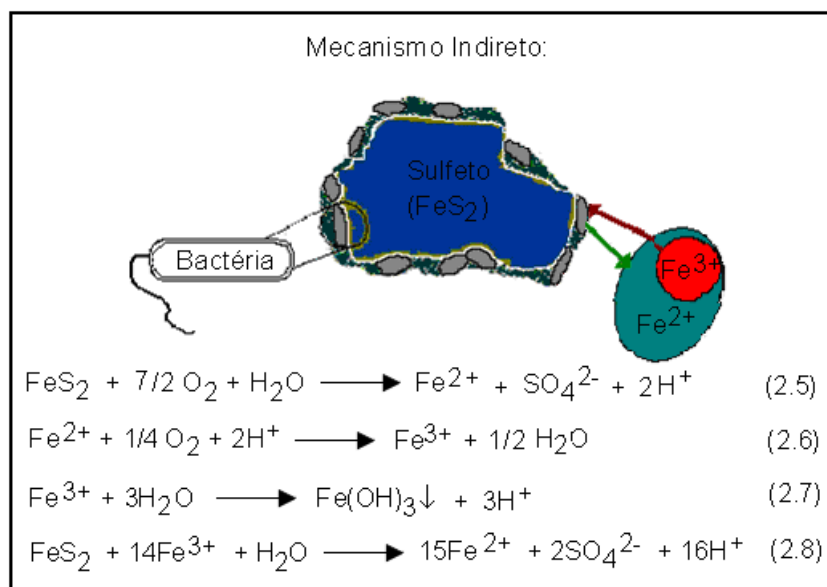


Figura 2.6 - Desenho representativo dos mecanismos de biooxidação de minerais sulfetados (Zumarán *et al.*, 2003).

A bactéria gera Fe^{3+} por solubilização oxidante do Fe^{2+} (reação 2.6). O Fe^{3+} , poderoso oxidante, reage com outros metais, tornando-se solúvel, e nessa reação o Fe^{2+} é mais uma vez oxidado. Na solução ácida o Fe^{3+} é estável e sua lixiviação é lenta. Contudo, a participação da bactéria pode acelerar o processo em mais de 1 milhão de vezes (Zumarán *et al.*, 2003; Fagundes, 2005).

O principal produto gerado nestes processos de oxidação é o ácido sulfúrico (H_2SO_4). O ácido sulfúrico dissolve-se na água e à medida que essa água ácida percola o depósito mineral, os metais pesados (cobre (Cu), níquel (Ni), cádmio (Cd), zinco (Zn), chumbo (Pb), cromo (Cr), ferro (Fe), mercúrio (Hg), manganês (Mn), etc.) são lixiviados para outros ambientes. Ao longo da trajetória deste fluxo, mais reações ocorrem até o ambiente receptor, influenciando ainda mais na qualidade da água drenada.

A solubilidade dos metais é afetada pelo pH e Eh do lixiviado, características de absorção, mecanismos de transporte, tamanho e forma das partículas minerais. Já

a mobilidade dos contaminantes é afetada pelas propriedades físicas, químicas e biológicas do depósito mineral (Sengupta, 1993). A Figura 2.7 mostra o comportamento de alguns metais pesados em função da variação do pH do meio.

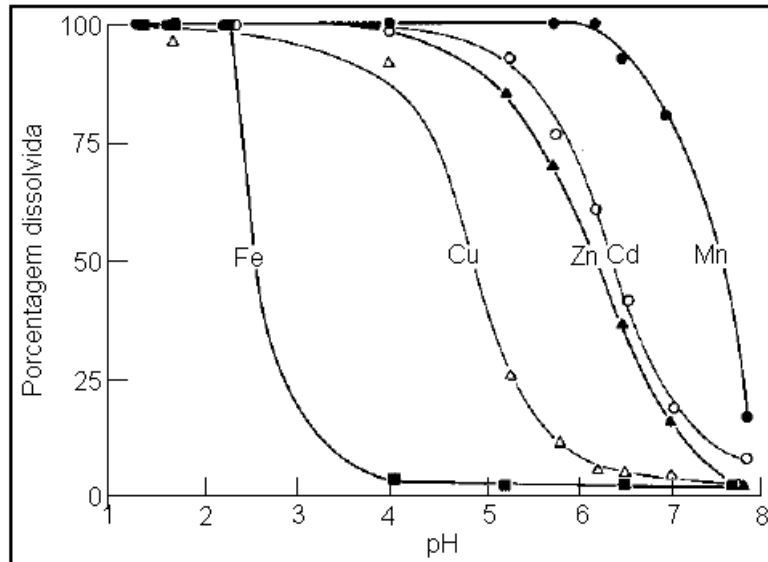
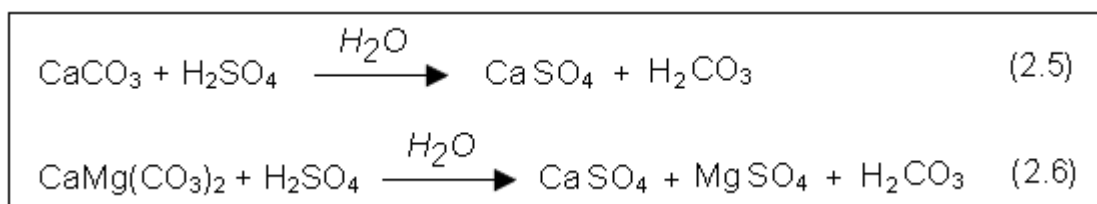


Figura 2.7 - Comportamento de alguns metais pesados em função do pH (American Water Resources Association, 1974, citado por Fagundes, 2005).

Segundo a U.S.EPA (1994), existem três fatores determinantes para a geração de ácido e liberação de contaminantes por uma mina. O primeiro fator se relaciona à disponibilidade da água, oxigênio, íons férricos e bactérias para catalisar as reações de oxidação.

O segundo fator atua na neutralização do ácido produzido. Esta neutralização ocorre quando o ácido reage com minerais carbonáticos, como calcita (CaCO_3) ou dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] existentes nos materiais lixiviados, levando a um retardamento no processo de formação da drenagem ácida. As reações (2.5) e (2.6) apresentam o processo de neutralização do ácido sulfúrico respectivamente pela calcita e dolomita (Evangelou, 1995).



O terceiro e último fator se refere às condições geo-hidrológicas locais e também ao tipo de tecnologia empregada na mineração (U.S.EPA, 1994). Quando o material gerador de acidez se encontra abaixo do nível d'água, a difusão do oxigênio é lenta, o que retarda a produção ácida. Em pilhas de estéril, a taxa de oxidação da pirita pode ser mais rápida em regiões não saturadas, onde há maior difusão de oxigênio. A Figura 2.8 retrata esquematicamente o processo de formação da drenagem ácida numa pilha de rejeitos de mineração sob condições saturadas e não saturadas (Pastore e Mito, 2000).

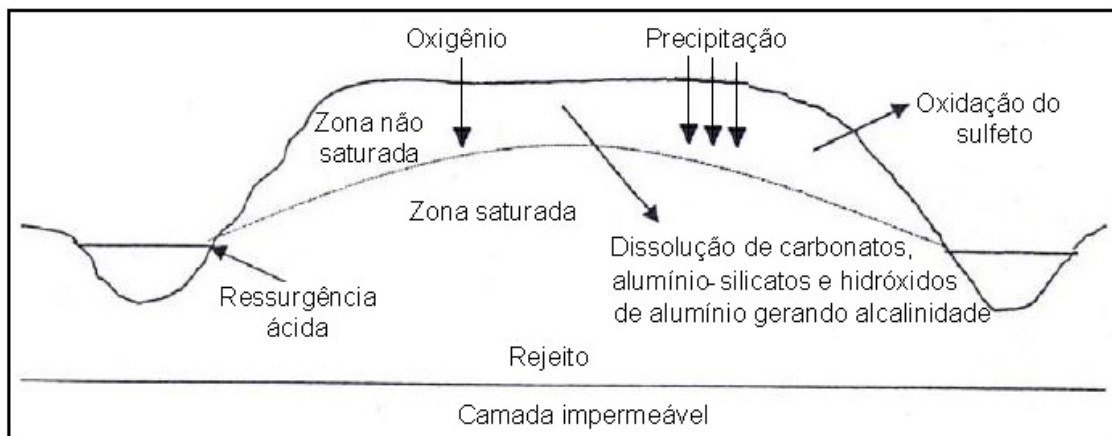


Figura 2.8 - Processo de formação de drenagem ácida de mina em pilha de rejeito (Pastore e Mito, 2000).

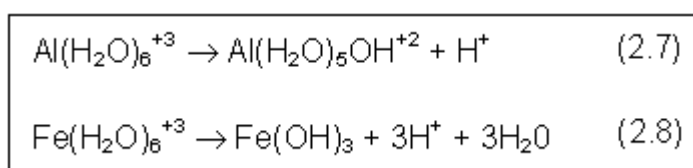
Sendo a oxidação da pirita uma reação exotérmica, fortes gradientes de temperatura podem ser criados dentro de pilhas de estéril de mina que contenham grandes quantidades de sulfetos. Estes gradientes podem dar origem a grandes gradientes de pressão que, por sua vez, sugam oxigênio, aumentando de forma significativa a taxa de oxidação destes minerais. Esse processo é chamado de convecção e ocorre perto dos taludes e na superfície de pilhas de estéril. Portanto, a oxidação da pirita em pilhas de estéril pode ser acelerada com o aumento das concentrações de sulfato (SO_4^{2-}), íon ferroso (Fe^{2+}) e próton (H^+) na água (Shinobe e Sracek, 1997).

2.2.2 – Reações de Neutralização

A acidez pode ser definida como a capacidade que a água tem de neutralizar hidroxila (OH^-), e de maneira semelhante, a alcalinidade é a capacidade de neutralizar

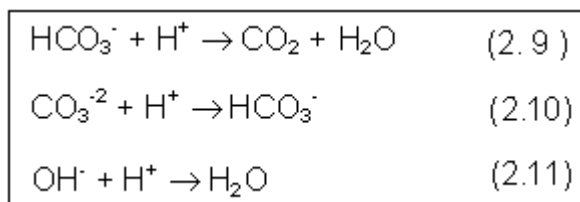
o próton (H^+). Exceto em casos de poluição severa, águas ácidas não são encontradas com frequência na natureza. A acidez normalmente resulta da presença de ácidos fracos, principalmente o ácido carbônico (H_2CO_3), mas pode incluir outros, como o ácido fosfórico (H_3PO_4) e o ácido sulfídrico (H_2S). Do ponto de vista da poluição, os ácidos fortes são os maiores contribuintes para a acidez (Manaham, 1994).

A DAM é um exemplo de contaminação de corpos d'água por ácido sulfúrico. Porém, o caráter ácido de alguns íons metálicos hidratados também pode colaborar para o aumento da acidez, como se vê nas equações 2.7 e 2.8 (Manaham, 1994).



Apesar dos íons metálicos serem representados, em água, por M^+ , eles estão coordenados a outras espécies (moléculas de água ou bases fortes). Segundo McCutcheon (1992), citado por Murta (2006), a concentração de prótons em águas naturais é geralmente muito baixa quando comparada a outros íons, como cloreto (Cl^-) e carbonato (CO_3^{2-}). Porém, na avaliação da qualidade da água a quantificação de prótons é de grande importância, pois sua concentração controla vários outros elementos químicos, influencia a dissolução e a precipitação de vários compostos, além de ser fator determinante para a manutenção da vida aquática.

Os íons HCO_3^- , CO_3^{2-} e OH^- geralmente são os responsáveis pela alcalinidade, devido à neutralização dos prótons presentes na água (reações 2.9, 2.10 e 2.11) (Manaham, 1994).

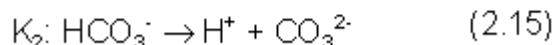
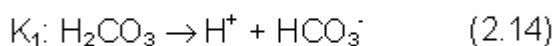
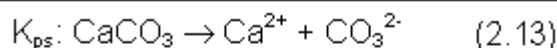


A amônia e as bases conjugadas dos ácidos fosfórico, silícico, bórico e orgânico também podem contribuir, de maneira menos importante, para a alcalinidade

da água. A equação 2.12 mostra a reação completa para alcalinidade (Manaham, 1994):

$$[\text{alcalinidade}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (2.12)$$

Normalmente em resíduos (rejeitos e estéril) de mineração a calcita é o principal mineral carbonático presente. A solubilidade da calcita em água é determinada pelo pH e $p\text{CO}_2$. Para se estimar a solubilidade e a alcalinidade da calcita devemos considerar (Evangelou, 1995):



onde: $p\text{CO}_2 = 3,1 \times 10^4$, $K_1 = 4,28 \times 10^{-7}$
 $K_{ps} = 3,98 \times 10^{-9}$, $K_2 = 4,68 \times 10^{-11}$

Utilizando-se as equações e constantes anteriormente mencionadas, tem-se:

$$\log \text{Ca}^{2+} = 9,76 - \text{pH} + \log \frac{1}{p\text{CO}_2} \quad (2.16)$$

De acordo com Evangelou (1995), a taxa de alcalinidade da água também pode ser analisada pela concentração de Ca^{2+} , pois, o CaCO_3 libera a mesma quantidade (em mols) de Ca^{2+} e CO_3^{2-} . A Figura 2.9 apresenta o diagrama de estabilidade da calcita fornecida pela equação 2.13.

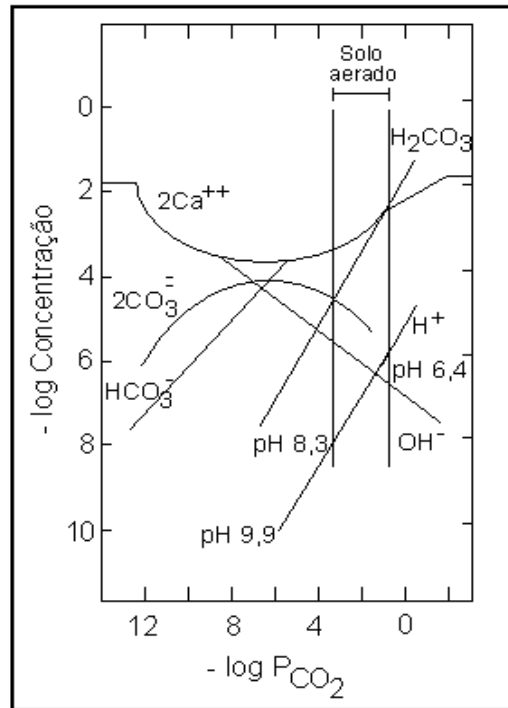


Figura 2.9 – Diagrama de estabilidade do CaCO_3 em sistemas de águas naturais (Fonte: Evangelou, 1995).

Como pode ser visto no diagrama, com o aumento de $p\text{CO}_2$, as concentrações de HCO_3^- , H^+ e Ca^{2+} também aumentam, e as concentrações de OH^- e CO_3^{2-} diminuem. Contudo, a magnitude da diminuição dessas duas últimas componentes é pequena se comparada com o aumento da concentração de HCO_3^- . Considerando particularmente a calcita, a alcalinidade aumenta com $p\text{CO}_2$, no entanto o pH diminui. Esse comportamento traz certa confusão com relação ao tratamento de drenagem ácida com calcita (CaCO_3). A maioria das reações no ambiente natural é controlada por OH^- e não pela alcalinidade. Diante disto, para se obter uma solução com pH superior a 9, por exemplo, o $p\text{CO}_2$ deve ser menor que o $p\text{CO}_2$ atmosférico ($3,1 \times 10^{-4}$ adimensional). Resumindo, um aumento na $p\text{CO}_2$ implica em um aumento na alcalinidade, porém também implica numa diminuição na concentração de OH^- (Evangelou, 1995).

2.2.3 - Métodos de Abatimento da DAM

O processo de abatimento da DAM se processa por três vias diferentes: previsão, prevenção e remediação (Figura 2.10).

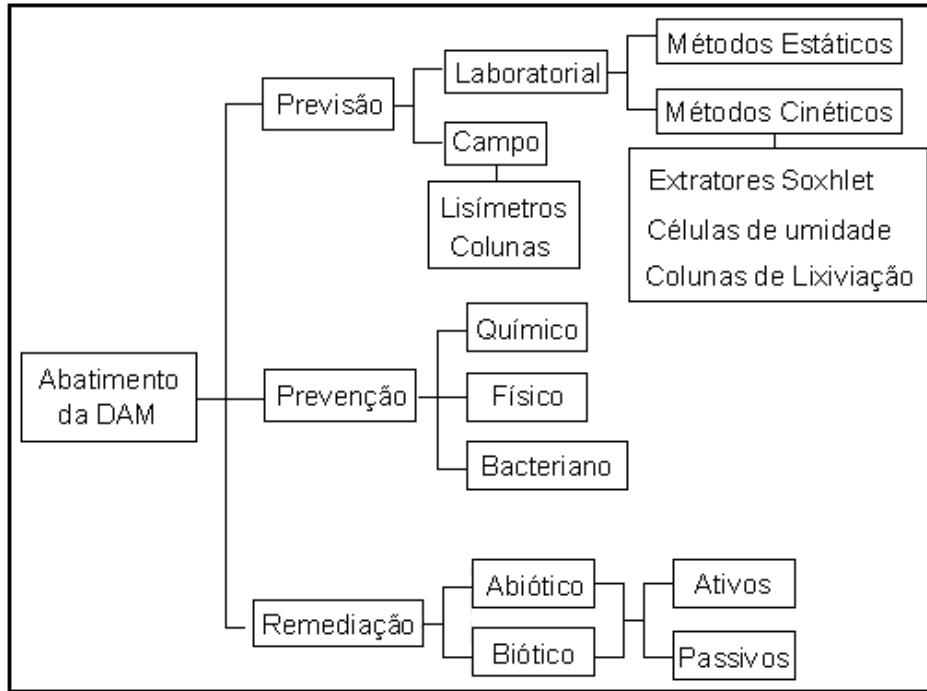


Figura 2.10 – Métodos de abatimento da DAM.

A previsão busca avaliar a probabilidade, a capacidade e quantidade de ácido gerado por determinado material em condições de oxidação atmosférica. A previsão deve acontecer ainda na etapa de projeto de um empreendimento, caso seja constatada a existência de material sulfetado. A previsão pode ser feita a partir de métodos laboratoriais ou de campo, sendo os métodos de campo mais representativos.

A prevenção visa minimizar ou mesmo prevenir a quantidade de ácido gerado por meio de metodologias específicas para cada sítio. A prevenção abrange tratamento químico, físico e biológico.

A remediação pode empregar tecnologias passivas ou ativas, métodos de tratamento ou simplesmente de contenção (Johnson e Hallberg, 2005).

- Previsão da DAM

A previsão da DAM pode ser laboratorial ou de campo. Os testes de laboratório podem ser classificados como estáticos ou cinéticos. Os testes estáticos são utilizados para determinar o ácido total gerado e o ácido total potencialmente neutralizado em uma dada amostra. A diferença entre esses valores informa a capacidade de gerar

drenagem ácida de uma amostra. A função desses testes não é prever a taxa de geração ácida, e sim o potencial para produzi-la (Hornberger e Brady, 1998).

Os ensaios cinéticos determinam os compostos solúveis e o comportamento geoquímico da amostra ao longo do tempo. Os métodos estáticos podem ser conduzidos em menor tempo e com menor custo se forem comparados aos métodos cinéticos (Roeser, 2006; Murta, 2006; Maxwell, 2007).

A previsão do potencial de geração ácida e a conseqüente lixiviação de metais auxilia no planejamento de métodos de prevenção/tratamento de drenagem ácida, possibilitando a incorporação de medidas de controle para os manejos adequados de rejeitos e estéreis, reduzindo assim os problemas ambientais a longo prazo. Além disso, a previsão também possibilita a eliminação de custos de futuras medidas corretivas, ou de obrigações financeiras de manter instalações com processos de tratamento de rejeitos por longos períodos (Zumarán *et al.*, 2003; Maxwell, 2007).

Os métodos de previsão procuram apresentar o diagnóstico do comportamento de sistemas naturais complexos, que variam de acordo com o tipo de jazida e rocha, não existindo, portanto uma única metodologia que garanta a previsão absoluta da DAM (Zumarán *et al.*, 2003; Maxwell, 2007).

A identificação de focos potencialmente geradores de acidez e a estimativa, a curto e longo prazo, da qualidade da água gerada podem ser feitas a partir da compreensão dos fatores físico-químicos que controlam a DAM. Atualmente também se utilizam modelos semi-empíricos de previsão, onde são aplicados parâmetros laboratoriais advindos de simulações de reações de geração de acidez para as bacias e pilhas de rejeitos, ou em amostras de rochas. Os resultados obtidos no laboratório devem ser extrapolados, tendo como base a interpretação adequada da relação entre os valores dos testes de laboratório e das condições de campo (Maxwell, 2007).

Além dos métodos utilizados para determinar a relação entre o potencial de geração de acidez dos sulfetos e o potencial de neutralização dos minerais alcalinos, a previsão também deve levar em consideração as taxas relativas das reações. As taxas relativas de reação são: a taxa de liberação de acidez, taxa de liberação da alcalinidade e a taxa de neutralização da acidez. A compreensão dos mecanismos dessas reações, considerando as condições específicas de cada região, ajudará no desenvolvimento dos programas de previsão (Mend Program, 1991, citado por Guevara, 2007).

Os principais objetivos num programa de previsão são:

- Caracterizar a rocha para identificar o potencial de geração de acidez e/ou de lixiviação;
- Identificar todo o material potencialmente gerador de acidez;
- Identificar as características geoquímicas da rocha;
- Predizer a qualidade da água de drenagem;
- Identificar todas as fontes potenciais contaminantes da água de drenagem;
- Determinar as características da água de drenagem (Maxwell, 2007);
- Determinar os componentes da jazida que ocasionam a DAM;
- Avaliar as medidas de controle;
- Criar projeto de gerenciamento do manejo da água, rejeitos e estéreis (Evangelou, 1995; Zumarán *et al.*, 2003 ; Maxwell, 2007).

A previsão da DAM pode basear-se em uma, ou mais, das etapas seguintes:

- Definição dos objetivos;
- Identificação dos componentes da região e da geologia de cada um destes;
- Comparações geográficas e geológicas das minerações próximas às jazidas estudadas;
- Planejamento e implementação de um programa de amostragem, em consulta com o geólogo do projeto;
- Análises químicas, físicas e mineralógicas dos rejeitos e estéreis. Entre as principais análises químicas tem-se o método estático que é utilizado na quantificação do balanço entre a produção e o consumo de ácido na amostra;
- Análises mineralógicas para caracterização da rocha, e finalmente o desenvolvimento de métodos cinéticos empregados na determinação da taxa de dissolução de minerais, da geração de ácido e da liberação de metais obtendo-se a qualidade da água;
- Interpretação dos resultados;

- Modelos matemáticos (de especiação química, balanço e transporte de massa);
- Identificação das medidas de controle, caso seja necessário repetir a amostragem e realização de testes adicionais (Maxwell, 2007).

Comparações Geográficas e Geológicas

Durante as primeiras etapas de avaliação do potencial da DAM, podem ser convenientes as comparações com outras áreas da jazida ou com outras minas de localização geológica e geográfica parecidas (Maxwell, 2007).

As comparações geológicas podem propiciar um indício do potencial de geração de acidez. Este tipo de comparação fundamenta-se na suposição de que paleoambientes similares originam características geológicas e mineralógicas semelhantes, com similares potenciais de oxidação e de lixiviação de metais, em função das condições climáticas semelhantes. Elas também podem ser úteis na determinação da efetividade de diferentes medidas de controle. Contudo deve-se ter cuidado ao utilizar comparações entre unidades geológicas similares de jazidas diferentes (Guevara, 2007).

Amostragem

Uma das etapas mais importantes na previsão é o planejamento do programa de amostragem. Os métodos de amostragem em minas novas diferem totalmente dos métodos utilizados em minas antigas. Em minas novas as principais preocupações são o potencial de geração de ácido, a efetividade das medidas de controle alternativas, a predição de qualidade da água de drenagem, e as cargas contaminantes. As amostras devem representar todas as unidades geológicas relacionadas com o plano de desenvolvimento da mina. (Maxwell, 2007).

Em minas antigas, onde a DAM já está instalada, as preocupações estão relacionadas à concentração de produtos ácidos armazenados nos rejeitos e estéreis produzidos, a maneira com que a produção futura desses rejeitos e estéreis será

comparada com os rejeitos e estéreis já produzidos e a identificação de materiais inertes ou que possam contribuir com a alcalinidade (Maxwell, 2007).

A Tabela 2.5 apresenta, de maneira comparativa, uma lista das informações necessárias para uma predição de potencial de drenagem ácida em mina nova e velha (Maxwell, 2007).

Tabela 2.5 - Fonte de informação para a predição do potencial de drenagem ácida (Maxwell, 2007).

Fonte de informação para predizer o potencial de drenagem ácida		
Informação	Mina nova	Mina em operação
Classificação de rocha de mina.	<ul style="list-style-type: none"> · Exposição de afloramento. · Registros de amostras de perfuração . · Amostragem de exploração por lotes. · Seções geológicas. · Ensaio com testemunhos. 	<ul style="list-style-type: none"> · Exposições por escavação e afloramento. · Testemunho de perfuração. · Amostragem de produção. · Ensaio com testemunhos. · Amostragem específica da área de trabalho, pilhas de estéreis.
Distribuição de rochas na mina.	Planificação de mina.	<ul style="list-style-type: none"> · Planificação de mina. · Registros de armazenamento ou empilhamento de rocha de mina. · Planos e exposições em cava de mina e subterrâneos. · Estudo de pilhas de rejeitos. · Perfuração de pilha e Amostragem.
Geração de ácido, potencial de lixiviação.	<ul style="list-style-type: none"> · Provas estáticas. · Extrações de lixiviação de curto prazo. · Mineralogia. 	<ul style="list-style-type: none"> · Observação de testemunhos antigos. · Coleta de amostra no campo. · Provas estáticas das distintas subunidades das áreas de trabalho.
Qualidade da água de drenagem.	<ul style="list-style-type: none"> · Provas cinéticas, qualidade da água de referência. 	<ul style="list-style-type: none"> · Monitoramento regular. · Provas cinéticas. · Extração do lixiviado.

Métodos Estáticos

Os métodos estáticos são procedimentos laboratoriais que avaliam o equilíbrio entre o potencial de geração de ácidos (oxidação de minerais sulfetados) e a

capacidade de neutralização da acidez (dissolução de carbonatos e outros minerais geradores de alcalinidade (Farfán *et al.* 2004).

Segundo a U.S.EPA (1999), os principais métodos estáticos são: ABA padrão (Sobek *et al.*, 1978); ABA modificado, baseado no ABA padrão de Sobek *et al.* (1978), com algumas alterações descritas por Lawrence e Wang (1997); método Inicial B.C Research, desenvolvido por Coastech Research (1989); método PN (pH 6), similar ao método Inicial B.C Research, com modificações realizadas por Lapakko (1994); método PN (pH 6) modificado, desenvolvido por Lawrence e Wang (1997); pH em pasta, desenvolvido por Sobek (1978) e teste NAG, de Miller e Donahue (1997), citados por Leite (2009).

O ensaio ABA (*Acid-Base Accounting*) baseia-se numa titulação ácido-base, onde um volume de ácido clorídrico (HCl) é adicionado à amostra, e o excesso do ácido (não-consumido pela amostra) é então titulado com hidróxido de sódio (NaOH). O potencial de neutralização (PN) da amostra é expresso em quilograma de carbonato de cálcio (CaCO₃) por tonelada de amostra (Farfán *et al.* 2004).

O ensaio ABA modificado considera somente o enxofre presente nos sulfetos, o que requer a quantificação das diferentes formas de oxidação do enxofre existente na amostra. O PN é determinado por potenciometria, onde a suspensão é titulada com uma solução de hidróxido de sódio padronizada a pH 8,3 (Leite, 2009).

O método “BC Research – Método Inicial” determina o potencial de geração ácida da amostra, que é expresso em quilograma de ácido sulfúrico por tonelada de amostra. Quando necessário, realiza-se um teste confirmativo (BC Research – Teste de Confirmação), cujo objetivo é confirmar os resultados obtidos pelo Método Inicial e avaliar se as bactérias de oxidação do sulfato estão gerando mais ácido a partir de uma amostra do que o que pode ser consumido (Farfán *et al.* 2004).

O ensaio NP (pH 6) é parecido com o método Inicial BC. Research, onde a diferença se dá em relação à concentração do ácido e ao ponto final da titulação. A titulação é realizada com ácido sulfúrico 2,0 mol/L até que o meio atinja pH 6,0. O PN obtido a pH 6,0 é conhecido como PN “efetivo” (Leite, 2009).

Segundo Lawrence e Wang (1997), o ensaio PN (pH 6) modificado é útil na avaliação de amostras que apresentam carbonato de cálcio e magnésio ou minerais ferro-carbonatos (ex: siderita, ankerita e dolomita) em concentrações mínimas (traços). Nessas condições os métodos B.C Research e PN (pH 6) não são eficientes, pois a gota inicial adicionada durante a titulação ultrapassa o ponto-final. Para solucionar esse problema, distribui-se de 6 a 8 alíquotas de amostra sólida em béqueres,

acrescenta-se progressivamente volumes crescentes de ácido sulfúrico a partir do segundo béquer. Converte-se o registro do pH obtido em concentração de H^+ . A concentração de H^+ referente ao pH 6 é equivalente ao volume de ácido estimado por interpolação para cada amostra. O volume estimado de ácido a pH 6 é convertido na quantidade de carbonato de cálcio existente na amostra (Leite, 2009).

O método do “pH em pasta” é realizado medindo-se o pH de uma pasta feita com partes iguais de amostra e água. Baseia-se no método Sobek e outros (1978), com modificações. Este método apenas determina o pH instantâneo da amostra, não sendo capaz de determinar o comportamento futuro da amostra (Farfán *et al.* 2004).

No teste NAG, o potencial de geração ácida baseia-se na quantidade de enxofre presente. A amostra é tratada com água oxigenada (H_2O_2), para oxidar o enxofre. A suspensão resultante é titulada com solução padronizada de hidróxido de sódio até pH 4,5. O potencial de geração ácida é expresso em quilogramas de ácido sulfúrico por tonelada de amostra (Leite, 2009).

Métodos Cinéticos

Os métodos cinéticos incorporam elementos dinâmicos dos sistemas físicos, químicos e biológicos de interesse e seu objetivo é avaliar o potencial de drenagem ácida a longo prazo, simulando as condições reais. Os métodos cinéticos mais comuns são: células de umidade, colunas de lixiviação e extratores Soxhlet.

Os testes utilizando colunas podem ser realizados em laboratório, em escala piloto ou *in situ* (Figura 2.11). Os testes cinéticos envolvem ciclos repetidos de ar úmido ou soluções aquosas, em um determinado período de tempo. Esses testes fornecem informações sobre o intemperismo e a abundância de íons no lixiviado, dados que não são obtidos nos testes estáticos (Mills, 1995; Hornberger e Brady, 1998).

Mais especificamente, os objetivos dos testes cinéticos são: fornecer a confirmação do potencial da DAM; avaliar as taxas de oxidação de enxofre e geração de ácido; determinar a relação entre o início da DAM e o decréscimo de potencial de neutralização; determinar o efeito das bactérias; avaliar o grau de metais lixiviáveis e fornecer a indicação das concentrações de cátions/ânions que se pode esperar e selecionar o teste para avaliar e gerenciar os resíduos, plantas e as respectivas estratégias de controle (Farfán *et al.* 2004).



Figura 2.11 - Exemplo de teste *in situ*: field barrel tests (Mills, 1995).

Nos ensaios cinéticos, o controle e o conhecimento de fatores físicos, químicos e biológicos são extremamente importantes para a avaliação dos resultados obtidos. Dentre os fatores físicos destacam-se: tamanho, forma e estrutura do sistema a ser usado para conduzir o teste; quantidade e distribuição do tamanho da partícula; trajeto e condições de saturação resultante (zona saturada, capilaridade, umidade relativa dos poros). Dentre os fatores químicos podemos destacar: a composição química e mineralógica detalhada do material e a composição química do influente e do efluente (lixiviado). Além disso, fatores biológicos tais como: a presença e abundância de bactérias que catalisam as reações de produção de DAM e disponibilidade de nutrientes e outros ingredientes que dão suporte a vida das bactérias, também devem ser considerados (Hornberger e Brady, 1998).

A figura 2.12 mostra um esquema genérico da célula de umidade. Esses equipamentos apresentam dimensões variadas e tem como princípio o contato da amostra com fluxos controlados de ar seco e úmido, alternados, lixiviando o material sulfetado. Entretanto, atualmente, os laboratórios têm adotado um procedimento padrão, desenvolvido por ASTM (1996), no qual são estipuladas dimensões para o tamanho das células, tamanho das partículas utilizadas no teste, vazão da entrada de ar e duração mínima do teste de 20 semanas (Mills, 1995).

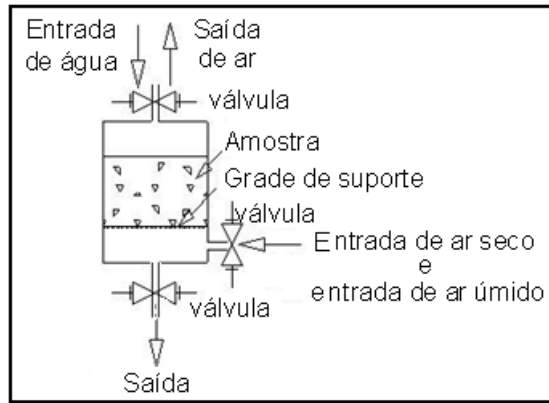


Figura 2.12 - Esquema genérico de células de umidade (Mills, 1995).

Nas colunas de lixiviação o material ensaiado é disposto verticalmente, onde se adiciona certo volume de água, o qual deve representar a precipitação da área estudada. Permite-se que a água percole pela coluna, lixiviando o material sulfetado conforme mostra a Figura 2.13 (Mills, 1995).



Figura 2.13 - Ensaios de colunas de lixiviação (Mills, 1995).

A falta de padronização desse procedimento faz com que haja uma grande variedade de sistemas de colunas de lixiviação na literatura, dificultando assim a interpretação dos resultados e comparação entre estudos similares de diferentes litologias (Mills, 1995).

A água percolada é recolhida na base desses equipamentos e analisada para diferentes parâmetros físico-químicos, biológicos e elementos químicos, tais como: temperatura, Eh, pH, condutividade elétrica, acidez, alcalinidade, sulfato, além de metais como cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na), potássio (K), alumínio (Al), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn) (Hornberger e Brady, 1998).

Parâmetros Físico-químicos:

- Dimensões e geometria do aparato experimental; quantidade e granulometria da amostra; volume, caminhos preferenciais e saturação resultante dos fluidos percolados, incluindo zona saturada, franja capilar ou teor de umidade nos poros (Hornberger e Brady, 1998).
- Composição mineral das amostras; composição química da solução influente e efluente; controle da solubilidade nos processos de geração ácida/alcalina; composição e pressão da fase gasosa dissolvida nos fluidos (ar e água) (Hornberger e Brady, 1998).
- pH: valores de pH superiores a 5,0 - 5,5 indicam que o meio não será gerador de acidez; pH abaixo de 5,0 - 5,5 indicam que as bactérias ferro oxidantes terão uma ação importante. Para a faixa de pH de 3 - 5, temos um meio gerador de acidez.
- Eh: Se os valores de Eh encontrados são < 400 mV, a geração da DAM encontra-se no seu estágio inicial. Valores de Eh > 450 mV indicam um ambiente com forte oxidação e influência de bactérias ferro-oxidante.
- Condutividade elétrica: indica a presença de íons em solução (metais dissolvidos e outras espécies presentes). Elevados valores de condutividade informam que a DAM está acontecendo.
- Sulfato (SO_4^{2-}): É formado a partir da oxidação completa do sulfeto e pode indicar a velocidade da oxidação e da geração de ácido. Elevados valores de sulfato indicam uma forte geração de ácido, mesmo tendo um pH neutro, devido a alcalinidade dos carbonatos.
- Acidez: É uma medida acumulativa de diversas espécies aquosas como o $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, Al^{3+} etc. Ela pode ser utilizada como parâmetro para quantificar, de forma aproximada, o estado do processo de geração de acidez (Maxwell, 2007).

Parâmetros Biológicos:

- Presença e abundância de bactérias oxidantes (e.g. *Thiobacillus*); presença e variabilidade dos nutrientes e outros ingredientes que sustentam as bactérias, e fatores ambientais internos às colunas, como temperatura, pH e Eh (Hornberger e Brady, 1998).

Embora as colunas de lixiviação venham sendo utilizadas há mais de 50 anos, Hornberger e Brady (1998) afirmam que não existe padronização para a construção dos equipamentos, métodos, nem procedimentos de ensaio (Leite, 2008).

Guimarães (2007), citada em Leite (2008), reuniu alguns detalhes construtivos de colunas de lixiviação encontradas na literatura, observando bastante variação em relação às dimensões das colunas, materiais construtivos, quantidade de amostra lixiviada e tempo de ensaio

Na Tabela 2.6 é apresentada a compilação de equipamentos de Guimarães (2008), onde encontram-se colunas com comprimentos que variam de 10 a 200 cm e diâmetros de 2,5 a 10 cm. Hornberger e Brady (1998) também apresentam trabalhos realizados com colunas de dimensões muito variadas, com destaque para os trabalhos de Cathles *et al* (1977) e Murr *et al* (1977), que utilizaram tanques de aço inoxidável de 3,08 m de diâmetro e 12,19 m de altura.

Devido as inúmeras variações existentes, Hornberger e Brady (1998) fazem algumas sugestões, que contemplam os aspectos construtivos das colunas e procedimentos de ensaio, tal como se segue:

- Se por um lado os equipamentos devem ser simples, pois diversas colunas devem ser construídas, para se avaliar a multiplicidade de rochas de um sítio, por outro eles acabam se tornando complexos, para que possam permitir o fluxo de líquidos e gases de forma similar às condições intempéricas;
- O tamanho e volume de partículas a ser ensaiado devem ser proporcionais as dimensões totais do equipamento. Por exemplo, Para colunas cilíndricas, os diâmetros das colunas devem superar em 4 vezes o diâmetro da maior partícula da amostra;
- As amostras a ser ensaiadas devem ser representativas, tanto em termos granulométricos, quanto composicionais. Amostras de unidades geológicas diferentes não devem ser ensaiadas em conjunto;

- O volume de líquido percolado deve representar as condições hidrológicas locais;
- Os gases dentro da coluna devem ser similares aos encontrados em campo;
- Bactérias ferro-oxidantes devem estar presentes durante os ensaios.

Tabela 2.6 – Detalhes construtivos de colunas de lixiviação (Guimarães, 2007).

Fonte	Características da Coluna	Amostra e Percolação
Souza (1995)	Colunas de Acrílico Alturas: 150 cm (3 módulos de 50 cm) Diâmetro: 10 cm N° de colunas: 4 (2 em condições de saturação e 2 em condições de aeração)	Quantidade: 12 Kg de estéril (2,07 ton/cm ³) Retenção de líquido: 165 L/ton Relação sólido/líquido: 4,16 Relação diâmetro da coluna/diâmetro da maior partícula: 4
Murta (2006)	Colunas de PVC Alturas: 1,045 cm Diâmetro: 7,56 cm N° de colunas: 7	Quantidade: cerca de 5 Kg de estéril Água adicionada considerando precipitação média anual de 1700 mm Volume adicionado: 1908 mL/semana
Zegarra (2007)	Colunas de Acrílico Altura: 50 cm Diâmetro: 10 cm N° de colunas: 6	Quantidade: 7 Kg de rejeito Com escoamento de água descendente por meio de uma bomba peristáltica
L. am Ontagne <i>et al.</i> (2007)	Material da coluna não especificado Altura: 2 m Diâmetro: 0,15 m N° de colunas: 3 2 saídas para amostragem de gás	Quantidade: não especificada Com escoamento de água destilada descendente por meio de uma bomba peristáltica com vazão 115 mL/dia
Pérez-López <i>et al.</i> (2007)	Material da coluna não especificado Altura: 20 cm Diâmetro: 8 cm N° de colunas: 3	Quantidade: 872 g de mistura de rejeito e quartzo inerte (relação 1:10) Eluição simulada manualmente entre 100 mL de água Millipore uma vez por semana Período: 30 semanas
Saria <i>et al.</i> (2006)	Material da coluna não especificado Altura: 30 cm Altura efetiva: 15, 19 e 17 cm (foram adicionados 10 g de material com diferentes densidades, resultando em diferentes alturas) Diâmetro: 2,5 cm N° de colunas: 3	Quantidade: 100 g de rejeito com diâmetro <4 mm Eluição simulada manualmente entre 100 mL de água destilada uma vez por dia Período: 60 dias

Em síntese, podemos considerar como ideal um ensaio: (a) prático de se construir e operar; (b) que demanda custos e prazos pequenos; (c) representa as condições ambientais do sítio investigado; (d) fácil de interpretar, por reproduzir com fidelidade os intervalos de valores de acidez, alcalinidade, sulfatos e metais encontrados no sítio investigado (Leite, 2008).

Analisando-se os fatores citados acima, percebem-se algumas contradições:

- Em se tratando de amostras de rochas de grande dimensão, fica muito difícil respeitar a premissa de um equipamento de diâmetro pelo menos quatro vezes maior que a maior partícula a ser ensaiada. Isso compromete a recomendação de praticidade;
- A praticidade fica comprometida quando se deseja controlar fatores microbiológicos e da composição dos gases, o que sofisticava muito o aparato experimental (Leite, 2008).

Alguns dos fatores levantados por Hornberger e Brady (1998) foram analisados em estudos desenvolvidos na UFOP, destacando-se Murta (2006), Roeser (2006) e Leite (2007). A Figura 2.14 apresenta o equipamento utilizado por estes autores, com destaque para o projeto de construção da coluna, Figura 2.14(a), e foto, Figura 2.14(b) (Leite, 2008).

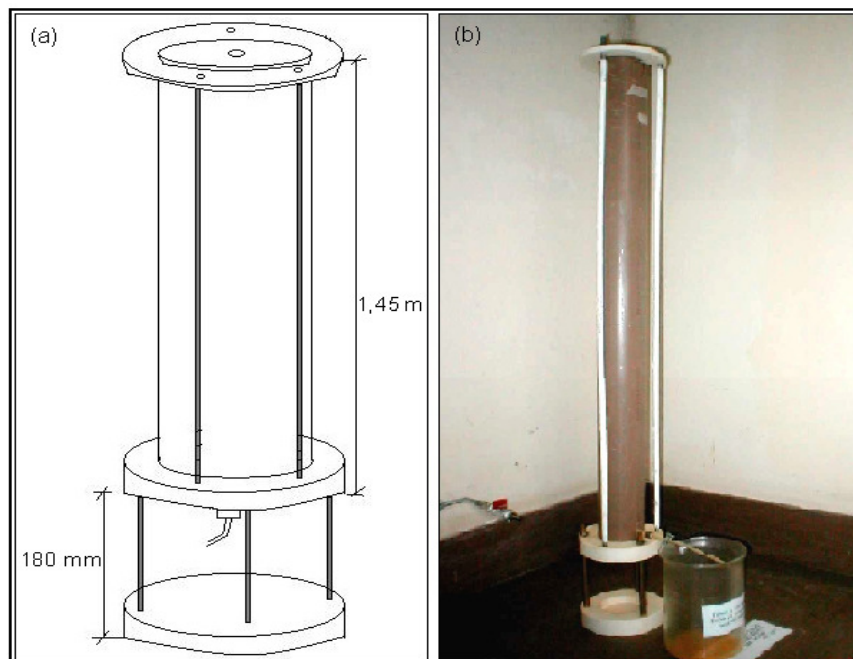


Figura 2.14 – (a) Esquema construtiva da coluna de lixivação de Murta (2006), Roeser (2006) e Leite (2007). (b) Foto da coluna em operação (Leite, 2008).

As colunas foram construídas a partir de tubos de PVC, com base e topo também em PVC. As amostras ensaiadas são oriundas da INB, os estudos destacados versaram sobre a utilização de misturas de cal (CaO) e bentonita $[(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O]$ para a prevenção de drenagem ácida no Bota-Fora BF-8. De acordo com os resultados desses trabalhos, o equipamento e os métodos aplicados tiveram sucesso na aproximação das condições de campo (Leite, 2008).

Os equipamentos e procedimentos utilizados no presente trabalho são bastante semelhantes aos de Murta (2006), Roeser (2006) e Leite (2007), apresentando algumas modificações nas dimensões e materiais construtivos, como será visto no próximo capítulo.

Os extratores Soxhlet (Figura 2.15) são equipamentos bastante utilizados para avaliação de alterabilidade acelerada de rochas, em agregados para pavimentos, por exemplo. Nesses ensaios as rochas são submetidas à lixiviação em ciclos de umedecimento e secagem em temperaturas que vão até a ebulição da água. Esse equipamento viabiliza o controle da variação de temperatura, precipitação e altura da coluna de solução, podendo-se monitorar a solução de lixiviação e, se necessário, trocá-la (Maia *et al.* 2006).

