

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

**INFLUÊNCIA DA FASE GASOSA COMO FERRAMENTA
AUXILIAR NO DIAGNÓSTICO DO POTENCIAL DE GERAÇÃO
DE DRENAGEM ÁCIDA DE ROCHA**

Autora: Carolina Bittencourt de Abreu

Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Co-orientadora: Prof^a. Dina L. López

Abril/2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Carolina Bittencourt de Abreu

**INFLUÊNCIA DA FASE GASOSA COMO FERRAMENTA AUXILIAR
NO DIAGNÓSTICO DO POTENCIAL DE GERAÇÃO DE DRENAGEM
ÁCIDA DE ROCHA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas

Área de concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Co-orientadora: Prof^a. Dina L. López

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2013

*“Para aqueles que possuem a sabedoria,
o dom e a capacidade de entender” (Yehuda Halevi)*

Agradecimentos

Ao Professor Marcelo Mansur pelo acolhimento, apoio e confiança. À Professora Dina Lopez, idealizadora do projeto, pelos ensinamentos e transmissão do conhecimento. À Professora Virginia Ciminelli pelas contribuições valiosas ao longo do desenvolvimento da tese.

Aos amigos do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN): Carlos Alberto, Otávio, Paulo e Peter por todo o apoio técnico e científico em todas as etapas deste trabalho e por tornarem mais agradável o árduo trabalho de uma tese. À Ana Cláudia pelo incentivo no desenvolvimento desta linha de pesquisa e suporte na realização de análises químicas. Ao Vinícius e Alberto pelo apoio dado nos trabalhos de campo e tratamento dos resultados.

Às Indústrias Nucleares do Brasil (INB) pela receptividade e apoio nos trabalhos de campo, em especial aos senhores Luís Bresser, Walter Scassiotti, Delcy Py e Jeferson Amalfi. À todos os funcionários que, anonimamente, contribuíram para a execução das atividades de campo executadas nesta tese.

Aos pesquisadores e bolsistas do Laboratório de Poços de Caldas (LAPOC), em especial, ao Nivaldo, Éder, Heber, Alexandre e Daniela pelo acolhimento e solicitude na execução e acompanhamento dos trabalhos de campo. Ao Vicente (IRD) pelo apoio e bom humor durante os trabalhos de campo. Ao Dr. Ulf Jenk (Wismut) pelas discussões que colaboraram imensamente na definição dos objetivos desta tese.

Aos colegas de profissão da Golder Associates, Thiago, Fernando e Juliano pelo apoio mútuo e convivência amistosa durante os trabalhos de campo.

Ao Professor Celso Loureiro por todo conhecimento transmitido durante as aulas e as discussões extraclasse. Aos colegas Kátia, Fernando e Fabrício pelo convívio agradável e troca de experiências durante as aulas.

Aos técnicos do Laboratório de Análises Químicas (LAQ-DEMET): Professor Emílio, Isabela, Júlia, Evaldo, Guilherme, Guilhermina e Ricardo pela atenção e prestatividade. Aos Professores Paulo Brandão e Dagoberto Santos, e aos técnicos, Isabel, Andréia,

Patrícia e Itamar pela atenção dispensada e companheirismo na execução de análises de caracterização.

Ao grupo de pesquisa do laboratório de Processamento Mineral Aquoso. À Cláudia pelas contribuições técnicas na execução de ensaios no laboratório. À Sica pela disposição e boa vontade na execução das análises de caracterização. À Ilda pela prestatividade e bom humor na convivência diária. Ao Cleuber, pela doação em seu trabalho, amizade e companheirismo. Aos bolsistas e amigos Adélia, Douglas, Gabriela, Nilton, Rodrigo, Daniel Rezende, Daiany e Thália pela agradável e enriquecedora companhia nesta jornada.

Ao grupo de pesquisa do laboratório de Corrosão e ao Professor Edwin Auza, Alexandre, Natália, Emanuel, Marcela e Priscila pela acolhida, companheirismo e convivência harmoniosa na reta final deste trabalho.

À Cida e ao Nelson pela eficiência e prestatividade. Aos professores que me receberam de forma acolhedora neste programa de pós-graduação: Professor Afonso, Professor Vicente Bueno, Professor Toninho, Professor Raul e Professor Herman Mansur.

Àqueles que estiveram ao meu lado desde o início: meus pais, Luciano e Cirlene, por sempre acreditarem em mim e estarem ao meu lado. Aos meus irmãos de sangue, Ana Olímpia e Luciano, por todos os momentos que passamos juntos, desde a infância até aqui, são insubstituíveis. Agradeço por toda compreensão nos períodos de ausência e pelo carinho e amor. Ao Filipe pelo carinho, amor, paciência, apoio e sobre tudo, pela amizade incondicional. À família Krav Magá pelo companheirismo, amizade e incentivo, fundamentais para continuar seguindo em frente.

À Capes, ao INCT-Acqua, à Fapemig, CNPq e ao PPGEM pelo apoio financeiro necessário.

Sumário

1	Introdução	1
2	Justificativa	5
3	Objetivos.....	6
	3.1 Objetivo principal	6
	3.2 Objetivos específicos	6
4	Revisão de literatura	8
	4.1 Mecanismos de transferência de massa e energia em pilhas de estéril: interface entre a zona vadosa e a atmosfera.....	8
	4.2 Influência da fase gasosa nos processos hidrogeoquímicos e de transporte de massa.....	15
	4.2.1 Formação de drenagem ácida de rocha	21
	4.3 Monitoramento e amostragem de gases ambientais	26
	4.4 Caracterização física da área de estudo	34
	4.4.1 Localização.....	34
	4.4.2 Breve histórico da jazida de urânio do campo do Cercado	35
	4.4.3 Geologia e morfologia do planalto de Poços de Caldas	36
	4.4.4 Hidrologia e recursos hídricos.....	41
	4.4.5 Clima e meteorologia	42
	4.4.6 Características físicas da pilha de estéril – Bota-Fora 4.....	44
5	Materiais e métodos.....	64
	5.1 Fase gasosa	64
	5.1.1 Amostragem	65
	5.1.2 Seleção de pontos de reamostragem.....	67
	5.1.3 Análise química de gases.....	69
	5.1.4 Tratamento dos dados	71
	5.2 Fase aquosa.....	73
	5.2.1 Amostragem de águas superficiais e subterrâneas	74
	5.2.2 Análise química	77
	5.3 Matriz sólida.....	79
	5.3.1 Obtenção e seleção de amostras do bota-fora 4.....	81

5.3.2	Preparação das amostras	84
5.3.3	Determinação do teor de enxofre e carbono	85
5.3.4	Ensaio estático	85
5.3.5	Caracterização mineralógica	93
6	Resultados e discussões	95
6.1	Fase gasosa	95
6.1.1	Análise química dos gases	112
6.2	Fase aquosa	114
6.2.1	Caracterização geoquímica	114
6.2.2	Análise espectral de séries temporais	125
6.3	Matriz sólida	130
6.3.1	Teor de enxofre e carbono	130
6.3.2	Ensaio estático para a previsão de geração de drenagem ácida	132
6.3.3	Caracterização mineralógica	137
6.4	Análise do conjunto de dados	151
7	Conclusões	154
8	Considerações finais	157
9	Sugestões para trabalhos futuros	157
	Apêndice I	160
	Apêndice II	162
	Apêndice III	163
	Apêndice IV	164
	Referências bibliográficas	165