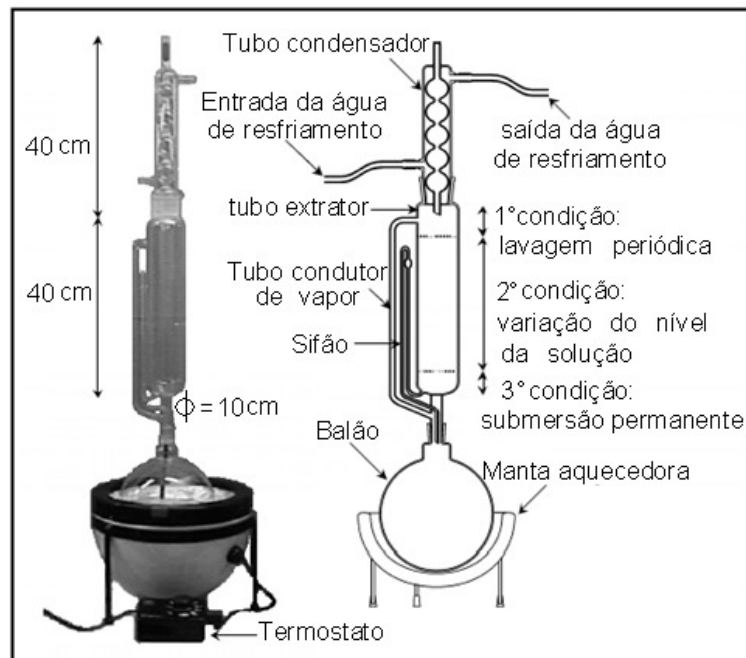


Figura 2.15 - Extrato Soxhlet para ensaios de lixiviação contínua (Maia *et al.* 2006).

Como salientado anteriormente, dentro do extrator a amostra é submetida a três condições distintas. A primeira corresponde à condição atmosférica, onde material é submetido a variações de temperatura, enquanto é lavado periodicamente pela precipitação do líquido de lixiviação. Esta precipitação é proveniente da condensação do vapor no tubo condensador. A solução é acumulada no tubo extrator até atingir uma altura pré-determinada, quando ocorre o rebaixamento da solução através de um sifão. A segunda condição corresponde à existência de variações do nível da solução, e a terceira condição corresponde a uma submersão permanente. Nas duas últimas condições observa-se a mesma variação de temperatura que a primeira (Maia *et al.* 2006).

Na literatura não foram encontrados muitos os estudos relatando experimentos em extratores Soxhlet para a simulação de drenagem ácida. Alguns destes estudos merecem destaque, como descrito nos próximos parágrafos.

Renton *et al.* (1988), citados em Leite (2008) avaliaram o lixiviado obtido de 4 ciclos em extrator Soxhlet e compararam estes resultados com o lixiviado de um experimento de campo em pequena escala. Eles criaram um modelo geoquímico de geração de drenagem ácida, com pequenas adaptações, o qual foi aplicado com sucesso em um aterro de 350 toneladas (Leite, 2008).

Orndorff (2001), citada em Leite (2008), comparou resultados de ensaios estáticos de balanço ácido-base, de extratores Soxhlet e da drenagem produzida nas rodovias do estado de Virgínia, EUA. Estas comparações mostraram o bom desempenho do extrator Soxhlet, uma vez que os fluidos gerados neste equipamento foram os que mais se assemelharam às drenagens estudadas (Leite, 2008).

A principal dificuldade para a seleção de um método cinético é a reprodução das condições reais de campo durante os testes. Os ensaios cinéticos proporcionam uma avaliação de curta duração de tempo ou possibilitam condições aceleradas de oxidação. Condições aceleradas podem ser obtidas mediante a adição de bactérias (método BC reseach), ou submetendo a amostra a ciclos contínuos de fluxo de ar seco e de ar úmido, com adição posterior de água destilada para lixiviar os produtos da oxidação (célula úmida e colunas de lixiviação).

A Tabela 2.7 apresenta um resumo dos principais métodos cinéticos, destacando algumas das suas vantagens e desvantagens.

Tabela 2.7 - Sumário de alguns métodos cinéticos, vantagens e desvantagens (Maxwell, 2007).

BC reseach	Células úmidas	Testes de colunas
Sumário de métodos de teste		
Tamanho de partícula < 400 mesh. Uma massa de 15 a 30 g de amostra é submetida a uma solução com atividade bacteriana. pH entre 2,2 e 2,5 e T= 35 °C	Tamanho de partícula < 2,38 mm. 200 g de rocha exposta por três dias ao ar úmido, três dias ao ar seco, e posteriormente é lixiviado com 200 mL de água deionizada por um dia.	Tamanho de partícula variável. Colunas contendo amostra de mina são lixiviadas com volumes pequenos de água ou recirculação de soluções.
Vantagens e desvantagens		
De uso simples. Baixo custo. Avalia o potencial da lixiviação biológica. São necessários longos períodos de tempo e equipamento especial. Apresenta dificuldade na interpretação dos resultados se a variação do pH for Pequena. Requer muito tempo para a estabilização do pH.	Condições de campo aproximadas e a velocidade de geração de acidez também. De uso moderado. Resultados avaliados em longos períodos de tempo. Necessita de alguns equipamentos especiais. Resultados de fácil interpretação. Gera grande quantidade de dados.	Modelo para diferentes tamanhos de grão e diferentes rochas. Dificuldade de interpretação dos resultados. Não é prático para um grande número, ou para grandes volumes de amostras. Exige longos períodos de experimentação, e problemas potenciais de canalização.

Fonte: (EPA, 1994).

- Prevenção da DAM

Na etapa de prevenção da DAM, procura-se encontrar maneiras de prevenir a sua geração ou mesmo diminuir a quantidade gerada através do desenvolvimento de métodos específicos para cada sítio. No caso das técnicas preventivas não serem viáveis ou efetivas, adotam-se tecnologias de remediação para contenção ou tratamento dos sedimentos e águas afetadas. A prevenção pode ter caráter físico, químico ou bacteriológico.

Ritcey (1989) e Oliveira e Luz (2001) sugerem algumas ações para prevenção da DAM:

- Restrição ou eliminação, por meio de revegetação imediata ou impermeabilização química, do oxigênio, dióxido de carbono, amônia (NH₃), fósforo e vários outros nutrientes que favorecem o crescimento de bactérias;
- Restrição da ação da água de chuva;
- Isolamento dos compostos sulfetados;

- Redução do íon férrico responsável pela oxidação dos sulfetos;
- Controle do pH, visando à redução da atividade bacteriana;
- Uso de bactericidas.

De acordo com Kleinmann *et al.* (1981), citados por Doye e Duchesne (2003), a taxa de oxidação pode ser controlada inibindo-se ou diminuindo-se o efeito de bactérias, principalmente a *Thiobacillus ferrooxidans*. Segundo Doye e Duchesne (2003) o aumento do pH reduz a proliferação de bactérias, levando a fixação dos metais e redução da atividade do Fe^{3+} (precipitação de hidróxido férrico).

Rodrigues (2001) afirma que a formação da DAM pode ser retardada pela presença de matéria orgânica nos estéreis e rejeitos de mineração, uma vez que além de competir com os sulfetos pelo consumo de oxigênio, a matéria orgânica produz gás carbônico que expulsa o oxigênio dos poros dos rejeitos.

Segundo Souza *et al.* (2003), dentre os estudos que procuram prevenir a ação da DAM, merece destaque o trabalho de Ritcey (1989). Este último autor considera que a minimização da quantidade de oxigênio em contato com a superfície dos sulfetos, bem como a restrição da penetração de água nas pilhas de rejeito e estéreis que se encontram expostas ao intemperismo, seriam os pontos chaves para evitar o desencadeamento da DAM. Dentro deste contexto, cada vez mais está sendo usados sistemas de coberturas seca e úmida como ferramenta de prevenção de caráter físico, no controle dos processos de geração de DAM. Os métodos usuais empregados para este fim são:

- Cobertura de áreas de disposição de resíduos com uma lâmina de água através do alagamento das áreas de disposição. O método é conhecido como cobertura úmida ou disposição subaquática.
- Cobertura dos resíduos reduzindo a penetração do oxigênio e da água em seu interior através do uso de materiais sólidos. O método é conhecido como cobertura seca, cobertura de solo ou disposição subaérea (Borma e Soares, 2002).

A denominação “coberturas secas” (do inglês: *dry covers*) é utilizada em contraposição às “coberturas úmidas” (do inglês: *wet covers*). Embora as coberturas secas sejam constituídas por camadas de solos com diferentes propriedades, o termo “cobertura de solo” não é apropriado, pois em sua execução podem ser utilizados

outros tipos de materiais (geossintéticos ou resíduos resultantes de outras atividades), que apresentam propriedades necessárias à minimização da formação da DAM (Souza *et al.* 2003).

Quando os aspectos climáticos, topográficos, hidrológicos, ambientais ou econômicos não indicam inundação da área de disposição de resíduos como melhor solução para mitigação da geração da DAM, as coberturas secas são uma boa alternativa. Na América do Norte e na Austrália as coberturas secas têm sido aplicadas em larga escala (Borma e Soares, 2002).

A Tabela 2.8 apresenta os vários tipos de coberturas secas e a sua classificação, de acordo com o papel que exercem para efeito de inibição da DAM, conforme apresentado por Souza *et al.* (2003).

De acordo com o número de camadas utilizadas, as coberturas secas podem ser classificadas como simples ou complexas. As coberturas simples (constituídas por camada de solo local não compactado) são principalmente empregadas como suporte da vegetação em depósitos de resíduos não reativos. Os sistemas de cobertura compostos por diversas camadas de solo ou materiais alternativos (geossintéticos, outros tipos de resíduos, etc.) são empregados quando o objetivo é o controle da DAM. Esse método minimiza a entrada de oxigênio e água (principais agentes responsáveis pela oxidação), é considerado um método de controle da drenagem ácida “na fonte” (Souza *et al.* , 2003).

Tabela 2.8 - Classificação das coberturas secas de acordo com o papel que exercem para efeito de inibição da DAM (Souza *et al.* , 2003).

Classificação das coberturas	Papel principal na inibição da DAM
Barreiras de transporte de oxigênio	Atuam de forma a reter a umidade e fornecer uma barreira de baixo coeficiente de difusão do oxigênio gasoso.
Barreiras de consumo de oxigênio	Atuam como uma fonte de consumo de oxigênio de forma a fornecer baixa concentração de oxigênio na interface cobertura/resíduo.
Barreiras de inibição da reação	Atuam na forma de inibir reações, neutralizando o pH.
Barreiras para armazenamento e liberação da umidade	Atuam de forma a minimizar o fluxo de umidade da camada argilosa por meio da maximização do armazenamento, próximo a superfície, e posterior liberação por evapotranspiração.

Em um sistema de cobertura seca, a camada argilosa é a mais importante, uma vez que tem a função de minimizar o fluxo de água e oxigênio para o interior da pilha e/ou bacia de rejeitos. Para sua execução, solos ricos em argila são compactados em camadas (0,6 a 1,5 m de espessura total), de acordo com as características do rejeito e condições climáticas do local (Souza *et al.* 2003).

Por meio da colocação de uma camada de material fino sobre uma camada de material granular, constrói-se a barreira capilar. Se ambos os materiais estiverem na condição não saturada, a água de chuva que infiltra através da cobertura tende a permanecer na camada de material fino. Isso ocorre porque o efeito de capilaridade é inversamente proporcional ao tamanho dos poros, ou seja, quanto mais fino o material, maior a tensão superficial e maior o efeito de sucção da água. No entanto, em períodos prolongados de chuva (infiltração elevada), a camada fina pode saturar com o tempo, perdendo o potencial de sucção, permitindo que o fluxo de água passe para a camada arenosa e dessa para o interior do resíduo (Souza *et al.* 2003).

A atuação do sistema de cobertura seca depende das propriedades dos materiais utilizados na cobertura, do resíduo e da resposta às condições atmosféricas atuantes. A cobertura seca deve ter seu desempenho assegurado ao longo do tempo. A eficiência da cobertura é seriamente prejudicada quando ela passa a apresentar fissuras e trincas em decorrência das intempéries (erosão, degradação das propriedades do solo, perda de vegetação) e de fatores biológicos (raízes muito profundas, buracos de animais, etc.). Todos esses fatores devem ser considerados na execução do projeto de cobertura e da seleção dos materiais (Souza *et al.* , 2003).

A obtenção de um sistema de cobertura eficiente e economicamente viável requer um projeto prévio que englobe as seguintes etapas:

- Campanha de investigação de campo e laboratório;
- Construção de uma unidade piloto instrumentada com lisímetro, sensores e modelagem computacional do balanço hídrico, para definir a configuração do sistema de cobertura (Souza *et al.* 2003).

No fluxograma da Figura 2.16 é apresentada uma sugestão para o programa de ensaios laboratoriais para caracterização dos materiais utilizados em sistemas de coberturas. Esses ensaios objetivam verificar se os materiais apresentam as características necessárias ao bom desempenho de um sistema de cobertura seca (Souza *et al.* 2003).

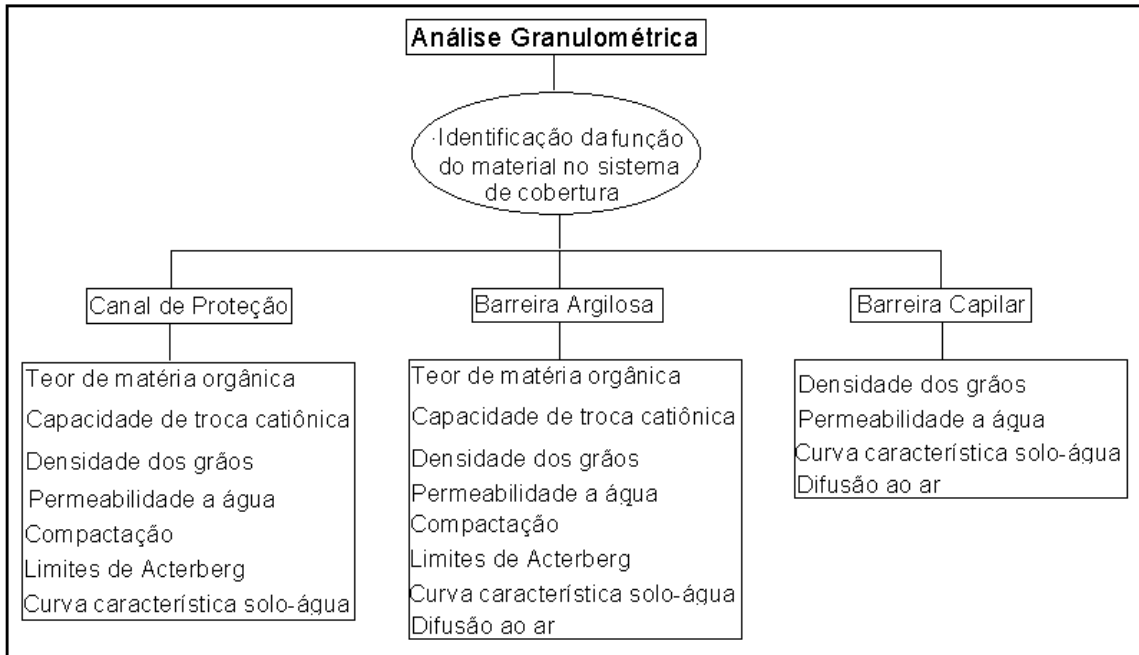


Figura 2.16 - Fluxograma dos ensaios de bancada nos materiais de cobertura (Souza *et al.* 2003).

A unidade piloto é um sistema de cobertura construído em campo, em proporções bem menores que o sistema real a ser adotado. A unidade piloto permite avaliar o desempenho de diferentes coberturas (tipo de material, número e espessura das camadas) para que a escolha do tipo de cobertura a ser implantada seja feita com maior segurança, eficiência e menor custo (Souza *et al.* 2003).

A utilização de coberturas úmidas para a minimização da geração da DAM consiste na inundação controlada de áreas de disposição de resíduos ou na elevação do nível d'água dentro delas. A disposição subaquática de materiais geradores de acidez pode evitar a oxidação por meio de bloqueio da entrada de oxigênio no sistema, pois o coeficiente de difusão do oxigênio na água é cerca de 4 ordens de grandeza menor que seu coeficiente de difusão no ar (Borma e Soares, 2002).

O sistema de coberturas úmidas é ideal para locais onde o nível do lençol freático pode ser restabelecido ou elevado de forma a submergir os rejeitos geradores de acidez. O investimento necessário para a disposição subaquática dos rejeitos pode ser consideravelmente reduzido aproveitando-se as estruturas de contenção (cava da mina e bacias de rejeito) construídas anteriormente para retenção de sólidos e águas (Borma e Soares, 2002).

O uso de coberturas (úmida ou seca) reduz substancialmente o volume de DAM gerada e conseqüentemente, os custos de sistemas de tratamento de efluentes,

mas não elimina por completo a necessidade destes sistemas. Na prática, o que se observa é o uso de solução integrada de prevenção e controle da geração de DAM envolvendo, em geral, o uso de coberturas, sistemas de drenagem (canais, diques, poços, etc.) e unidade de tratamento de efluentes. Por outro lado, existem casos em que os problemas causados pela DAM podem ser facilmente resolvidos sem a aplicação de coberturas, envolvendo apenas a coleta e tratamento de efluentes ácidos. O ideal é que ao se escolher uma estratégia para prevenção e mitigação da DAM, sejam comparados custos e eficiência das alternativas envolvendo soluções com e sem o uso de coberturas (Borma e Soares, 2002).

A prevenção de caráter químico baseia-se na inibição química da acidez, por meio da introdução de agentes alcalinos no sistema. Contudo, a efetividade do uso de insumos alcalinos depende da química dos materiais lixiviados (que é muito complexa) e da forma de aplicação desses materiais. Esses insumos podem ser aplicados como coberturas reativas, ou misturados ao rejeito, entrando em contato direto com os materiais geradores de DAM (Growitz, 2002).

O microencapsulamento também pode ser utilizado como tecnologia de prevenção química. Esse método baseia-se numa camada de fosfato férrico (FePO_4) que recobre a superfície de partículas de pirita (FeS_2), prevenindo sua oxidação. Uma primeira metodologia desse tipo de tecnologia envolve a lixiviação de rejeitos piritosos, com uma solução composta por fosfato diácido de potássio (KH_2PO_4), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), e uma solução tampão. Durante o processo de lixiviação, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) oxida a pirita (FeS_2) e produz íon férrico (Fe^{3+}), que reage com o íon fosfato (PO_4^{3-}) formando o fosfato férrico (FePO_4). Este por sua vez se precipita blindando a pirita. Essa blindagem impede qualquer oxidação adicional da mesma. Um segundo método, utiliza-se de uma solução composta de peróxido de hidrogênio e solução tampão, para lixiviar o rejeito piritoso. Durante o processo de lixiviação a superfície da pirita é recoberta por uma camada de óxido férrico, produzido pela oxidação da pirita pelo peróxido de hidrogênio (Johnson e Hallberg, 2005; Roeser, 2006; Murta, 2006).

O uso de bactericidas é uma das formas de inibição bacteriológica utilizada para minimizar a catalisação de reações que geram DAM. Os bactericidas podem ser aplicados diretamente sobre a superfície do rejeito ou misturado a ele. O crescimento de bactérias pode ser controlado com o uso de surfactantes aniônicos (detergentes comuns), ácidos orgânicos e conservantes de alimentos. Os surfactantes podem diminuir a produção de ácido de 60% a 95%, porém, seu uso é limitado por vários motivos (são muito solúveis e se movem com a água; podem ser adsorvidos pelas

superfícies de minerais e não chegarem a atingir a interface pirita-bactérias; podem causar problemas ambientais) (Blowes *et al.* 2003; Johnson *et al.* 2005; Roeser, 2006; Murta, 2006).

- Remediação da DAM

Geralmente o tratamento dos efluentes ácidos característicos de uma DAM envolve a neutralização da acidez e conseqüentemente precipitação e imobilização das espécies dissolvidas. Os agentes neutralizantes mais utilizados são o calcário, cal virgem, cal hidratada e a soda cáustica (hidróxido de sódio). As principais desvantagens desse método residem no fato de que a lama resultante da precipitação tem alto teor de metais, por isso deve ser disposta de maneira adequada (envolvendo alto custo). Em caso de redissolução da lama, os metais anteriormente imobilizados podem ser transportados, contaminando o ambiente. A utilização de grande quantidade de material alcalino para manter o pH da lama acima de 6,5 e o fato dos íons presentes não serem recuperados também podem ser considerados desvantagens desse método (Borma e Soares, 2002).

A remediação da DAM pode ser feita através de tecnologias abiótica ou biótica. Essas tecnologias podem ser classificadas como ativas ou passivas, dependendo da necessidade ou não de incluir energia no sistema, para iniciar e continuar o processo.

Alguns dos principais sistemas passivos para o tratamento de drenagens ácidas de minas são: áreas alagadas construídas (“constructed wetlands”); dreno anóxico de calcário (DAC); sistema sucessivo de produção de alcalinidade (SSPA); canais abertos de calcário (“open limestone channels - OLCs); dreno aerado (oxidante) com calcário (“oxic limestone drains – OLDs); sistema pirolusita (“pyrolusite systems”); barreiras reativas permeáveis (“permeable reactive barriers”) e poços verticais produtores de alcalinidade (“alkalinity – producing diversion wells) (Soares e Trindade, 2003; Murta, 2006).

2.2.4 - Impactos Ambientais da DAM

Para todos os países, desenvolvidos ou não, a extração mineral é extremamente importante para o desenvolvimento econômico e tecnológico. Entretanto, os impactos ambientais oriundos dessa atividade abrangem um amplo

espectro de influência sobre o ambiente. A magnitude e a natureza desse impacto ambiental variam de acordo com o porte da empresa, tipo de minério, método de exploração e processo de beneficiamento empregado. Por esta razão, pode-se classificar os minérios em dois grupos:

- Minérios potencialmente agressivos: geralmente encontram-se associados com sulfetos (cobre (Cu), zinco (Zn), estanho (Sn), ouro (Au), prata (Ag) e outros) e os minérios que contém elementos radioativos;
- Minérios inertes: estão associados às minerações de silício, amianto [$Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$], enxofre, sal, mica [$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$], grafite ($C_{grafite}$), ferro, talco [$Mg(Si_8O_{20})(OH)_4$] e os materiais de construção (brita, areia, argila e calcário) (Murta, 2006).

Os impactos gerados pela mineração também podem ser agrupados quanto à sua duração:

- Imediatos: ocorrem já nas fases iniciais (exploração e beneficiamento do minério), e estão relacionados com a alteração morfológica do terreno, alterações nos corpos hídricos, instabilização de obras de contenção de rejeitos e acidentes ecológicos;
- De médio e longo prazo: ocorrem durante e no final da exploração, no fechamento da mina e mesmo depois de muitos anos após o encerramento das atividades. Estes estão associados a erosão da área minerada, assoreamento e contaminação dos cursos e corpos d'água, instabilização de pilhas de estéril e rejeitos, instabilização de taludes, e subsidências (Pastore e Mito, 2000).

Shinobe e Sracek (1997) afirmam que o processo de oxidação dos minerais sulfetados está associado à formação de uma pluma ácida contendo elevadas concentrações de íons dissolvidos. No aquífero, esta pluma ácida move-se em direção a corpos d'água superficiais presentes na região. Se houver carbonatos nas águas do aquífero a acidez da pluma pode ser neutralizada (reações 11 e 12). O deslocamento da pluma ácida é bem mais lento que o deslocamento das plumas de Fe^{2+} e SO_4^{2-} formadas a partir da oxidação dos minerais sulfetados (Lapes, 2007).

Ainda segundo Shinobe e Sracek (1997), após o consumo de tampões rápidos como carbonatos, o mecanismo principal de tamponamento será a solubilização de silicatos, tais como o feldspato e a muscovita. Entretanto, esta solubilização é lenta, o

que inviabiliza a manutenção do pH na faixa da neutralidade, e além disso, colabora com a solubilização de outros componentes tóxicos. Quando não há carbonatos nas águas do aquífero, a situação torna-se mais complicada, pois o deslocamento da pluma ácida pode ser tão rápido quanto o da pluma de sulfato (Lapes, 2007).

Os danos ambientais mais severos nas operações de lavra, beneficiamento e rebeneficiamento de minérios geralmente são causados pela poluição hídrica. A degradação dos corpos hídricos torna a água imprópria para o desenvolvimento natural da flora e fauna aquáticas e inviabiliza qualquer captação destinada ao abastecimento doméstico (Lapes, 2007).

Valores muito baixos de pH, além de gerar ambientes muito agressivos, também propiciam a mobilização de metais pesados (cádmio, cromo, cobre, mercúrio, níquel, chumbo e zinco). Os metais pesados não são decompostos na natureza, permanecendo no meio até que sejam fisicamente removidos. Deste modo, os metais mobilizados podem ser carregados pelos cursos d'água, contaminando outros ambientes. Os metais pesados apresentam propriedades de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, passando de concentrações baixas a concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota e para o homem (Murta, 2006).

2.3 – Escória de Aciaria

A escória é um resíduo sólido industrial oriundo da fusão de metais ou da redução de minérios. Esse subproduto resulta da combinação dos minerais da ganga, do minério de ferro, das cinzas do coque e do calcário dolomítico utilizados como fundentes. Existem dois tipos de escórias siderúrgicas: a escória de alto-forno, e a escória de aciaria. A escória de alto-forno resulta da fusão redutora de minérios para produção do ferro gusa, já a escória de aciaria resulta da conversão do ferro gusa líquido e da sucata em aço, realizada em conversores a oxigênio ou fornos elétricos, (Silva, 2005; Sousa, 2007).

2.3.1 – Origem e Geração da Escória de Aciaria

Na produção do aço, feita a partir do minério de ferro (principalmente a hematita) e do carvão mineral, o ferro-gusa é refinado em fornos a oxigênio ou

elétricos, denominados conversores, tendo por ciclo típico, as fases injeção do oxigênio, carregamento de sucata, carregamento de ferro gusa, sopro de oxigênio, teste de temperatura e composição química do aço, adição de ligas, vazamento e remoção da escória (Cascardo e Helene. 2000; CST, 2001; Belgo Mineira, 2002).

Os processos de fabricação do aço são designados pela natureza da escória gerada, que pode ter caráter ácido ou básico, e pelo tipo de forno utilizado (Bressemer, Siemens-Martin, Elétrico, etc.) (Sousa, 2007).

No Brasil a produção e o refino do aço são feitos a partir dos seguintes processos: processo OH (Open Heart), que utiliza o forno Siemens-Martin; processo elétrico ou EAF (Electric Arc Furnace), que utiliza o forno de arco elétrico; processo LD (Linz-Donawitz) ou BOF (Blast Oxygen Furnace) que utiliza o conversor de oxigênio, responsáveis por aproximadamente 1,9%, 20,2% e 77,9% da produção de aço no país, respectivamente (Sousa, 2007).

No processo Siemens-Martin (OH), adiciona-se a sucata metálica, calcário (CaCO_3), minério de ferro, e injeta-se oxigênio para promover a fusão e agitação do banho metálico. Durante a fase de refino, a cal (CaO) é adicionada para remover o fósforo. A produtividade desse processo é baixa, cerca de 300 ton de aço em um período de 5 a 14 horas. Comparativamente, no processo BOF, obtêm-se a mesma quantidade de aço em um prazo de 30 a 45 minutos (Sousa, 2007).

O processo EAF baseia-se na transformação da energia elétrica em energia térmica. Uma corrente elétrica alternada é conduzida a eletrodos de carbono amorfo ou grafita, por meio de terminais e cabos de cobre. Quantidades pré-estabelecidas de matérias-primas são colocadas em cestões (fornos) fechados. O forno é então ligado e a carga metálica e a cal escarificante são fundidas (Sousa, 2007).

O processo LD não utiliza fonte de energia externa. A sucata e o gusa líquido são transportados por meio de uma calha ou por um vagão basculador. As etapas da produção do aço são: carregamento do conversor, sopragem, observação da temperatura e composição química do banho, ressopragem, formação do aço líquido e da escória, lingotamento contínuo do aço (transforma o aço líquido em barras) (CST, 2001; Sousa, 2007).

A produção de escória de aciaria nos processos EAF e OH, varia de 100 a 170 Kg de escória por tonelada de aço produzido. Para escória de aciaria LD, são gerados, cerca de 110 Kg de escória por tonelada de aço. Os processos OH e LD geram escórias de caráter oxidante, já o processo EAF forma escória de caráter oxidante e redutor (Machado, 2000; Sousa, 2007).

2.3.2 - Escória de Aciaria LD

A escória de aciaria proveniente do processo de LD ou BOF é subproduto da fabricação do aço em conversores a oxigênio (Figura 2.17).

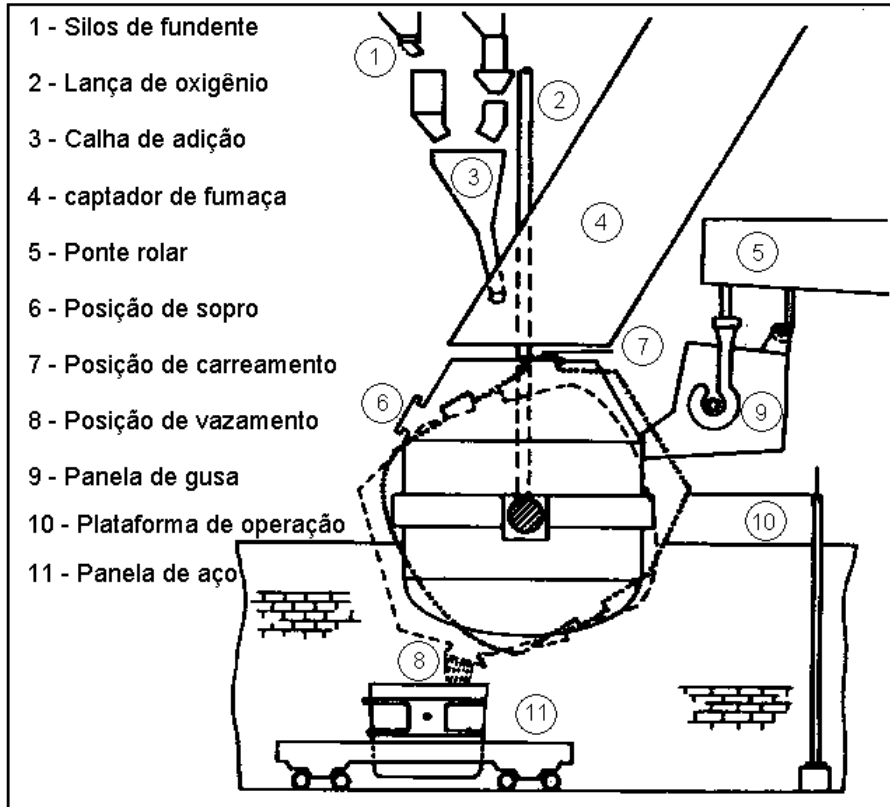


Figura 2.17 – Conversor a oxigênio (IEMA, 2008).

As temperaturas de trabalho nos conversores a oxigênio são bastante elevadas, da ordem de 2.500 a 3.000 °C. O objetivo desse processo é reduzir os teores de carbono, silício, enxofre, fósforo e outros elementos, do ferro gusa. Os elevados teores de carbono (cerca de 4%), fósforo (0,4%) e silício, no ferro-liga impossibilitam sua conformação mecânica (IEMA, 2008; Sousa, 2007).

Como a eficiência térmica do processo é excelente, pode-se usar para a produção do aço qualquer tipo de gusa com teores limites pré-fixados. Para elevados teores de silício adiciona-se maior quantidade de sucata, em função do maior potencial calorífico; entretanto, a duração do revestimento é diminuída pela escória ácida originada nos primeiros minutos da corrida (Sousa, 2007).

A etapa de injeção de oxigênio puro (em alta velocidade e pressões entre 960 e 1.250 kPa) é a parte química do processo (reações de oxidação de silício, carbono, manganês e fósforo). A parte física, formação de uma emulsão gás-escória-metal, dura aproximadamente 15 minutos. Os produtos indesejáveis são eliminados na escória formada na superfície do banho metálico ou sob a forma de gases, que são queimados na saída do equipamento (Dias, 1998; IEMA, 2008).

Após a injeção de oxigênio, a lança de oxigênio é retirada e o conversor basculado para horizontal, procedendo-se o vazamento do aço (Figura 2.18). No final do vazamento do aço, a escória é retida no conversor, por meio de um material refratário com densidade maior que a escória e menor que a do aço líquido; procede-se então a retirada da escória (Sousa, 2007).

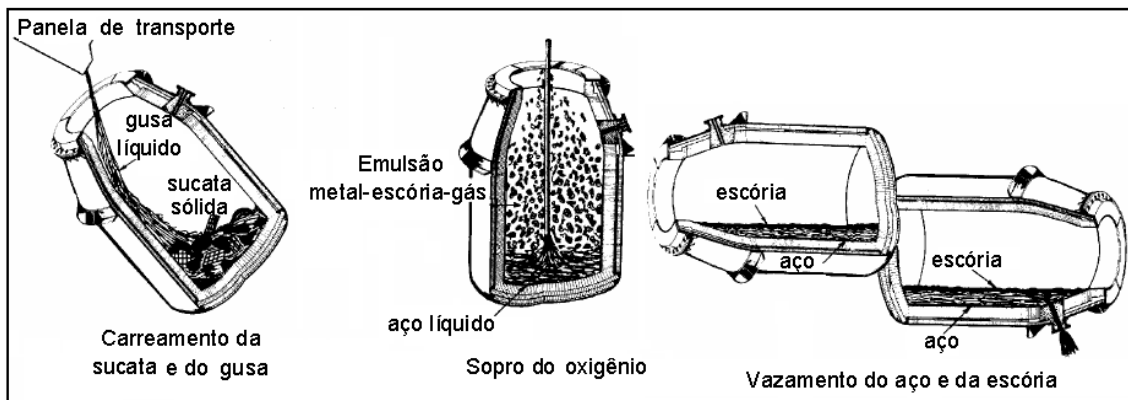


Figura 2.18 – Etapas de carreamento e de sopro no conversor LD (IEMA, 2008).

A escória LD é constituída por uma mistura de óxidos de cálcio (CaO) e magnésio (MgO), silicato de cálcio (CaOSiO₂), ferro metálico (Fe), além de outras espécies químicas que aparecem em menor escala (Tabela 2.9) (Subgrupo de Minas Gerais, 2005; IBS, 2007a).

No final do processo de refino do aço, após a oxidação do fósforo e do silício, parte da cal e do magnésio presente na escória se precipita ao ultrapassar os limites de solubilidade da escória fundida. Tal fato explica os elevados teores de CaO e MgO reativos presentes na escória. Do ponto de vista mineralógico, a composição média é dada por β-silicatos dicálcico (Iarnita), ferrita cálcica (CaOFe₂O₃), wustita (FeO), cal viva (CaO), periclásio (MgO), portlandita [Ca(OH)₂] e calcita (CaCO₃), entre outras espécies químicas citadas na Tabela 2.9 (Cascardo e Helene, 2000; Machado, 2000).

Tabela 2.9 – Composição mineralógica típica das escórias LD (Boynton, 1966; Seki *et al.*, 1986; Murphy, 1997; Machado, 2000 adaptado de López *et al.*, 1989).

Fase mineral	Fórmula	Ponto de fusão (°C)
Silicato dicálcico – Larnita (β -C ₂ S)	$\beta - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	2130
Silicato tricálcico (C ₃ S)	3 CaO.SiO ₂	1900
Silicato de magnésio	$\beta - 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	-
Ferrita dicálcica	2 CaO.Fe ₂ O ₃	1430
Mervinita	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	-
Diopsita	Ca Mg(SiO ₃) ₂	-
Brown millerita	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	1410
Bredigita	$\alpha - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-
Gelenita	CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂	-
Óxidos de alumínio e magnésio	MgO.Al ₂ O ₃	-
Wüstita (óxido de ferro)	FeO	-
Periclásio (óxido de magnésio)	MgO	2800
Óxido de cálcio	CaO	2570

A Figura 2.19 apresenta uma amostra de escória proveniente do processo LD, oriunda da USIMINAS, Ipatinga MG.



Figura 2.19 – Escória de aciaria, obtida pelo processo LD, da USIMINAS.

2.3.3 - Aplicações da Escória de Aciaria

As escórias de aciaria são um dos subprodutos de maior volume gerados nas usinas siderúrgicas integradas e semi-integradas, apresentando grande potencial de aplicação como matéria prima na construção civil. São exemplos de aplicação da escória: combinação de cimentos de escória de alto-forno com cura térmica; produção de cimento de escória de alto-forno sem clínquer (com baixa alcalinidade e compatível

com as fibras vegetais); produção de telhas e placas prensadas; e a produção de painéis arquitetônicos pré-fabricados destinados à vedação de fachadas. A incorporação da escória a outros materiais é limitada em função do seu caráter expansivo, resultante da presença de CaO livre e do MgO (óxido de magnésio) não reagido, do polimorfismo do silicato dicálcico (Ca_2SiO_4) e da oxidação e corrosão do ferro metálico (Intorne *et al.* 2006; Machado, 2000; Silva, 2005).

Outra possível aplicação para escória é como tratamento passivo para controlar a DAM. De acordo com Simmons *et al.* (2002), a escória foi muito eficaz na neutralização da DAM na região da Pensilvânia. Nesse estudo foram construídas camas de lixívia (com calcário e escória) abaixo de uma bacia de rejeitos, de modo que a água da bacia percolasse pelas camas de lixívia. Foram feitas análises da água da bacia antes e após a percolação pela cama de lixívia. O pH da água da bacia variou de 2,71 para 9 e dos metais solubilizados (alumínio (Al), arsênio (As), bário (Ba), bismuto (Bi), cádmio (Cd), cobre (Cu), chumbo (Pb), cromo (Cr), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), prata (Ag), selênio (Se), titânio (Ti), vanádio (V), zinco (Zn)), apenas o vanádio e o cromo ficaram acima dos limites estabelecidos pela U.S.EPA.

Estudos realizados por Yan *et al.* (1999) mostram que a escória de aciaria apresenta potencial de neutralização ácida em curto e longo prazo. Neste trabalho a capacidade de neutralização ácida (ANC) da escória foi investigada por titulação com ácido nítrico (HNO_3) 1 mol/L e os processos de neutralização foram avaliados por modelagem matemática.

O potencial de neutralização da escória pode ser explicado pela sua composição mineralógica e cinética de dissolução nos processos de neutralização. Os óxidos de cálcio (CaO), magnésio (MgO) e silício (SiO_2), presentes na escória, desempenham um importante papel na neutralização de ácido. Em meio ácido, a reação de neutralização é mais rápida do que em meio básico, e a ANC da escória é elevada, em função da dissolução dos minerais presentes na matriz. Para pH acima de 9, a capacidade de neutralização da escória só é significativa a longo prazo (Yan *et al.*, 2002).

Machado e Schneider (2008) estudaram a disposição conjunta de escória de aciaria com rejeito de carvão. Os referidos autores estudaram rejeito de carvão proveniente da mina do Recreio, no município de Butiá - RS, e escória proveniente do forno-panela da Gerdau Siderúrgica Rio - grandense. Testes ABA tradicional e modificado foram aplicados, além de ensaios cinéticos pelo método de células úmidas. Os materiais inseridos, em cada célula, e sua respectiva quantia foram: 1000 g de

rejeito de carvão; 1000 g de escória e mistura de 830 g do rejeito de carvão com 170 g de escória. Foram analisadas amostras semanais de água lixiviada segundo os parâmetros de qualidade de água: pH, potencial redox, alcalinidade total, ferro, alumínio, manganês, zinco, sulfato e condutividade. A mistura do rejeito de carvão e escória permitiu a redução da geração da DAM, obtendo-se um lixiviado com pH entre 3,0 e 5,0, baixa acidez e concentrações reduzidas de metais (Fe, Al, Mn e Zn) e SO_4^{2-} (Machado e Schneider, 2008).

Atualmente no Brasil, aproximadamente 40% da escória de aciaria é destinada à sub-base de rodovias e 56% é estocada (IBIS, 2007). Dessa maneira, verifica-se uma produção de escória em torno de 5 milhões de toneladas anuais e aproximadamente 2,24 milhões de toneladas são estocadas sem destinação imediata (Machado, 2000).

Capítulo 3

3 – Materiais e Métodos

3.1 – Origem das Amostras e Métodos de Amostragem

Foram obtidas amostras de escória de aciaria (Figura 3.1) da USIMINAS (Ipatinga, MG), geradas a partir do processo LD (ver Capítulo 2). Após um longo período de resfriamento e cristalização, a escória passou por um processo de separação granulométrica antes de seguir para o pátio de estocagem, onde ficou sujeita a intempéries durante um período de 12 meses. Durante este período houve hidratação da escória, provocando assim a expansão dos óxidos de cálcio (CaO) e magnésio (MgO) presentes no material, o que resultou em quebra das partículas.

A amostragem do material foi feita nos vagões durante o recebimento do material, utilizando os procedimentos indicados na norma ABNT NBR 11541, totalizando cerca de 5.000 kg. Os procedimentos de coleta são melhor descritos em Fernandes (2009), que também utilizou destas amostras em seu trabalho.



Figura 3.1 – Amostra de escória de aciaria LD da USIMINAS.

As amostras de estéril, por sua vez, foram coletadas no bota-fora BF-4 da CIPC (ver Capítulo 2), no mês de dezembro de 2008. Os pontos geográficos de coleta foram previamente definidos no mapa topográfico local do CIPC. Em campo estes pontos foram localizados com auxílio de equipamento GPS, marca Garmin, modelo GPS 12 Channel. A amostragem foi feita com auxílio de pá e picareta há aproximadamente 30 cm abaixo da superfície do terreno, como observado na Figura 3.2.



Figura 3.2 - Amostragem de estéril no bota-fora BF4, em dezembro de 2008.

Os procedimentos de coleta seguiram parcialmente a norma ABNT 10007, a qual sugere que a amostragem em montes ou pilhas de resíduos seja feita de forma composta, devido à grande variabilidade composicional destes materiais. Ainda

segundo a referida norma, a retirada das amostras deve ser realizada em pelo menos 3 pontos (topo, meio e base), a partir do topo, igualmente afastados entre si e obliquamente aos montes ou pilhas. A soma de parcelas individuais do resíduo, obtidas em pontos, profundidades e/ou instantes diferentes dão origem a uma amostra composta e homogeneizada.

No presente trabalho não foi possível se obter amostras em profundidade no BF4, devido às características geométricas do mesmo. Como descrito no Capítulo 2 (item 2.3.1), o BF-4 foi formado em um vale, sendo enterrado por meio de ponta de aterro, sendo muito profundo em quase toda a sua totalidade (70 m em média). Deste modo o acesso ao mesmo em profundidade fica bastante restrito, sendo isto possível somente com o uso de perfuratriz rotativa para avanço em matacões métricos. Como não havia nem tempo, nem recursos financeiros para uma empreitada desta envergadura, optou-se por colecionar amostras somente na superfície do BF-4. Assim, foram coletadas 10 amostras em 3 taludes distintos, sendo que alguns deles são também mostrados na Figura 3.2. Ao total foram recolhidos aproximadamente 200 kg de amostra, as quais foram acondicionadas em sacos plásticos e devidamente identificadas.

Em laboratório, o material foi cuidadosamente seco em temperatura ambiente, desagregado, homogeneizado e quarteado. O processo de mistura dos materiais para a geração da amostra composta foi feito acima de uma lona de PVC, com o uso de enxada num primeiro instante, e depois com a agitação da própria lona já dobrada. Parte da amostra foi pulverizada para posterior análise química, físico-química e mineralógica. A parte restante, a ser empregada nos outros ensaios, foi guardada em sacos plásticos, armazenados em câmara úmida.

3.2 – Caracterização das Amostras

3.2.1 – Caracterização Química

A digestão total da amostra de escória para análise química foi feita utilizando-se do método de Jacques Moutle (Etienne, 2006), com pequenas modificações. A abertura total da amostra foi realizada da seguinte maneira: (1) Inicialmente pesou-se cerca de 0,25 g de amostra pulverizada no interior de um frasco Savillex de peso conhecido; (2) adicionou-se água régia; (3) levou-se o frasco aberto na placa aquecedora a cerca de 100 °C até a secura; (4) foram adicionados 2 mL de HF

concentrado; (5) deixou-se o frasco aberto na placa aquecedora a cerca de 140 °C até a secura; (6) novamente foram adicionados 2 mL de HF concentrado; (7) colocou-se o frasco fechado na placa aquecedora a 140 °C por 30 horas; (8) colocou-se o frasco aberto na placa aquecedora a cerca de 110 °C até a secura; (9) foram adicionados 2 ml de HClO₄ (10 mol/L); (10) colocou-se o frasco aberto na placa aquecedora, mantendo a mesma temperatura, até a secura; (11) foram adicionados 2 ml de HCl (10 mol/L); colocou-se o frasco aberto na placa aquecedora à cerca de 110 °C até a secura; (12) foram adicionados 2 mL de HNO₃ (10 mol/L); levou-se o frasco aberto para placa aquecedora à cerca de 110 °C até a secura; novamente adicionou-se 2 mL de HNO₃ (10 mol/L); (13) colocou-se o frasco aberto na placa aquecedora a cerca de 100 °C, até a secura; (14) adicionou-se 2 mL de HCl (10mol/L); levou-se o frasco aberto para placa aquecedora, a 100°C, até a secura; finalmente foram adicionados 25 mL de HNO₃ e a pós o resfriamento, o frasco foi pesado em balança analítica.

A digestão do estéril foi feita da seguinte maneira: (1) Pesou-se cerca de 0,2500 g, de amostra de estéril pulverizada, no interior de um frasco Savillex de peso conhecido; (2) adicionou-se 3 mL de HCl 10 mol/L; (3) levou-se o frasco aberto na placa aquecedora, a cerca de 100 °C, até a secura; foram adicionados 3 mL de HCl 10 mol/L e 1 mL de HNO₃ 10 mol/L; (4) colocou-se a mistura na placa aquecedora, a cerca de 100 °C, até a secura; adicionou-se 2 mL de HF concentrado; (5) deixou-se o frasco aberto na placa aquecedora, a cerca de 140 °C, até a secura; (6) novamente, foram adicionados 2 mL de HF concentrado; (7) colocou-se o frasco fechado na placa aquecedora, a cerca de 140 °C, por cerca de 30 horas; (7) após o resfriamento o frasco foi aberto e colocado novamente na placa aquecedora, a cerca de 110 °C, até a secura; (8) foram adicionados 2 ml de HNO₃ 10 mol/L; (9) colocou-se o frasco aberto na placa aquecedora, mantendo a mesma temperatura, até a secura; (10) novamente, foram adicionados 2 ml de HNO₃ 10 mol/L; (11) colocou-se o frasco aberto na placa aquecedora, mantendo a mesma temperatura, até a secura; foram adicionados 2 mL de HCl 10 mol/L; (12) colocou-se o frasco aberto na placa aquecedora, à cerca de 110 °C, até a secura; adicionou-se 25 mL de HCl 2 mol/L; (13) colocou-se o frasco fechado na placa aquecedora, por 2 horas, a cerca de 100 °C; (14) após o resfriamento, o frasco foi pesado em balança analítica (Etienne, 2006).

As amostras de escória e estéril já digeridas foram analisadas para teores de Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn e Zr por Espectrofotômetro de Emissão Óptica com Fonte Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), marca Spectro, modelo Cirox CCD em operação no Laboratório de Geoquímica Ambiental (LGQA) do DEGEO/UFOP. Para isso foram

armazenadas alíquotas de 50 mL em frascos de polietileno, devidamente acidificadas com HNO₃ (10 mol/L) para se evitar possíveis reações de precipitação.

3.2.2 – Caracterização Mineralógica

Para a caracterização mineralógica qualitativa da escória, do estéril e da cal utilizou-se de difratometria de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As amostras aplicadas na difratometria foram pulverizadas em diâmetros menores que 200 mesh (0,074 mm). Foram confeccionadas lâminas polidas e delgadas no Laboratório de Laminação do DEGEO. O difratômetro aplicado pertence ao Laboratório de Difratometria de Raios-X do DEGEO/UFOP, da marca Rigaku, modelo D/MAX-B, com tubo de cobre, intervalo de varredura de 2 a 70° e radiação de 4^o KV e 15 µA. A velocidade adotada no ensaio foi de 1,2 graus/minuto, com duração total de 70 min.

Para o MEV-EDS as amostras de escória e estéril também foram moídas e pulverizadas em diâmetros menores que 20 e 200 mesh, respectivamente, sendo posteriormente metalizadas com uma película micrométrica de ouro. O microscópio usado era do tipo JEOL JSM - 5510, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do DEGEO/UFOP.

3.2.3 – Caracterização Físico-Química

- Determinação de pH e ΔpH

O ΔpH (pH KCl - pH H₂O) da amostra é um parâmetro útil no estudo da magnitude e sinal das cargas existentes na superfícies das partículas (Demattê, 1989). Quando o pH em H₂O é maior que o pH em KCl, o valor de ΔpH se torna negativo, indicando predominância de cargas negativas nas superfícies das partículas do solo e vice-versa. Nesse caso a amostra retém mais cátions (como o cálcio) do que ânions.

Os ensaios de determinação do pH e ΔpH da escória e do estéril foram realizados conforme os procedimentos citados em Camargo *et al.* (1986), que recomenda a relação solo:água 1:2,5. Agitou-se mecanicamente o sistema por 15 minutos e após 30 minutos de repouso realizou-se a leitura com medidor de pH

Digicrom Analytical DM-22, da marca Digimed, cuja calibragem foi realizada com soluções tampão da marca Nuclear.

- Determinação da Condutividade Elétrica do Extrato Aquoso

Esse ensaio permite verificar de modo indireto a concentração de íons solúveis no extrato aquoso da amostra. Em água doce, pode-se relacionar o valor da condutividade elétrica (CE) com as concentrações dos principais íons determinantes da salinidade, como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , e Cl^- . De acordo com Macêdo (2004), o valor de CE da água destilada varia entre 0,5 e 2,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, da água potável entre 20 e 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$, das águas naturais entre 10 e 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, e das águas severamente poluídas acima de 1.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

A determinação da CE das amostras foi realizada conforme os procedimentos citados em Camargo *et al.* (1986). Pesou-se uma massa de aproximadamente 100 g de amostra e adicionou-se 100 ml de água deionizada. Agitou-se manualmente o sistema por 30 segundos, a cada meia hora, por 2 horas. Filtrou-se lentamente a suspensão e realizou-se a leitura com condutivímetro modelo Digicrom Analytical DM-22, da marca Digimed.

- Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e Superfície Específica (SE)

A capacidade de troca de cátions (CTC) evidencia a habilidade do solo de reter e trocar íons carregados positivamente na superfície coloidal (Camargo *et al.* 1986), normalmente expressa em cmol/kg .

A superfície específica (SE), por sua vez, pode ser definida como sendo a área exposta por unidade de peso (ou volume) do solo, normalmente expressa em metros quadrados por grama (m^2/g).

Esses parâmetros foram obtidos através do método de Adsorção de Azul de Metileno descrito em Pejon (1992). Trata-se de um método bastante expedito, onde se adiciona uma solução de azul de metileno ao solo, até que a saturação se processe, saturação esta marcada por uma auréola de azul de metileno em papel filtro quantitativo.

Julga-se que este método atende bem às exigências, considerando-se que os resultados obtidos seriam utilizados somente para fins de caracterização das amostras.

3.2.4 – Caracterização Ambiental

O Decreto n. 96044/1988 e as Resoluções CONAMA 006/1988, 002/1991, 008/1991, 005/1993, 009/1993, 019/1994 e 037/1994 regulamentam a manipulação e a utilização de resíduos sólidos industriais.

A classificação e o potencial de contaminação dos resíduos industriais (a curto, médio e longo prazo) devem ser levados em consideração na hora do seu manuseio, acondicionamento, armazenamento, coleta, transporte e disposição final.

Segundo a norma ABNT-NBR 10004, os resíduos podem ser classificados como: Resíduos Classe I - Perigosos; Resíduos Classe II A - Não Perigosos e Não Inertes; Resíduos Classe II B - Não Perigosos e Inertes.

A referida norma recomenda a aplicação de ensaios de lixiviação e solubilização para a caracterização e classificação ambiental de resíduos sólidos. Neste trabalho somente foram caracterizadas as amostra de escória de aciaria, utilizando-se dos equipamentos e dependências do Laboratório de Ferrovias e Asfalto, sendo que a análises químicas e físico-químicas foram feitas no Laboratório de Geoquímica Ambiental (LGqa), ambos da UFOP.

Para o ensaio de lixiviação pesaram-se 100 g de escória, que em seguida foram transferidos para um frasco de lixiviação para ser misturados à solução de extração n.º.1 (ácido acético glacial). O frasco foi mantido sob agitação durante 18 horas, à temperatura de 25°C, com giro de 30 rpm em agitador rotatório. Após esse período, fez-se a filtração e analisou-se o extrato lixiviado.

São considerados perigosos os resíduos que, submetidos a testes de lixiviação, apresentam no extrato lixiviado teores de poluentes em concentração superior aos padrões estabelecidos no anexo F da ABNT NBR 10005.

Para o ensaio de solubilização pesaram-se 250 g de amostra, que em seguida foram transferidos para um frasco de 2.000 mL, para ser misturados a 1.000 mL de água destilada. Após um período de 7 dias em repouso, a amostra foi filtrada e o extrato solubilizado foi analisado para os padrões de ensaio indicados pela norma

ABNT NBR 10004. Para efeito de classificação da amostra, os dados encontrados foram comparados com os valores constantes no anexo G da ABNT NBR 10004.

3.2.5 – Caracterização Física

A caracterização física da escória (granulometria, massa específica aparente, absorção, porosidade aparente e determinação do formato) foi realizada nas dependências dos laboratórios de Ferrovias e Asfalto, Materiais de construção da UFOP. A caracterização do estéril foi feita no Laboratório de Geotecnia da UFOP.

- Análise Granulométrica da Escória e do Estéril

O ensaio de granulometria da escória foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR NM248. A granulometria do estéril foi determinada conforme a norma ABNT NBR 7181.

- Análise da Massa Específica Aparente, Absorção e Porosidade Aparente da Escória

A qualidade de determinado material pode ser avaliada pela massa específica aparente, absorção de água e porosidade. Os ensaios para determinação da qualidade da amostra foram realizados de acordo com a norma da ABNT NBR 7418.

- Análise do Formato da Escória

O formato da amostra foi determinado de acordo com os procedimentos estabelecidos pela ABNT NBR 6954. Com base na terminologia indicada na Figura 3.3 e com os critérios de classificação descritos na Tabela 3.1, determinou-se as dimensões dos fragmentos da amostra (Sousa, 2007).

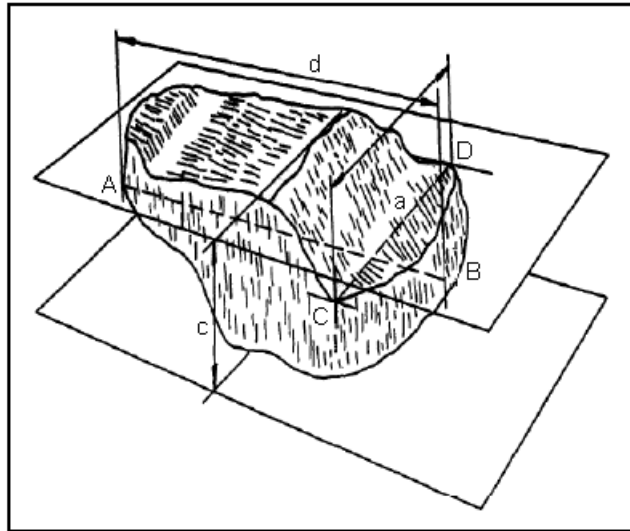


Figura 3.3 – Dimensões utilizadas para análise da forma dos fragmentos
(Sousa, 2007).

Tabela 3.1 – Classificação da forma dos fragmentos.

Classificação NBR 6954		
Medida das relações B/A e C/B		Forma
1	$B/A > 0,5$ e $C/B > 0,5$	Cúbica
2	$B/A < 0,5$ e $C/B > 0,5$	Alongada
3	$B/A > 0,5$ e $C/B < 0,5$	Lamelar
4	$B/A < 0,5$ e $C/B < 0,5$	Alongada ou lamelar
Classificação Raymond e Diyaljee, 1979		
1	$\Sigma A / \Sigma C \leq 2$	Cúbica
2	$\Sigma A / \Sigma C > 2$	Alongada ou lamelar

- Determinação dos Limites de Atterberg da Fração Fina do Estéril

Os limites de Atterberg da fração fina das amostras, passante na peneira 0,42 mm, compostos aqui pelos limites de plasticidade (LP) e liquidez (LL), foram determinados conforme as normas ABNT 7180 e 6459, respectivamente.

Os solos com LL maior que 50% são muito compressíveis e abaixo de 40% têm baixa ou nenhuma compressibilidade. O índice de plasticidade (IP) é definido como $IP = LL - LP$ e se refere ao intervalo de umidade onde o material é plástico.

3.3 – Colunas de Lixiviação

Projeto, Construção e Funcionamento

Dois tipos de colunas foram aplicadas nos ensaios de lixiviação, denominadas aqui de tipo 1 e 2.

As colunas do tipo 1 são maiores que a do tipo 2 e foram construídas em acrílico, latão e PVC, como mostra o esquema na Figura 3.4 (a); as suas dimensões são mostradas na Figura 3.4 (b).

Em resumo, a coluna é composta por três partes: reservatório inferior, coluna de amostra e tampa superior, sendo que todo o conjunto é fixado por hastes e borboletas de latão. Os materiais construtivos são PVC no reservatório inferior e na tampa superior, e acrílico na coluna. Ambos podem ser considerados inertes quanto às soluções ácidas percolantes. Destaca-se também a torneira instalada na parte inferior, para coleta da água percolada.

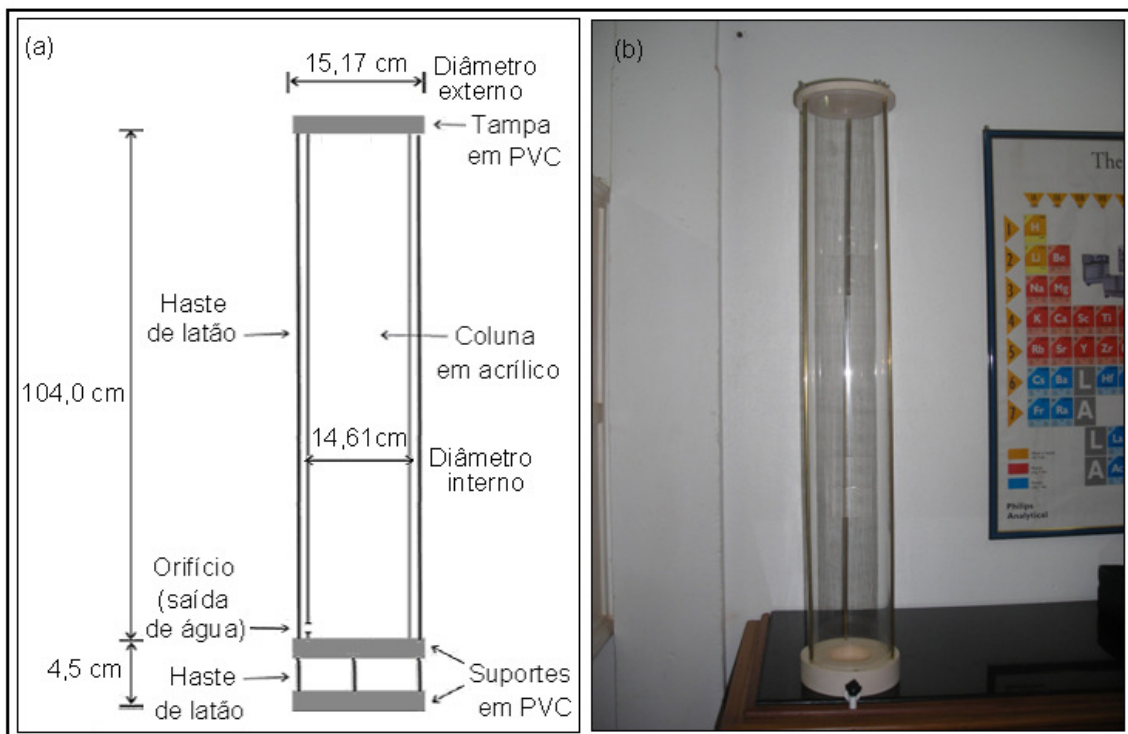


Figura 3.4 – Seção longitudinal e dimensões das colunas de lixiviação tipo 1 (a); foto de uma destas colunas (b).

A coluna do tipo 2 é menor e foi montada utilizando-se uma bureta de vidro. Ela teve o intento de possibilitar a comparação com os resultados obtidos nas colunas maiores do tipo 1. O material ensaiado nesta “micro-coluna” foi fracionado e peneirado em malha de abertura 200 mesh ($< 0,074$ mm). A Figura 3.5 (a) apresenta um esquema da coluna do tipo 2, incluindo suas dimensões, e a Figura 3.5 (b) apresenta sua foto em operação.

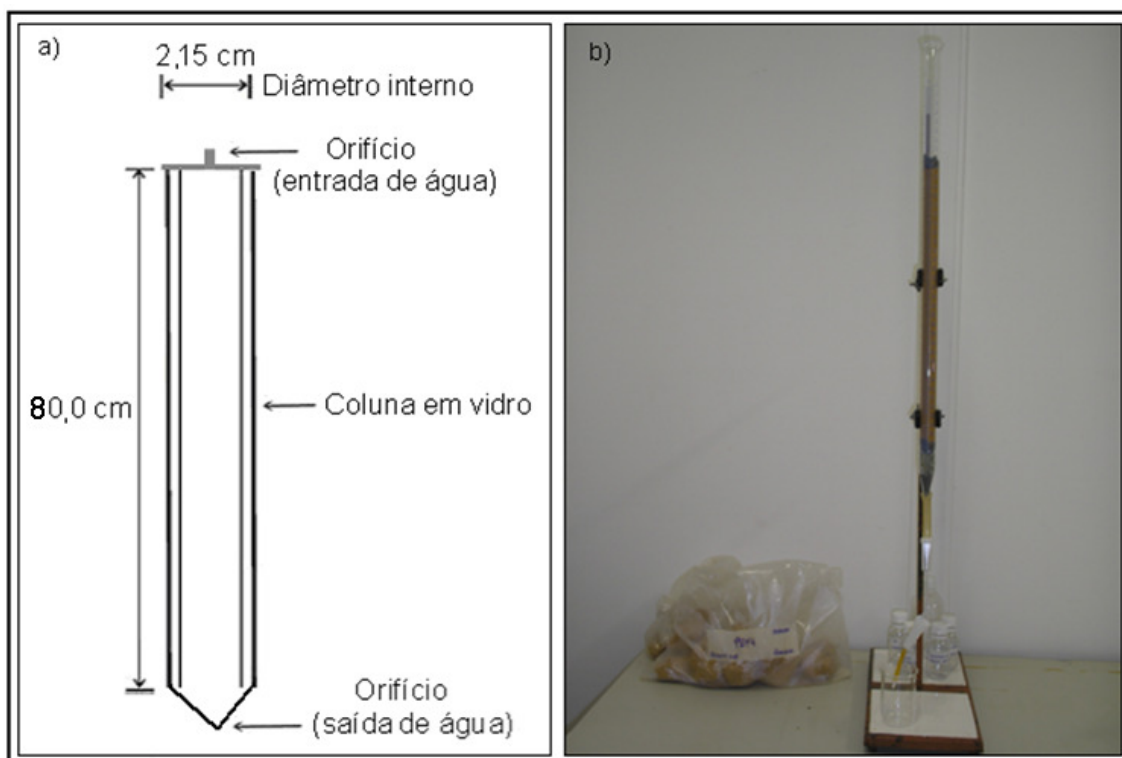


Figura 3.5 – Seção longitudinal e dimensões da micro-coluna de lixiviação, tipo 2 (a); foto desta coluna em operação (b).

Alguns dos novos itens de procedimento são relacionados a seguir:

- Avaliou-se diferentes quantidades de escória nos sistemas de cobertura, procurando estabelecer uma relação, entre o aumento de pH e alcalinidade em função da porcentagem de escória utilizada;
- Em relação à representatividade das amostras ensaiadas, funcionários da INB afirmam que as pilhas de estéril apresentam grande heterogeneidade, haja vista a complexidade da geologia local e do método de disposição (pontas de aterros). Também devemos considerar a grande variabilidade composicional e estrutural das escórias.

- Os trabalhos de Fagundes (2005) e Tedeschi (2005) trazem parâmetros meteorológicos precisos e confiáveis sobre a UTM-INB;
- Os parâmetros químicos e físico-químicos foram controlados, através das análises de pH, Eh, acidez, condutividade, temperatura e metais;
- As amostras ensaiadas foram previamente caracterizadas física, química, ambiental e mineralogicamente, visando um melhor controle antes, durante e depois do ensaio e também para ajudar na interpretação dos resultados;
- O diâmetro equivalente máximo da maior partícula ensaiada foi aproximadamente 4 vezes menor que o diâmetro interno da coluna. Para as colunas B₁, C₁, C₂ e C₃, que apresentam diâmetro interno igual a 14,61 cm, o tamanho máximo das partículas foi de aproximadamente 3,7 cm; para coluna M₁, que apresenta diâmetro interno igual a 2,15 cm, o tamanho máximo das partículas foi de aproximadamente 0,5 cm;
- Os materiais utilizados nos ensaios eram inertes, de forma a não prejudicar a interpretação dos resultados;
- Para as colunas B₁, C₁, C₂ e C₃ foi feito o monitoramento dos parâmetros pH, Eh, condutividade elétrica, temperatura e metais, com frequência diária, exceto nos finais de semana. Para coluna M₁ o monitoramento foi feito a cada três dias;
- Para prevenir ou minimizar interferências nas análises químicas do lixiviado quando da percolação, todo o aparato experimental foi previamente lavado com água deionizada;
- A amostra foi colocada dentro do tubo central de acrílico, controlando-se a altura e granulometria;
- O reservatório inferior foi preenchido com geotextil e pérolas de vidro, os quais possuíam a função de filtro, de forma a se prevenir a colmatção da coluna devido ao arraste de finos;
- Um reservatório de coleta foi conectado à coluna;
- A alimentação da coluna foi feita manualmente, uma vez por dia, com água destilada. Segundo Hornberger e Brady (1998), é comum se utilizar água destilada-deionizada como solução lixiviante.

3.3.1 – Ensaios B₁ e C₁

No ensaio B₁ não se aplicou nenhum sistema de cobertura, preenchendo-se uma coluna do tipo 1 somente com a amostra de estéril. Este ensaio funcionou como uma espécie de “branco” para a comparação com os resultados obtidos nos ensaios com a aplicação dos diferentes sistemas de cobertura descritos adiante.

O estéril ocupou 2/3 do tamanho total (104,0 cm) da coluna. A amostra de estéril utilizada nesta coluna foi peneirada para que as partículas tivessem tamanho inferior a 36 mm, garantindo assim que a maior partícula tivesse diâmetro 4 vezes menor do que o diâmetro interno da coluna (14,61 cm).

No ensaio C₁ preencheu-se uma coluna do tipo 1 com estéril, de modo que este ocupasse 2/3 da altura total da coluna (104,0 cm). A amostra de estéril aplicada neste ensaio, assim como no ensaio B₁, foi peneirada em malha 36 mm, para garantir que a maior partícula dentro da coluna tivesse diâmetro 4 vezes menor do que o diâmetro interno desta. O sistema de cobertura no ensaio C₁ possui 5 cm de altura, constituindo-se somente de escória previamente pulverizada e peneirada em fração <200 mesh. Entre o sistema de cobertura e o estéril foi colocado um anteparo circular de plástico PET todo perfurado, de modo a promover um isolamento entre ambos. A adição de estéril e escória nas colunas foi feita com movimentos circulares, de maneira a evitar a compactação e quebra dos grãos.

Os ensaios de lixiviação B₁ e C₁ foram realizados de modo a respeitar as condições de lixiviação em campo do material coletado. Com essa finalidade o volume de água destilada influente foi calculado levando-se em consideração as dimensões das colunas e a precipitação média anual na UTM, que segundo Fagundes (2005), é de 1430 mm. Como o volume total a ser lixiviado era de 27,44 L, o volume diário adicionado às colunas foi de 857,5 mL, considerando um período de 32 dias de ensaio.

As Tabelas 3.2 e 3.3 apresentam as características gerais dos ensaios B₁ e C₁. Ao final dos ensaios B₁ e C₁, as compactações (adensamento) das colunas foram respectivamente 23% e 18% em relação à altura inicial do estéril.

Tabela 3.2 – Características gerais do ensaio B₁.

Massa seca de estéril (Kg)	Tipo de cobertura	Diâmetro interno da coluna (cm)	Volume percolado (L)	Teor de umidade do estéril (%)	Compactação ao final do ensaio (%)
10,547	-	14,61	27,44	15,7	23

Tabela 3.3 – Características gerais do ensaio C₁.

Massa seca de estéril (Kg)	Tipo de cobertura	Massa seca de escória (Kg)	Diâmetro interno da coluna (cm)	Volume percolado (L)	Teor de umidade do estéril (%)	Teor de umidade da escória (%)	Compactação ao final do ensaio (%)
10,547	escória	1,054	14,61	27,44	15,7	0,8	18

3.3.2 – Ensaios C₂ e C₃

O ensaio C₂, executado em coluna do tipo 1, foi composto de uma massa de estéril de 66,7 cm de comprimento sobreposta por um sistema de cobertura de 17 de comprimento. Este sistema, por sua vez, era composto por uma mistura de estéril e escória na proporção 90:10 (massa seca), respectivamente. Ele foi colocado dentro de um anteparo de plástico PET perfurado em sua base, de modo a haver separação da coluna de estéril com o sistema de cobertura. A amostra de estéril foi passada em uma peneira de malha 36 mm e as amostras de escória pulverizadas em partículas < 0,074 mm.

O ensaio C₃ (coluna tipo 1), assim como o C₂, foi composto de uma coluna de estéril de 66,7 cm de comprimento, sobreposta por um sistema de cobertura de 17 de comprimento. O sistema de cobertura era composto de uma mistura de estéril e cal hidratada na proporção 90:10 em massa seca, preenchendo um anteparo de plástico PET. A amostra de estéril foi peneirada em malha 36 mm e a amostra de cal hidratada foi moída e pulverizada (< 0,150 mm).

O volume de água adicionado nos ensaios C₂ e C₃ foi o mesmo utilizado nas colunas B₁ e C₁, 27,44 L. Eles tiveram duração de 39 dias e o volume diário de água adicionado foi de 703,6 mL.

As Tabelas 3.4 e 3.5 apresentam as características gerais dos ensaios C₂ e C₃. Ao final dos ensaios C₂ e C₃, as compactações das colunas foram respectivamente 15% e 20% em relação à altura inicial.

Tabela 3.4 – Características gerais do ensaio C₂.

Massa seca de estéril (Kg)	Tipo de cobertura	Massa seca de escória (Kg)	Diâmetro interno da coluna (cm)	Volume percolado (L)	Teor de umidade do estéril (%)	Teor de umidade da escória (%)	Compactação ao final do ensaio (%)
10,547	escória (10%) e estéril (90%)	0,656	14,61	27,44	15,7	0,8	15

Tabela 3.5 – Características gerais do ensaio C₃.

Massa de estéril (Kg)	Tipo de cobertura	Massa de cal (Kg)	Diâmetro interno da coluna (cm)	Volume percolado (L)	Teor de umidade do estéril (%)	Teor de umidade da cal (%)	Compactação ao final do ensaio (%)
10,547	cal hidratada (10%) e estéril (90%)	1,729	14,61	27,44	15,7	0,5	20

3.3.3 - Ensaio M₁

Neste ensaio preencheu-se uma coluna do tipo 2 com estéril, de modo que este ocupasse 2/3 do tamanho total (80,0 cm) da coluna. O estéril aplicado foi previamente pulverizado a fração <200 mesh em moinho de disco. O sistema de cobertura foi feito somente com escória e tinha aproximadamente 17 cm de altura. A amostra de escória utilizada como sistema de cobertura também foi previamente pulverizada (<200 mesh). Entre o sistema de cobertura (escória) e o estéril foi colocado um anteparo circular de plástico PET todo perfurado, de modo a promover um isolamento entre ambos.

Assim como os ensaios anteriores, o volume total de água a ser acrescentado à coluna foi estimado com base na precipitação anual no CIPC-INB, que segundo Fagundes (2005), é de 1430 mm. O ensaio teve uma duração de 37 dias, sendo o volume total lixiviado de 594 mL e volume diário de 16,1 mL. A Tabela 3.6 apresenta as características gerais do ensaio M₁.

Tabela 3.6 – Características gerais do ensaio M₁.

Massa seca de estéril (Kg)	Tipo de cobertura	Massa seca de escória (Kg)	Diâmetro interno da coluna (cm)	Volume percolado (L)	Teor de umidade do estéril (%)	Teor de umidade da escória (%)	Compactação ao final do ensaio (%)
0,125	escória (10%) e estéril (90%)	0,014	2,15	0,594	15,7	0,5	9

3.3.4 – Comparações Gerais

A Tabela 3.7 traz um resumo das principais características dos ensaios B₁, C₁, C₃, C₂ e M₁.

Tabela 3.7 – Resumo das principais características das colunas B₁, C₁, C₃, C₂ e M₁.

Coluna	Massa de Estéril (Kg)	Tipo de Cobertura	Espessura da Cobertura (cm)	Massa de escória na cobertura (Kg)	Massa de cal na cobertura (Kg)	Volume Total de Água Percolada (L)
B ₁	10,547	-	-	-	-	27,44
C ₁	10,547	escória	5	1,054	-	27,44
C ₂	10,547	10% escória e 90% estéril BF4	17	0,656	-	27,44
C ₃	10,547	10% cal hidratada e 90% estéril BF4	17	-	0,656	27,44
M ₁	0,125	escória	17	0,013	-	0,594

Com o andamento dos ensaios notou-se que os materiais avaliados eram bastante permeáveis, de modo que o tempo de trânsito da água pela coluna era pequeno. Sendo assim, foi possível se recolher amostras efluentes no mesmo dia da adição de água.

Na coluna M₁ a percolação da água foi consideravelmente mais lenta do que nas colunas B₁, C₁, C₂ e C₃. Tal fato se deve a menor permeabilidade relativa do material aplicado neste ensaio, influenciada pela menor granulometria utilizada.

Ao final dos ensaios a compactação das colunas B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁ foram de 23%, 18%, 15%, 20% e 9%, respectivamente, em relação à altura inicial. Essa variação de volume (adensamento) se deve à redução de volume dos vazios, promovida pela adição da água, que serve como “lubrificante” para o assentamento entre as partículas sólidas.

3.3.5 – Análise do Lixiviado

- Metais

As amostras de lixiviado foram analisadas para teores de Al, As, Ba, Be, Ca, Co, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Sr, Y e Zn por Espectrofotômetro de Emissão Óptica com Fonte Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), marca Spectro, modelo Ciroc CCD em operação no Laboratório de Geoquímica Ambiental (LGqA) do DEGEO/UFOP. Para isso foram armazenadas alíquotas de 50 mL em frascos de polietileno, devidamente acidificadas com HNO₃ (10 mol/L) para se evitar possíveis reações de precipitação.

- Sulfato (SO₄²⁻)

As determinações de sulfato foram realizadas com alíquotas de 50 mL, nas quais foram adicionados 0,05 g de sulfato de bário e 2,5 g de uma solução condicionante. Posteriormente, estas alíquotas foram agitadas por 1,5 minuto e colocadas em repouso por 3 minutos. As análises foram feitas em um espectrofotômetro da marca Micronal, modelo B250. As concentrações de sulfato foram determinadas através das equações da curva-padrão, em mg/L.

- Acidez

A acidez das amostras foi determinada a partir do método titulométrico descrito pelo Apha (1992). Segundo Apha deve-se:

- Medir 50 mL de amostra (Va) e transferir para um erlenmeyer de 250 mL;
- Determinar o pH; caso este esteja acima de 4, adicionar porções de 5 mL de ácido sulfúrico (0,02 mol/L) para reduzir o pH a um valor igual ou inferior a 4;
- Adicionar 5 gotas de H₂O₂ (30%) e ferver por 2 a 5 min.;
- Deixar a amostra resfriar até temperatura ambiente e titular com hidróxido de sódio (0,02 mol/L) para o pH 8,3, com o auxílio de um pH-metro mantendo o sistema sob leve agitação. Anotar o volume gasto (A).

A acidez deve ser calculada de acordo com a equação abaixo e o resultado é dado em mg de CaCO_3/L .

$$\text{Acidez} = \{(A \times N_a) - (B \times N_b)\} \times 50000 / V_a \quad (2.17)$$

Onde : N_a - concentração do hidróxido de sódio usado na titulação expresso em N (normalidade);

B - volume de ácido sulfúrico gasto para reduzir o pH expresso em mL;

N_b - concentração deste ácido sulfúrico expresso em N (normalidade).

- pH, CE e Eh

As medidas de pH, CE e Eh foram realizadas em um aparelho Ultrameter, modelo 6P, cuja calibragem foi realizada com soluções tampões Nuclear, sendo executadas imediatamente após a coleta do lixiviado.

Capítulo 4

4 - Apresentação e Análise dos Resultados

Destaca-se que o objetivo deste trabalho foi a avaliação da escória de aciaria como sistema de cobertura. Não foi avaliada a capacidade de geração ácida do estéril, uma vez que a concentração de enxofre na amostra era muito baixa e para que houvesse geração de ácido seria necessário um tempo de ensaio bem maior.

4.1 – Caracterização da Escória de Aciaria

Abaixo seguem os ensaios físicos, químicos, mineralógicos e ambientais aplicados para a escória, bem como as referências que foram utilizadas para sua execução nos Laboratórios de Geotecnia e de Lastros e Ferrovias da UFOP.

- Análise granulométrica conjunta (ABNT-NBR 7181);
- Massa específica dos sólidos (NBR 6508);
- Absorção D'Água e Porosidade Aparente (ABNT- NBR 7418);
- Potencial hidrogeniônico e ΔpH (Camargo *et. al.* 1986);
- Condutividade Elétrica (CE) (Camargo *et. al.* 1986);
- Espectrometria de Emissão Atômica (ICP);
- Difração de Raio-X;
- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV – EDS;
- Solubilização e Lixiviação (ABNT- NBR 10004 e 10005).

4.1.1 - Espectrometria de Emissão Atômica (ICP)

A Tabela 4.1 mostra as dosagens de metais na amostra de escória. Foram feitas três determinações de cada metal, sendo o “branco” composto pela mistura de ácidos adicionados à amostra durante o seu processo de digestão. As maiores concentrações observadas foram de Ca, Fe, Mg, Mn e Al.

Tabela 4.1 – Resultados da análise química da escória.

NI	Concentração	Branco	PQ08 B	PQ08 17	PQ08 47
Al	mg/Kg	0	18265	17426	17632
As	mg/Kg	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Ba	mg/Kg	<LQ	165,89	165,2	168,23
Be	mg/Kg	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Bi	mg/Kg	<LQ	18,951	20,027	25,187
Ca	mg/Kg	0	300106	291442	290641
Cd	mg/Kg	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Co	mg/Kg	<LQ	36,879	38,1	38,321
Cr	mg/Kg	0	580,18	649,57	657,78
Cu	mg/Kg	0	<LQ	<LQ	<LQ
Fe	mg/Kg	0	244265	243857	235161
K	mg/Kg	0	568,21	571,88	565,31
Li	mg/Kg	<LQ	13,324	13,423	13,303
Mg	mg/Kg	0	83381	83300	78492
Mn	mg/Kg	<LQ	28400	28292	28255
Mo	mg/Kg	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Na	mg/Kg	0	560,59	567,56	567,41
Ni	mg/Kg	<LQ	1,9702	2,6112	2,9211
P	mg/Kg	<LQ	5475,3	5373,5	5558,5
Pb	mg/Kg	<LQ	49,321	45,502	55,901
S	mg/Kg	<LQ	2339,2	2354,4	2380
Sb	mg/Kg	<LQ	156,31	150,41	158,56
Sc	mg/Kg	0	1,426	1,3703	1,4501
Sr	mg/Kg	0	825,1	771,5	823,8
Th	mg/Kg	<LQ	0,8708	1,5754	3,7512
Ti	mg/Kg	0	2891,1	2564,8	2912,7
V	mg/Kg	<LQ	611,75	594,54	604,19
Y	mg/Kg	<LQ	11,353	11,286	11,411
Zn	mg/Kg	0	49,092	49,516	46,612
Zr	mg/Kg	<LQ	53,131	50,865	50,983

*LQ é o limite de detecção do aparelho.

4.1.2 – Difração de Raios-X

A Figura 4.1 apresenta o difratograma da escória pulverizada. Os picos identificados foram associados às fases cristalinas predominantemente formadas por Ca e Fe.

As fases ricas em Ca são a calcita (CaCO_3), silicato de cálcio (Ca_2SiO_4) e mervinita [$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$]. Já o Fe está presente na forma de magnetita (Fe_3O_4), ferrita dicálcica ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$), ferrita cálcica (CaOFe_2O_3) e wustita (FeO). Também foram identificados picos de difração de baixa intensidade de óxido de lítio, manganês e ferro

($\text{Li}_{1,5}\text{MnFe}_2\text{O}_4$), quartzo (SiO_2), monóxido de cálcio (CaO), gibsite $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ e MgO na forma livre (periclásio).

Vale lembrar que a complexidade da mineralogia da escória é função das reações que podem ocorrer entre os diversos constituintes utilizados na obtenção do aço e das próprias características do processo metalúrgico em questão.

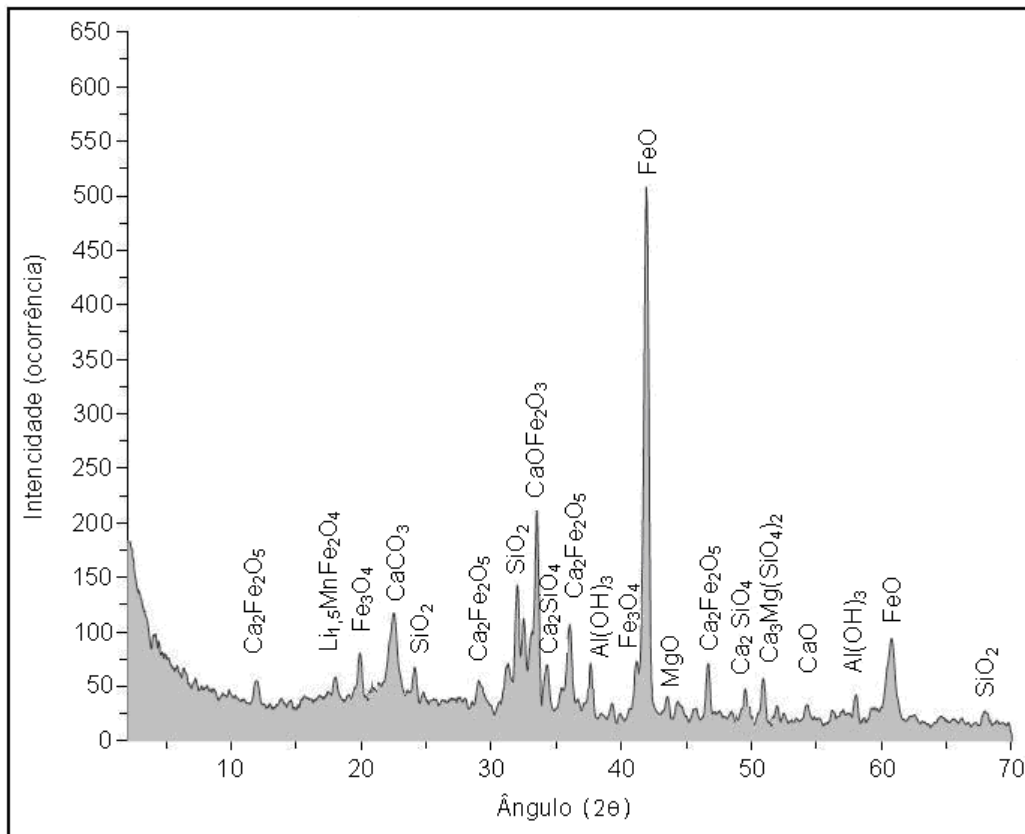


Figura 4.1 – Difratograma de raios-X da amostra de escória pulverizada.

4.1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura MEV - EDS

As Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 ilustram a morfologia em MEV de alguns fragmentos da amostra de escória (20 mesh), incluindo alguns teores pontuais obtidos em EDS.

A Tabela 4.2 apresenta um resumo dos teores químicos (porcentagem em massa) pontuais. Eles são bastante semelhantes aos resultados da difração de Raios-X, confirmando os elevados teores de óxidos de ferro e cálcio. De forma geral, a superfície do material é composta basicamente por compostos de alumínio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, dióxido de silício (SiO_2), cálcio (CaO) e ferro (FeO). Em menor proporção aparecem óxidos de magnésio (MgO) e manganês (MnO).

Tabela 4.2 – Porcentagem em massa dos elementos químicos encontrados nos fragmentos da amostra de escória.

Elemento (% m)	Al	Ca	Cl	Fe	K	Mg	Mn	O	P	S	Si	Te	Ti
F 1 Ponto 1	3,19	39,07	0	7,55	0	0,71	1,13	42,44	0	4,39	1,06	0	0,45
Ponto 2	0,94	38,87	0	6,14	0	1,58	2,26	48,98	0	0,72	0,49	0	0
Ponto 3	2,79	13,89	0	35,14	0	5,03	4,72	33,43	0	0,94	3,51	0,56	0
F 2 Ponto 1	0,71	44,18	0	18,68	0	0,83	1,29	22,69	0,74	0	4	4,84	2,03
Ponto 2	2,09	33,1	0,72	15,66	0,51	2,56	1,85	27,16	0	0	4,45	0	11,88
Ponto 3	0	7,65	0	73,4	0	4,5	10,38	4,06	0	0	0	0	0
F 3 Ponto 1	0,89	28,64	0	9,52	0	0,54	0	49,29	2,85	0,46	7,06	0	0,75
Ponto 2	0,5	37	0	1,23	0	0,56	0	59,68	0	0	1,03	0	0
Ponto 3	0,97	20,16	0	21,65	0	8,91	3,79	40,03	0	0	4,03	0,47	0
F 4 Ponto 1	0,38	40,68	0	2,23	0	0,94	0	47,88	0	0	7,61	0,27	0
Ponto 2	0,56	46,78	0	12,03	0	0	0	24,15	2,11	0	12,1	1,4	0,88
Ponto 3	0,27	42,22	0	1,29	0	0	0	45,39	0	0	10,83	0	0
F 5 Ponto 1	11,25	64,92	0	4,61	0	0	0	16,5	0	0	1,39	1,34	0
Ponto 2	23,04	40,26	0	2,45	0	1,61	1,35	27,19	0	0	2,44	1,66	0
Ponto 3	5,76	10,16	0	35,63	0	4,15	16,5	25,9	0	0	1,91	0	0
Média	3,56	33,84	0,05	16,48	0,03	2,13	2,88	34,32	0,38	0,43	4,13	0,70	1,07
Desvpad.	6,13	15,40	0,19	19,36	0,14	2,81	4,67	15,03	0,88	1,14	3,71	1,29	3,04

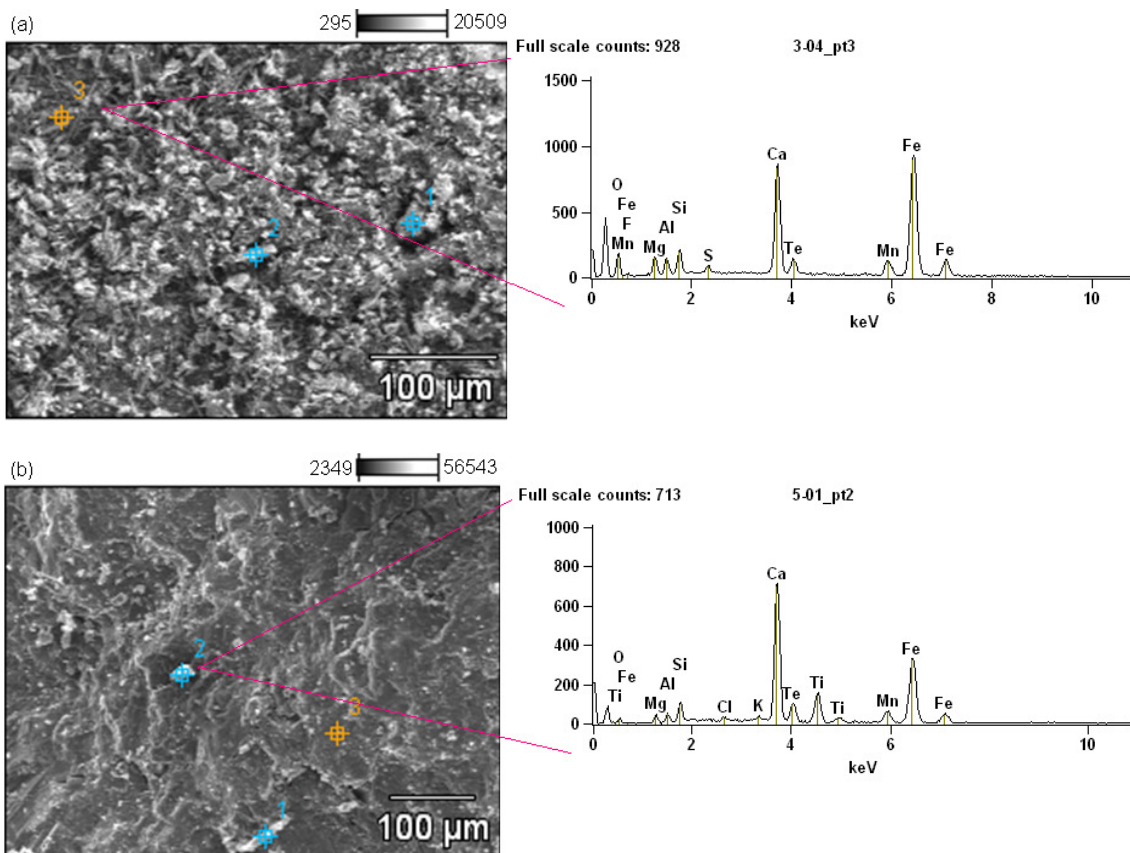


Figura 4.2 – (a) Morfologia em MEV do fragmento 1 e EDS do ponto 3; (b) fragmento 2 e EDS do ponto 2.