Lista de figuras

Figura 4.1 Seção transversal conceitual de uma pilha de estéreis contruída pelo método de ponta-de-aterro. A figura mostra a estrutura interna e segregação dos materiais. Os resíduos tornam-se mais grosseiros em direção ao talude (adaptado de Fala <i>et al.</i> , 2005).....	9
Figura 4.2 Séries radioativas naturais de decaimento do U e Th e respectivas meias-vida dos elementos (Cardoso, 2008)	18
Figura 4.3 Modelo do núcleo não reagido proposto por Braun <i>et al.</i> (1974) para a oxidação da pirita.	23
Figura 4.4 Efeito do período de armazenamento sobre a concentração de gases em tubos à vácuo armazenados em laboratório (adaptado de Freedman <i>et al.</i> , 1975).....	30
Figura 4.5 Sacos para amostragem de gases feitos de Tedlar® (CEL Scientific Corporation, 2006).	32
Figura 4.6 Tubo preenchido com sorvente conectado a bomba de amostragem para coleta de gases contaminados por compostos orgânicos voláteis (adaptado de SKC, 2004).....	33
Figura 4.7 Botijão tipo Summa esférico (6L) conectado a um controlador de fluxo (Columbia Analytical Service, 2008)	34
Figura 4.8 Localização da Unidade de Tratamento de Minérios em Caldas, MG (Golder, 2012).....	35
Figura 4.9 Imagem (maior) e mapa geológico (à direita) da Caldeira do planalto de Poços de Caldas (adaptado de Google Earth, 2007 e Ellert <i>et al.</i> 1959).....	37
Figura 4.10 Modelo evolutivo do Complexo Ígneo de Poços de Caldas (Ellert, 1959 <i>apud</i> Schroscher e Shea, 1991).	39
Figura 4.11 Hidrografia da área de estudo. Detalhes: uso e ocupação do solo (Cipriani, 2002).....	42
Figura 4.12 Temperaturas médias, máximas e mínimas mensais registradas pela estação meteorológica EM2, no período de 1996 a 2006.	43
Figura 4.13 Pluviosidade média mensal registrada pela estação meteorológica EM2, no período de janeiro de 2007 a junho de 2009.....	43
Figura 4.14 Imagem aérea do bota-fora 4. Destaque para a cava da mina Osamu Utsumi, bacia Nestor Figueiredo, bacia de retenção construída para o desvio do córrego Consulta.....	46

Figura 4.15 Mapa do Bota-fora 4 destacando os limites das cinco plataformas. A esquerda, vista parcial da pilha (INB, SD).	47
Figura 4.16 Concentrações mínimas, máximas e médias de elementos majoritários presentes nos materiais estéreis coletados no BF4, submetidos a ensaios de massa bruta e valores de abundância crustal (Golder, 2012).	48
Figura 4.17 Concentrações mínimas, máximas e médias de elementos minoritários presentes nos materiais estéreis coletados no BF4, submetidos a ensaios de massa bruta e valores de abundância crustal (Golder, 2012).	49
Figura 4.18 Atividade natural dos radionuclídeos Ra-226, Ra-228, Th-228 e K-40 (adaptado de Wiikmann, 1998).	50
Figura 4.19 Valores de dose identificadas sobre o bota-fora 4 (Ferreira <i>et al.</i> , 2011). ..	51
Figura 4.20 Distribuição de atividade gama identificada sobre o bota-fora 4 (Ferreira <i>et al.</i> , 2011).	52
Figura 4.21 Resultado da composição química do efluente gerado pelo BF4, de acordo com o monitoramento ambiental semanal realizado pelo empreendedor no período de novembro de 2009 a abril de 2010 . A amplitude dos parâmetros representa a variação sazonal (INB, 2010).	54
Figura 4.22 Vazão na BNF para o período de janeiro de 1998 a junho de 2009 (INB, 2009).	56
Figura 4.23 Perfil hidrogeológico A-B representando corte SW-NE da cava e do bota-fora 4 (Adaptado de Golder, 2012).	57
Figura 4.24 Localização dos poços (BF4PTO01; BF4PTO02; BF4PTO03 e BF4PTO04) e piezômetros (BF4PTO01PZA; BF4PTO02PZA; BF4PTO03PZA e (BF4PTO04PZA) sobre o bota-fora 4. A linha vermelha indica o contorno da pilha (Franklin, 2007).	59
Figura 5.1 Pontos de coleta de amostra de gases no bota-fora 4 em 2010 e 2012.	65
Figura 5.2 Desenho esquemático da coleta de amostras de gás a 40cm de profundidade no bota-fora 4.	66
Figura 5.3 Amostras de gases coletadas no BF4, à esquerda. No detalhe, à direita, tubo de 10ml contendo amostra de gás.	67
Figura 5.4 Diagrama de Voronoi e triangulação de Delaunay (linha tracejada) em uma região bidimensional (Ledoux e Gold, 2005).	72
Figura 5.5 Pontos de amostragem de água superficial e subterrânea.	75
Figura 5.6 Fluxograma descritivo das etapas empregadas na caracterização das amostras do material disposto no bota-fora 4.	80