Morfologicamente as amostras de escória se mostram maciças, com textura rugosa.

Na Figura 4.2(a), nos pontos 1, 2 foram identificados cristais de ferrita cálcica hidratada $[\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}]$ e no ponto 3 cristal de portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$. Na Figura 4.2(b), nos pontos 1 e 2 foram identificados cristais de ferrita cálcica hidratada $[\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}]$ e no ponto 3 um cristal de monóxido de cálcio (CaO).

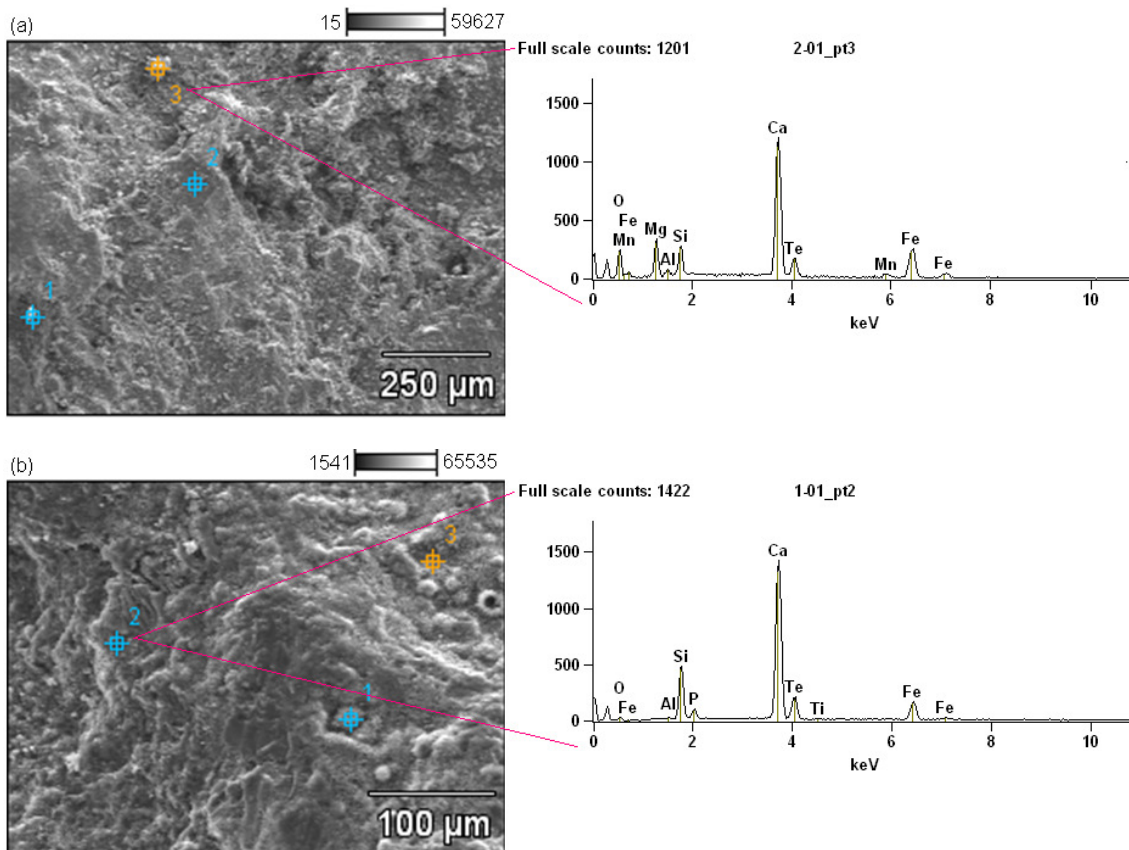


Figura 4.3 – (a) Morfologia MEV do fragmento 3 e EDS do ponto 3; (b) fragmento 4 e EDS do ponto 2.

Na Figura 4.3(a), nos pontos 1 e 2 foram identificados cristais de silicato de cálcio hidratado $[\text{CaOSiO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ e no ponto 3 wustita (FeO). Na Figura 4.3(b), nos pontos 1 e 2 foram identificados cristais de portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ e no ponto 3 silicato de cálcio (SiO_2).

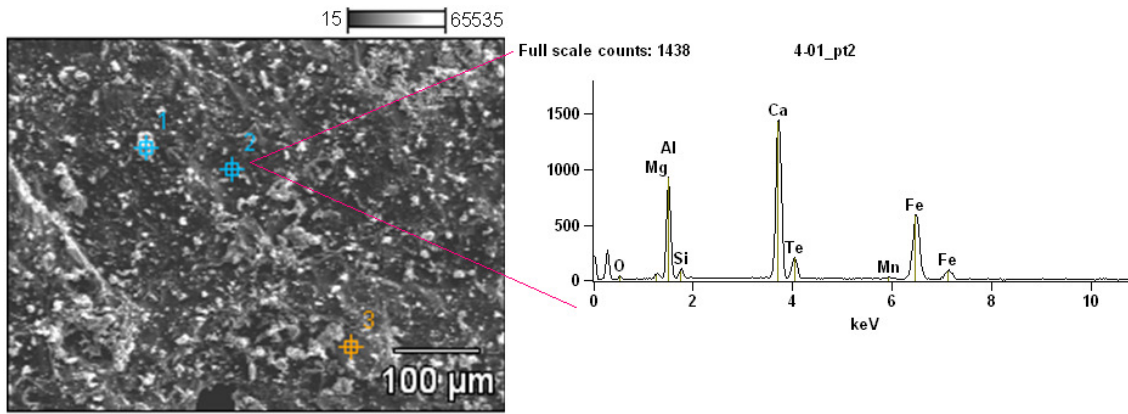


Figura 4.4 – Morfologia MEV do fragmento 5 e EDS do ponto 2.

Na Figura 4.4, nos pontos 1 e 2 foram identificados cristais de calcita (CaCO_3) e no ponto 3 cristais de ferro-aluminato de cálcio [$4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$].

4.1.4 - pH e ΔpH

O Quadro 4.1 apresenta o cálculo do ΔpH da amostra de escória. O valor positivo deste parâmetro indica a predominância de cargas positivas em sua superfície, porém em pequena magnitude, pois ele é próximo a zero. Sugere-se assim certa semelhança entre as cargas positivas e negativas na amostra. Ressalta-se também os altos valores de pH da amostra, demonstrando a elevada alcalinidade da amostra.

Quadro 4.1 – Determinação do ΔpH da amostra de escória.

pH (H_2O) = 12,51	$\Delta\text{pH} = 12,64 - 12,51$	$\Delta\text{pH} = 0,13$
pH (KCl) = 12,64	$\Delta\text{pH} = \text{pH (KCl)} - \text{pH (H}_2\text{O)}$	

4.1.5 - Condutividade Elétrica (CE)

A CE do extrato aquoso da amostra de escória foi de $252,53 \mu\text{S/cm}$. Segundo (Macêdo, 2004), as águas naturais possuem CE entre 10 e $100 \mu\text{S/cm}$, enquanto as muito poluídas apresentam CE acima de $1.000 \mu\text{S/cm}$.

4.1.6 - Solubilização e Lixiviação

As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam os resultados dos ensaios de lixiviação respectivamente para os parâmetros inorgânicos e orgânicos, incluindo os limites máximos permitidos de acordo com os anexos F da norma ABNT- NBR 10005:2004 e G da norma ABNT-NBR 10004:2004.

Tabela 4.3 – Resultados do ensaio de lixiviação da escória.

Parâmetro	Limite máximo permitido (mg/L)	Concentração Frasco 1 (mg/L)	Concentração Frasco 2 (mg/L)
As	1,0	<0,097	<0,097
Ba	70,0	0,0919	0,0942
Cd	0,5	<0,0088	<0,0088
Pb	1,0	0,210	0,242
Cr total	5,0	<0,0119	<0,0119
F ⁻	150	2,0	2,4
Hg	0,1	0,0001	0,0002
Ag	5,0	0,01	0,01
Se	1,0	0,02	0,02

Tabela 4.4 – Resultados do ensaio de solubilização da escória.

Parâmetro	Limite máximo permitido (mg/L)	Concentração Frasco 1 (mg/L)	Concentração Frasco 2 (mg/L)
As	0,01	0,076	0,076
Ba	0,7	2,359*	2,135*
Cd	0,005	0,001	0,001
Pb	0,01	0,001	0,001
CN ⁻	0,07	0,009	0,009
Cr total	0,05	0,011	0,011
Fenóis totais	0,01	0,001	0,001
F ⁻	1,5	1,1	1,2
Hg	0,001	0,0002	0,0003
NO ³⁻	10,0	0,08	0,06
Ag	0,05	0,01	0,01
Se	0,01	0,01	0,01
Al	0,2	0,071	0,055
Cl ⁻	250	2,0	2,0
Cu	2,0	0,004	0,004
Fe	0,3	0,015	0,015
Mn	0,1	0,005	0,004
Na	200	4,754	4,426
Surfactantes	0,5	0,053	0,035
SO ₄ ²⁻	250	1,747	1,747
Zn	5,0	0,004	0,004

De acordo com o item 4.2.1.2 da norma ABNT-NBR 10004, a referida amostra é classificada como resíduo Classe I, por apresentar características corrosivas ($\text{pH} \geq 12,5$). A amostra também é considerada não reativa, não inflamável, não tóxica e conforme mostram as tabelas 4.3 e 4.4, a amostra não apresentou teores acima do permitido para o ensaio de lixiviação. Para o ensaio de solubilização, somente o teor de bário se encontra acima do limite máximo permitido, ressalta-se que o teor de Se está no limite máximo permitido.

4.1.7- Análise Granulométrica

A Figura 4.5 apresenta a curva granulométrica da amostra de escória natural, que mostra grãos variando entre 20 e 60 mm. Desta forma a escória pode ser classificada como brita 3. Vale lembrar que a escória aplicada nos ensaios de lixiviação, mostrados adiante, foi pulverizada em granulometria inferior a 200 mesh (0,074 mm).

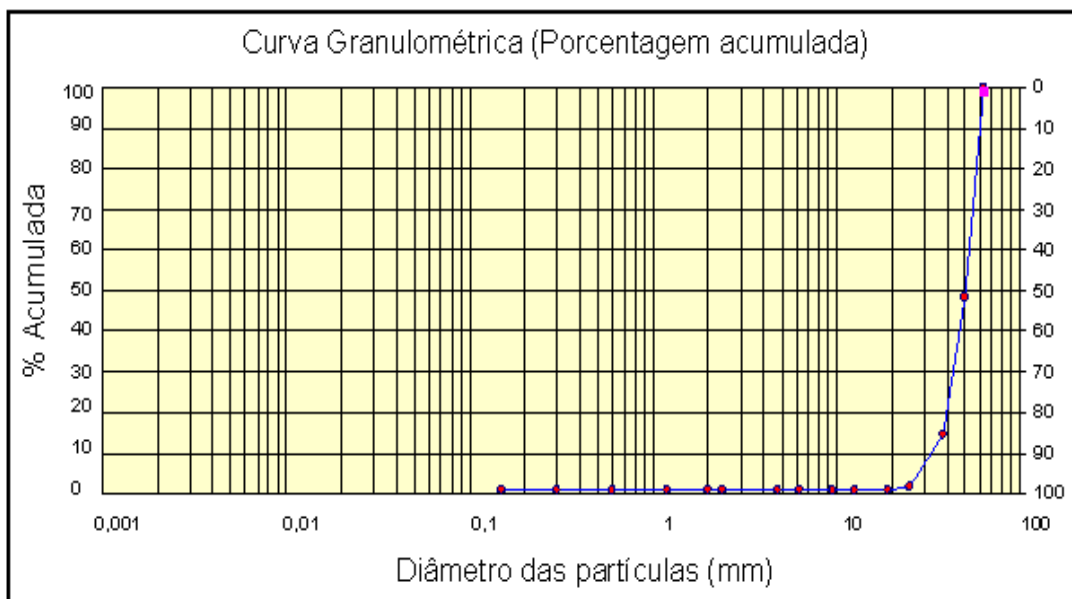


Figura 4.5 – Curva granulométrica da amostra de escória.

4.1.8 - Massa Específica Aparente, Absorção D'Água e Porosidade Aparente

A Tabela 4.5 traz os resultados obtidos em alguns ensaios físicos da amostra de escória executados por Fernandes (2009). De forma geral observam-se baixos valores relativos de porosidade e absorção d'água. Por outro lado, as amostras apresentaram altos valores relativos de massa específica aparente, possivelmente relacionados aos altos teores de ferro das amostras (ver Tabela 4.1).

Tabela 4.5 – Massa específica aparente, absorção de água e porosidade aparente da amostra de escória (Fernandes, 2009).

CP	Massa. Específica Aparente	Absorção de Água	Porosidade Aparente
	g/cm ³	(%)	(%)
M1	3,90	1,49	4,21
M2	3,71	0,92	2,47
M3	3,56	1,36	3,50
Média Total	3,73	1,26	3,39

4.2 – Caracterização do Estéril

Abaixo são apresentados os ensaios físicos, químicos e mineralógicos no estéril, bem como as referências que foram utilizadas para sua execução no Laboratório de Geotecnia da UFOP.

- Análise granulométrica conjunta (ABNT-NBR 7181);
- Limites de Atterberg da fração fina (NBR 6459 e 7180);
- Massa específica dos sólidos (NBR 6508);
- Capacidade de troca catiônica e superfície específica da amostra de estéril (Pejon, 1992);
- Potencial hidrogeniônico e ΔpH (Camargo *et. al.* 1986);
- Condutividade Elétrica (CE) (Camargo *et. al.* 1986);
- Espectrometria de Emissão Atômica (ICP);
- Difração de Raio-X;
- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV – EDS.

4.2.1 - Espectrometria de Emissão Atômica (ICP)

A Tabela 4.6 mostra dosagens de metais na amostra de estéril. As maiores concentrações observadas foram de Al, K, Fe, Ti e Zr. Destaca-se a baixa concentração encontrada para o elemento enxofre, sinalizando que a pirita já foi consumida pelo intemperismo.

Tal como para a amostra de escória (item 4.1), foi considerado como “branco” a mistura de ácidos adicionados à amostra durante o seu processo de digestão.

Tabela 4.6 – Resultados das análises em ICP da amostra de estéril.

Nl	Concentração	Branco	PQ09 74	PQ09 76	PQ09 78
Al	mg/Kg	1836	164711	154213	161440
As	mg/Kg	LQ	92,2	96,8	96,6
Ba	mg/Kg	29,64	773	740	852
Be	mg/Kg	LQ	9,43	8,58	9,15
Bi	mg/Kg	LQ	LQ	LQ	LQ
Ca	mg/Kg	2965	1151	842	1253
Cd	mg/Kg	LQ	LQ	LQ	LQ
Co	mg/Kg	LQ	33,37	35,43	34,52
Cr	mg/Kg	4,058	8,94	8,59	8,38
Cu	mg/Kg	13,74	5,37	3,115	3,884
Fe	mg/Kg	297,6	35454	35373	35811
K	mg/Kg	142,6	77316	75260	76,037
Li	mg/Kg	0,4271	81,1	78,1	77
Mg	mg/Kg	92,3	601	575	591
Mo	mg/Kg	262,4	365,2	377,4	372
Na	mg/Kg	LQ	786	753	799
Ni	mg/Kg	LQ	LQ	LQ	2,416
P	mg/Kg	LQ	1085	1090	1070
Pb	mg/Kg	43,27	196,7	207,1	228,9
S	mg/Kg	LQ	352,6	359,9	410,9
Sb	mg/Kg	LQ	LQ	LQ	LQ
Sc	mg/Kg	0,2553	2,367	2,227	2,194
Sr	mg/Kg	17,02	681	684	669
Th	mg/Kg	LQ	167,8	170,6	163,5
Ti	mg/Kg	LQ	3841	4610	3827
V	mg/Kg	LQ	425,8	417,4	399,2
Y	mg/Kg	0,2751	216,6	210,3	208,3
Zn	mg/Kg	81	182,5	135,8	132,7
Zr	mg/Kg	5,69	2036	1903	1951

*LQ é o limite de detecção do aparelho.

4.2.2 - Difração de Raios-X

A Figura 4.6 apresenta o difratograma de Raios-X do estéril. Os principais constituintes mineralógicos identificados foram: ortoclásio (KAlSi_3O_8), caulinita [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], flogopita [$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$], muscovita [$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$], gibbsite [$\text{Al}(\text{OH})_3$] e goetita [$\text{Fe}^{+3}\text{O}(\text{OH})$]. Apesar de a amostra conter enxofre (Tabela 4.6), no difratograma não foram identificados sulfetos.

Esta mineralogia parece compatível com as observações da geologia de campo, que revelaram tratar-se de rochas alcalinas bastante intemperizadas. Infere-se que o ortoclásio, a flogopita e a muscovita sejam minerais primários, enquanto a caulinita, a gibbsite e a goetita sejam secundários.

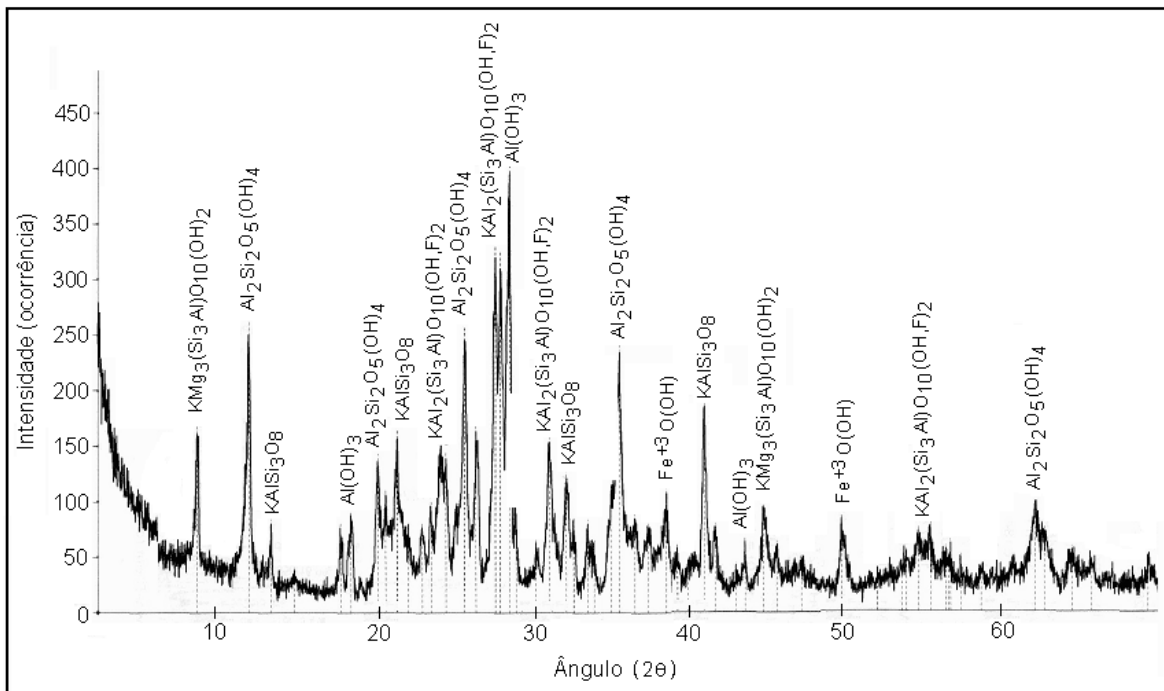


Figura 4.6 – Difratograma de raios-X da amostra de estéril.

4.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura MEV - EDS

As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam as fotomicrografias obtidas para alguns fragmentos da amostra de estéril. A Tabela 4.7 apresenta as espécies químicas de alguns pontos dos fragmentos e suas respectivas porcentagens obtidas em EDS.

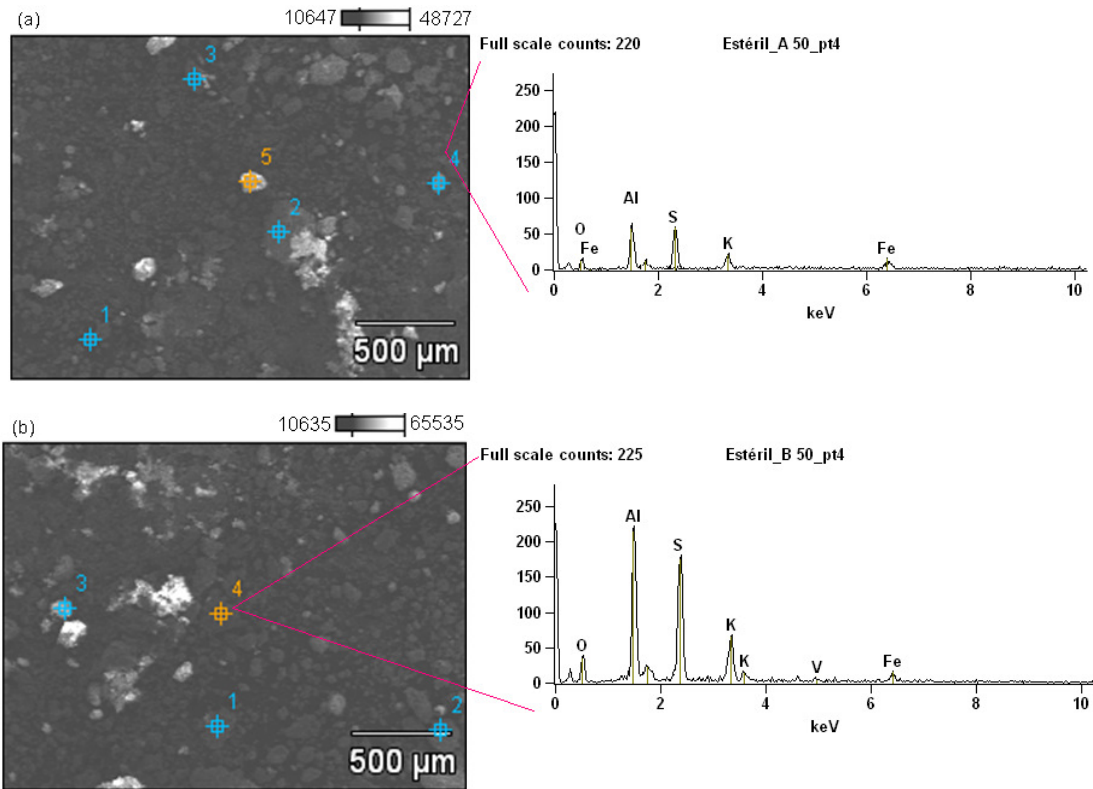


Figura 4.7 – (a) Morfologia MEV do fragmento do estérel A e EDS do ponto 4; (b) fragmento B e ponto 3.

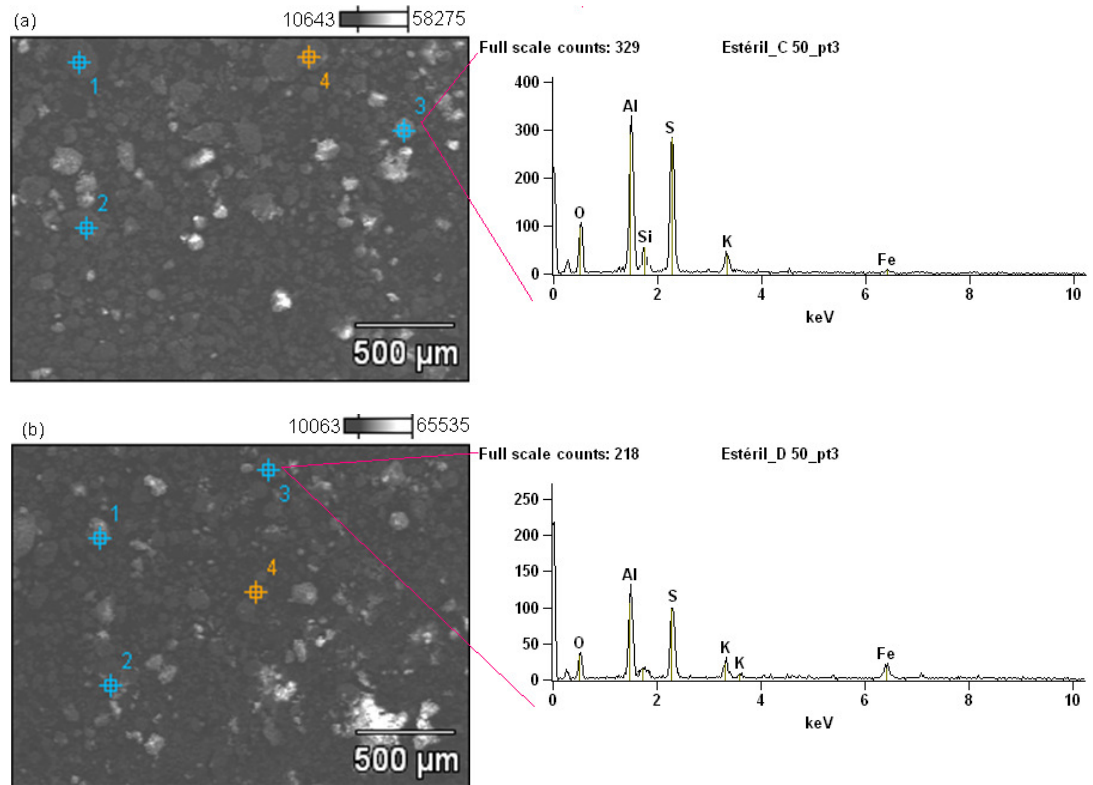


Figura 4.8 – Morfologia do fragmento de estérel C e EDS do ponto 3; (b) fragmento D e ponto 3.

A amostra apresentou sinais de intemperização e foi possível identificar cristais de pirita apenas no fragmento D. Destaca-se que a pirita não foi detectada pelo difratograma de raios-X, talvez por já ter sido consumida pelo intemperismo quando da realização do ensaio.

Tabela 4.7 – Teores químicos (porcentagem em massa) obtidos em diferentes pontos de alguns fragmentos da amostra de estéril.

Elemento (% m)	Al	Fe	K	O	S	Ti	V
F A Ponto 1	15,47	0	8,97	48,77	26,79	0	0
Ponto 2	17,62	0	5,69	57,59	19,09	0	0
Ponto 3	19,28	0	2,85	57,25	20,62	0	0
Ponto 4	19,63	13,08	9,4	35,58	22,31	1,12	0
Ponto 5	15,16	2,31	7,02	51	23,38	2,31	0
F B Ponto 1	15,71	2,04	4,42	58,9	18,92	0	0
Ponto 2	13,5	23,92	8,68	33,57	20,33	0	0
Ponto 3	17,62	2,76	2,12	59,01	18,49	0	0
Ponto 4	21,44	4,65	10,25	38,27	24,18	0	1,2
F C Ponto 1	13,42	2,08	7,31	53,07	24,12	0	0
Ponto 2	14,88	58,79	14,61	0	11,72	0	0
Ponto 3	20,27	2,48	3,85	50,61	22,81	0	0
Ponto 4	17,27	7,5	2,6	55,93	16,7	0	0
F D Ponto 1	11,25	0	11,68	49,16	27,91	0	0
Ponto 2	19,32	9,08	9,29	40,8	21,5	0	0
Ponto 3	20,4	12,11	5,47	42,2	19,81	0	0
Ponto 4	24,29	8,08	6,76	31,55	29,32	0	0
Média	17,44	8,76	7,12	44,90	21,65	0,20	0,07
Desvpad.	3,36	14,35	3,44	14,74	4,29	0,61	0,29

Os resultados da análise estéril da Tabela 4.7 se assemelham em parte aos da difração de raios-X. Foram encontrados maiores teores de oxigênio, enxofre e alumínio que a difratometria, que podem estar associados à presença de ortoclásio, caulinita, flogopita, muscovita, gibsita e pirita.

4.2.4 - pH e ΔpH

O Quadro 4.2 apresenta o ΔpH da amostra de estéril. Seu valor negativo indica a predominância de cargas negativas na superfície deste material, o que significa que ele retém mais cátions do que ânions.

Segundo Macêdo (2004), a acidez total é resultado do teor de dióxido de carbono (CO₂) livre, ácidos minerais, ácidos orgânicos e sais de ácidos fortes na água. Ela pode ser classificada em carbônica, mineral e orgânica, dependendo do valor de pH encontrado. Como o valor encontrado para o pH em água do estéril foi 6,1, se situando entre 4,5 e 8,3, sua acidez pode ser classificada como predominantemente carbônica, devido principalmente à presença de gás carbônico livre (CO₂).

Quadro 4.2 – Determinação do ΔpH da amostra de estéril.

pH (H ₂ O) = 6,01	ΔpH = 4,79 - 6,01	ΔpH = -1,22
pH (KCl) = 4,79	ΔpH = pH (KCl) - pH (H ₂ O)	

4.2.5 - Condutividade Elétrica (CE)

A condutividade elétrica do extrato aquoso do estéril foi de 252,37 μS/cm, valor muito próximo ao encontrado para amostra de escória (252,53 μS/cm).

4.2.6 – Caracterizações Física e Físico-Química

Na Tabela 4.8 são apresentados os valores encontrados para a massa específica dos sólidos, granulometria, limites de Atteberg, capacidade de troca catiônica e superfície específica da amostra de estéril do BF-4, conforme Guimarães (2008).

Com base nas frações granulométricas determinadas, conclui-se que a amostra de estéril é basicamente um silte arenoso. De acordo com o Sistema Unificado de Classificação dos Solos (SUCS), a amostra pode ser classificada como SM, areia siltosa.

Os valores de CTC e SE indicam que a amostra possui baixa reatividade. Por estes resultados infere-se que o argilomineral presente na amostra deva ser a caulinita, que apresenta SE variando entre 10 e 20 m²/g e CTC entre 3 e 10 cmol/kg, confirmando os resultados da difratometria de Raios-X.

Tabela 4.8 – Resultados dos ensaios físicos e físico-químicos da amostra de estéril (Fonte: Guimarães, 2008).

Propriedades	Amostra de Estéril			
	1	2	3	Média
Massa esp. dos sólidos ρ_s (g/cm ³)	2,733	2,740	2,824	2,828
Granulometria (%)				
Argila (<0,002 mm)	15,7	19,8	17,9	19,3
Silte (0,002 – 0,075 mm)	29,6	31,7	30,0	28,6
Areia fina (0,06 – 0,2 mm)	8,9	8,5	8,6	9,7
Areia média (0,2 – 0,6 mm)	9,1	8,4	11,4	9,4
Areia grossa (0,6 – 2 mm)	11,2	9,9	10,3	10,9
Pedregulho (2 – 60 mm)	25,5	21,7	21,8	22,1
Limites de Atteberg (%)				
Limite de plasticidade (LP)	27,6	28,3	27,4	28,9
Limite de liquidez (LL)	28,7	29,2	28,4	29,7
Índice de Plasticidade	1,1	0,9	1,0	0,8
Capacidade de troca de cátions (CTC) (cmol/kg)	0,9	1,4	0,7	0,9
Superfície específica (SE) (m ² /g)	7,1	10,8	5,2	6,9

4.3 – Caracterização da Cal Hidratada

4.3.1 - Difração de Raios-X

A Figura 4.9 apresenta o difratograma de Raios-X da cal hidratada. Os principais constituintes mineralógicos identificados foram: portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], traços de brucita [$\text{Mg}(\text{OH})_2$], calcita [CaCO_3] e quartzo [SiO_2].

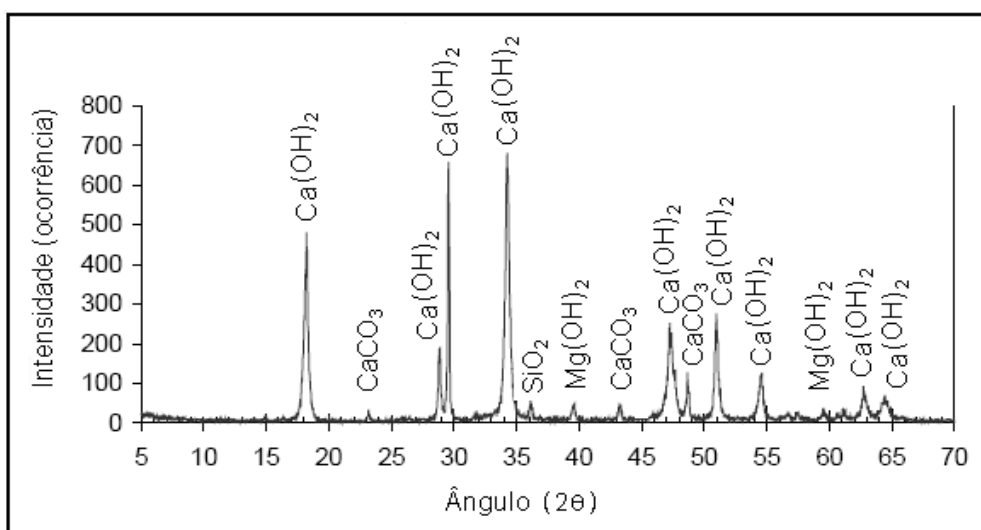


Figura 4.9 – Difratograma de raios-X da amostra de cal hidratada.

4.4 – Ensaio de Lixiviação

A Tabela 4.9 resume esquematicamente as características dos ensaios realizados nas colunas de lixiviação. Informa-se que a água destilada utilizada nestes ensaios apresentou pH variando entre 5,80 e 6,01 e condutividade elétrica entre 0,99 e 1,77 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tabela 4.9 – Resumo esquemático dos ensaios de lixiviação B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

Coluna	Massa de Estéril (Kg)	Tipo de Cobertura	Espessura da Cobertura (cm)	Massa de escória na cobertura (Kg)	Massa de cal na cobertura (Kg)	Volume Total de Água Percolada (L)
B ₁	10,547	-	-	-	-	27,44
C ₁	10,547	escória	5	1,054	-	27,44
C ₂	10,547	10% escória e 90% estéril BF4	17	0,656	-	27,44
C ₃	10,547	10% cal hidratada e 90% estéril BF4	17	-	0,656	27,44
M ₁	0,125	escória	17	0,013	-	0,594

Ao longo dos experimentos houve adensamento das amostras nas colunas, em função da acomodação das partículas na presença de água. Para as colunas B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁, a compactação em relação à altura inicial foi de 23%, 18%, 15%, 20% e 9%, respectivamente.

Nos parágrafos que se seguem são apresentados os resultados gerais obtidos do monitoramento do lixiviado dos ensaios, bem como comparações entre eles. É importante ressaltar que apesar dos resultados do ensaio M₁ ter sido apresentado juntamente com os resultados dos demais ensaios, a intenção não é estabelecer comparação entre a micro e a macro-coluna, uma vez que as quantidades e granulometrias das amostras utilizadas são muito diferentes.

4.4.1 – Parâmetros Físico-Químicos

Os valores encontrados para pH, Eh, CE, temperatura, acidez e sulfato dos cinco ensaios encontram-se nos anexos A, B, C, D, E e F, respectivamente.

- Potencial Hidrogeniônico (pH)

O ensaio B₁ (Figura 4.10) apresentou valores de pH que pouco variaram ao longo do tempo, situando-se entre 4,12 e 4,68. Estes valores demonstram a acidez pré-existente da amostra, o que era esperado em função do seu estado avançado de intemperismo.

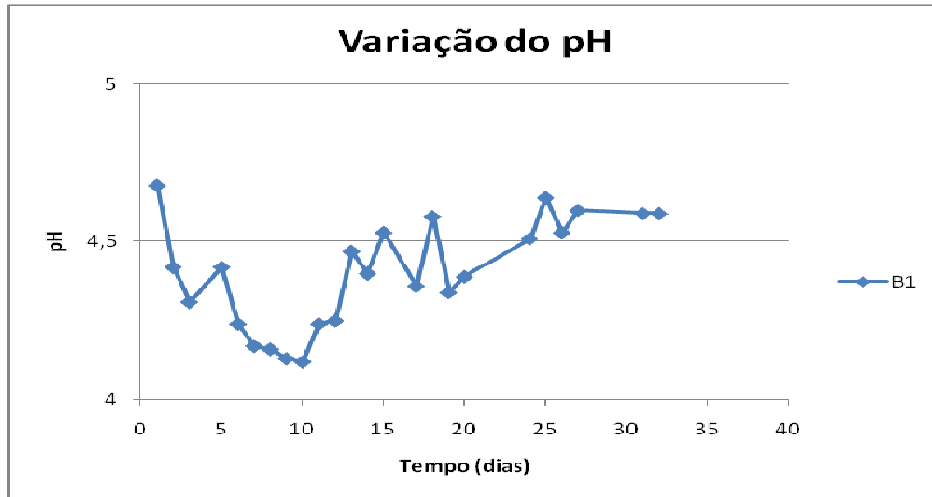


Figura 4.10 – Variação de pH em função do tempo para o ensaio B₁.

O ensaio C₁ (Figura 4.11), por sua vez, inicialmente apresentou valores de pH muito semelhantes aos valores do ensaio B₁ até o 12^o dia; a partir desta data houve elevação de pH em aproximadamente 1 unidade até o final do tempo de ensaio. A variação total de pH foi de 4,28 a 5,56.

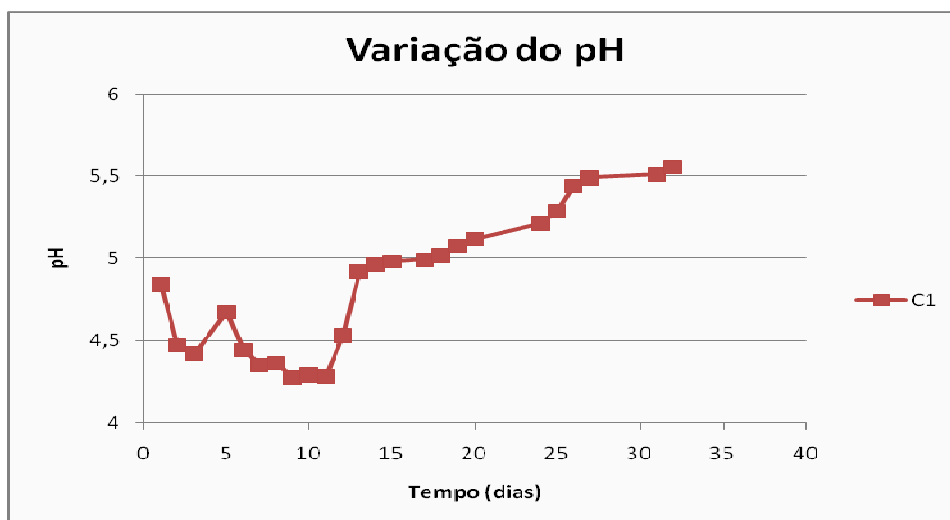


Figura 4.11 – Variação de pH em função do tempo para a coluna de lixiviação C₁.

Esta elevação do pH demonstra o efeito da cobertura de escória sobre o lixiviado quando comparada ao ensaio B₁. No entanto, o aumento de somente 1 ponto no pH não parece muito promissor em termos de abatimento da drenagem ácida.

Nos ensaios C₂ (Figura 4.12), com cobertura de escória, e C₃ (Figura 4.13), com cobertura de cal hidratada, foi possível se observar o aumento do pH desde o início, alcançando valores máximos da ordem de 10 ao final dos ensaios. Tais valores demonstram a eficiência dos aditivos aplicados em termos da elevação do pH.

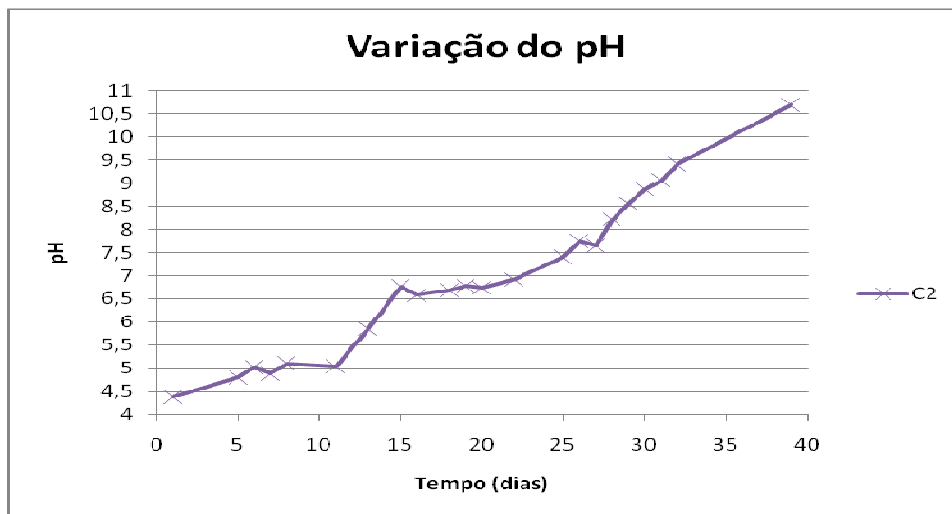


Figura 4.12 – Variação do pH em função do tempo para o ensaio C₂.

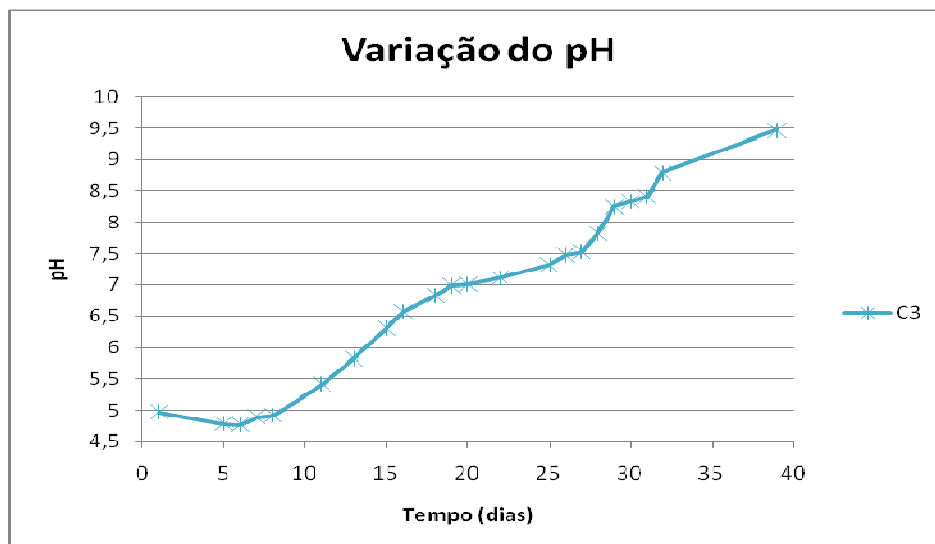


Figura 4.13 – Variação do pH em função do tempo para o ensaio C₃.

No ensaio M₁ (Figura 4.14), a partir do sexto dia observou-se aumento significativo de pH, alcançando aproximadamente 8 ao final do ensaio.

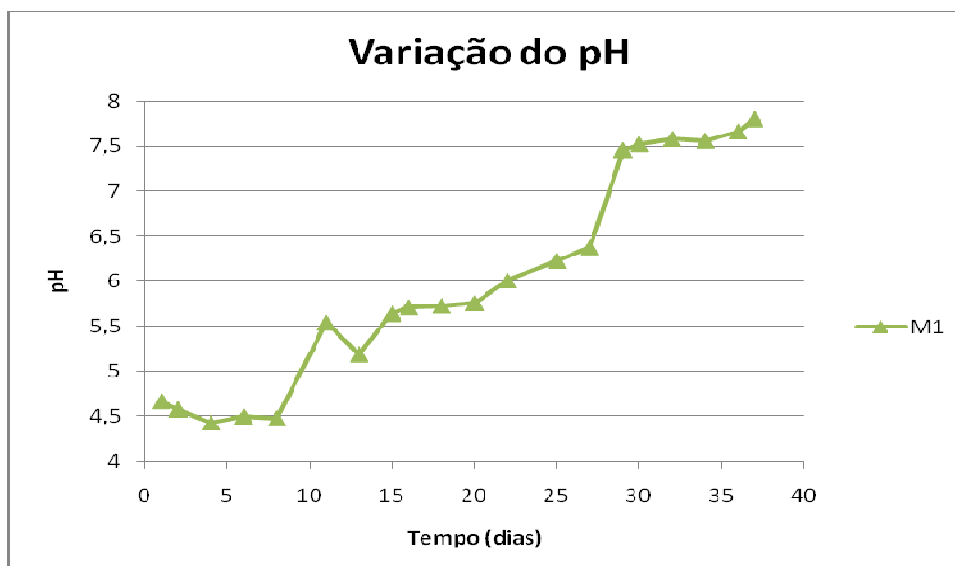


Figura 4.14 – Variação do pH em função do tempo no ensaio M₁ (micro-coluna).

A Figura 4.15 apresenta uma comparação entre os valores de pH em função do tempo para todos os ensaios. De maneira geral é possível se verificar a semelhança entre os gráficos das colunas C₂ e C₃, indicando semelhante eficiência da escória em relação à cal hidratada para aumentar o pH do lixiviado.

A Figura 4.15 também mostra a menor taxa de incremento de pH para os ensaios C₁ e M₁ em relação aos ensaios C₂ e C₃, fato que demonstra a menor eficiência das coberturas utilizadas nos ensaios C₁ e M₁.

Entretanto, como mostra a Tabela 4.9, a espessura das coberturas dos ensaios C₂ e C₃ apresentavam comprimentos maiores (cerca de 3 vezes) do que a cobertura do ensaio C₁, e talvez este fator também tenha contribuído para a maior eficiência da cobertura dos ensaios C₂ e C₃. Maiores comprimentos das coberturas acarretam maiores tempos de trânsito do lixiviado, resultando em maior solubilização dos álcalis presentes.

O ensaio M₁, apesar de apresentar massa de estéril e de escória bem inferior aos demais ensaios, apresentou um aumento de pH bastante significativo, embora inferior ao dos ensaios C₂ e C₃.

É preciso salientar que os aumentos de pH relatados se referem ao tempo de ensaio aplicado, de forma que o comportamento das coberturas em maiores prazos ainda deve ser melhor investigado. Certamente em maiores tempos haverá maior consumo dos álcalis e a eficiência das coberturas será comprometida.

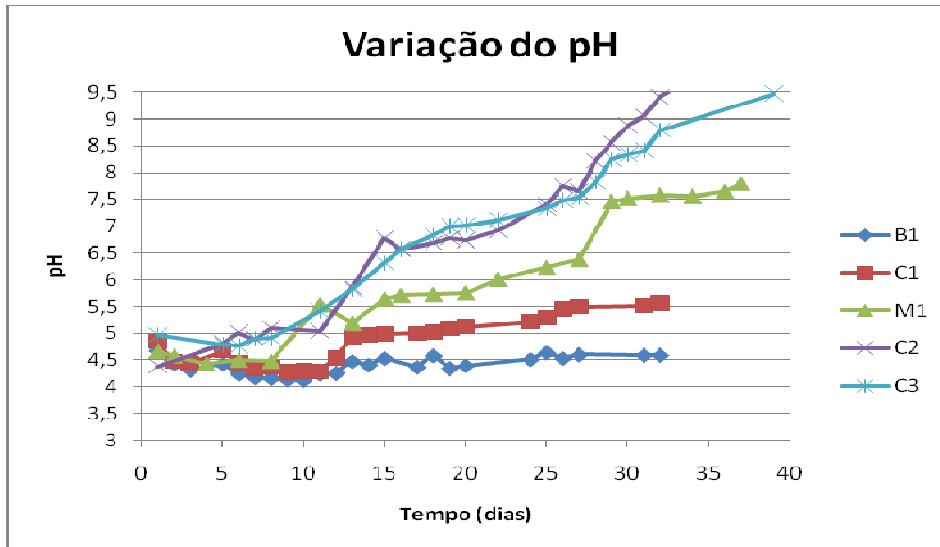


Figura 4.15 – Variação do pH em função do tempo para os ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

Para efeito de comparação, são apresentados os resultados da variação de pH e outros parâmetros nos ensaios de Roeser (2006) e Murta (2006), os quais receberam as denominações de I, IV e C. Esta comparação foi possível devido à semelhança das condições gerais dos ensaios e do material analisado, também proveniente de um dos bota-foras do CIPC-INB (Caldas, MG), o BF-8.

Um esquema dos ensaios IV de Murta (2006) e C de Roeser (2006) é apresentado na Figura 4.16. No ensaio I não se aplicou sistema de cobertura, à semelhança do ensaio B₁ do presente trabalho, funcionando como uma espécie de “branco”. Os resultados destes ensaios são apresentados na Tabela 4.10.

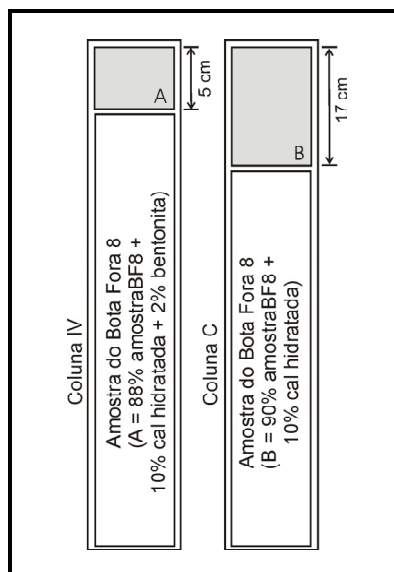


Figura 4.16 – Comparação esquemática entre as colunas IV e C de Murta (2006) e Roeser (2006).

Tabela 4.10 - Resultados dos ensaios I, IV e C de Murta (2006) e Roeser (2006).

Semanas	Acidez mgCaCO ₃ /L	pH	Eh	Coluna I ⁽¹⁾									
				CE μS/cm	Al μg/l	Ca mg/l	Fe μg/l	K mg/l	Mg mg/l	Mn μg/l	Na mg/l	Zn μg/l	SO ₄ mg/l
1a.	56	4,5	191,4	114,3	3486	4,85	13,0	4,85	0,9	106	2,39	348	26,8
2a.	58	4,4	218	82,57	1758	3,3	11,9	3,46	0,6	752	1,23	263	17,8
3a.	46	4,4	215,1	67,55	2288	2,7	13,9	2,69	0,4	582	0,72	217	14,9
4a.	42	4,4	192	60,04	1261	1,89	13,0	2,47	0,3	472	0,58	174	11,0
Coluna IV ⁽¹⁾													
1a.	130	4,6	207	446,6	9076	27,6	68	11,24	4,48	4974	6,82	1198	82,2
2a.	114	4,6	169	431,4	6896	18,9	46	9,81	2,96	3346	34,64	756	73,52
3a.	86	4,7	196	293,1	5362	13,9	31	8,43	1,86	1873	21,28	579	65,03
4a.	80	4,7	202	221,1	5333	11,5	22	7,01	1,24	1362	11,21	464	59,18
Coluna C ³													
1a.	27	4,4	299	381,6	22,27	49,27	8,4	5,39	1,78	1465	0,47	581	48,7
2a.	10	4,7	226	171,2	<LQ ⁽²⁾	21,92	13,6	2,89	0,77	631	1,07	200	19,24
3a.	16	5,58	276	141,9	<LQ ⁽²⁾	20,24	9,84	2,53	0,67	448	0,27	141	20,48
4a.	8,6	7,11	183	104,3	<LQ ⁽²⁾	17,79	6	2,1	0,48	318	0,15	95,7	9,11

⁽¹⁾ Murta (2006)

⁽²⁾ Limite de quantificação para alumínio igual a 20 μg/L

⁽³⁾ Roeser (2006)

Em relação ao ensaio I, o pH do ensaio B₁ ao final do experimento se mostrou ligeiramente maior (4,59). O ensaio C₁, quando comparado ao ensaio IV, apresentou um incremento maior de pH, o que indica que o seu sistema de cobertura foi mais eficiente. Em seu final, o ensaio C₁ apresentou pH igual a 5,56.

Quando comparados ao ensaio C, os ensaios C₂ e C₃ apresentaram incrementos maiores nos valores de pH, denotando maior eficiência das coberturas aplicadas nestes últimos ensaios. Os maiores valores de pH encontrados para os ensaios C₂ e C₃ foram 10,7 e 9,47, respectivamente (ver Figura 4.15). O ensaio M₁ apresentou valores de pH muito próximos aos da coluna C. No final do experimento, o valor de pH do ensaio M₁ era 7,8.

A Resolução CONAMA 357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos hídricos e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes para todo território nacional. Para esta resolução, os efluentes somente poderão ser lançados nos corpos de água se o pH estiver entre 5 e 9.

Já a Deliberação Normativa COPAM MG 10/1986 estabelece normas e padrões para a qualidade das águas estaduais e para o lançamento de efluentes nas coleções de águas. De acordo com esta norma, o pH de lançamento deve estar entre 6,5 e 8,5 (+/- 0,5).

O tratamento proposto no ensaio M₁ elevou o pH do material a valores que se enquadram aos limites estabelecidos pela legislação. Os valores de pH dos ensaios C₂ e C₃ são um pouco maiores. Talvez uma forma de decrescer este pH seria diminuir as massas de cal e escória utilizadas nos respectivos sistemas de cobertura, ou diminuir

um pouco o comprimento destes, de modo a se reduzir o tempo de trânsito do lixiviado.

- Potencial de Oxi-redução (Eh)

A Figura 4.17 apresenta um diagrama com a evolução do Eh do estéril no ensaio B₁. Nele são observados cinco picos de máximo: o primeiro no terceiro dia e os outros respectivamente no décimo, décimo quarto, vigésimo sexto e trigésimo segundo dias. São observados também picos de mínimo, no segundo, décimo terceiro, décimo oitavo, vigésimo quinto, e vigésimo oitavo dias.

Considerando que o volume de oxigênio dentro da coluna é constante, pois se trata de um sistema aberto, a variação nos valores de Eh pode ser devida à presença de íons férricos (forte oxidante), liberados quando a pirita é oxidada. Adicionalmente, o decréscimo nos valores de Eh pode estar relacionado com a hidrólise do íon férrico. De qualquer forma, considera-se que apesar dos picos não houve tendência nítida de variação de Eh, nem de incremento, nem de diminuição.

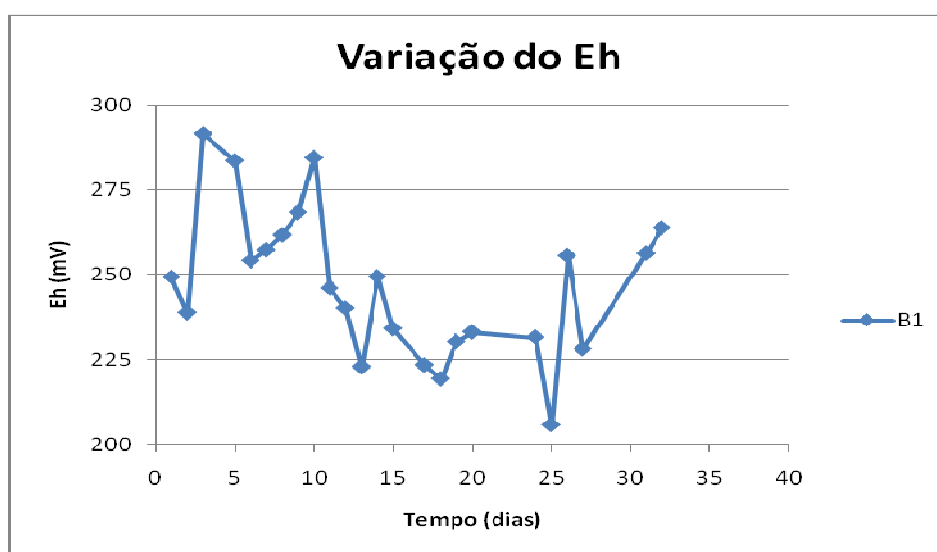


Figura 4.17 – Variação do Eh em função do tempo para o ensaio B₁.

O gráfico do Eh para o ensaio C₁ (Figura 4.18) mostra uma tendência de incremento deste parâmetro no início do ensaio, e decréscimo após o décimo quinto dia. Esse comportamento deve estar relacionado aos materiais alcalinos presentes na cobertura destas colunas. Estes, por sua vez, retirariam prótons (H⁺) do meio, diminuindo a oxidação da pirita (deslocamento do equilíbrio químico) e assim

diminuindo a oxidação do íon ferroso. Sendo assim, haveria menos íons férricos oxidantes em solução, tornando o meio mais redutor.

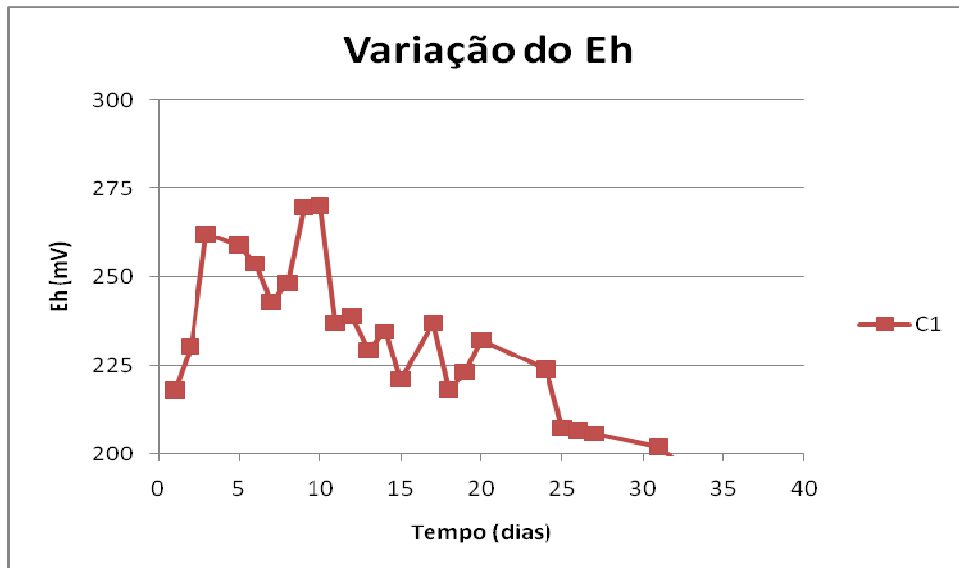


Figura 4.18 – Variação de Eh em função do tempo no ensaio C₁.

Nos ensaios C₂ (Figura 4.19) e C₃ (Figura 4.20), desde o início há uma tendência de diminuição no valor de Eh. A variação inicial de Eh no ensaio C₃ é menor até o sexto dia, e a partir daí há variações mais significativas. A partir do trigésimo segundo dia ocorre uma estabilização nos valores de Eh para ambos os ensaios. As mesmas considerações tecidas para explicar o comportamento do Eh no ensaio C₁ podem ser aplicadas aos ensaios C₂ e C₃.

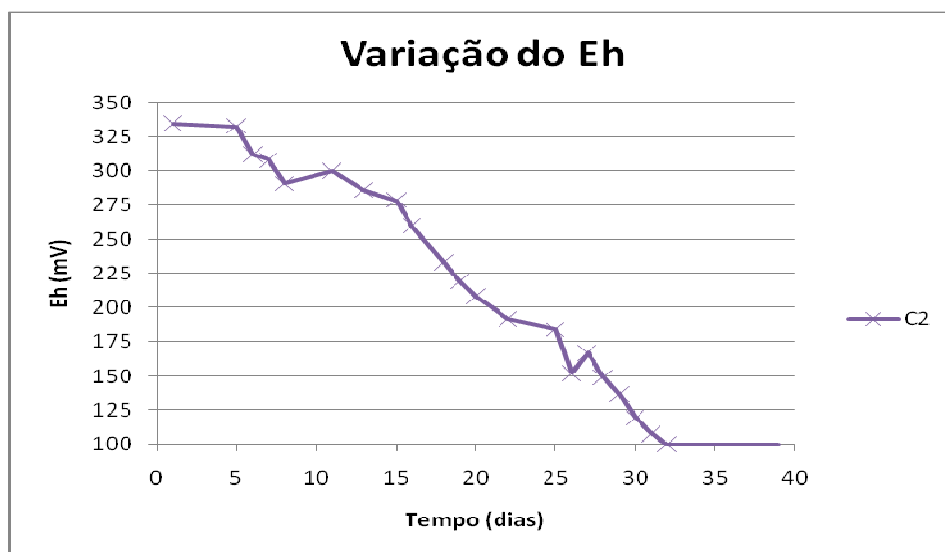


Figura 4.19 – Variação de Eh em função do tempo no ensaio C₂.

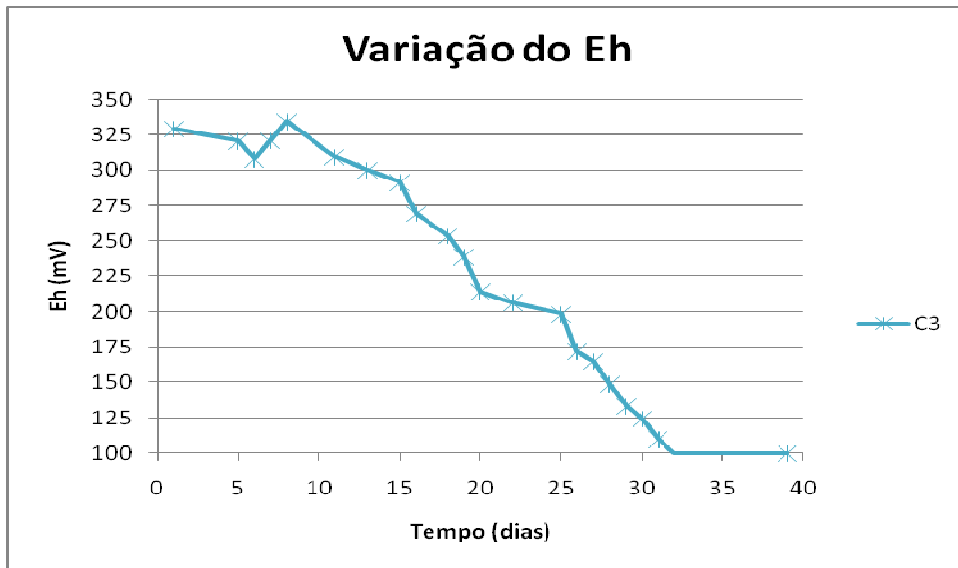


Figura 4.20 – Variação de Eh em função do tempo no ensaio C₃.

O gráfico de Eh em função do tempo para o ensaio M₁ (Figura 4.21) mostra um pequeno aumento inicial, com subsequente diminuição em taxa razoavelmente constante, tal qual nos ensaios C₂ e C₃. Certamente a cobertura de escória deste ensaio foi a responsável por esta diminuição.

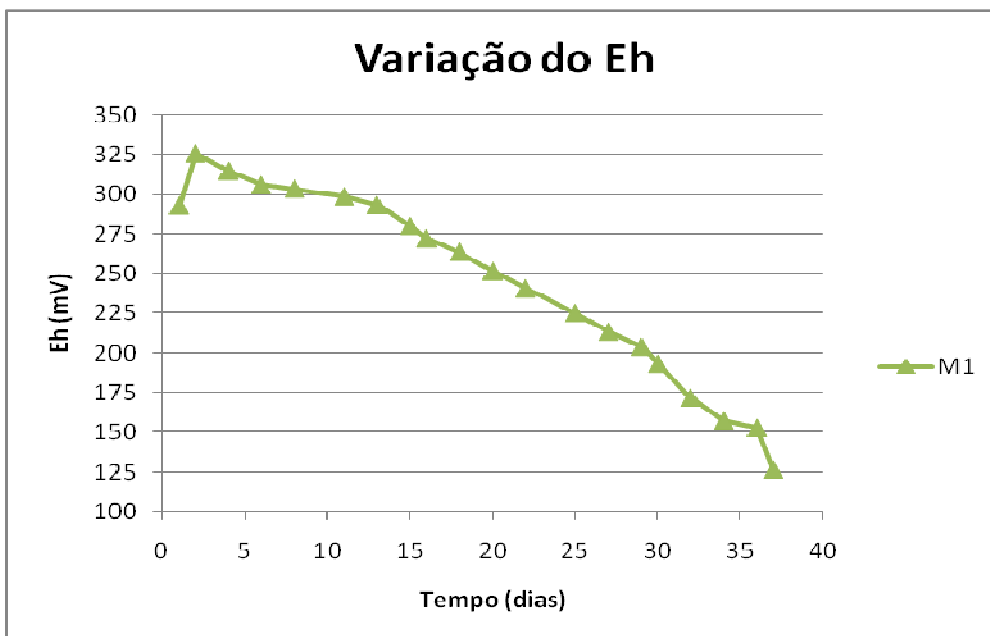


Figura 4.21 – Variação de Eh em função do tempo no ensaio M₁.

A Figura 4.22 apresenta uma comparação dos gráficos das figuras 4.17 a 4.21. Os gráficos dos ensaios B₁ e C₁ são bastante semelhantes, principalmente até o 26º

dia, com uma leve tendência de diminuição deste parâmetro com o tempo. Adicionalmente, observam-se padrões bastante semelhantes de queda de Eh nos gráficos dos ensaios C₂, C₃ e M₁, o que demonstra a influência das coberturas sobre este parâmetro. Os valores de Eh dos ensaios C₂ e C₃ se igualaram ao final do experimento.

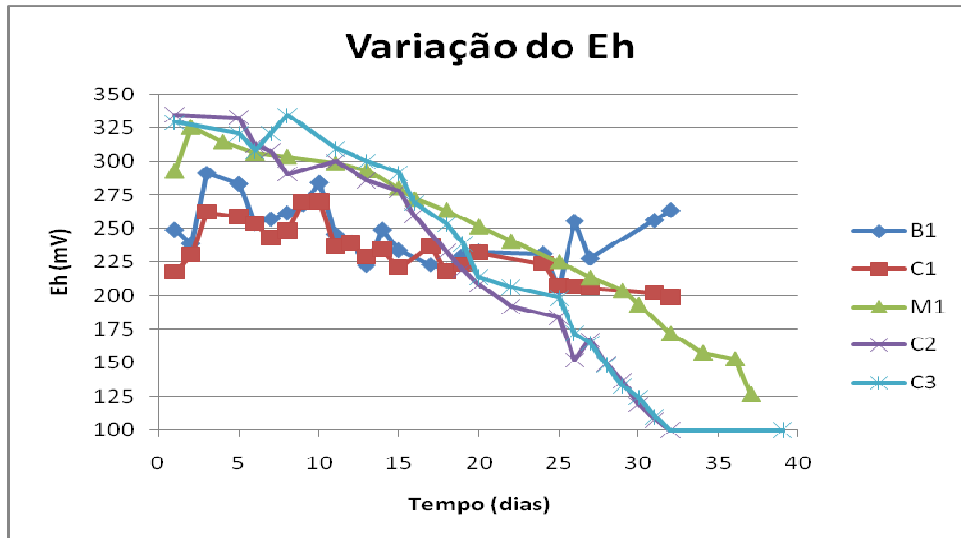


Figura 4.22 – Variação de Eh em função do tempo nos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

Comparando estes valores com os da Tabela 4.10 de Murta (2006) e Roeser (2006), percebe-se que o Eh do ensaio B₁ ao final do experimento se mostrou maior do que o Eh do ensaio I, sinalizando que as amostras do BF-4 possuem caráter um pouco mais oxidante do que as do BF-8. Por sua vez, o ensaio C₁ apresentou valores ligeiramente inferiores ao ensaio IV, o que indica que a cobertura (escória) foi mais eficiente. Os valores de Eh dos ensaios C₂ e C₃, ao final do experimento, apresentaram valores inferiores aos apresentados pelo ensaio C, o que demonstra que os sistemas de cobertura das colunas C₂ e C₃ foram mais eficientes. Os valores de Eh do ensaio M₁ são muito próximos dos valores encontrados para o ensaio C. Ao final do experimento, o valor de Eh do ensaio M₁ era 126,7 mV.

- Condutividade Elétrica (CE)

A condutividade elétrica é um indicativo da presença de íons em solução. Valores elevados de CE sinalizam a ocorrência de DAM.

A Figura 4.23 apresenta a variação de CE do estéril no tempo para o ensaio B₁. Observa-se um decréscimo em taxa razoavelmente constante no início do ensaio e diminuição nesta taxa ao final. O decréscimo nos valores de CE evidencia a lixiviação de íons na coluna, uma vez que a CE é diretamente proporcional aos íons dissolvidos em solução. No início do ensaio a solubilização é maior, e há um decréscimo com o tempo devido a diminuição da disponibilidade de íons solúveis.

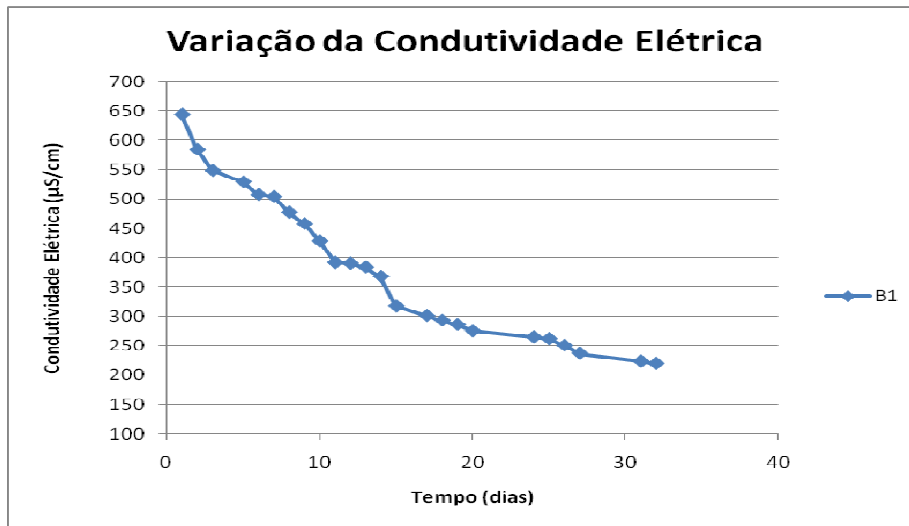


Figura 4.23 – Variação de CE em função do tempo para o ensaio B₁.

O gráfico do CE para o ensaio C₁ (Figura 4.24) mostra uma tendência de incremento deste parâmetro no início, e decréscimo após o terceiro dia. Esse comportamento pode estar relacionado à solubilização dos íons presentes no sistema de cobertura (10% escória e 90% estéril) deste ensaio.

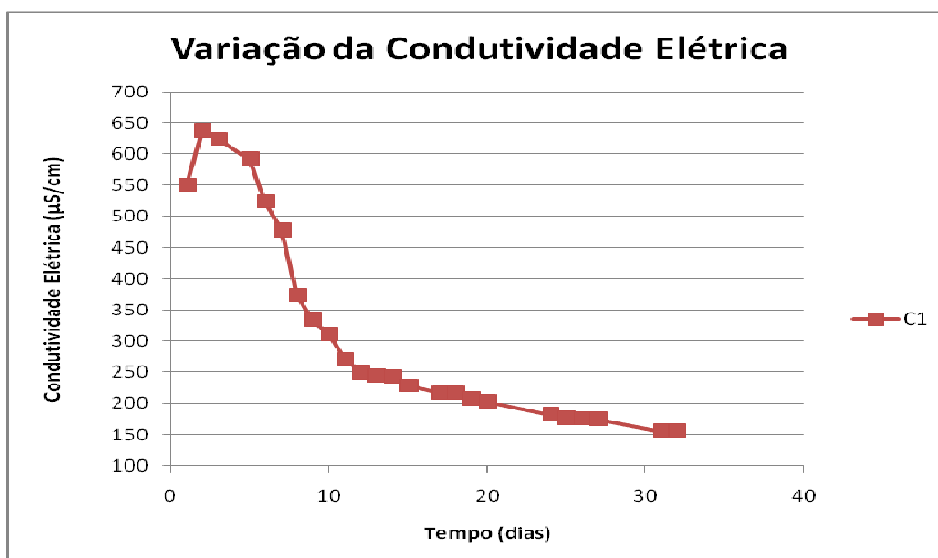


Figura 4.24 – Variação de CE em função do tempo para a coluna de lixiviação C₁.

Nos ensaios C_2 (Figura 4.25) e C_3 (Figura 4.26), desde o início há uma tendência de diminuição no valor de CE ao longo do tempo. A taxa de diminuição é um pouco menor no ensaio C_3 . Esse comportamento pode ser explicado pelo fato do pH do ensaio C_2 ser ligeiramente maior do que o pH do ensaio C_3 . As mesmas considerações tecidas para explicar o comportamento do CE no ensaio B_1 podem ser aplicadas nos ensaios C_2 e C_3 .

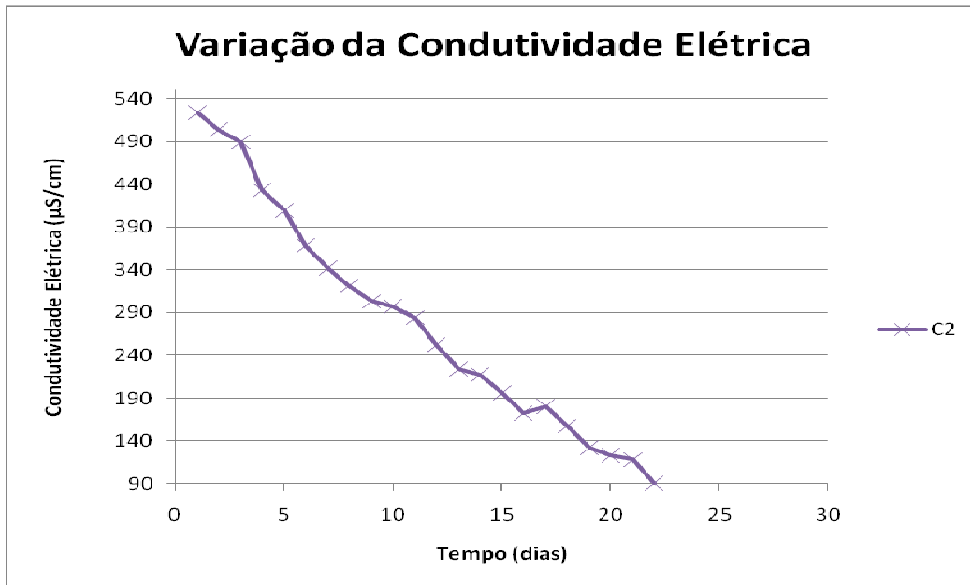


Figura 4.25 – Variação de CE em função do tempo para as colunas de lixiviação C_2 .

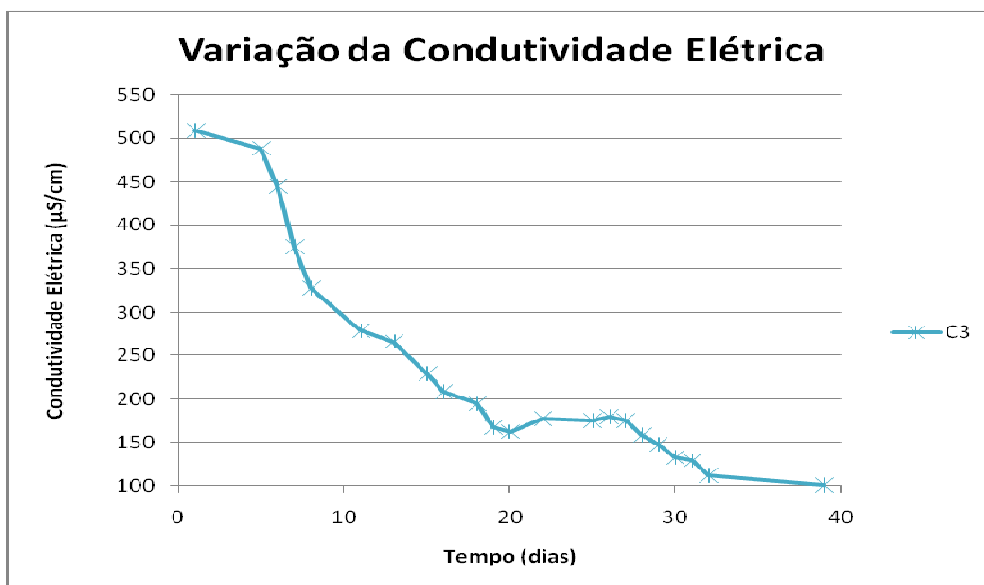


Figura 4.26 – Variação de CE em função do tempo para as colunas de lixiviação C_3 .

O gráfico de CE em função do tempo para o ensaio M_1 (Figura 4.27) mostra uma diminuição razoavelmente constante ao longo do ensaio, tal qual nos ensaios C_2 e C_3 . As mesmas considerações tecidas para explicar o comportamento do CE no ensaio B_1 podem ser aplicadas no ensaio M_1 .

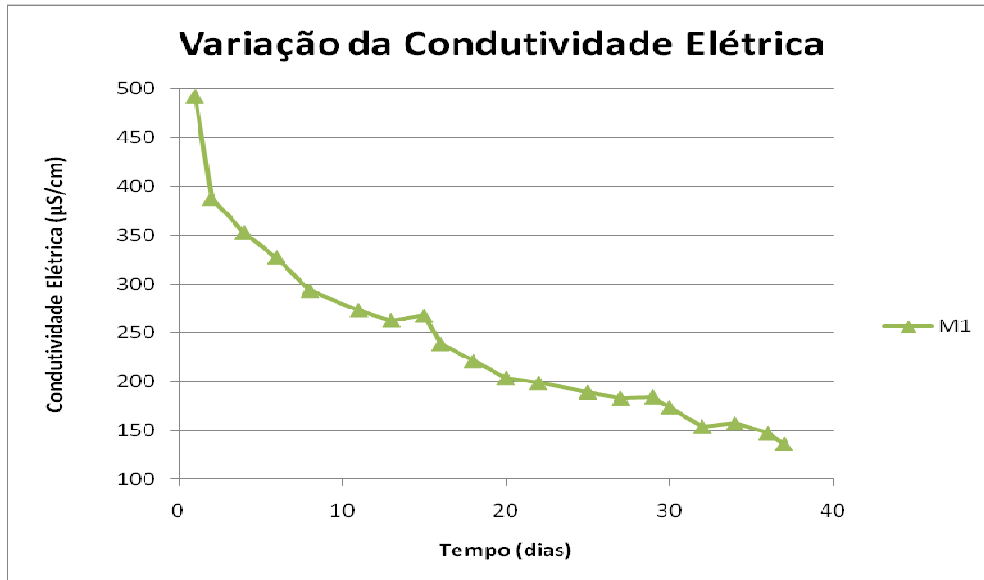


Figura 4.27 – Variação de CE em função do tempo para as colunas de lixiviação M_1 .

A Figura 4.28 apresenta uma comparação entre os valores de CE em função do tempo para todos os ensaios. A tendência geral observada é de decréscimo com o tempo. A maior taxa de decréscimo inicial é do ensaio M_1 , porém, ao final do ensaio os maiores decréscimos foram dos ensaios C_2 e C_3 .

Os ensaios C_2 e C_3 , apesar de possuírem sistemas de cobertura que contribuem para liberação de íons no lixiviado, apresentam valores de CE menores do que o ensaio B_1 . Esse comportamento pode ser explicado pelo fato dos ensaios C_2 e C_3 apresentarem pH consideravelmente menos ácido do que o ensaio B_1 , o que diminui a lixiviação de íons, com conseqüente diminuição de CE.

De forma geral, observam-se padrões semelhantes dos gráficos dos ensaios C_2 , C_3 e M_1 , o que demonstra a influência das coberturas destes ensaios sobre o lixiviado. Há uma tendência dos valores de CE das colunas C_1 , M_1 e C_3 se igualarem ao final do experimento.

Em relação aos valores de CE dos ensaios de Murta (2006) e Roeser (2006) (Tabela 4.10), vemos que o CE do ensaio B_1 se mostrou consideravelmente maior do

que do ensaio I, sinalizando que o processo de DAM do BF-4 se apresenta em estágio mais avançado do que no BF-8.

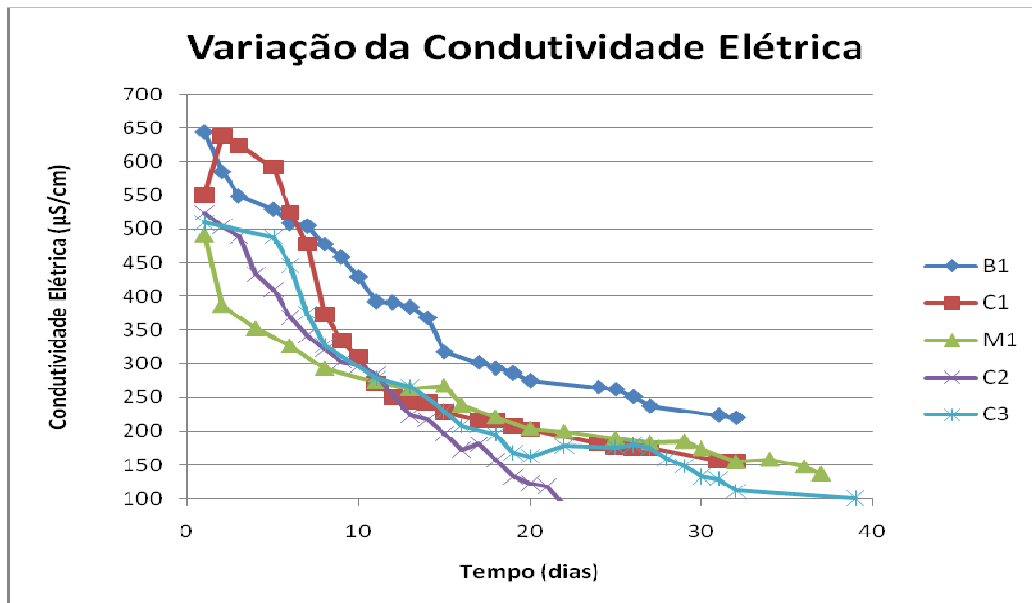


Figura 4.28 – Variação de CE nos ensaios B₁, C₁, C₂ e C₃ e M₁.

Comparando-se os resultados do ensaio C₁ em relação ao ensaio IV, observa-se que inicialmente o ensaio C₁ apresentou valores superiores de CE, tornando-se menores ao final do ensaio. Os valores de CE dos ensaios C₂ e C₃, ao final do experimento, apresentaram valores inferiores aos apresentados pelo ensaio C, o que mostra que os sistemas de cobertura das colunas C₂ e C₃ foram mais eficientes. Os valores de CE do ensaio M₁ foram os que mais se aproximaram dos valores encontrados para o ensaio C. Ao final do experimento, o valor de CE do ensaio M₁ era 136,43 µs/cm.

De acordo com o item 4.2.4, que trás a classificação das águas em naturais ou poluídas, os valores de CE obtidos classificam o lixiviado dos ensaios B₁, C₁ e M₁ como poluído, pois são superiores a 100 µs/cm. O lixiviado do ensaio C₃ é ligeiramente poluído e do ensaio C₂ natural.

- Temperatura

A Figura 4.29 apresenta diagrama com a variação da temperatura ao longo do tempo para todos os ensaios. Com exceção do ensaio B₁, o comportamento geral foi

de aumento da temperatura dos ensaios com o tempo.

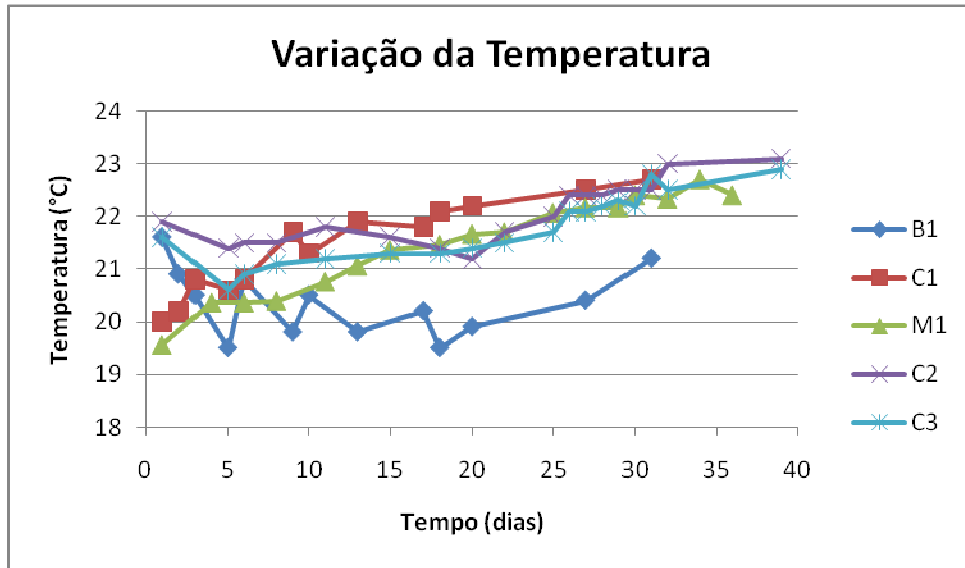


Figura 4.29 – Variação de temperatura em função do tempo para os ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

Esperava-se um aumento mais significativo de temperatura para os ensaios C₁, C₂, C₃ e M₁ em função da neutralização do ácido gerado pelos sistemas de cobertura dessas colunas (reação exotérmica), contudo as variações de temperatura foram muito pequenas, indo de 19 a 23 °C, mantendo-se dentro da faixa ambiental.

4.4.2 – Parâmetros Químicos

A Figura 4.30 apresenta a evolução da Acidez do estéril no tempo para o ensaio B₁. Observa-se uma pequena tendência de incremento deste parâmetro no início e decréscimo em taxa constante a partir do décimo dia. De forma geral, a acidez variou de 64 a 34 mg de CaCO₃/L e este decréscimo deve estar relacionado à diluição imposta pela percolação.

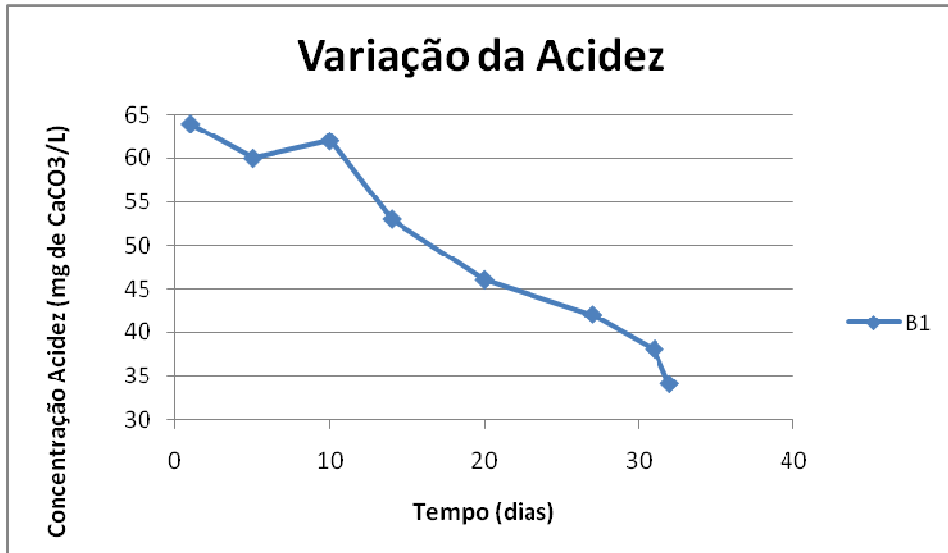


Figura 4.30 – Variação de Acidez em função do tempo para a coluna de lixiviação B₁.

O gráfico de acidez para o ensaio C₁ (Figura 4.31) mostra uma tendência de decréscimo deste parâmetro desde o início do ensaio, variando de 60 a 18 mg de CaCO₃/L. A partir do vigésimo sétimo dia, a diminuição da acidez se dá de forma mais acentuada. Esse comportamento pode estar relacionado tanto à diluição imposta pela percolação, mas também ao material alcalino (escória) presente na cobertura desta coluna, que neutralizaria parte do ácido gerado, diminuindo a acidez do meio.

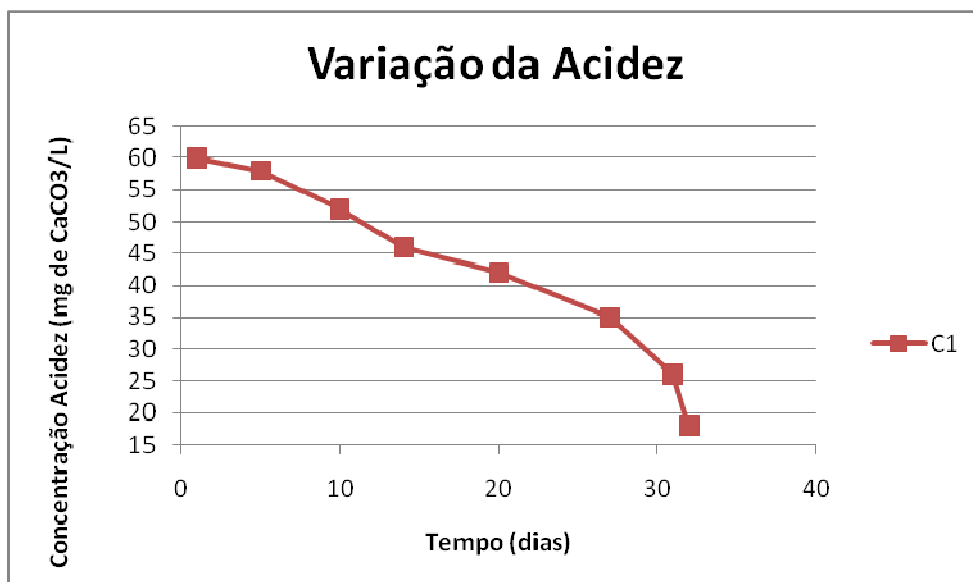


Figura 4.31 – Variação de acidez em função do tempo do ensaio C₁.

Nos ensaios C₂ (Figura 4.32) e C₃ (Figura 4.33), desde o início há uma tendência de diminuição no valor da acidez, essa diminuição torna-se mais acentuada a partir do vigésimo dia. As mesmas considerações tecidas para explicar o comportamento da acidez no ensaio C₁ podem ser aplicadas nos ensaios C₂ e C₃.