Figura 5.7 Localização das trincheiras escavadas em 2010 e piezômetros perfurados sobre o bota-fora 4 e cava da mina em 2011.	82
Figura 6.1 Caracterização do fluxo de ar no interior da pilha a partir da razão isotópica de argônio ($^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$). Valores inferiores a 295,5 indicam presença predominante de argônio de origem atmosférica.	96
Figura 6.2 Concentrações de N_2 nas plataformas 1 e 2 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2010. A linha branca tracejada identifica regiões de domínio de formação de drenagem ácida.	97
Figura 6.3 Os teores de O_2/N_2 apresentam uma correlação linear ($R^2=0,85$), conforme apresentado no gráfico. Os pontos azuis no gráfico são identificados no mapa. A região oeste da pilha apresenta amostras com maior correlação entre os gases.	98
Figura 6.4 Concentrações de O_2 nas plataformas 1 e 2 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2010. A linha branca tracejada identifica regiões de domínio de formação de drenagem ácida.	98
Figura 6.5 Concentrações de CO_2 nas plataformas 1 e 2 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2010. A linha branca tracejada identifica regiões de domínio de formação de drenagem ácida.	99
Figura 6.6 Mapa de temperatura do bota-fora 4 a 40cm de profundidade, segundo medida realizada em 2010.	100
Figura 6.7 Concentrações de H_2 no bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2010. A linha branca tracejada identifica regiões de domínio de formação de drenagem ácida.	101
Figura 6.8 Correlação entre as concentração de CO_2 observada e predita.	103
Figura 6.9 Concentrações de O_2 nas plataformas 1 e 2 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2012.	105
Figura 6.10 Mapa da concentração de radônio nos diversos pontos de amostragens (Chagas <i>et al.</i> , 2012).	105
Figura 6.11 Concentrações de CO_2 nas plataformas 1 e 2 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2012.	106
Figura 6.12 Concentrações de N_2 nas plataformas 1 e 2 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2012.	107
Figura 6.13 Concentrações de H_2 nas plataformas 1 e 2 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2012.	107
Figura 6.14 Localização dos pontos de amostragem nas plataformas 3, 4 e 5.	108