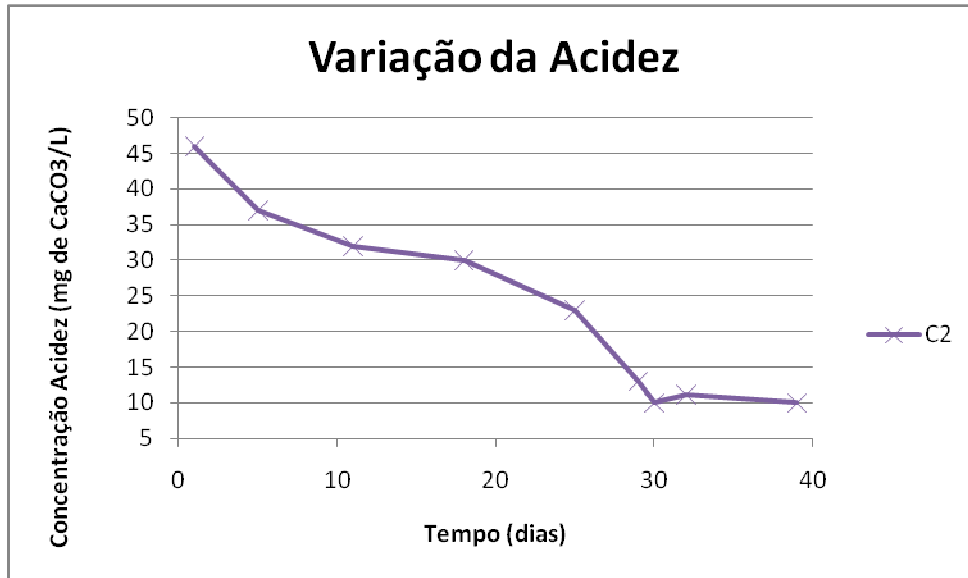


Figura 4.32 – Variação de acidez em função do tempo no ensaio C₂.

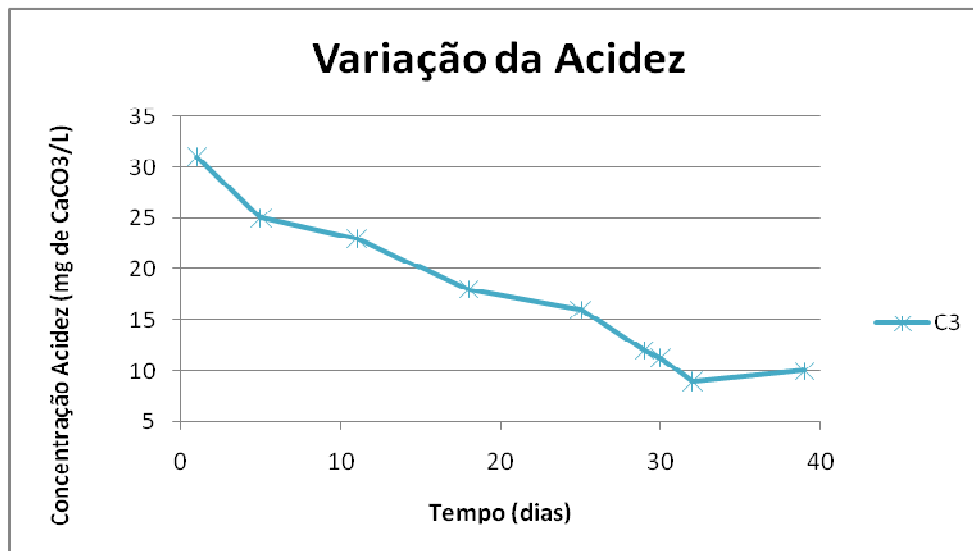


Figura 4.33 – Variação de acidez em função do tempo no ensaio C₃.

O diagrama do ensaio M_1 (Figura 4.34) mostra um pequeno aumento inicial, com subsequente diminuição razoavelmente constante, tal qual nos ensaios C_2 e C_3 . A acidez do ensaio M_1 varia de 43 a 13 mg de $CaCO_3/L$.

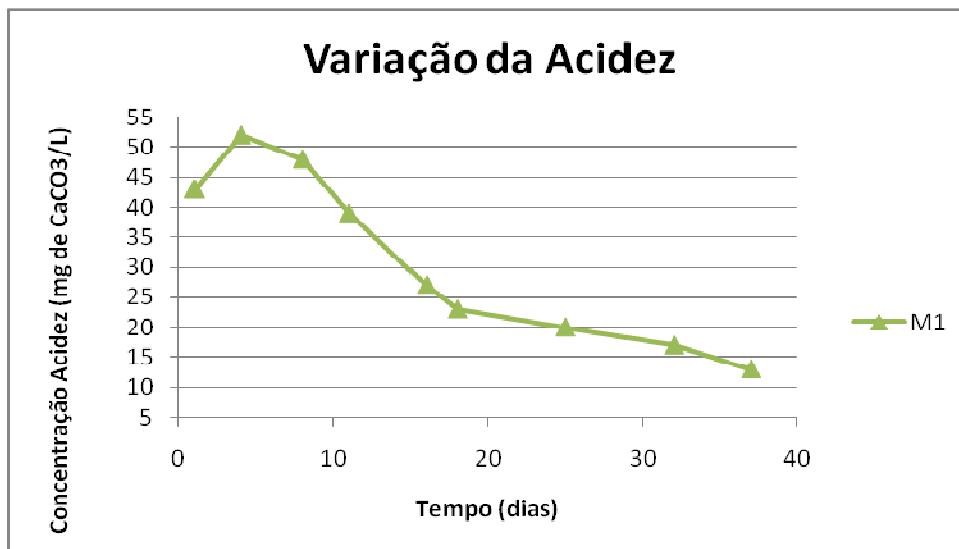


Figura 4.34 – Variação de Acidez em função do tempo para a coluna de lixiviação M_1 .

A Figura 4.35 apresenta a variação de acidez para os ensaios B_1 , C_1 , C_2 , C_3 e M_1 . Os gráficos dos ensaios B_1 e C_1 apresentaram, inicialmente, valores próximos de acidez. A partir do décimo dia, entretanto, o ensaio C_1 apresentou variações mais significativas. Há uma tendência semelhante de queda de acidez nos ensaios C_2 e C_3 . Inicialmente a acidez do ensaio C_2 é superior a do ensaio C_3 e a partir do trigésimo dia a uma tendência desses valores se igualarem. A hipótese formulada para o fato da acidez do ensaio C_2 inicialmente ser maior do que a do ensaio C_3 está relacionada à presença de escória (sistema de cobertura), que, por sua vez, poderia estar liberando Al^{+3} ou outros cátions metálicos para o meio, de forma a contribuir diretamente para a geração de acidez. Adicionalmente, observa-se uma tendência dos valores de acidez das colunas M_1 , C_2 e C_3 se igualarem ao final do tempo de ensaio.

Em relação aos valores de acidez de Murta (2006) e Roeser (2006) (Tabela 4.10), observa-se que a acidez do ensaio B_1 ao final do experimento se mostrou maior do que a acidez do ensaio I, sinalizando que o estéril do BF-4 gera mais ácido do que o estéril do BF-8. O ensaio C_1 em relação ao ensaio IV apresentou valores consideravelmente inferiores, o que indica que o seu sistema de cobertura (escória) foi mais eficiente. Em contrapartida, os valores de acidez dos ensaios C_2 e C_3 apresentaram valores ligeiramente superiores aos apresentados pelo ensaio C, o que mostra que o sistema de cobertura da coluna C foi mais eficiente. Os valores de

acidez do ensaio M₁ são ligeiramente maiores do que os valores encontrados para o ensaio C. Ao final do experimento, o valor de acidez do ensaio M₁ era 13 mg de CaCO₃/L.

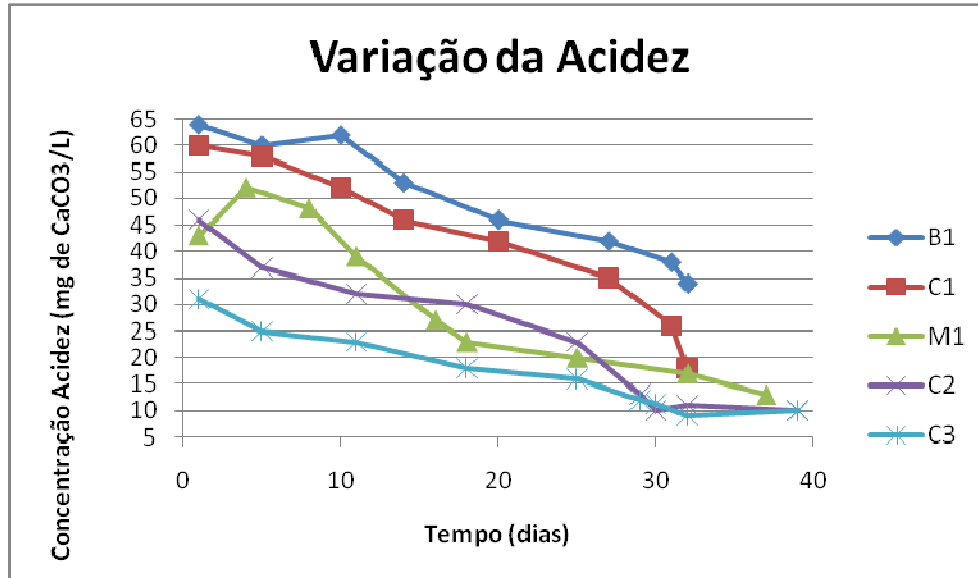


Figura 4.35 – Variação de Acidez em função do tempo para as colunas de lixiviação B₁, C₁, C₂ e C₃ e M₁.

- Sulfatos (SO₄²⁻)

Elevados valores de sulfato no lixiviado indicam a geração de DAM, mesmo em pH neutro, devido a alcalinidade dos carbonatos.

A Figura 4.36 apresenta a evolução da concentração de sulfato no lixiviado no ensaio B₁. Desde o início há uma tendência de decréscimo na concentração de sulfato, porém em taxa pequena até próximo ao 20º dia. Esta diminuição já era esperada, uma vez que a água adicionada lixívia o sulfato presente no estéril.

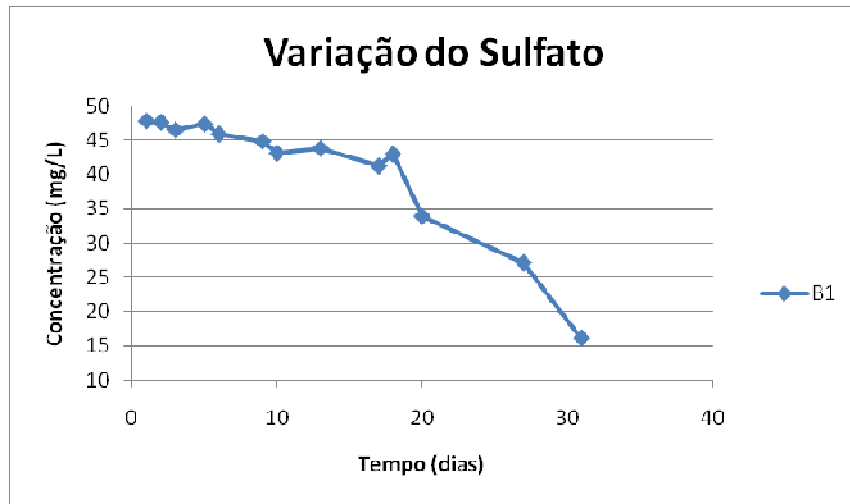


Figura 4.36 – Concentração de SO_4^{2-} em função do tempo no ensaio B₁.

As concentrações de sulfato do ensaio C₁ (Figura 4.37) mostram uma tendência de decréscimo no início do ensaio, sendo mais acentuada a partir do décimo sétimo dia.

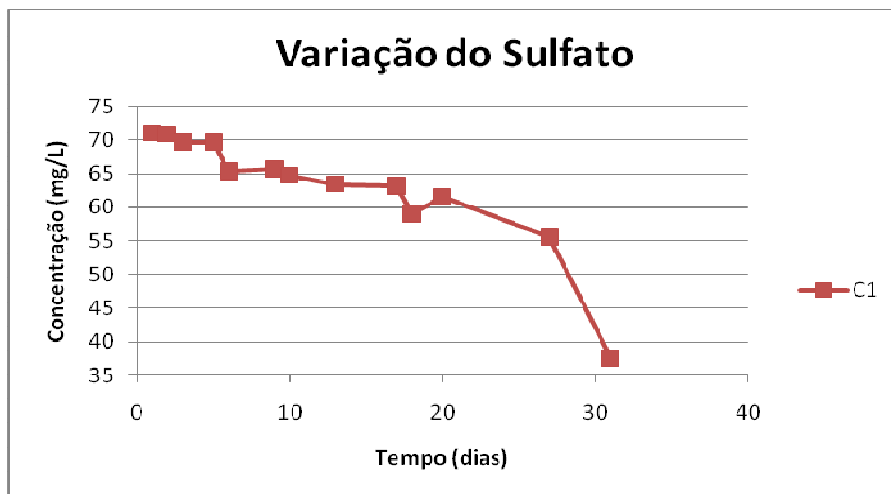


Figura 4.37 – Variação de SO_4^{2-} em função do tempo para a coluna de lixiviação C₁.

Nos ensaios C₂ (Figura 4.38) e C₃ (Figura 4.39), desde o início há uma tendência de diminuição constante no valor de sulfato. A partir do trigésimo dia esses valores tendem a se igualarem para os ensaios C₂ e C₃. As mesmas considerações tecidas para explicar o comportamento do sulfato no ensaio C₁ podem ser aplicadas nos ensaios C₂ e C₃.

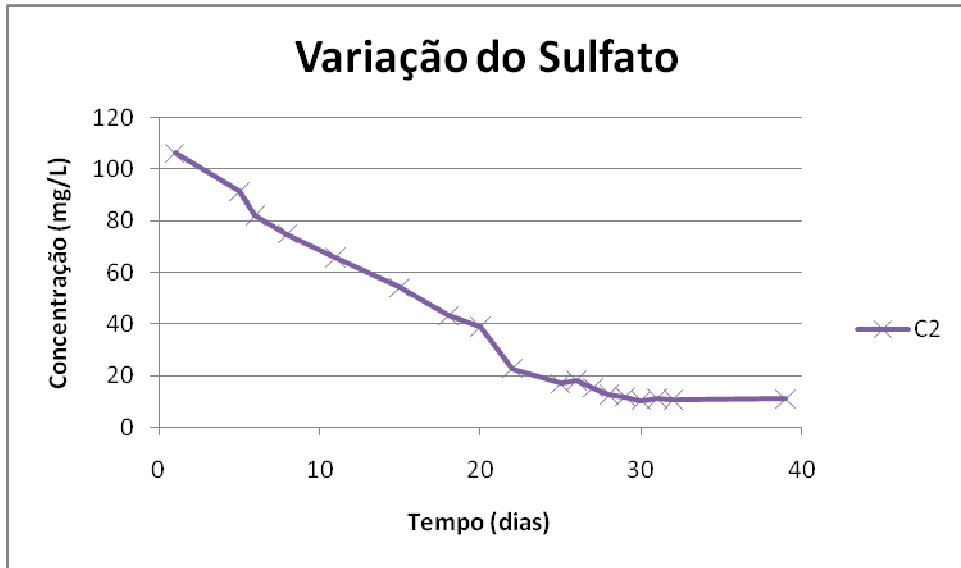


Figura 4.38 – Concentração de SO_4^{2-} no ensaio C_2 .

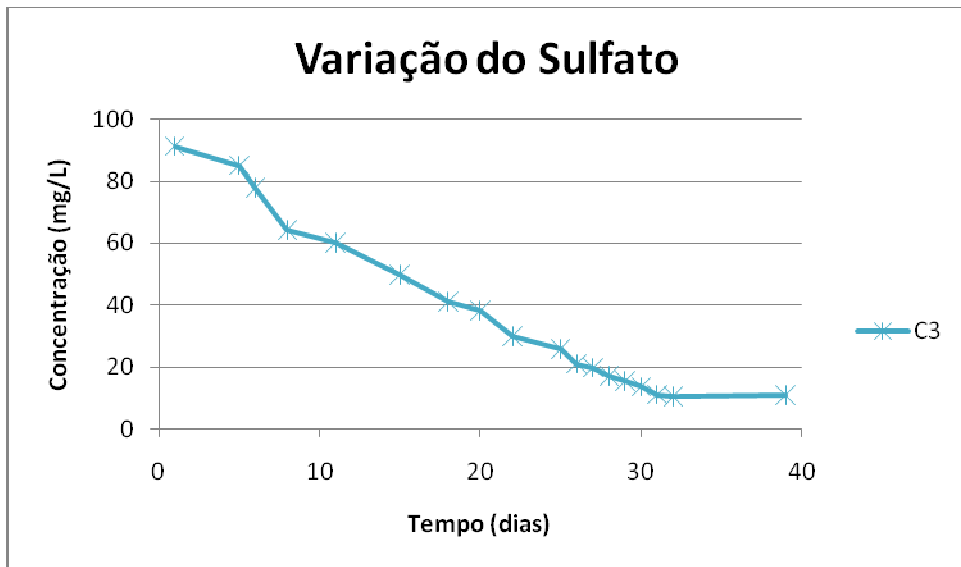


Figura 4.39 – Concentração de SO_4^{2-} no ensaio C_3 .

O gráfico de sulfato em função do tempo para o ensaio M_1 (Figura 4.40) mostra uma diminuição razoavelmente constante desde o início do experimento, tal qual nos ensaios C_2 e C_3 . Certamente a cobertura de escória deste ensaio foi a responsável por esta diminuição.

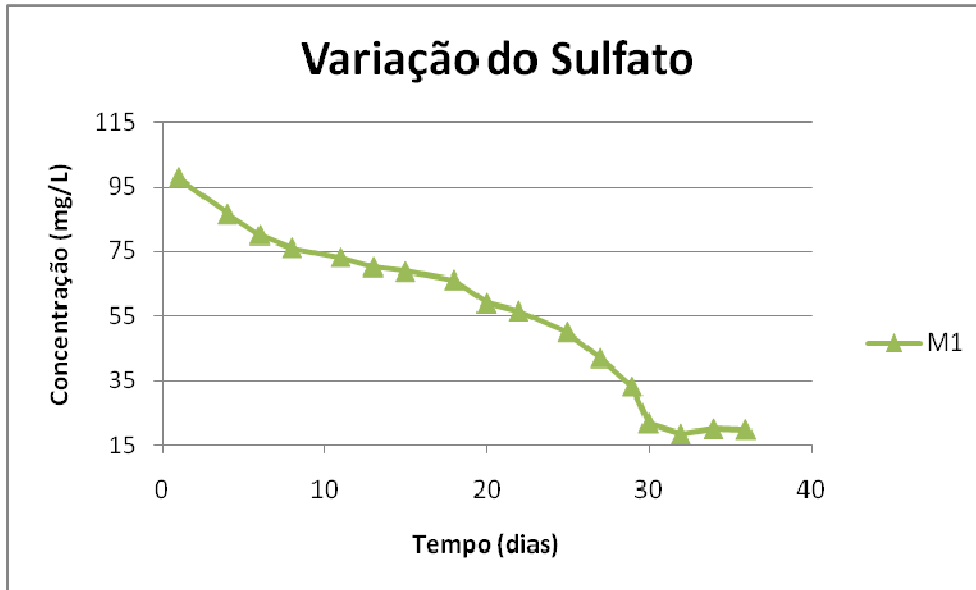
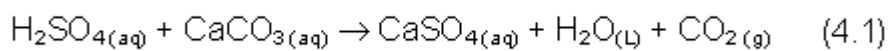


Figura 4.40 – Concentração de SO_4^{2-} no ensaio M_1 .

A Figura 4.41 apresenta uma comparação entre os gráficos das figuras 4.36 a 4.40. Em relação ao ensaio B_1 , os ensaios C_1 , C_2 , C_3 e M_1 apresentam concentração de sulfato mais elevada ao longo do experimento, sendo que a partir do 20º dia as concentrações dos ensaios C_2 e C_3 se tornam menores. Esse comportamento pode ser explicado pela introdução de sulfato nas colunas por meio dos sistemas de cobertura. No caso específico do ensaio C_3 , a liberação de sulfato ocorre de acordo com a equação abaixo:



Inicialmente a concentração no ensaio C_2 é maior do que no ensaio C_3 . Esse comportamento está relacionado com o fato do sistema de cobertura (escória) do ensaio C_2 liberar mais sulfato para o meio do que a cobertura (cal hidratada) do ensaio C_3 . Ao final do experimento há uma tendência desse parâmetro se igualar nos ensaios C_2 e C_3 . No final do experimento, o ensaio M_1 apresenta concentração de sulfato ligeiramente superior aos valores dos ensaios C_2 e C_3 .

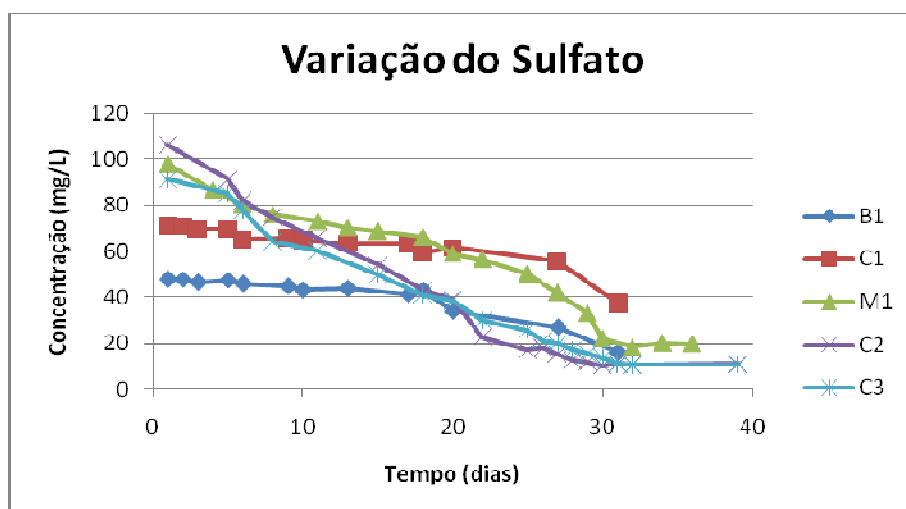


Figura 4.41 – Concentração de SO_4^{2-} nos ensaios B₁, C₁, M₁, C₂ e C₃.

Uma comparação com os valores apresentados na Tabela 4.10 (Murta, 2006 e Roeser, 2006), revela que o sulfato do ensaio B₁ se mostrou maior do que o sulfato do ensaio I durante todo o experimento, sinalizando que a DAM acontece em maior proporção na amostra do BF-4 do que na amostra do BF-8 estudada por Murta (2006).

Por sua vez, uma comparação do ensaio C₁ em relação ao ensaio IV de Murta (2006) mostra que o primeiro apresentou valores consideravelmente maiores. Ao final do experimento, os ensaios C₂ e C₃ apresentaram valores ligeiramente superiores ao apresentado pelo ensaio C de Roeser (2006), demonstrando a eficiência de todos os sistemas de cobertura avaliados.

De acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, o limite máximo para a concentração de sulfato em efluentes é de 250 mg/L. Desta forma, pode-se inferir que as concentrações de sulfato encontradas em todos os ensaios realizados estão dentro do valor permitido.

- Metais

As seguintes espécies químicas foram analisadas nos lixiviados dos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁: Al, As, Ba, Be, Ca, Co, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Sr, Y e Zn. Elas foram selecionadas conforme a composição mineralógica das amostras de estéril e de escória. Os resultados das análises químicas do lixiviado se encontram no Anexo G.

A Figura 4.42 apresenta a evolução da concentração de Al nos lixiviados dos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

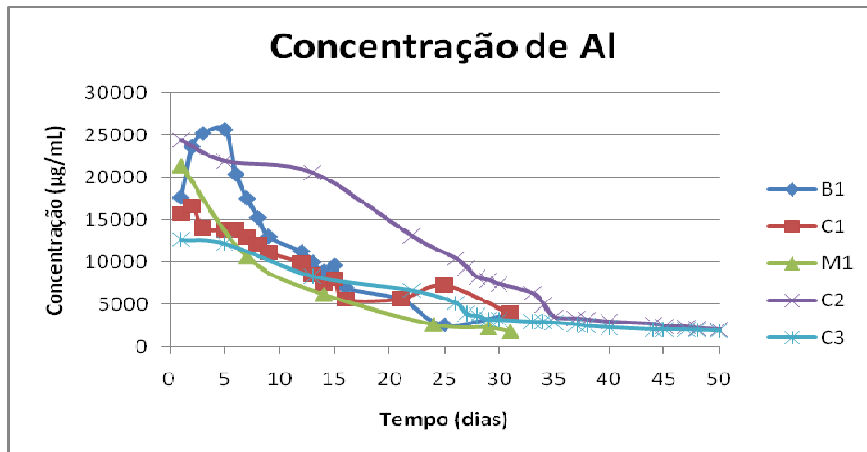


Figura 4.42 – Concentração de Al nos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

Para o ensaio B₁ observa-se um aumento desse parâmetro até o quinto dia, e a partir daí uma diminuição significativa. A diminuição da concentração desse metal no lixiviado é natural, pois à medida que a água vai percolando a coluna, ela arrasta os íons presentes no sistema.

Desde o início do experimento, o ensaio C₁ apresentou concentração de alumínio inferior aos valores apresentados pelo ensaio B₁, fato que deve estar relacionado com a elevação do pH causada pelo sistema de cobertura (escória) utilizado.

Inicialmente o ensaio C₂ apresentou concentração de alumínio consideravelmente superior ao ensaio B₁ e aos demais ensaios, resultado que não era esperado, uma vez que a elevação de pH neste ensaio foi a mais significativa.

O ensaio C₃ apresentou concentração de alumínio inferior aos valores apresentados pelo ensaio B₁ ao longo de todo experimento, fato que comprova a eficiência do seu sistema de cobertura (cal hidratada) para esse parâmetro. Inicialmente o ensaio M₁ apresentou concentração de alumínio maior do que o ensaio B₁. Por certo, isso se deve à presença desse metal na escória utilizada no sistema de cobertura deste ensaio.

A Figura 4.43 apresenta a evolução da concentração de As nos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁. Observa-se uma tendência geral de diminuição da concentração desse parâmetro para todos os ensaios.

Inicialmente a concentração de arsênio no ensaio B₁ sofre um pequeno acréscimo, e a partir do sexto dia observa-se uma tendência de queda.

Os ensaios C₁ e C₃ apresentaram concentração de arsênio inferior aos valores apresentados pelo ensaio B₁, demonstrando a eficiência de seus sistemas de

cobertura. Por outro lado, o ensaio C₂ apresentou concentração de arsênio superior aos valores encontrados para o ensaio B₁, fato que não era esperado, uma vez que as colunas C₁ e M₁, que também possuem escória no sistema de cobertura, apresentaram concentrações bem inferiores desse parâmetro.

Em relação ao ensaio B₁, o ensaio M₁ inicialmente apresentou valores superiores e a partir do sexto dia as concentrações de arsênio para M₁ foram inferiores. Isso demonstra a eficiência do sistema de cobertura de escória do ensaio M₁. A partir do trigésimo dia não foi possível quantificar o arsênio porque os valores encontrados eram inferiores ao limite de detecção do aparelho (97µg/L).

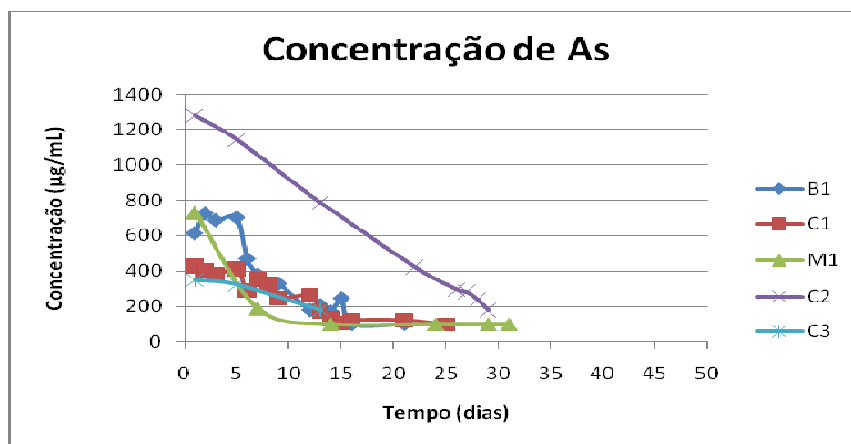


Figura 4.43 – Concentração de As nos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

A evolução da concentração de Ba nos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁ é apresentada na Figura 4.44.

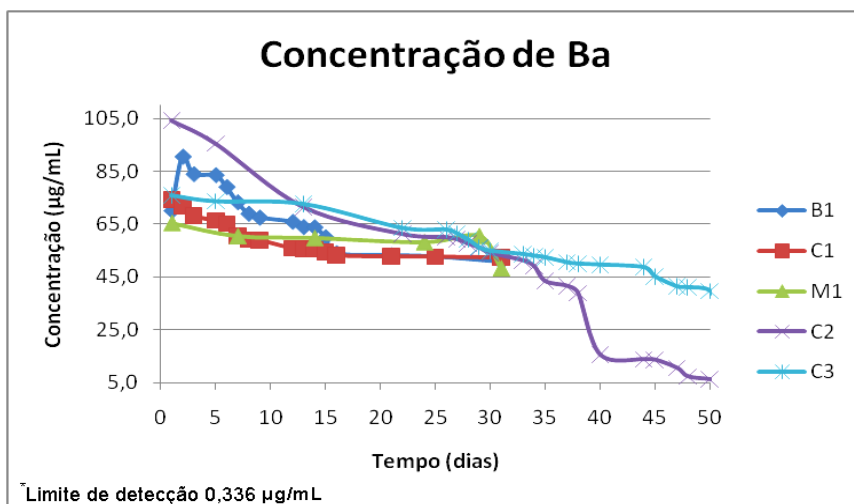


Figura 4.44 – Concentração de Ba nos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

Observa-se uma tendência de queda para todos os ensaios. Só foi possível determinar a concentração de bário no ensaio B₁ até o décimo quinto dia, sendo a partir daí a concentração ficou abaixo do limite de detecção do aparelho (0,336 µg/L).

Inicialmente o ensaio C₂ apresentou concentração de bário consideravelmente superior ao ensaio B₁, porém ela cai ao longo dos dias, chegando a aproximadamente 0 em 50 dias de ensaio. Os ensaios C₁, C₃ e M₁, por sua vez, apresentaram concentração inferior aos valores apresentados pelo ensaio B₁, o que mostra a eficiência dos sistemas de cobertura aplicados nestas colunas..

A Figura 4.45 apresenta as variações, ao longo do tempo, das concentrações de Be para os ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

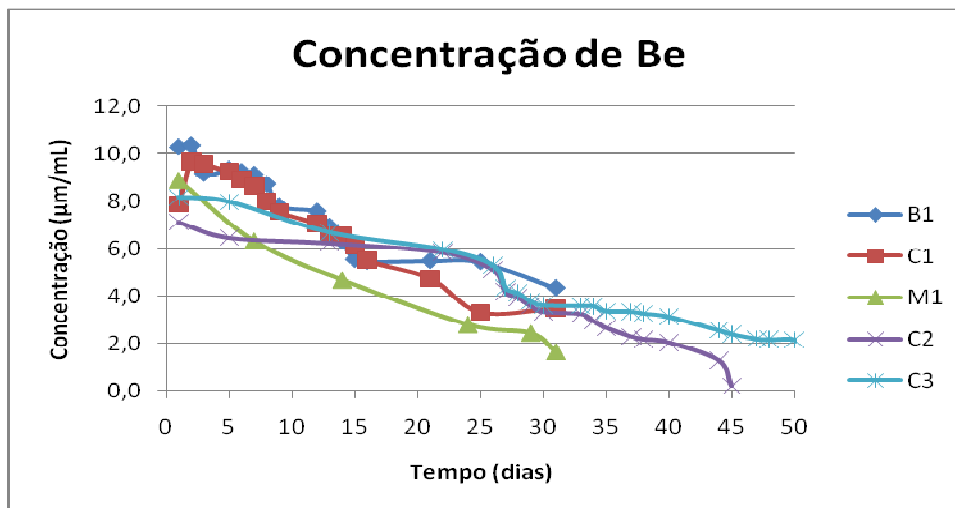


Figura 4.45 – Variação da concentração de Be nos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

Os sistemas de cobertura dos ensaios C₁, C₂, C₃ e M₁ não contribuem para o aumento da concentração desse metal no lixiviado, pois os valores encontrados para concentração de berílio para os ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁ são baixos e decrescem de forma uniforme. O ensaio M₁ é o que apresenta os menores valores para concentração de berílio ao longo do experimento, e isso pode estar relacionado com a quantidade de estéril ensaiada nessa coluna. Os ensaios B₁ e C₁ apresentam os maiores valores de berílio, fato que pode ser devido ao menor pH destes ensaios (maior acidez) em relação aos demais, o que leva a uma maior lixiviação de metais.

A Figura 4.46 apresenta as variações na concentração de Ca para os ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

O ensaio B₁, apesar de não apresentar sistema de cobertura, a partir do décimo dia foi o que apresentou os maiores valores de cálcio, fato que deve estar relacionado à pequena variação de pH desta coluna em relação as outras.

Os ensaios M₁, C₂ e C₃ apresentam valores de cálcio razoavelmente próximos, demonstrando a similitude dos sistemas de coberturas aplicados.

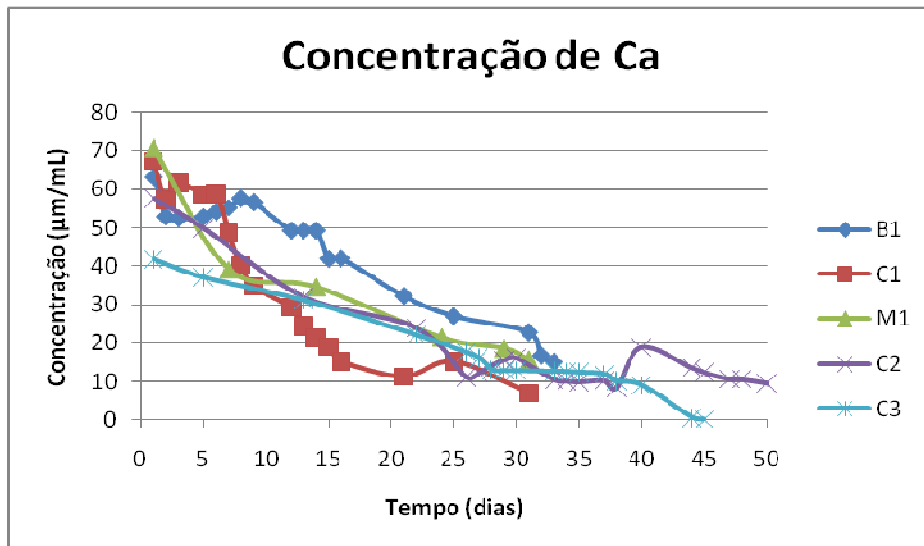


Figura 4.46 – Variação da concentração de Ca nos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

A Figura 4.47 apresenta as variações, ao longo do tempo das concentrações de Co para os ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

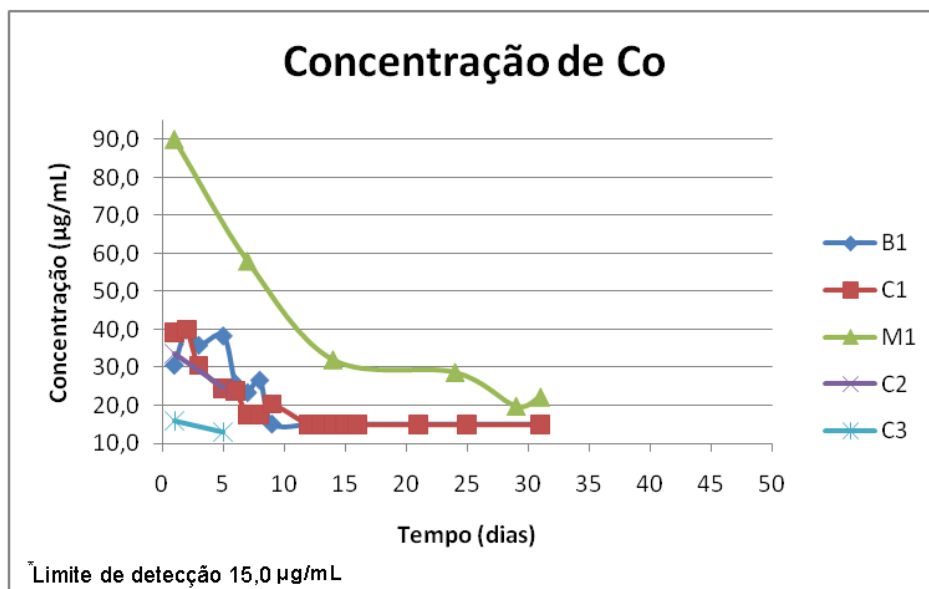


Figura 4.47 – Variação da concentração de Co nos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

Os ensaios C_2 e C_3 apresentam apenas 2 e 4 pontos, respectivamente, os demais não puderam ser medidos porque apresentam valores abaixo do limite de detecção ($15,0 \mu\text{g/mL}$) para o elemento cobalto. O fato do ensaio C_2 apresentar valores maiores do que o ensaio C_3 pode estar relacionado com o fato do sistema de cobertura do ensaio C_2 também contribuir para concentração de cobalto no lixiviado.

Os ensaios B_1 e C_1 apresentam valores muito próximos, contudo os do ensaio B_1 são ligeiramente maiores. Isso talvez se deva ao fato do pH do ensaio B_1 ser menor do que o do ensaio C_1 , o que facilita a lixiviação de metais.

Não era esperado que o ensaio M_1 apresentasse valores de Co consideravelmente maiores do que o ensaio C_2 , pois eles possuem sistemas de cobertura parecidos. Uma possível explicação para isto pode residir nos valores de pH do ensaio M_1 que variam mais lentamente que no ensaio C_2 , fato que deixa o meio ligeiramente mais oxidante.

A Figura 4.48 apresenta as variações das concentrações de Cu para os ensaios B_1 , C_1 , C_2 e C_3 ao longo do experimento. Como pode ser visto, o ensaio B_1 apresenta apenas 4 pontos acima do limite de detecção do ICP ($5,20 \mu\text{g/mL}$) e os ensaios C_1 e C_2 apresentam 7 e 6 pontos, respectivamente. As concentrações de cobre para o ensaio M_1 não puderam ser quantificadas, porque desde o início do ensaio se encontraram abaixo do limite de detecção ($5,20 \mu\text{g/mL}$).

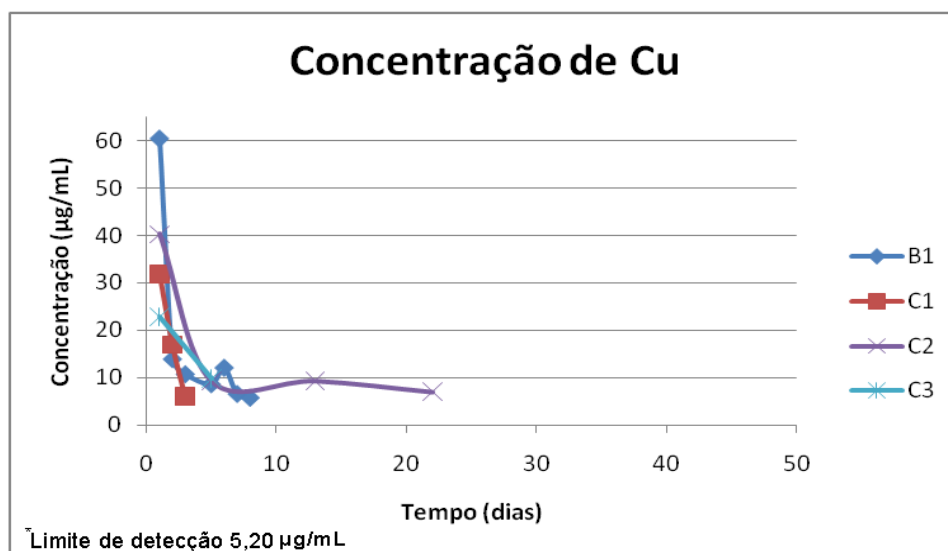


Figura 4.48 – Concentrações de Cu nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 e C_3 .

Em relação ao ensaio B_1 , os ensaios C_1 , C_2 e C_3 apresentam menor concentração de cobre, isso pode ser devido ao fato do lixiviado dos ensaios C_1 , C_2 e C_3 serem menos ácidos, o que diminui o arraste de íons.

Inicialmente o ensaio C_1 apresentou concentração de cobre superior aos ensaios C_2 e C_3 . Isso deve estar relacionado ao fato da coluna C_1 apresentar valores de pH consideravelmente inferiores aos valores de pH das colunas C_2 e C_3 , o que favorece o arraste de íons.

Os valores de Cu para coluna M_1 não puderam ser medidos porque se apresentavam abaixo do limite de detecção ($5,20 \mu\text{g/mL}$).

A Figura 4.49 apresenta as concentrações de Fe para os ensaios B_1 , C_1 e C_2 . Inicialmente há um aumento na concentração de ferro no ensaio B_1 , fato que provavelmente se deve ao decréscimo inicial do pH.

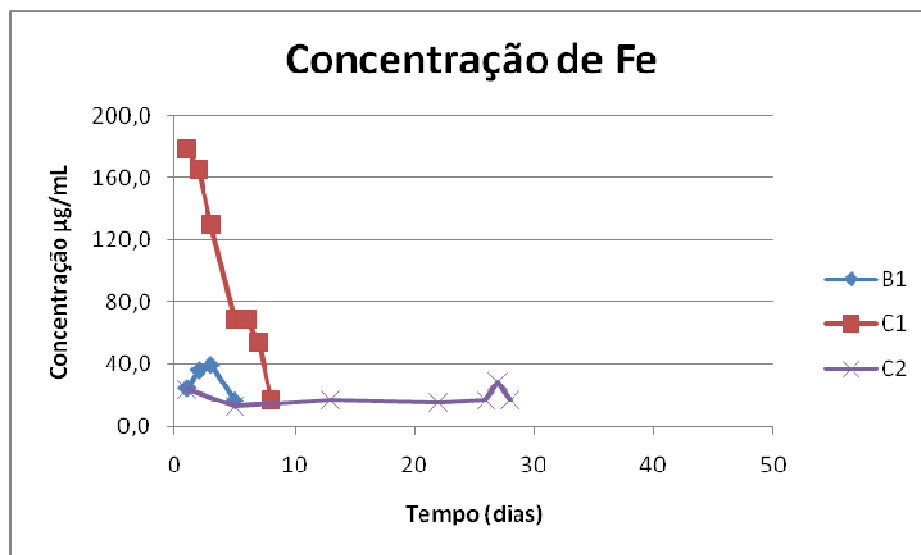


Figura 4.49 – Variação da concentração de Fe nos ensaios B_1 , C_1 , e C_2 .

Os maiores valores encontrados para concentração de ferro para o ensaio C_1 em relação ao ensaio C_2 podem ser explicados pelo fato do ensaio C_1 apresentar um valor de pH bem inferior ao do ensaio C_2 , em função da menor eficiência do seu sistema de cobertura, o que leva a um maior arraste de íons. Em relação ao ensaio B_1 , o ensaio C_1 também apresenta maior concentração de ferro, e isso se deve ao fato do sistema de cobertura do ensaio C_1 também contribuir para concentração de ferro no lixiviado.

As concentrações de Fe para os ensaios M_1 e C_3 se situam abaixo do limite de detecção ($11,4 \mu\text{g/L}$) desde o início do experimento. Como o ferro se precipita em valores de pH acima de 3,5, acredita-se que o ferro, uma vez oxidado, foi precipitado nas colunas, sendo pouco lixiviado. Como foi visto na Figura 4.16, o pH do lixiviado de todos os ensaios se mantiveram acima de 3,5 durante o experimento.

A variação de K nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 , C_3 e M_1 é mostrada na Figura 4.50.

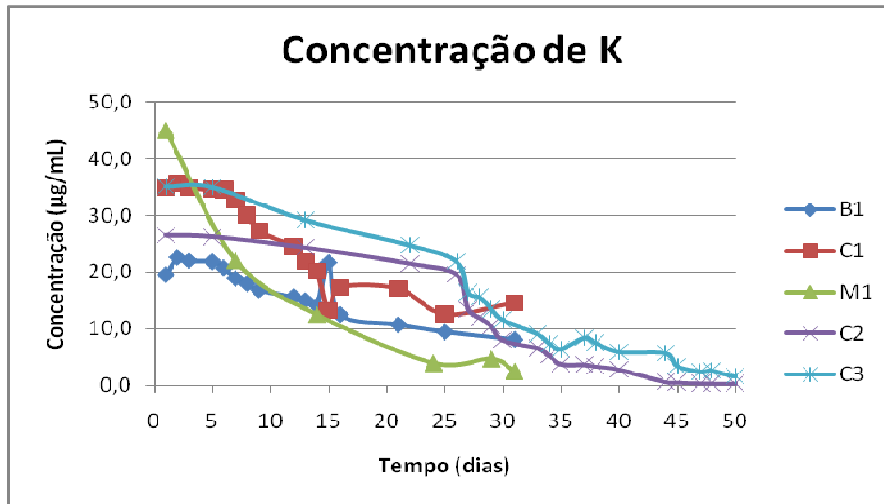


Figura 4.50 – Variação da concentração de K nos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

À medida que a água vai percolando as colunas, há uma tendência de diminuição significativa na concentração de potássio para todos os ensaios, inclusive para o B₁. O aumento do pH do meio provoca também contribui para diminuição na concentração de potássio no lixiviado dos ensaios C₁, C₂, C₃ e M₁.