Figura 6.15 Concentrações de N ₂ nas plataformas 3, 4 e 5 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2012.	109
Figura 6.16 Concentrações de O ₂ nas plataformas 3, 4 e 5 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2012.	110
Figura 6.17 Concentrações de CO ₂ nas plataformas 3, 4 e 5 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2012.	111
Figura 6.18 Concentrações de H ₂ nas plataformas 3, 4 e 5 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2012.	111
Figura 6.19 Comparação da análise de gases via cromatografia gasosa (GC) e espectrometria de massas (MS). A esquerda é a apresentada a comparação dos resultados analíticos para o N ₂ e a direita, para o O ₂	113
Figura 6.20 Pontos de amostragem de água e perfis altimétricos AB e AC traçados sobre o bota-fora 4.	114
Figura 6.21 Perfil altimétrico AB, compreendendo os poços de monitoramento PM-40, PM-41, PM-42 e PM-43.	115
Figura 6.22 Perfil altimétrico AC, compreendendo os poços de monitoramento PM-40, PM-41, poço 3, poço 1 e bacia Nestor Figueiredo (BNF).	115
Figura 6.23 Diagrama de Schoeller elaborado a partir dos resultados de amostragens do Poço 3 e PM-03 realizadas em 2011 e 2012.	117
Figura 6.24 Diagrama de Schoeller elaborado a partir dos resultados de amostragens do Poço 1, Poço 4 e PM-04 realizadas em 2011 e 2012.	118
Figura 6.25 Diagrama de Schoeller elaborado a partir dos resultados de amostragens do PM-36, PM-40, PM-41, PM-42 e PM-43 realizadas em 2011 e 2012.	119
Figura 6.26 Composição das águas do pontos de monitoramento à montante da pilha, P-800 e TRINE, à jusante, BNF, em 2011 e 2012.	120
Figura 6.27 Diagrama de Piper representando fácies hidroquímicas diversas.	122
Figura 6.28 Diagrama extendido de Durov representando fácies hidroquímicas das águas que circulam pelo BF4 e áreas de entorno.	124
Figura 6.29 Variações de descarga e precipitação por um período de 2.5 anos (entre janeiro de 2007 e junho de 2009).	125
Figura 6.30 Função de autocorrelação para séries temporais de descarga e precipitação.	126

Figura 6.31 Função de correlação-cruzada, tendo a série temporal de precipitação como parâmetro de entrada e a série temporal de descarga de drenagem ácida como parâmetro de saída.	127
Figura 6.32 Variações dos teores de U, Mn, sulfato e pH na descarga do bota-fora 4 por um período de 2,5 anos (entre janeiro de 2007 e junho de 2009).	128
Figura 6.33 Função de correlação-cruzada, tendo a série temporal de descarga como parâmetro de entrada e as séries concentração de U, Mn, SO_4^{2-} e pH como parâmetros de saída.	129
Figura 6.34 Valores de pH de pasta em função do teor de enxofre total para as amostras de estéreis do bota-fora 4.	133
Figura 6.35 Relação de NNP (t CaCO_3) em função de NPR. Valore de NPR igual a 1 correspondem a NNP igual a zero.	134
Figura 6.36 Valores de NAG pH 4,5 e NAG pH 7 estabelecidos por meio do teste de geração líquida de acide (NAG <i>test</i>).	135
Figura 6.37 Classificação das amostras em potencialmente geradoras de acidez (PAG) e não geradoras de acidez (non-PAG), de acordo com os resultados obtidos nos testes MABA e NAG.	136
Figura 6.38 Teores semiquantitativos dos elementos identificados na amostra proveniente do poço de monitoramento PM-40.	138
Figura 6.39 Teores semiquantitativos dos elementos identificados na amostra proveniente do poço de monitoramento PM-41.	138
Figura 6.40 Teores semiquantitativos dos elementos identificados na amostra proveniente do poço de monitoramento PM-42.	139
Figura 6.41 Teores semiquantitativos dos elementos identificados na amostra proveniente do poço de monitoramento PM-43.	139
Figura 6.42 Teores semiquantitativos dos elementos identificados na amostra proveniente das trincheiras.	140
Figura 6.43 Fotomicrografia das áreas 1, 2 e 3 selecionadas para análise via MEV/EDS da amostra CV-03.	142
Figura 6.44 Fotomicrografia da área 1, da amostra CV-03, com aumento de 600 vezes, obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (BEI).	144
Figura 6.45 Fotomicrografia da área 2, da amostra CV-03, com aumento de 600 vezes, obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (BEI).	145
Figura 6.46 Fotomicrografia da área 3, da amostra CV-03, com aumento de 600 vezes, obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (BEI).	146

- Figura 6.47 Fotomicrografia das áreas 1 e 2 selecionadas para análise via MEV/EDS da amostra BF4-16. 148
- Figura 6.48 Fotomicrografia da área 1, da amostra BF4-16, com aumento de 400 vezes, obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (BEI)..... 149
- Figura 6.49 Fotomicrografia da área 2, da amostra BF4-16, com aumento de 130 vezes, obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (BEI)..... 151
- Figura 6.50 A figura indica as regiões, estabelecidas pelo estudo dos gases, onde o processo oxidativo está ocorrendo preferencialmente (linhas brancas tracejadas), o pH das águas subterrâneas e superficiais e o teor de enxofre total das amostras do material de superfície do bota-fora 4..... 153

Lista de tabelas

Tabela II. 1 Coeficiente de difusão de gases no ar e na água (pressão atmosférica igual a 101.325Pa).....	11
Tabela IV.2 Limites de detecção e exatidão de sondas multiparamétricas (Testo AG, 2011).....	28
Tabela IV.3 Composição química do estéril de triagem (Golder, 2012 <i>apud</i> INB, 2007).	44
Tabela IV.4 Quantidade de estéril e superfícies atuais dos Bota-Foras (INB, 1996 <i>apud</i> Wiikmann, 1998).....	45
Tabela IV.5 Concentrações dos metais e urânio nas águas superficiais adjacentes (Souza, 1995).....	54
Tabela IV.6 Resultado dos parâmetros físicos do efluente gerado pelo BF4, monitorados pelo operador (INB, 2010).	55
Tabela IV.7 Descrição dos dados cadastrais dos poços e piezômetros instalados sobre a BF4 (Adaptado de MDGEO, 2000).....	59
Tabela IV.8 Descrição dos dados cadastrais dos poços e piezômetros instalados sobre a BF4 (Adaptado de MDGEO, 2000).....	60
Tabela IV.9 Composição química da água do poço 1 e piezômetro 1 (PM-01), no período de 2000 a 2005 (Adaptado de Franklin, 2007).....	61
Tabela IV.10 Composição química da água do poço 2, no período de 2000 a 2002 (Adaptado de Franklin, 2007).....	61
Tabela IV.11 Composição química da água do poço 3 e piezômetro3 (PM-03), no período de 2000 a 2005 (Adaptado de Franklin, 2007).....	62
Tabela IV.12 Composição química da água do poço 4 e piezômetro 4 (PM-04), no período de 2000 a 2005 (Adaptado de Franklin, 2007).....	63
Tabela V.1 Classificação dos teores de gases, segundo o método de classificação de Jenk por intervalos naturais	68
Tabela V.2 Parâmetros utilizados para a caracterização geoquímica das águas que percolam e de áreas de entorno do BF4.....	74
Tabela V.3 Coordenadas UTM (datum WGS84) e descrição dos pontos de amostragem de água subterrânea e superficial.....	76
Tabela V.4 Métodos analíticos empregados na análise de água subterrânea e superficial.	77

Tabela V. 5 Condições de operação do espectrofotômetro de absorção atômica.....	77
Tabela V.6 Descrição das amostras caracterizadas, oriundas dos poços de monitoramento PM-40, PM-41, PM-42 e PM-43 (adaptado Golder, 2012)	83
Tabela V.7 Classificação das amostras de acordo com o teste Fizz e respectivos volumes de HCl,0N a serem utilizados no MABA (adaptado de Sobek <i>et al.</i> , 1978).....	87
Tabela V.8 Critério de classificação dos valores de NPR (taxa do potencial de neutralização) adotado por Price <i>et al.</i> (1997).....	90
Tabela V.9 Equivalência dos parâmetros obtidos no MABA, de acordo com a convenção Norte-Americana e convenção da Australásia.	90
Tabela VI. 1 Teores de gases obtidos para as amostragens realizada em 2010 e 2012 nas plataformas 1 e 2.	104
Tabela VI.2 Teores de gases obtidos para as plataformas superiores (PL3, PL4 e PL5) em 2012.	109
Tabela VI.3 Teor de carbono e enxofre total, enxofre-sulfeto e enxofre-sulfato em amostras do material estéril do bota-fora 4.	132
Tabela VI.4 Resultados obtidos nos testes MABA e NAG.	136
Tabela VI. 5 Fases mineralógicas identificadas em amostras do bota-fora 4 por meio da análise de difração de raios-X.	141
Tabela VI.6 Resultado da microanálise elementar semiquantitativa, obtida via EDS, das partículas selecionadas na amostra CV-03, localizada a 10m de profundidade, no poço de monitoramento PM-40.	143
Tabela VI.7 Resultado da microanálise elementar semiquantitativa, obtida via EDS, das partículas selecionadas na área 1, da amostra de trincheira BF4-16.	147
Tabela VI.8 Resultado da microanálise elementar semiquantitativa, obtida via EDS, das partículas selecionadas na área 2, da amostra de trincheira BF4-16.	147