No final do experimento a concentração de potássio nos ensaios C₂, C₃ e M₁ tendem a se igualarem.

O ensaio M₁ apresentou as maiores concentrações iniciais de potássio, isso não era esperado uma vez que o valor de pH desse ensaio foi bem próximo dos valores de pH dos ensaios C₂ e C₃.

Os sistemas de cobertura utilizados nos ensaios C₁, C₂, C₃ e M₁ contribuíram para o aumento da concentração de potássio no meio, fato que pode ser confirmado uma vez que a concentração inicial desses ensaios foi superior a concentração do ensaio B₁.

Observa-se (Figura 4.51) uma tendência de decréscimo nos valores de Li para os ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁. Mais uma vez o ensaio M₁ apresentou as maiores concentrações iniciais de Li. A partir do décimo dia os teores se aproximam dos ensaios C₂ e C₃. Os ensaios C₂ e C₃ por sua vez, apresentaram ao longo do experimento concentrações inferiores as apresentadas pelo ensaio B₁, demonstrando a eficiência dos seus sistemas de cobertura na diminuição deste parâmetro.

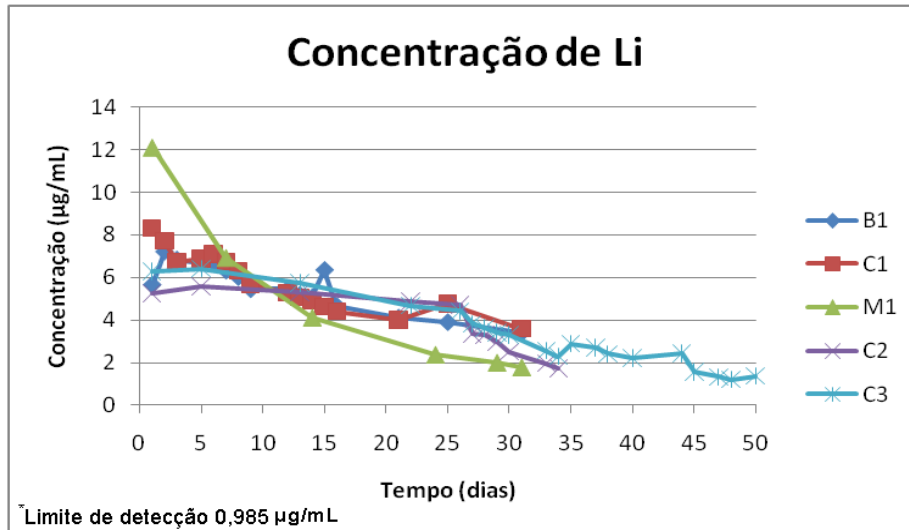


Figura 4.51 – Variação da concentração de Li nos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

A Figura 4.52 apresenta as concentrações do magnésio para os ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

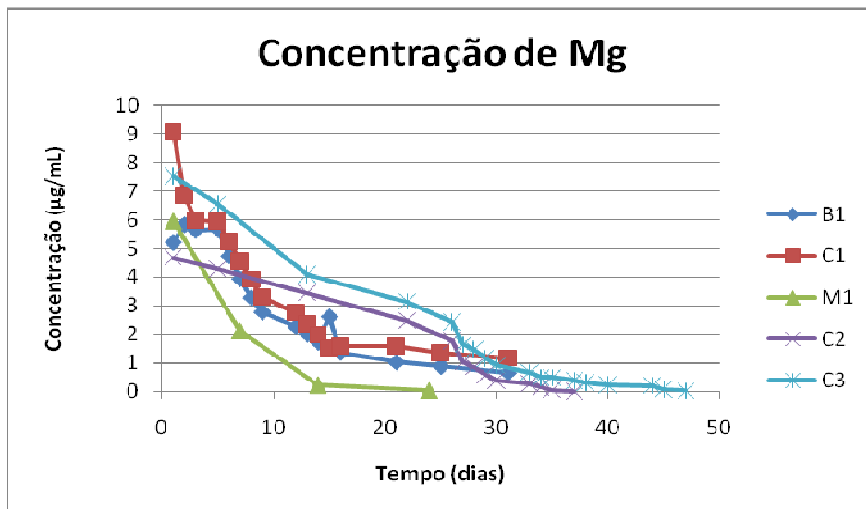


Figura 4.52 – Variação da concentração de Mg nos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

O ensaio B₁ sofre aumento na concentração de magnésio na primeira semana, o que pode estar relacionado ao fato do pH inicialmente ficar mais ácido, devido à geração de DAM, o que favorece um maior arraste de íons.

O ensaio C₁ apresentou as maiores concentrações iniciais de Mg. A partir do quinto dia os teores se aproximam do ensaio B₁. Ao longo do experimento, o ensaio C₃ apresentou maiores teores de Mg do que o ensaio C₂. Isso deve estar relacionado com

o fato da cal hidratada, utilizada como sistema de cobertura no ensaio C₃, colaborar para o aumento da concentração desse íon no lixiviado.

O ensaio M₁ apresenta as menores concentrações desse metal e isso pode estar relacionado às menores proporções de material utilizado nesta coluna.

Na Figura 4.53 são apresentadas as concentração de Mn para os ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

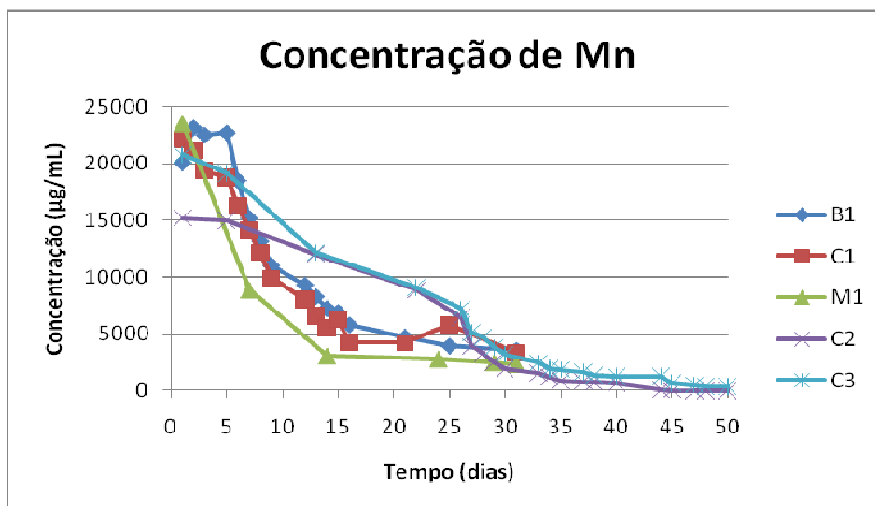


Figura 4.53 – Variação da concentração de Mn nos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

Inicialmente os ensaios B₁, C₁, C₃ e M₁ apresentaram teores de Mn muito próximos. A partir do terceiro dia o ensaio C₁ apresentou valores ligeiramente inferiores aos do ensaio B₁. Os ensaios C₂ e C₃ apresentaram valores de manganês muito próximos ao longo do experimento. Somente no final do experimento que os ensaios C₂ e C₃ passaram a apresentar teores de Mn inferiores ao do ensaio B₁. Acredita-se que os sistemas de cobertura (escória) contribuam para aumento da concentração desse metal no lixiviado.

O ensaio M₁ apresentou os menores teores de Mn ao longo de todo experimento. Isso pode estar relacionado à quantidade de material utilizado neste ensaio.

A Figura 4.54 apresenta as concentrações do sódio no lixiviado dos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁. São observados maiores valores para todos os ensaios com cobertura, com exceção do ensaio C₁, demonstrando o efeito destes sistemas sobre o lixiviado. Adicionalmente, as maiores concentrações foram observadas no ensaio C₂, donde se conclui que a presença da escória aumentou a solubilização do sódio.

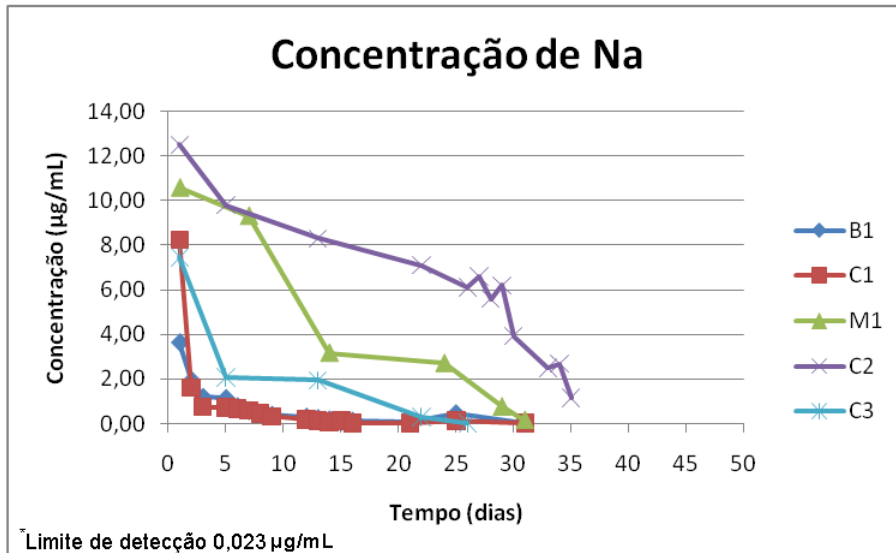


Figura 4.54 – Variação da concentração de Na nos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

Ao final do ensaio, as concentrações de sódio para B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁ tendem a se igualarem. No ensaio C₃ só foi possível determinar a concentração de cinco pontos, os demais se encontravam abaixo do limite de detecção (0,023 µg/L).

Na Figura 4.55 são mostradas as concentrações de Ni do lixiviado dos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

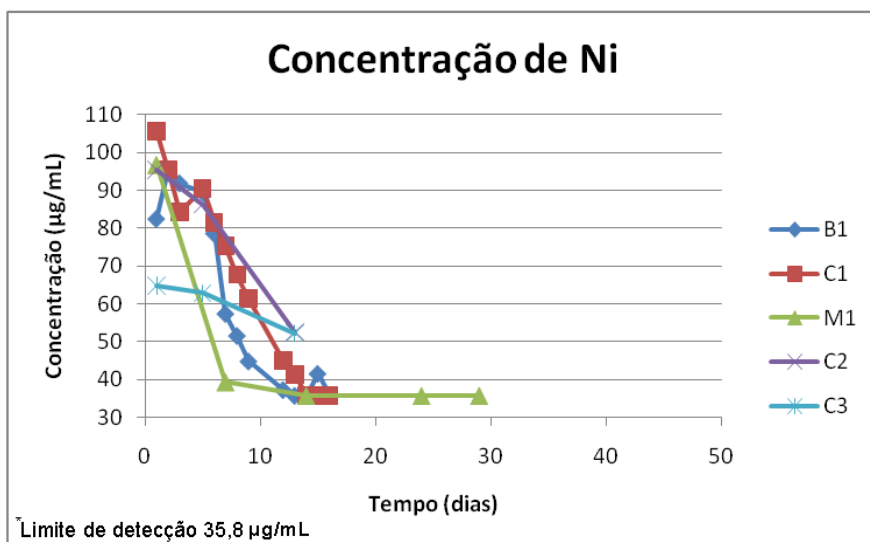


Figura 4.55 – Variação da concentração de Ni nos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

Os ensaios C₂ e C₃ apresentam apenas 4 e 3 pontos, respectivamente, os demais se apresentavam abaixo do limite de detecção (35,8 µg/mL) e não puderam ser medidos.

Inicialmente os ensaios B₁, C₁, C₂ e M₁ apresentaram valores de níquel razoavelmente semelhantes. O estéril e a escória utilizada como sistema de cobertura nos ensaios C₁, C₂ e M₁ apresentam baixa concentração de Ni.

O ensaio C₃ apresenta os menores valores de níquel, o que pode ser explicado pelo fato do sistema de cobertura (cal hidratada) não contribuir para aumento da concentração desse metal e pela elevação de pH mais rápida.

A Figura 4.56 apresenta as concentrações de Pb para os ensaios B₁, C₁ e M₁ ao longo do tempo. Não foi possível quantificar estas concentrações nos ensaios C₂ e C₃, porque os valores encontravam-se abaixo do limite de detecção (134 µg/mL).

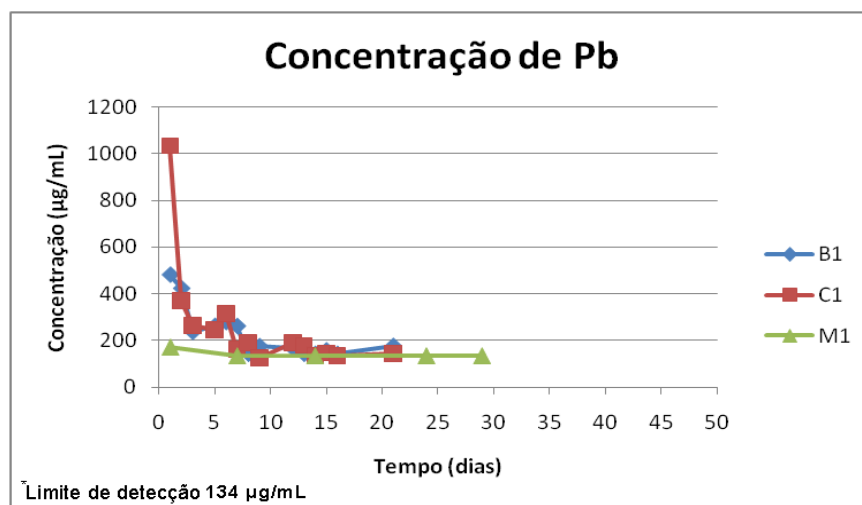


Figura 4.56 – Variação da concentração de Pb nos ensaios B₁, C₁ e M₁.

O ensaio C₁ inicialmente apresentou os maiores valores para concentração de chumbo, acredita-se que a escória utilizada como sistema de cobertura contribua para o aumento da concentração desse metal no lixiviado. A partir do décimo quarto dia as concentrações de Pb no ensaio C₁ ficam ligeiramente inferiores às concentrações do ensaio B₁, comprovando a eficiência do sistema de cobertura do ensaio C₁.

O ensaio M₁ apresentou os menores valores de chumbo em relação aos outros ensaios, isso pode estar relacionado ao fato desse ensaio ter sido realizado com proporções bem menores de estéril e escória ou com a eficiência do sistema de cobertura aplicado neste ensaio.

A Figura 4.57 apresenta a variação das concentrações de S para os ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁ ao longo do tempo. Observa-se uma diminuição significativa na concentração do enxofre para todos os ensaios, o que pode ser explicado pelo fato da concentração de íons lixiviáveis diminuir naturalmente à medida que a água vai

percolando a coluna. Adicionalmente, o aumento do pH ao longo do tempo nos ensaios C₁, C₂, C₃ e M₁ também pode ter contribuído para esta diminuição. No final do experimento, os valores encontrados de S se aproximam.

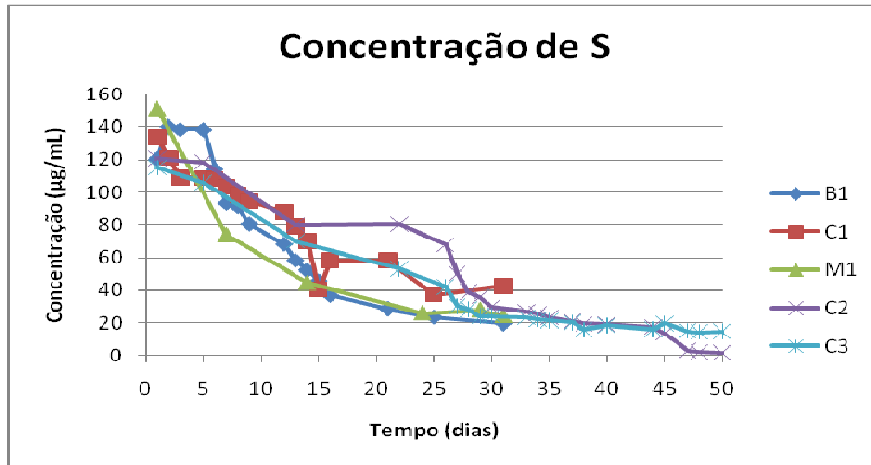


Figura 4.57 – Variação da concentração de S nos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁

De forma grosseira, pode-se dizer que as curvas de todos os ensaios são parecidas, convergindo para 0 com o decorrer do tempo. Destaca-se a maior concentração de enxofre a coluna C₂ entre o 15^o e 30^o dia de ensaio.

A Figura 4.58 mostra as concentrações de estrôncio no lixiviado dos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

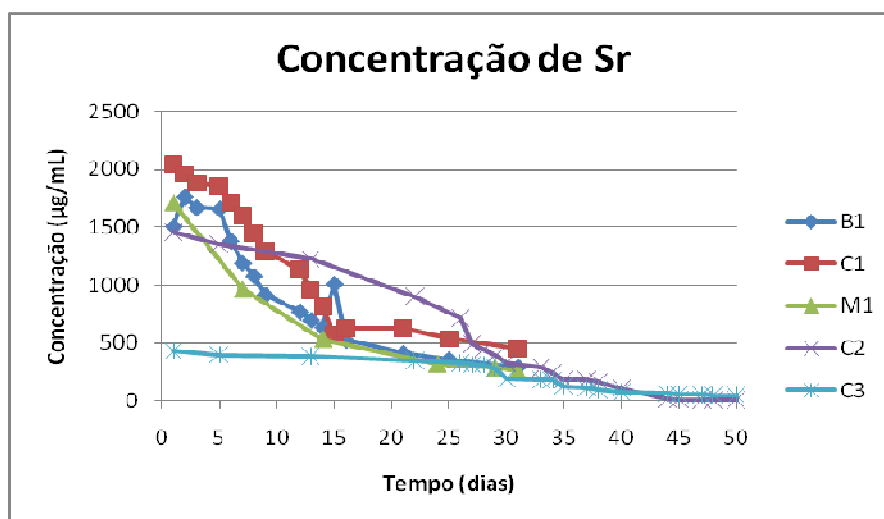


Figura 4.58 – Variação da concentração de Sr nos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

Inicialmente o ensaio C_1 apresentou os maiores valores para concentração de estrôncio, o que pode estar relacionado com o fato do seu sistema de cobertura não ser tão eficiente, se comparado com os ensaios C_2 , C_3 e M_1 , o que favorece a lixiviação de metais; se comparado com o ensaio B_1 , o seu maior valor de Sr pode estar relacionado com o fato do sistema de cobertura também contribuir com o aumento desse metal no lixiviado.

O ensaio C_3 apresentou os menores valores para concentração de estrôncio, fato que pode ser explicado pelo fato do sistema de cobertura não contribuir para o aumento desse metal no lixiviado e pelo fato do seu pH aumentar mais rapidamente do que o pH dos ensaios B_1 , C_1 e M_1 , levando a uma menor lixiviação de íons. Não era esperado uma diferença tão grande entre os teores de Sr nos ensaios C_2 e C_3 uma vez que a variação de pH apresentada nesses ensaios é semelhante.

A evolução da concentração de Y nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 , C_3 é apresentada na Figura 4.59.

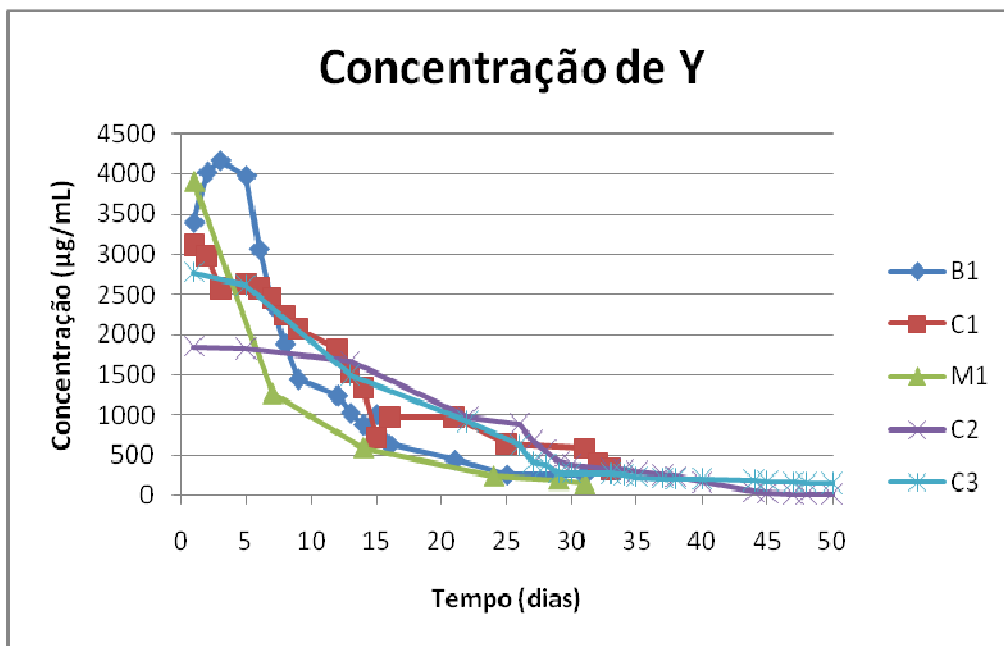


Figura 4.59 – Variação da concentração de Y nos ensaios B_1 , C_1 , C_2 , C_3 e M_1 .

Ocorre uma diminuição significativa ao longo do tempo na concentração de ítrio para todos os ensaios, tal qual nos vários metais citados anteriormente. Além disso, o aumento do pH nos ensaios C_1 , C_2 , C_3 e M_1 desfavorece a lixiviação desse metal.

Inicialmente o ensaio M_1 apresenta os maiores valores de concentração para esse metal, fato que não era esperado, uma vez que os valores de pH do ensaio M_1

foram maiores do que os valores de pH dos ensaios B₁ e C₁. O lixiviado do ensaio B₁ sofre um pequeno aumento na primeira semana, o que pode estar relacionado ao fato do pH deste ensaio inicialmente sofrer uma diminuição.

A concentração inicial desse íons no lixiviado do ensaio C₃ é maior do que para o ensaio C₂, a partir do décimo terceiro dia, as concentrações de ítrio nos ensaios C₂ e C₃ se aproximam.

A Figura 4.60 apresenta as variações de Zn para os ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

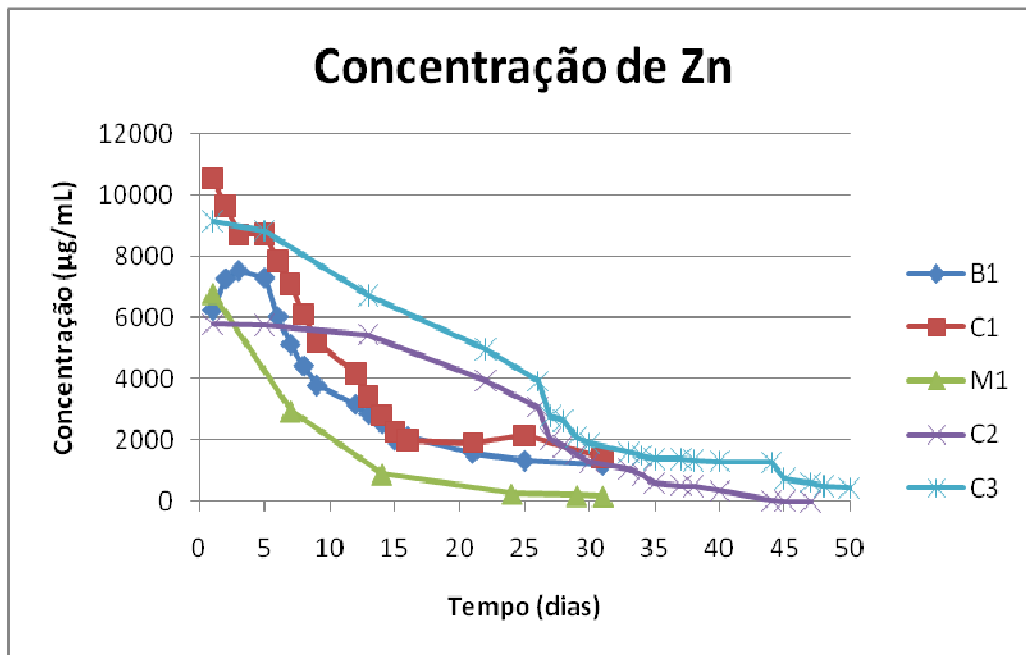


Figura 4.60 – Variação da concentração de Zn nos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

A lixiviação de íons em função da percolação da água nas colunas provoca uma diminuição significativa na concentração desse metal em todos os ensaios. A variação de pH, apresentada pelos ensaios C₁, C₂, C₃ e M₁ também contribuiu para diminuição desses metais no lixiviado.

No decorrer do ensaio, os valores de zinco nos ensaios tendem a se aproximarem.

O ensaio M₁ apresenta os menores valores de concentração para esse metal, isso pode estar relacionado à proporção de estéril utilizada.

O ensaio B₁ sofre aumento na concentração de zinco na primeira semana, o que pode estar relacionado ao fato do pH inicialmente ficar mais ácido, devido à geração de DAM.

Inicialmente o ensaio C₁ apresenta os maiores valores de zinco, o que pode estar relacionado a menor eficiência do seu sistema de cobertura em relação aos ensaios C₂ e C₃. O ensaio C₂ apresenta concentração desses metais menor do que o ensaio C₃, isso não era o comportamento esperado, uma vez que o sistema de cobertura do ensaio C₂ contribui para o aumento desses metais no lixiviado. Uma possível explicação para esse comportamento pode ser o fato do pH do ensaio C₂ variar mais do que o pH do ensaio C₃, o que favorece uma maior lixiviação de metais.

4.5 - Comparações Gerais

Na tentativa de melhor observar a evolução dos parâmetros pH, Eh e CE dos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁, com o tempo, o lixiviado destas continuou a ser avaliado mesmo após o encerramento dos experimentos. Logo abaixo são mostrados os resultados obtidos para 50 e 100 dias, respectivamente:

50 dias	⇒	Colunas	B ₁	C ₁	M ₁	C ₂	C ₃
		pH =	4,8	5,6	7,7	11	9,7
		Eh (mV) =	254	199,1	132,3	98,3	103
		CE (μS/cm) =	202	147	120	88,2	97,1
100 dias	⇒	Colunas	B ₁	C ₁	M ₁	C ₂	C ₃
		pH =	5,1	5,4	6,9	8,8	6,9
		Eh (mV) =	267	236	207	161	167
		CE (μS/cm) =	185	89	91	79	82

Estes resultados demonstram que com o passar do tempo a tendência do pH dos ensaios C₁, C₂, C₃ e M₁ é diminuir, demonstrando a diminuição da disponibilidade de álcalis nos sistemas de coberturas aplicados.

A partir do 100º dia, o lixiviado dos ensaios C₂, C₃ e M₁ já se enquadram dentro dos padrões de lançamento de efluentes, estabelecido pelo COPAM (6,5 a 8,5±5).

Adicionalmente, o valor do Eh dos ensaios C₁, C₂, C₃ e M₁ tende a aumentar com o tempo, indicando aumento nas condições oxidantes dentro das colunas.

A condutividade elétrica do lixiviado dos ensaios tende a diminuir, mesmo com a diminuição do pH. Isso se deve à diminuição de íons solúveis na coluna em função da percolação da água. Passados 100 dias, os ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁ apresentam valores de CE abaixo de 100 µS/cm, o que nos permite inferir que esses lixiviados não são considerados águas poluídas (Macedo, 2004).

De modo geral, pode-se observar uma diminuição significativa na concentração dos metais para todas as colunas ao longo do tempo, inclusive para a coluna B₁, o que pode ser explicado pelo fato dos íons lixiviáveis irem naturalmente diminuindo à medida que a percolação evolui. Também contribui para esta diminuição o aumento do pH gerado pelas coberturas aplicadas.

Outro fator que deve ser considerado é o fato da escória utilizada nos sistemas de cobertura das colunas C₁, M₁ e C₂ contribuir para o aumento dos metais Al, Ba, Ca, Co, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Sr, Y e Zn, no lixiviado. Acredita-se que o aumento inicial da concentração desses metais causado pela escória não inviabiliza o seu uso. Ao final do experimento os teores desses metais encontrados no lixiviado do ensaio C₂ são muito próximos dos encontrados para o ensaio C₃.

As concentrações máximas de metais obtidas no lixiviado e os padrões para o lançamento de efluentes da Resolução CONAMA 357/2005 e da Deliberação Normativa COPAM 10/1986 são apresentadas na Tabela 4.11. A Deliberação Normativa COPAM 10/1986 prevalecerá sobre a Resolução CONAMA 357/2005 sempre que a primeira for mais restritiva, em se tratando de efluentes lançados no estado de Minas Gerais.

Os valores marcados de rosa na Tabela 4.11 estão acima do valor máximo permitido para os padrões de lançamento de efluentes. Para facilitar a comparação entre as concentrações de metais nos ensaios B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁ a Tabela 4.11 foi preenchida com diferentes tonalidades de azul. Quanto mais intensa for a cor, maior o valor da concentração de metal.

Tabela 4.11 - Concentrações máximas de metais nos lixiviados das colunas B₁, C₁, C₂, C₃ e M₁.

Metais	Concentração de metais (mg/L)					Valor Máximo permitido
	Coluna B ₁	Coluna C ₁	Coluna M ₁	Coluna C ₂	Coluna C ₃	
Al	25,676	16,670	21,395	24,360	12,694	0,2
As	0,724	0,429	0,733	1,278	0,349	0,033
Ba	0,091	0,074	0,065	0,104	0,076	1
Be	0,010	0,010	0,009	0,007	0,008	0,1
Ca	0,067	0,063	0,071	0,042	0,058	-
Cd	0,039	0,051	0,042	0,032	0,051	0,01
Co	0,040	0,040	0,130	0,016	0,034	0,2
Cr	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	0,05
Cu	0,032	0,061	>LD	0,023	0,040	0,013
Fe	0,040	0,029	>LD	1,799	>LD	5
K	0,023	0,036	0,075	0,027	0,035	-
Li	0,007	0,008	0,012	0,006	0,006	2,5
Mg	0,006	0,009	0,006	0,005	0,008	-
Mn	23,180	22,117	23,569	15,226	20,769	0,5
Mo	>LD	>LD	>LD	21,680	0,007	-
Na	0,004	0,008	0,011	0,172	0,007	-
Ni	0,095	0,108	0,097	0,065	0,095	0,025
P	>LD	>LD	>LD	0,001	>LD	-
Pb	0,482	1,034	0,170	0,155	0,153	-
S	0,140	0,134	0,151	0,121	0,115	-
Sr	1,765	2,039	1,711	1,461	4,299	-
Ti	>LD	>LD	>LD	0,050	>LD	-
V	0,010	>LD	0,008	0,142	>LD	0,1
Y	4,165	3,121	3,905	1,851	2,777	-
Zn	7,514	10,556	6,789	5,784	9,158	5

*LD indica que a concentração não pode ser determinada porque estava abaixo do limite de detecção do ICP.

A Resolução CONAMA 357/2005 e a Deliberação Normativa COPAM 10/1986 não estabelecem limites máximos para a concentração de Ca, K, Mg, Mo, Na, S, Sr e Ti em efluentes a serem lançados nos corpos d'água. Desta forma, não é possível avaliar se as concentrações desses metais, no lixiviado, são altas.

Ao final do ensaio não foi possível quantificar as concentrações dos elementos As, Cu, Ni, P, Pb, Ti e V porque essas se encontravam abaixo do limite de detecção

do ICP. Para os elementos Cu, P, Ti e V o limite de detecção do ICP se encontra abaixo do valor estabelecido como limite máximo permitido para efluentes. Desta forma, apenas as concentrações de Al (ensaios B₁, C₁ e C₂), As (ensaio C₃), Mn (ensaio B₁, C₁, C₂ e M₁), Ni (ensaio C₃) e Pb (ensaio C₃) se encontravam acima do permitido pelas normas ambientais.

O ensaio B₁ apresentou as maiores concentrações, ao final do experimento, dos metais Al, Fe, Li e Zn. O ensaio C₁ apresentou as maiores concentrações para os elementos Ba, Be, Ca, K, Mg, Mn, S, Sr e Y. O ensaio M₁ apresentou as maiores concentrações para os elementos Co e Na. Ao final do experimento, o ensaio C₃ apresentou as maiores concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, P, Pb, Ti e V, e os menores valores para os elementos Al, Ba, Be, Ca, K, Li, Mg, Mn, Na, S, Sr, Y e Zn.

Capítulo 5

5 – Considerações Finais e Recomendações para Trabalhos Futuros

5.1 – Considerações Finais

Se por um lado a instalação de um empreendimento mineral propicia aumento de oferta de emprego e renda, disponibilidade de bens e serviços, maior arrecadação de impostos e melhoria da qualidade de vida, por outro lado provoca alterações indesejáveis na paisagem e nas condições ambientais. A atividade minerária é apontada como uma das atividades de maior impacto para o meio ambiente (Borma e Soares, 2002).

A drenagem ácida apresenta-se como passivo de maior relevância para minerais que se encontram associados a sulfetos, a curto e longo prazo, tanto do ponto de vista ambiental, quanto pelos custos envolvidos para as empresas de mineração.

O potencial de geração de ácida e liberação de contaminantes de uma mina depende da disponibilidade de água, oxigênio, íons férricos, bactérias acidófilas, capacidade de neutralização das rochas, hidrologia local e tipo de tecnologia minerária empregada.

O ideal seria incluir desde o início do processo de exploração mineral medidas que minimizem a produção de drenagem ácida. Uma vez constatado a geração de ácido devem ser tomadas atitudes de modo a reduzir ou mesmo remediar o problema. A escolha, sob os aspectos técnico e econômico, do processo mais adequado de abatimento da drenagem ácida é difícil e requer conhecimento das tecnologias disponíveis no mercado, dos custos envolvidos e dos índices de eficiência requeridos.

O processo de abatimento da drenagem ácida se processa em três etapas: previsão, prevenção e remediação. A previsão do potencial de geração ácida e da lixiviação de metais são ferramentas que auxiliam no planejamento de métodos de proteção do meio ambiente. A prevenção busca tratar química, física ou biologicamente os sítios para minimizar ou prevenir a geração de ácido. Caso as técnicas preventivas não sejam totalmente efetivas, adotam-se tecnologias de remediação, contendo-se ou tratando-se os sedimentos ou águas afetadas.

Neste trabalho procurou-se avaliar o potencial de neutralização ácida da escória de aciaria (USIMINAS), utilizando-se colunas de lixiviação. O material gerador de acidez pertencia ao BF-4 da Unidade de Tratamento de Minérios, pertencentes às Indústrias Nucleares do Brasil S.A.

As amostras de escória e do BF-4 foram caracterizadas química, física, mineralógica e ambientalmente. Dentre os resultados mais significativos destacam-se:

- A análise mineralógica da amostra de estéril por difratometria de raios-x indicou a presença de ortoclásio, caulinita, flogopita, muscovita, gibsita e goetita. A pirita não foi detectada por este método.
- Os valores de pH e Δ pH encontrados para água de inundação do estéril foram 6,01 e -1,22, respectivamente. O valor negativo do Δ pH indica a predominância de cargas negativas na superfície do estéril. Como o valor encontrado para o pH do estéril está entre 4,5 e 8,3, sua acidez é classificada como predominantemente carbônica.
- A condutividade elétrica do extrato aquoso da amostra de estéril foi de 252,37 μ S/cm.
- Com base nas frações granulométricas determinadas, conclui-se que o estéril coletado é um silte pedregulho-arenoso.
- De acordo com o índice de plasticidade (IP = 0,8%) obtido, é possível caracterizar a amostra de estéril como silte inorgânico de baixa compressibilidade, não plástico.
- A análise mineralógica da amostra de escória indicou presença de calcita, silicato de cálcio, mervinita, magnetita, ferrita dicálcica, ferrita cálcica, wustita, óxido de lítio manganês e ferro, dióxido de silício, monóxido de cálcio, gibsita e periclásio.
- Os valores de pH e Δ pH para água de inundação da escória foram 12,51 e 0,13, respectivamente. O valor positivo do Δ pH indica a predominância de cargas positivas na superfície da escória.
- A condutividade elétrica do extrato aquoso da amostra de escória foi de 252,53 μ S/cm, valor muito próximo de encontrado para amostra de estéril.
- Com base nas frações granulométricas determinadas, a escória é classificada como brita 3.

- De acordo com os resultados dos ensaios de solubilização e lixiviação, a escória avaliada pode ser considerada um resíduo classe I (Perigoso), corrosivo, não reativo, não tóxico e não inflamável.
- De acordo com o item 4.2.1.2 da norma ABNT-NBR 10004, a referida amostra é classificada como resíduo Classe I, por apresentar características corrosivas ($\text{pH} \geq 12,5$). A amostra é considerada não reativa e conforme mostram as tabelas 4.3 e 4.4, a amostra não apresentou teores acima do permitido para o ensaio de lixiviação e para o ensaio de solubilização, somente o teor de bário se encontra acima do limite máximo permitido. Ressalta-se que o teor de Se está no limite máximo permitido.
- A análise mineralógica da amostra de cal hidratada indicou presença de portlandita, brucita, calcita e quartzo.

O bom funcionamento das colunas durante a execução do ensaio, sem vazamentos, bem como os resultados gerados mostram o sucesso do projeto construtivo dos equipamentos. Apesar disto, uma das dificuldades encontradas foi controlar o volume de água adicionado à coluna, de modo que este se aproximasse da vazão de saída, para se evitar assim o acúmulo de água dentro da coluna. Para melhorar este processo, sugere-se em experimentos futuros o uso de uma bomba peristáltica, como feito em Guevera (2007), ou outro dispositivo qualquer de controle volumétrico.

Dentre os vários resultados dos ensaios de lixiviação, destacaram-se:

- O pH do lixiviado dos ensaios C_2 , C_3 e M_1 tiveram uma variação significativa, em relação a coluna B_1 . Já a coluna C_1 apresentou uma pequena variação de pH, quando comparada com a coluna branco.
- As curvas dos ensaios B_1 e C_1 apresentam certa constância no valor de Eh ao longo do experimento, demonstrando a baixa variação nas condições de oxirredução. Os ensaios C_2 , C_3 e M_1 apresentam uma diminuição mais significativa no valor do Eh, o que indica uma diminuição do caráter oxidante nestes sistemas.
- Inicialmente o ensaio C_1 apresentou condutividade ligeiramente maior do que o ensaio B_1 , em função do seu sistema de cobertura contribuir para aumento de íons no lixiviado. Os ensaios C_2 , C_3 , M_1 apesar de também possuírem sistemas de cobertura, apresentaram CE menor do que o ensaio B_1 . Isso provavelmente está relacionado ao fato dos ensaios C_2 , C_3 , M_1 apresentarem pH

consideravelmente menos ácido do que o ensaio B₁, o que contribuiu para diminuição da lixiviação de íons.

- Os ensaios C₁, C₂, C₃ e M₁ apresentaram acidez inferior aos valores encontrados para coluna branco (B₁). Em relação aos ensaios C₂, M₁ apresentou acidez consideravelmente maior, fato que não era esperado uma vez que o seu sistema de cobertura (escória) era semelhante ao sistema de cobertura usado nos ensaios C₂.
- Os sistemas de cobertura das colunas C₁, C₂, C₃ e M₁ contribuíram para o aumento da concentração de sulfato no início do ensaio. A partir do 15º dia, há uma tendência dos valores de sulfato dessas colunas se igualarem aos valores de sulfato da coluna B₁.
- O sistema de cobertura (escória) dos ensaios C₁, C₂ e M₁ contribuiu para o aumento da concentração de Al, Ba, Bi, Ca, Co, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn e Zr no lixiviado. Já o sistema de cobertura (cal hidratada) do ensaio C₃ contribuiu para o aumento de Ca, Mg e Si no lixiviado.
- Observou-se, de modo geral, uma redução significativa da concentração dos metais ao longo do tempo, que foi atribuída ao acréscimo nos valores de pH dos lixiviados e também ao consumo dos elementos ao longo da lixiviação.
- De modo geral, os sistemas de cobertura das colunas C₁, C₂, C₃ e M₁ contribuíram para elevação do pH do lixiviado. O sistema de cobertura da coluna C₃ se mostrou ligeiramente mais eficiente do que os sistemas de cobertura dos ensaios C₁, C₂, C₃ e M₁, que contribuíram com uma quantidade bem maior de íons no lixiviado.
- Ao final do ensaio B₁ apresentou as maiores concentrações Al, Fe, Li e Zn; C₁ apresentou as maiores concentrações para os elementos Ba, Be, Ca, K, Mg, Mn, S, Sr e Y; M₁ apresentou as maiores concentrações para os elementos Co e Na; C₃ apresentou as maiores concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, P, Pb, Ti e V, e os menores valores para os elementos Al, Ba, Be, Ca, K, Li, Mg, Mn, Na, S, Sr, Y e Zn.
- Ao final do ensaio não foi possível quantificar as concentrações dos elementos As, Cu, Ni, P, Pb, Ti e V nos lixiviados, porque elas se encontravam abaixo do limite de detecção do método ICP. Dos metais que puderam ser quantificados, apenas as concentrações de Al (ensaios B₁, C₁ e C₂), As (ensaio C₃), Mn

(ensaio B₁, C₁, C₂ e M₁), Ni (ensaio C₃) e Pb (ensaio C₃) se encontravam acima do permitido pelas normas ambientais para lançamento de efluentes.

Os resultados obtidos com os ensaios laboratoriais demonstram o grande potencial de aplicação da escória, evidenciado principalmente pelo ensaio C₂, onde a alcalinidade superou a do ensaio C₃ (cobertura de cal hidratada). Isso abre um espectro para considerações práticas a respeito de possíveis soluções para o problema da drenagem ácida no BF-4 da UTM ou em qualquer outro lugar que também apresente problemas com drenagem ácida.

O sistema passivo de cobertura utilizando escória provavelmente terá menor custo quando comparado com os métodos de tratamento utilizando cal hidratada, além de oferecer uma destinação ambiental para tal resíduo.

5.2 - Recomendações para Trabalhos Futuros

Recomenda-se continuar o monitoramento, por meio de colunas de lixiviação, dos rejeitos oriundos do BF-4 para se obter uma tendência definida da qualidade da drenagem, uma vez que ao final do ensaio, o lixiviado das colunas C₁, C₂, C₃ e M₁ apresentava decréscimo no valor do pH e elevados valores de Eh (meio consideravelmente oxidante). Algumas condições específicas de ensaio são descritas abaixo:

- Construção de uma coluna branco contendo somente escória, para avaliar os efeitos da lixiviação nessa amostra.
- Realização de ensaios de lixiviação empregando menor proporção de escória, objetivando avaliar a porcentagem ideal do sistema de cobertura para o abatimento completo da DAM, sem que haja uma elevação tão grande de pH.
Diminuição do comprimento do sistema de cobertura de 17 cm para 10 cm, objetivando uma menor variação do pH.
- Realização de ensaios de lixiviação utilizando diferentes granulometrias de escória.
- Aumento do tempo de lixiviação das amostras, para avaliação do efeito do sistema de cobertura a longo prazo.
- Avaliação geotécnica e construtiva de sistemas de cobertura.

- Realização de ensaios pilotos *in situ*, avaliando-se os sistemas de cobertura em escalas maiores, o que possibilitaria uma maior representatividade do ensaio.
- Avaliação da cinética química de lixiviação das colunas, objetivando otimizar os ensaios.

Bibliografia

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1994. Determinação do Índice de Forma. NBR 6954.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2003. Agregados – Determinação da Composição Granulométrica. NBR 248

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1991. Amostras de Material para Lastro para Via Férrea: Procedimento. NBR 11541.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1984. Grãos de Solos que Passam na Peneira de 4,8 mm - Determinação da massa específica. NBR 6508.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1984. Solo - Análise Granulométrica; NBR 7181.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1984. Solo – Determinação do Limite de Liquidez; NBR 6459.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1984. Solo – Determinação do Limite de Plasticidade; NBR 7180.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1987. Lastro padrão: Determinação da massa Específica Aparente, da Absorção de Água e da Porosidade Aparente do Material: Método de Ensaio. NBR 7418.

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2004. Resíduos Sólidos: Classificação. NBR 10004.

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2004. Lixiviação de Resíduos: Procedimentos. NBR 10005.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2004. Solubilização de Resíduos Sólidos. Procedimentos. NBR 10006.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2004. Amostragem de Resíduos: Procedimentos. NBR 10007.

APHA - AMERICAM PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. 1992. Standard Methods for Examination of water and wastewater. 16th ed., Washington.

APELLO C.A.J.; POSTMA, D. 1994. Geochemistry, Groundwater and Pollution A. A. Balkler, Rotterdam, Brookfield, Netherlands.

BELGO MINEIRA. Belgo 50 e Belgo 60. Disponível em:

<<http://www.belgomineira.com.br>>. Acesso em: 15 mai. 2002.

SUB-GRUPO DE MINAS GERAIS. Proposição de Limites Máximos de Emissão de Poluentes Atmosféricos de Fontes Fixas para a Indústria Siderúrgica em Nível Nacional. Proposta para discussão. Disponível em: <<http://www.belgomineira.com.br>>. Acesso em: 15 jan. 2005.

BLOWES, D.W., PTACEK C.J., JAMBOR J.L. and WEISENER C.G. 2003. The

Geochemistry of Acid Mine Drainage, pp.5. *In Environmental Geochemistry* (ed. B.S. Lollar) Vol. 9 *Treatise on Geochemistry* (eds. H.D. Holland and K.K. Turekian), Elsevier – Pergamon, Oxford.

BORMA, L.S., SOARES, P.S.M. 2002, Drenagem Ácida e Gestão de Resíduos Sólidos de Mineração. Disponível em:

<http://200.20.105.247/publicacao/extracao_de_ouro/capitulo_10.pdf>

CAMARGO, O.A.; MONIZ, a.c.; JORGE, J. A.; VALADARES, J.M.A.S. 1986.

Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas. Boletim técnico do Instituto Agrônomo de Campinas N° 106. 94p. Campinas-SP.

CASCUDO, O.; HELENE, P.R. do L. 2000. Produção e Obtenção de Barras e Fios de Aço para Concreto Armado. Boletim Técnico do Departamento de Construção Civil. Boletim Técnico. BT/PCC/256. 18p. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.

CATHLES, L.M.; RESSE, D.A.; MURR, L.E. 1977. Dump Leaching - Theory, Experiment and Practice. In: Proceedings, American Nuclear Society Tropical Meeting on Energy e Mineral Resource Recovery, Conf. 70440. p. 584-595. Schlitt, W.J.; Hsu, P.C.

CIPRIANI, M. 2002. Mitigação dos Impactos Sociais e Ambientais Decorrentes do Fechamento Definitivo da Mina de Urânio. Tese (Doutorado). 363p. Universidade Estadual de Campinas.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº357, de 17 de março de 2005.

COPAM - Conselho Estadual de Política Ambiental. Deliberação Normativa nº 10, de 16 de dezembro de 1986.

CORRÊA, M.L.T. 2000. Métodos de Análise e Cinética de Oxidação de Sulfetos em Amostras de Rochas e Sedimentos. Dissertação (Mestrado), 131p. Universidade Federal de Viçosa.

CST (Companhia Siderúrgica de Tubarão) - CST e o Desenvolvimento Do Espírito Santo. Relatório final, 71p. Vitória, 2002.

Declaração Ambiental, 2001 Disponível em: <<http://www.cst.com.br>>.

Acesso em: 18 fev. 2007.

O Processo Siderúrgico. Disponível em: <<http://www.cst.com.br>>. Acesso em: 24 fev. 2007.

DEMATTÊ, J.O.I. 1989. Curso de Gênese e Classificação de Solos. Centro Acadêmico Luiz de Queiroz, ESALQ, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

DIAS, L. A. de M. 1998. Estrutura de Aço: Conceitos, Técnicas e Linguagem, 2ed. São Paulo: Zigurate Editora.

DOYE, I. e DUCHESNE, J. 2003. Neutralisation of Acid Mine Drainage With Alkaline Industrial residues: Laboratory Investigation Using Batch-leaching Test. applied Geochemistry, 18p. P. 1197 - 1213.

EVANGELOU V.P. 1995. Pyrite Oxidation and Its Control: Solution Chemistry, Surface Chemistry, Acid Mine Drainage (AMD), Molecular Oxidation Mechanisms, Microbial Role, Kinetics, Control, Ameliorates and Limitations, Microencapsulatio.293p. CRC Press Inc.

ETIENNE E. de S. Método de Digestão Ácida. Disponível em <www.emse.fr/users/HTML/moutle/emplasma/preparar.htm#top>. Acesso em 15 de março de 2006.

FARFÁN J.R.J.Z, O. BARBOSA FILHO; V.P. de SOUZA. 2004. Avaliação do Potencial de Drenagem Ácida de Rejeitos da Indústria Mineral. CETEM/MCT (Centro de Tecnologia Mineral) Série Tecnologia Mineral n°. 29.

FAGUNDES, J.R.T., 2005, Balanço Hídrico do Bota-Fora BF4 da Mina Osamu Utsumi, INB, como Subsídio para Projetos de Remediação de Drenagem Ácida. Dissertação (Mestrado), 121p. Departamento de Engenharia Civil - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Ouro Preto – MG.

FERNANDES, D. P., 2009, Estudo de Carcaterização e Adequação Química e Ambiental da Escória de Aciaria LD, para Aplicação como Lastro Ferroviário. Dissertação de Mestrado (em andamento).Departamento de Engenharia Civil - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Ouro Preto.

- FERNANDES, H. M., 1997, Subsídios ao Descomissionamento da Primeira Indústria de Mineração e Beneficiamento de Urânio no Brasil, O Caso do Complexo Mineiro Industrial de Poços de Caldas. 250p. Departamento de Geoquímica - Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niteroi - RJ.
- FRAENKEL M. O. *et al.* 1985. Jazida de Urânio do Planalto Poços de Caldas – Minas Gerais. In: Departamento Nacional de Produção Mineral. Principais Depósitos Minerais do Brasil: Recursos Minerais Energéticos. v.1, cap.5, p.89-103. Brasília: DNPM.
- FRANKLIN, M. R. 2007. Modelagem Numérica do Escoamento Hidrológico e dos Processos Geoquímicos Aplicados à Previsão da Drenagem Ácida em uma Pilha de Estéril da Mina de Urânio de Poços de caldos – MG. Tese (Doutorado), 337p. Programa de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- GROWITZ D. 2002. Handbook of Technologies for Avoidance and Remediation Of Acid Mine Drainage. Organizadores: J. Skousen, A. Rose, G. Geidel, J. Foreman, R. Evans, W. Hellier. The National Mine Land Reclamation Center. West Virginia: <http://www.osmre.gov/amdint.htm>
- GUEVARA L. R. Z, 2007. Predição do Potencial de Drenagem Ácida de Minas Utilizando o Método Cinético da Coluna de Lixiviação. Dissertação (Mestrado), 131p. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da PUC do Rio de Janeiro.
- GUIMARÃES, A.T.A. (2007). Estudos cinéticos para a previsão e prevenção de drenagem ácida: estudo do caso das Indústrias Nucleares do Brasil (INB), Caldas, MG. Texto para qualificação de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Conservação dos Recursos Naturais. Universidade Federal de Ouro Preto.
- GUIMARÃES, A.T.A. 2009. Estudos Cinéticos para a Previsão e Prevenção de Drenagem Ácida: Estudo do Caso das Indústrias Nucleares do Brasil (INB), Caldas, MG. Tese de Doutorado (em andamento). Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Conservação dos Recursos Naturais. Universidade Federal de Ouro Preto.

HORNBERGER R.J., BRADY K.B.C. 1998. Kinetic (Leaching) Tests of the Prediction of Mine Drainage Quality. Chapter 07. <http://www.dep.state.pa.us/dep/deputate/minres/districts/cmdp/chap07.html>. Acesso em 15 de março de 2006.

IBIS (Instituto Brasileiro de Siderurgia). (a). A história do Aço. (b). A Siderurgia em Números. Disponível em: <<http://www.ibs.org.br>>. Acesso em: 23 nov. 2007.

IEMA. Escória de Aciaria. Disponível em <www.dcmu.puc-rio.br>. Acesso 31 mai. 2008.

INTORNE S.C., DIAS D.P., SANTOS E.L. dos, MONTEIRO S.N., VIEIRA

C.M.F. 2006. Caracterização de escória de Aciaria e Efeito da Sua Granulometria nas Propriedades de uma Cerâmica Argilosa. Laboratórios de Materiais Avançados e de Engenharia Civil da Universidade Estadual do Norte Fluminense. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.

JOHNSON D.B., HALLBERG K.B. 2005 Acid Mine Remediation Options: a Review. *Science of the Total Environment* 338 3-14.

KLEINMANN, R., CRERAR, P.; PACELLI, R. 1981. Biogeochemistry of Acid Mine Drainage and a Method to Control Acid Formation, *Mining Engineering*, March.

KOMNITSAS *et al.* 2003. Efficiency of Limestone and Red Mud

Barriers: Laboratory Column Studies - Department of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete, Chania, Greece. Laboratory of Metallurgy, School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens. Athens, Greece.

LAPES. Tratamento de Drenagem Ácida. Disponível em

<<http://www.lapes.ufrgs.br/LTM/pdf/DAMFAD.pdf>>. Acesso 30 out. 2007.

LAWRENCE, R.W. and WANG, Y. (1997), Determination of Neutralization Potential in the Prediction of Acid Rock Drainage, Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC. P449-464.

LEITE, A. L. 2008. Controle da Drenagem Ácida em Barragens de Terra e Enrocamento Utilizando Geossintéticos. Relatório III - Projeto CEMIG/UFOP/ANEEL: P&D 188. Nucleo de Geotecnia da Universidade Federal de Ouro Preto.

LEITE, A. L. 2009. Testes Estáticos e Cinéticos para Previsão e Prevenção de Drenagem Ácida: Estudo do Caso das Industrias Nucleares do Brasil (INB), Caldas MG. Relatório final de pesquisa CNPq

LIMA, A.L.C. 2009. Influência da Presença de Sulfetos nos Tratamentos de Fundação da Barragem da UHE Irapé – Vale do Jequitinhonha – MG. Universidade Federal de Ouro Preto.

LÓPEZ, R. P. *et al* 1989. Utilization of Fly Ash to Improve the Quality of the Acid Mine Drainage generated by oxidation of a sulphide-rich Mining Waste: Colun Experiments

LUZ, A.B., SAMPAIO, J.A., MONTE, M.B.M., ALMEIDA, S.L.M. 2002. Tratamento de Minérios. 3 ed, CETEM/ MCT, 850p, Rio de Janeiro, RJ.

MACÊDO, J.A.B. 2004. Águas e Águas. 977p, Belo Horizonte, MG.

MACHADO, A. T. 2000. Estudo Comparativo dos Métodos de Ensaio para Avaliação da Expansibilidade das Escórias de Aciaria. Dissertação (Mestrado), 135p. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

MACHADO, L. A., SCHNEIDER. 2008 Ensaio Estáticos e Cinéticos para a Prevenção da Geração de Drenagem Ácida de Minas da Mineração de Carvão com Escória de Aciaria. Revista da escola de Minas vol.61, n°3. Ouro Preto – MG.

MAIA P.C.A, SAYÃO A.S.F.J., ANTUNES F. S., NUNES A.L.L.S. 2006.

Avaliação de Alterabilidade de Enrocamentos.

MANANHAN, S.E. 1994. Environmental Chemistry. 6ed, 811p, Lewis, Chelsea.

MAXWELL. Predição do Potencial da Drenagem Ácida. Disponível em

<http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/>. Acesso 01 nov.

2007.

MEND PROGRAM., 1991. Environment Canada, Acid Rock Drainage Prediction Manual,

Mend Project 1.16.1b CANMET.

MERDÍCIO, S.N. 2004. Redução do Teor de Sulfato em Águas pela Utilização de Bactérias Redutoras de Sulfato. Dissertação (Mestrado), 79p. Universidade Federal de Ouro Preto.

MILLS C. 1995. Kinetic Testwork Procedures. Disponível em:<

www.technology.infomine.com/envirommine/ard/>. Acesso em 07 fev. 2006.

MURTA, F.C. (2006) Ensaios de Colunas para a Avaliação de Remediação Passiva de Drenagem Ácida na Mina Osamu Utsumi (INB), Caldas/MG. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Área de Concentração em Recursos Hídricos. Universidade Federal de Ouro Preto.

MURR, L.E., CATHLES, L.M.; RESSE, D.A.; HISKEY, J.B.; POPP, C.J.; BRIERLY,

J.A., BLOSS, D.; BERRY, V.K.; 1977. Chemical, Biological and Metallurgical Aspect of Large Scale Column Leaching Experiments for Solution Mining and in Situ Leaching. In Situ, v.1, n°3, p.209-233.

NOBREGA F.A. 2007. Análise de Múltiplas Variáveis no Fechamento de Mina - Estudo

de Caso da Pilha de Estéril BF₄, Mina Osamu Utsumi, INB, Caldas, Minas Gerais. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Minas da universidade Federal de Ouro Preto.

OLIVEIRA, A.P. e LUZ, A.B. 2001. Recursos Hídricos e Tratamento de Águas

na Mineração. CETEM/MCT, Série Tecnologia Ambiental, n°24, 32p, Rio de Janeiro, RJ.

- ORNDORFF, Z.W. 2001. Evaluation of Sulfidic Materials in Virginia Highway Corridors. Ph.D. Dissertation. Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University.
- OTTOBONI, L. M. M. e SATO, M.I.Z. 2000. Bactérias de Interesse Ambiental e Agroindustrial. Sub Projeto 1: Diversidade Molecular de Tiobacilos em Ambientes Antrópicos. Disponível em:
<<http://www.bdt.fat.org/bacteria/subprojeto1>>
- PASTORE, E.L. e MIOTO, J.A. 2000. Impactos Ambientais em Mineração com Ênfase à Drenagem Mineira Ácida e Transporte de Contaminantes. Revista Solos e Rochas, 23, (1): 33-53, São Paulo, SP.
- PEJON, O. J. 1992. Mapeamento geotécnico da Folha Piracicaba -SP (escala 1:100.000): Estudo de aspectos metodológicos, de caracterização e de apresentação dos atributos. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- REBOUÇAS *et al*, 2006. REBOUÇAS, Aldo C., BRAGA, Benedito, TUNDISI, José G. Águas Doces do Brasil: Capital Ecológico, Uso e Conservação – Ecologia. 748 páginas, 433 a 460, 739 – 748. Editora Escrituras, 3° edição. SP.
- RENTON, J. J., T. RYMER, and A. H. STILLER. 1988. A Laboratory Procedure to Evaluate Acid Producing Potential of Coal Associated Rocks. Mining Sci. and Tech. 7:227.
- RODRIGUES J. A. 2001. Drenagem Ácida do Bota-Fora 4 (Mina de Urânio de Caldas-MG): Aspectos Hidroquímicos e Hidrogeológicos. Dissertação (Mestrado), 270p. Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais (Geodinâmica Superficial e Geoquímica Ambiental). Departamento de Geologia, Escola de Minas. Universidade Federal de Ouro Preto.

- ROESER, P.A. 2006. Avaliação de um Sistema Passivo de Remediação de Drenagem Ácida de Estéril de Urânio. Monografia de Graduação. Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto.
- RITCEY, G.M. 1989. Tailings Management Problems and Solutions in the Mining Industry, Elsevier Amsterdam.
- SENGUPTA, M. 1993. Environmental Impacts of Mining: Monitoring, Restoration, and Control. 494p, Lewis Publishers, Boca Raton.
- SHINOBE, A. e SRACEK, A. 1997. Drenagem Ácida e Seu Impacto Ambiental. Revista Saneamento Ambiental, v.48, p.20-22.
- SILVA, J. G. da, 2005. Análise do Ciclo de Vida de Tijolos Prensados de Escória de Alto-forno. Dissertação (Mestrado), 436p. Universidade Federal do Espírito Santo, Centro tecnológico.
- SIMMONS J.; ZIEMKIEWICZ P. and BLACK D. C. ,2002. Use of Slag Leach Beds for the Treatment of Acid Mine Drainage: the McCarty Highwall Project. Proc, 19th ASMR Conf, Lexington, KY, p 527-529.
- SOBEK, A.A.; SHULLER, W.A.; FREEMAN, J.R. ; SMITH, R.M. 1978 Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils. USEPA . Repor EPA-600/2-78-054.
- SOARES P.S.M.,TRINDADE R.B.E. 2003. Sistemas Passivos Abióticos para o Tratamento de Drenagens Ácidas de Minas (DAM). CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) - Rio de Janeiro. CT 2003-072-00 Contribuição técnica elaborada para o Seminário Brasil-Canadá de Recuperação Ambiental de Áreas Mineradas, Vol. 1. Florianópolis, SC, Brasil.
- SOUSA, G.M. 2007. Estudo Experimental de Escória de Aciaria para Fins

De Caracterização Tecnológica como Material de Lastro Ferroviário em Vias Sinalizadas. Dissertação (Mestrado), 124p. Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. NUGEO.

SOUZA V.P., BORMA L.D.S., MENDONÇA R.M.G. 2003. Projeto de Coberturas Secas para Controle de Drenagem Ácida em Depósitos Geradores de Acidez.

TEDESCHI L.R. 2005. Hidrogeoquímica e Hidrologia do Reservatório na Cava da Mina Osamu Utsumi do Complexo Minerário-Industrial do Planalto de Poços de Caldas, Caldas/MG. Dissertação (Mestrado), 193p. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Área de Concentração em Recursos Hídricos. Universidade Federal de Ouro Preto.

URÂNIO DO BRASIL S.A., 1989, "Relatório Final de Análise de Segurança – RFAS. Relatório Interno, vol. 1, 287p.

U.S.EPA – Environmental Protection Agency U.S. 1994. Technical Document: Acid Mine Drainage Prediction. Office of Solid Waste Special Waste Branch. EPA530-R-94-036. Washington.

WIKMANN, L. O., 1998, Caracterização Química e Radiológica dos Estéreis Provenientes da Mineração de Urânio do Planalto de Poços de Caldas. 98p. Universidade de São Paulo – USP.

ZUMARÁN, J.R.J. BARBOSA FILHO O., SOUZA V.P. 2003. Impactos Ambientais da Drenagem Ácida de Resíduos Sólidos da Indústria Mineral. 58º Congresso Anual da ABM, de 21 a 24 de Julho 2003, Hotel Glória - Rio de Janeiro Brasil.

YAN, J., MORENO, L., NERETNIEKS, I. 1999 - The Long-term Acid Neutralizing Capacity of Steel Slag – Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden.

Anexo A

Variação de pH para os Ensaios B₁, C₁, M₁, C₂ e C₃.

pH					
Dias	B1	C1	M1	C2	C3
1	4,68	4,84	4,67	4,38	4,97
2	4,42	4,47	4,58		
3	4,31	4,42			
4	4,42	4,67	4,43		
5	4,24	4,44		4,81	4,78
6	4,17	4,35	4,5		
7	4,16	4,36		5,02	4,76
8	4,13	4,27	4,48	4,89	4,89
9	4,12	4,19			
10	4,24	4,28			
11	4,25	4,83	5,54	5,1	4,91
12	4,47	5,08			
13	4,4	4,98	4,59	5,04	5,41
14	4,53	5,44			
15	4,36	4,99	5,64	5,86	5,82
16	4,98	5,02	5,71	6,77	6,31
17	4,34	4,96			
18	4,39	4,92	5,73	6,58	6,57
19	4,51	5,12		6,69	6,83
20	4,64	5,21	5,76	6,78	6,99
21	4,53	5,29			
22	4,6	5,49	6,01	6,74	7,01
24	4,59	5,56			
25	4,59	5,51	6,23	6,92	7,11
26				7,41	7,32
27			6,38	7,75	7,48
28				7,65	7,53
29			7,46	8,22	7,82
30			7,52	8,56	8,24
31				8,88	8,33
32			7,58	9,06	8,79
34			7,56		
36			7,66		
37			7,8		
39				10,7	9,47

Anexo B

Variação de Eh para os Ensaios B₁, C₁, M₁, C₂ e C₃.

Eh (Mv)					
Dias	B1	C1	M1	C2	C3
1	249,4	218	292,9	335	329,6
2	230,90	230,5	325,7		
3	311,60	262,1			
4			314,7		
5	283,70	259		333	300,8
6	251,20	253,8	305,9	312,5	298
7	257,40	242,9		308,3	321,1
8	261,80	248,3	303,5	290,9	334,5
9	268,40	269,7			
10	284,60	279,2			
11	246,20	237,1	298,7	300,1	309,6
12	240,20	239,1			
13	222,90	229,3	293,2	286,3	300,1
14	249,50	234,7			
15	234,20	221,2	280,1	278,7	291,6
16			272,1	259,9	269,4
17	223,40	237,1			
18	164,9	198,2	263,7	233,2	253,7
19	230,4	223,3		219,5	239,2
20	238,2	232,3	251,5	208,6	214,1
21					
22			240,6	192,1	206,6
24	231,7	224			
25	180,3	207,4	225,3	184,2	198,7
26	197,4	206,7		152,3	172,1
27	205,7	205,9	213,5	167,2	165,3
28				149,5	148,9
29			203,9	137,1	133,3
30			193,3	119,4	124,5
31	263,9	202,1		107,8	110,1
32	246,4	198,6	171,81	100,1	99,8
34			157,6		
36			153		
37			126,7	99,8	100,1

Anexo C

Variação de CE para os Ensaios B₁, C₁, M₁, C₂ e C₃.

CE (microS/cm)					
Dias	B1	C1	M1	C2	C3
1	644,5	550,1	491,58	524,2	509,3
2	585,1	637,8	386,72		
3	549,2	623,3			
4			352,1		
5	529,7	591,7		504	488,6
6	508,2	523,9	326,9	489,7	445,3
7	504,8	477,8		433,1	375,2
8	477,7	373	293,23	409,3	328,1
9	458,2	334,2			
10	428,9	310,8			
11	392,1	270,8	273,4	368,4	278,7
12	390,7	249,8			
13	384,3	244,4	262,71	341,9	266,1
14	368	243,1			
15	317,5	228,3	267,68	321,1	229,6
16			238,4	303,5	208,3
17	301,5	216,6			
18	293,3	216,6	221,12	297	195
19	286	207,3		284,2	168
20	275	202,5	203,5	252,4	162,9
21					
22			198,7	223,9	177,7
24	264,9	181,8			
25	261,9	175,9	189,11	217,2	176
26	250,5	175,3		195,8	180
27	223,6	155,9	183,2	172,3	175,7
28	219,9	155,5		180,7	159,3
29			184,59	157,4	148,1
30			173,95	132,3	133,2
31	293,3	155,9		122,9	129,1
32	236,7	155,5	154,35	118,3	111,8
34			157,78		
36			147,81		
37			136,43		
39				90,35	100,9

Anexo D

Varição de Temperatura para os Ensaios B₁, C₁, M₁, C₂ e C₃.

Temperatura (°C)					
Dias	B1	C1	M1	C2	C3
1	21,6	20	19,6	21,9	21,60
2	20,9	20,2	20,4		
3	20,5	20,8			
4			20,4		
5	19	20,6		21,4	20,6
6	20,8	20,8	20,4	21,5	20,90
7	19,8	21,7		21,5	21,1
8	20,5	21,3	20,8	21,8	21,20
9	19,8	21,9			
10	20,2	21,8			
11	19,5	22,1	21,1	21,6	21,3
12	19,9	22,2			
13	20,4	22,5	21,4	21,4	21,40
14	21,2	22,7			
15	21,9	22,6	21,5	21,2	21,50
16			21,7	21,7	21,70
17	21,7	22,5			
18	21,9	22,7	21,7	22	22,10
19	21,5	22,8		22,4	22,1
20	21,7	23,1	22,1	23,4	22,20
21					
22			22,2	22,4	22,80
24	21,7	23,3			
25	21,1	22,1	22,2	22,5	22,50
26	21,6	23,4		22,5	22,9
27	21,9	23,6	22,4	22,4	22,10
28				23	23,00
29			22,3	23,1	22,10
30			22,4		
31	21,2	22,2		23,3	23,1
32	21,3	22	22,8	23,5	23,70
34			23,1		
36			22,9		
37			23,2		
39			22,8	23,1	22,80

Anexo E

Variação de Acidez para os Ensaio B₁, C₁, M₁, C₂ e C₃.

Acidez (mg/L CaCO ₃)					
Dias	B1	C1	M1	C2	C3
1	64	60	43	46	31
4			52		
5	60	58		37	25
8			48		
10	62	52			
11			39	32	23
14	53	46			
16			27		
18			23	30	18
20	46	42			
25			20	23	16
27	42	35			
29				13	12
30				10	11,3
31	38	26			
32	34	18	17	11,1	9
37			13		
39				10	10

Anexo F

Variação de Sulfato para os Ensaios B₁, C₁, M₁, C₂ e C₃.

Sulfato (mg/L)					
Dias	B1	C1	M1	C2	C3
1	47,84	71,04	98,01	106,2	91,3
2	47,66	70,88			
3	46,54	69,66			
4			86,57		
5	47,38	69,6		91,3	85,1
6	45,92	65,34	80,17	82,1	77,9
8			76,09	74,9	64,3
9	44,88	65,64			
10	43,14	64,74			
11			73,21	65,6	60,2
13	43,84	63,42	70,24		
15			68,81	54,1	49,9
17	41,26	63,24			
18	43	59,04	66,08	43,2	41,1
20	33,88	61,56	59	38,8	38,3
22			56,49	22,7	29,9
25			50,11	16,9	25,7
26				18,1	21
27	27,1	55,56	42,03	15,3	19,8
28				12,6	17,1
29			33,1	11,8	15,4
30			21,9	10,3	13,6
31	16,08	37,56		11,1	11,1
32			18,31	10,5	10,5
34			20,01		
36			19,76		
39				10,9	10,8

Anexo G

Variação da Concentração de Metais nos Ensaios B₁, C₁, M₁, C₂ e C₃.

Al (µg/Ml)					
Leitura	B1	C1	M1	C2	C3
1	17679	15740	21395	24360	12694
2	23639	16670			
3	25207	14040			
5	25676	13809		21941	12238
6	20389	13826			
7	17561	12961	10618		
8	15268	12086			
9	13039	11139			
12	11298	9848			
13	10003	8516		20532	8382
14	8949	7514			
15	9630	8073			
16	7069	5630	6168		
19					
21	5662	5666			
22				13115	6691
24			2643		
25	2650	7288		10409	5166
26					
27				9364	3913
28				8228	3690
29			2266	7902	3252
30				7399	3222
31	3957	3965	1791		
32		2943			
33		2626		6329	2995
34				5007	2980
35				3528	2888
37				3352	2693
38				3215	2512
40				2979	2330
44				2709	2086
45				2459	2080
47				2386	2062
48				2207	2007
50				2047	1921
51				1793	1590

As (µg/Ml)					
Leitura	B1	C1	M1	C2	C3
1	611	429	733	1278	349
2	724	400			
3	685	380			
5	700	411		1143	324
6	467	291			
7	379	353	190		
8	306	326			
9	328	247			
12	180	265			
13	206	175		788	182
14	170	132	97		
15	247	106			
16	97	123			
19					
21	97	122			
22				424	<LQ
24			97		
25	97	97			
26				297	<LQ
27				282	<LQ
28				240	<LQ
29			97	181	<LQ
30				<LQ	<LQ
31			97		
32					
33				<LQ	<LQ
34				<LQ	<LQ
35				<LQ	<LQ
37				<LQ	<LQ
38				<LQ	<LQ
40				<LQ	<LQ
44				<LQ	<LQ
45				<LQ	<LQ
47				<LQ	<LQ
48				<LQ	<LQ
50				<LQ	<LQ
51				<LQ	<LQ = 97 µg/Ml

Ba (µg/l)					
Leitura	B1	C1	M1	C2	C3
1	70,0	74,2	65,4	104	75,8
2	90,5	71,8			
3	83,9	68,2			
5	83,5	66,3		95,5	71,6
6	79,0	65,2			
7	73,2	60,4	60,5		
8	68,9	59,1			
9	67,4	58,9			
12	65,8	55,8			
13	63,8	55,6		71,4	71,6
14	63,7	55,4	59,8		
15	60,0	54,4			
16	53,9	53,1			
19					
21	53,1	52,7			
22				67,2	71,1
24			58,2		
25	52,6	52,6			
26				63,0	70,4
27				60,7	67,5
28				59,2	66,8
29			60,6	56,1	63,3
30				54,1	62,3
31	50,6	52,3	48,4		
32		52,1			
33		51,4		51,2	59,1
34				49,0	58,0
35				47,4	57,4
37				46,5	56,5
38				38,8	56,4
40				15,5	50,6
44				13,7	48,6
45				13,6	45,1
47				10,5	41,3
48				7,22	41,0
50				6,16	39,6
51				5,23	30,8

Fe (µg/MI)					
Leitura	B1	C1	M1	C2	C3
1	24,8	179	<LQ	24,0	<LQ
2	36,4	165			
3	39,6	130			
5	16,8	69		13,1	<LQ
6	<LQ	69			
7	<LQ	54	<LQ		
8	<LQ	16,8			
9	<LQ	<LQ			
12	<LQ	<LQ			
13	<LQ	<LQ		16,8	<LQ
14	<LQ	<LQ	<LQ		
15	<LQ	<LQ			
16	<LQ	<LQ			
19					
21	<LQ	<LQ			
22				15,5	<LQ
24			<LQ		
25	<LQ	<LQ			
26				16,6	<LQ
27				28,8	<LQ
28				16,8	<LQ
29			<LQ	<LQ	<LQ
30				<LQ	<LQ
31	<LQ	<LQ	<LQ		
32					
33				<LQ	<LQ
34				<LQ	<LQ
35				<LQ	<LQ
37				<LQ	<LQ
38				<LQ	<LQ
40				<LQ	<LQ
44				<LQ	<LQ
45				<LQ	<LQ
47				<LQ	<LQ
48				<LQ	<LQ
50				<LQ	<LQ
51				<LQ	<LQ = 11,4 µg/MI

Cu (µg/MI)					
Leitura	B1	C1	M1	C2	C3
1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2	<LQ	<LQ			
3	<LQ	<LQ			
5	<LQ	<LQ		<LQ	<LQ
6	<LQ	<LQ			
7	<LQ	<LQ	<LQ		
8	<LQ	<LQ			
9	<LQ	<LQ			
12	<LQ	<LQ			
13	<LQ	<LQ		<LQ	<LQ
14	<LQ	<LQ	<LQ		
15	<LQ	<LQ			
16	<LQ	<LQ			
19					
21	<LQ	<LQ			
22				<LQ	<LQ
24			<LQ		
25	<LQ	<LQ			
26				<LQ	<LQ
27				<LQ	<LQ
28				<LQ	<LQ
29			<LQ	<LQ	<LQ
30				<LQ	<LQ
31	<LQ	<LQ	<LQ		
32		<LQ			
33		<LQ		<LQ	<LQ
34				<LQ	<LQ
35				<LQ	<LQ
37				<LQ	<LQ
38				<LQ	<LQ
40				<LQ	<LQ
44				<LQ	<LQ
45				<LQ	<LQ
47				<LQ	<LQ
48				<LQ	<LQ
50				<LQ	<LQ
51				<LQ	<LQ = 11,9 µg/MI

K (µg/MI)					
Leitura	B1	C1	M1	C2	C3
1	19,5	34,9	45	26,5	35,1
2	22,5	35,7			
3	22,0	34,9			
5	21,8	34,6		26,3	35,0
6	20,7	34,5			
7	18,9	32,7	22,1		
8	18,0	30,1			
9	16,8	27,3			
12	15,7	24,5			
13	15,0	21,9		24,4	29,2
14	14,1	20,2	12,5		
15	21,7	13,2			
16	12,5	17,3			
19					
21	10,8	17,1			
22				21,5	24,8
24			3,93		
25	9,49	12,5			
26				19,6	21,9
27				13,4	16,4
28				12,0	15,6
29			4,69	10,5	13,5
30				7,98	11,6
31	8,14	14,6	2,48		
32		13,2			
33		11,7		6,56	9,06
34				5,27	7,37
35				3,78	6,41
37				3,65	8,42
38				3,38	7,51
40				2,80	5,89
44				0,660	5,68
45				0,556	3,42
47				0,411	2,43
48				0,375	2,60
50				0,355	1,64
51				0,278	2,86

Li (µg/MI)					
Leitura	B1	C1	M1	C2	C3
1	5,66	8,32	12,1	5,25	6,27
2	7,22	7,71			
3	6,85	6,73			
5	6,66	6,87		5,57	6,41
6	6,68	7,10			
7	6,32	6,75	6,94		
8	6,02	6,32			
9	5,45	5,67			
12	5,45	5,28			
13	5,19	5,06		5,29	5,73
14	5,08	4,90	4,13		
15	6,36	4,64			
16	4,66	4,41			
19					
21	4,12	4,00			
22				4,86	4,68
24			2,39		
25	3,90	4,77			
26				4,73	4,42
27				3,35	3,83
28				3,29	3,62
29			2,02	2,97	3,40
30				2,51	3,30
31	3,40	3,60	1,79		
32		3,39			
33		2,68		1,97	2,57
34				1,73	2,29
35				1,39	2,89
37				1,13	2,71
38				<LQ	2,41
40				<LQ	2,23
44				<LQ	2,44
45				<LQ	1,58
47				<LQ	1,33
48				<LQ	1,21
50				<LQ	1,37
51				<LQ	<LQ = 0,985 µg/MI

Pb (µg/Ml)					
Leitura	B1	C1	M1	C2	C3
1	482	1034	170	155	153
2	424	371			
3	238	265			
5	264	246		<LQ	<LQ
6	280	316			
7	263	161	134		
8	144	189			
9	177	124			
12	167	190			
13	144	178		<LQ	<LQ
14	144	134	134		
15	159	145			
16	144	134			
19					
21	178	144			
22				<LQ	<LQ
24			134		
25	<LQ	<LQ			
26				<LQ	<LQ
27				<LQ	<LQ
28				<LQ	<LQ
29			134	<LQ	<LQ
30				<LQ	<LQ
31	<LQ	<LQ	<LQ		
32		<LQ			
33		<LQ		<LQ	<LQ
34				<LQ	<LQ
35				<LQ	<LQ
37				<LQ	<LQ
38				<LQ	<LQ
40				<LQ	<LQ
44				<LQ	<LQ
45				<LQ	<LQ
47				<LQ	<LQ
48				<LQ	<LQ
50				<LQ	<LQ
51				<LQ	<LQ = 134 µg/Ml

S (µg/l)					
Leitura	B1	C1	M1	C2	C3
1	121	134	151	121	115
2	140	121	74,1		
3	139	109	44,6		
5	139	109	26,1	119	106
6	114	108	28,1		
7	93,6	104	74,1		
8	91,5	98,4			
9	80,7	94,5			
12	68,3	87,8			
13	58,4	79,2		80,1	70,2
14	52,3	70	44,6		
15	45,8	40,5			
16	37,0	58,3			
19					
21	28,7	58,1			
22				80,5	53,1
24			26,1		
25	23,6	37,3			
26				67,8	42,1
27				50,2	30,3
28				39,0	28,5
29			28,1	36,1	24,2
30				29,8	24,3
31	19,5	42,8	24,4		
32		35,1			
33		30,6		26,9	23,5
34				25,7	22,2
35				23,4	21,8
37				21,2	20,4
38				19,5	15,8
40				19,3	18,7
44				17,5	16,1
45				13,9	19,7
47				3,17	15,1
48				2,19	14,5
50				1,85	14,7
51				1,62	11,6

Mn (µg/ml)					
Leitura	B1	C1	M1	C2	C3
1	20118	22117	23569	15226	20769
2	23180	21209			
3	22541	19383			
5	22751	18777		15016	19165
6	18550	16323			
7	15234	14100	8854		
8	13187	12124			
9	11045	9916			
12	9325	8014			
13	8305	6577		12031	12153
14	7263	5481	3052		
15	6910	6278			
16	5821	4269			
19					
21	4730	4218			
22				8861	9111
24			2773		
25	3968	5783			
26				6473	7212
27				3930	5106
28				3290	4687
29			2468	2518	3834
30				1932	3215
31	3571	3339	2292		
32		3182			
33		3999		1550	2472
34				1196	1953
35				860	1866
37				796	1632
38				792	1366
40				656	1274
44				62,9	1223
45				34,0	670
47				6,97	508
48				5,97	392
50				5,70	355
51				4,99	262

Y (µg/MI)					
Leitura	B1	C1	M1	C2	C3
1	3397	3121	3905	1851	2777
2	4019	2980			
3	4165	2573			
5	3975	2627		1828	2613
6	3063	2579			
7	2366	2454	1269		
8	1889	2241			
9	1451	2077			
12	1246	1821			
13	1032	1520		1664	1498
14	885	1344	591		
15	1015	723			
16	640	972			
19					
21	448,3	971			
22				978	919
24			242		
25	263,3	647			
26				890	627
27				674	419,4
28				551	379,4
29			196,1	416	285,3
30			148	378,8	285
31	265,9	585			
32		403,8			
33		324,4		334	280
34				321,6	255,6
35				297,2	233
37				262,8	216
38				233,7	205
40				167	202,8
44				45,5	190
45				30,6	181
47				19,3	165,6
48				18,6	161
50				12,7	156
51				8,51	128

Mg (µg/MI)					
Leitura	B1	C1	M1	C2	C3
1	5,21	9,06	5,94	4,68	7,51
2	5,83	6,85			
3	5,64	5,99			
5	5,67	5,94		4,28	6,55
6	4,74	5,25			
7	3,93	4,56	2,12		
8	3,28	3,91			
9	2,78	3,31			
12	2,28	2,76			
13	2,02	2,35		3,45	4,10
14	1,74	1,99	0,230		
15	2,61	1,53			
16	1,37	1,58			
19					
21	1,03	1,58			
22				2,49	3,14
24			0,038		
25	0,892	1,35			
26				1,79	2,44
27				1,03	1,64
28				0,865	1,47
29			<LQ	0,592	1,16
30				0,39	0,918
31	0,659	1,18	<LQ		
32		1,05			
33		0,911		0,268	0,679
34				0,167	0,492
35				0,0632	0,490
37				0,0130	0,386
38				<LQ	0,325
40				<LQ	0,234
44				<LQ	0,211
45				<LQ	0,0725
47				<LQ	0,0262
48				<LQ	<LQ
50				<LQ	<LQ
51				<LQ	<LQ = 0,038 µg/MI

Zn (µg/Ml)					
Leitura	B1	C1	M1	C2	C3
1	6235	10556	6789	5784	9158
2	7251	9669			
3	7514	8717			
5	7283	8734		5756	8839
6	6024	7850			
7	5121	7104	2958		
8	4421	6098			
9	3783	5206			
12	3174	4183			
13	2850	3436		5447	6729
14	2557	2815	903		
15	2013	2277			
16	2112	1990			
19					
21	1586	1921			
22				3958	4977
24			268		
25	1330	2164			
26				3079	3929
27				2048	2790
28				1812	2652
29			210,9	1548	2106
30				1280	1897
31	1194	1416	191		
32		1099			
33		940		1052	1602
34				865	1503
35				598	1384
37				526	1379
38				499	1349
40				347	1318
44				22,5	1279
45				10,6	746
47				4,58	622
48				<LQ	511
50				<LQ	447
51				<LQ = 4,26 µg/Ml	316

Be (µg/MI)					
Leitura	B1	C1	M1	C2	C3
1	10,3	7,88	8,87	7,12	8,16
2	10,4	9,66			
3	9,16	9,57			
5	9,35	9,23		6,47	7,96
6	9,25	8,92			
7	9,13	8,64	6,33		
8	8,73	7,98			
9	7,80	7,54			
12	7,57	7,05			
13	6,93	6,56		6,24	6,68
14	6,30	6,57	4,69		
15	5,54	6,13			
16	5,45	5,52			
19					
21	5,49	4,74			
22				5,85	5,97
24			2,82		
25	5,44	3,32			
26				5,12	5,30
27				4,18	4,34
28				3,94	4,12
29			2,46	3,60	3,78
30				3,34	3,62
31	4,33	3,49	1,68		
32	3,62				
33	3,60			3,24	3,59
34				2,95	3,58
35				2,68	3,37
37				2,29	3,35
38				2,18	3,26
40				2,04	3,12
44				1,29	2,57
45				0,210	2,41
47				<LQ	2,20
48				<LQ	2,17
50				<LQ	2,16
51				<LQ = 0,246 µg/MI	1,68

Co (µg/Ml)					
Leitura	B1	C1	M1	C2	C3
1	30,6	39,2	89,9	24,7	15,9
2	39,8	40,0			
3	35,8	30,5			
5	38,2	24,5		33,6	13
6	25,7	23,7			
7	23,4	17,5	57,9		
8	26,6	17,5			
9	15,2	20,3			
12	15	15,0			
13	15,1	15,0		24,5	<LQ
14	15,0	15,0	32,0		
15	15,0	15,0			
16	15,0	15,0			
19					
21	15,0	15,0			
22				16,3	<LQ
24			28,7		
25	15,0	15,0			
26				<LQ	<LQ
27				<LQ	<LQ
28				<LQ	<LQ
29			20	<LQ	<LQ
30				<LQ	<LQ
31	15,0	15,0	22,2		
32	15,0	15,0			
33	15,0	15,0		<LQ	<LQ
34				<LQ	<LQ
35				<LQ	<LQ
37				<LQ	<LQ
38				<LQ	<LQ
40				<LQ	<LQ
44				<LQ	<LQ
45				<LQ	<LQ
47				<LQ	<LQ
48				<LQ	<LQ
50				<LQ	<LQ
51				<LQ	<LQ = 15 µg/Ml

Ni (µg/MI)					
Leitura	B1	C1	M1	C2	C3
1	82,4	106	96,8	95,4	64,7
2	95,4	95,4			
3	91,8	84,2			
5	89,4	90,5		86,2	62,8
6	78,6	81,5			
7	57,4	75,2	39,4		
8	51,6	67,7			
9	44,9	61,3			
12	37,3	44,9			
13	35,8	41,2		52,5	52,2
14	35,8	35,8	35,8		
15	41,6	35,8			
16	35,8	35,8			
19					
21	<LQ	<LQ			
22				36,5	<LQ
24			35,8		
25	<LQ	<LQ			
26				<LQ	<LQ
27				<LQ	<LQ
28				<LQ	<LQ
29			35,8	<LQ	<LQ
30				<LQ	<LQ
31	<LQ	<LQ	<LQ		
32		<LQ			
33		<LQ		<LQ	<LQ
34				<LQ	<LQ
35				<LQ	<LQ
37				<LQ	<LQ
38				<LQ	<LQ
40				<LQ	<LQ
44				<LQ	<LQ
45				<LQ	<LQ
47				<LQ	<LQ
48				<LQ	<LQ
50				<LQ	<LQ
51				<LQ	<LQ = 35,8 µg/MI

Sr (µg/Ml)					
Leitura	B1	C1	M1	C2	C3
1	1509	2039	1711	1461	429,9
2	1765	1958			
3	1671	1884			
5	1660	1855		1355	400,8
6	1382	1713			
7	1192	1594	963		
8	1081	1454			
9	918	1294			
12	774	1135			
13	701	960		1225	386,6
14	636	813	534		
15	1013	572			
16	529	631			
19					
21	414,8	627			
22				904	348,1
24			319,2		
25	359,7	538			
26				718	326,4
27				492	315,3
28				445	313,6
29			285,4	392	282,7
30				330	194,7
31	292,1	456,2	257,7		
32		371,3			
33		333,3		291	181,8
34				244	179,1
35				185	128,3
37				181	111,9
38				167	94,3
40				109	77,2
44				13,7	62,1
45				12,4	56,8
47				9,99	52,7
48				8,35	52,3
50				8,18	47,4
51				6,12	45,4

Na (µg/MI)					
Leitura	B1	C1	M1	C2	C3
1	3,63	8,25	10,6	12,5	7,45
2	1,95	1,62			
3	1,19	0,741			
5	1,15	0,730		9,8	2,07
6	0,78	0,661			
7	0,575	0,584	9,31		
8	0,480	0,466			
9	0,399	0,323			
12	0,313	0,189			
13	0,251	0,127		8,3	1,95
14	0,190	0,0759	3,17		
15	0,0807	0,145			
16	0,131	0,0288			
19					
21	0,0753	0,0267			
22				7,1	0,294
24			2,71		
25	0,467	0,133			
26				6,1	0,0366
27				6,6	<LQ
28				5,6	<LQ
29			0,759	6,2	<LQ
30				3,92	<LQ
31	0,023	0,023	0,153		
32	<LQ	<LQ			
33		<LQ		2,5	<LQ
34				2,69	<LQ
35				1,16	<LQ
37				<LQ	<LQ
38				<LQ	<LQ
40				<LQ	<LQ
44				<LQ	<LQ
45				<LQ	<LQ
47				<LQ	<LQ
48				<LQ	<LQ
50				<LQ	<LQ
51				<LQ	<LQ = 0,023 µg/MI

Ca (µg/MI)					
Leitura	B1	C1	M1	C2	C3
1	63,1	67,3	70,6	57,6	41,7
2	52,8	57,3			
3	52,4	61,6			
5	52,7	58,7		49,9	37,1
6	54,1	58,9			
7	55,1	48,6	39,2		
8	57,5	40,1			
9	56,5	34,8			
12	49,2	29,2			
13	49,3	24,4		32,0	31,1
14	49,2	21,4	34,6		
15	41,9	19,0			
16	42	15,2			
19					
21	32,2	11,3			
22				24,0	22,1
24			21,6		
25	27,0	15,2			
26				11,2	17,5
27				12,3	16,1
28				14,1	13,1
29			18,7	15,5	12,8
30				16,1	12,8
31	22,9	6,99	15,8		
32	16,8				
33	15,1			10,5	12,6
34				10,1	12,6
35				9,93	12,3
37				10,2	11,9
38				8,33	10,1
40				19,0	9,04
44				13,6	0,651
45				12,4	0,132
47				10,7	<LQ
48				10,6	<LQ
50				9,56	<LQ
51				8,62	<LQ = 0,0387 µg/MI

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)