Resumo

Pilhas de estéreis constituem um sistema trifásico onde o fluxo de ar atua de forma fundamental na dinâmica dos processos geoquímicos. A reação geoquímica de oxidação de sulfetos é favorecida quanto maior for o contato deste material com o oxigênio, não sendo necessários grandes volumes de água para a sua ocorrência. A pesquisa apresentada nesta tese propôs a caracterização geoquímica da drenagem ácida produzida por uma pilha de estéreis, baseada na distribuição e na concentração de gases em seu interior, provenientes da atmosfera e demais gases produzidos no processo de oxidação de sulfetos. Para o seu desenvolvimento foi utilizado como objeto de estudo uma pilha de estéril de urânio, que atualmente gera efluente com pH em torno de 3,5. O empreendimento minero-metalúrgico, sob a gerência das Indústrias Nucleares do Brasil (INB), está localizado no município de Caldas, Minas Gerais. Este foi o primeiro sítio de exploração e processamento de minérios de urânio do país e as atividades ocorreram entre 1982 a 1995. Amostras de gases da pilha de estéril de urânio foram coletadas a 40cm de profundidade e armazenadas em tubos à vácuo. Os teores de O₂, N₂, CO₂, H₂e Ar foram quantificados *ex-situ* via espectrometria de massas. Foram tomadas, ainda, medidas da temperatura a 40cm de profundidade. Amostras do material que constitui a pilha e amostras de água, subterrânea e superficial, foram obtidas e devidamente caracterizadas. Por meio do estudo do comportamento dos gases a 40cm de profundidade foi possível estabelecer regiões mais susceptíveis a geração de drenagem ácida de rocha. O estudo dos gases que circulam pela pilha foi suportado pelo estudo realizado nas fases sólida e aquosa do sistema. A metodologia adotada mostrou-se eficiente e economicamente viável para a caracterização de sítios geradores de drenagem ácida de rocha. Por meio da adoção desta metodologia, espera-se auxiliar empreendedores na tomada de decisão no processo de descomissionamento de pilhas de estéreis e reabilitação de áreas degradadas pela mineração.

Palavras-chave: pilha de estéril, hidrogeoquímica, gases, drenagem ácida de rocha, diagnóstico.

Abstract

Waste rock piles are a three-phase system where the air flow acts in a crucial form on the dynamics of the geochemical processes. The geochemistry reaction of sulphide oxidation is favored as greater is the contact of this material with oxygen, whereas large volumes of water are not required for their occurrence. The research presented in this thesis proposed the geochemical characterization of acid drainage produced by a waste rock pile, based on the distribution and concentration of gases within it, from the atmosphere and other gases produced in the sulphide oxidation process. For its development a uranium waste rock pile has been used as object of this study, which currently generates wastewater with a pH about 3.5. The mining and metallurgical enterprise, under the management of the Nuclear Industries of Brazil (INB), is located in the municipality of Caldas, Minas Gerais. This was the first site of mining and processing of uranium ores in Brazil and the activities occurred between 1982 and 1995. Gas samples from the uranium waste rock pile were collected at 40cm depth and stored in vacuum tubes. Concentrations of O₂, N₂, CO₂, H₂ and Ar were measured ex-situ via mass spectrometry. Temperature measure were also taken at 40cm depth. In addition to gas samples, samples of the material constituting the pile, and surface and groundwater samples were obtained and properly characterized. Through the study of the behavior of gases at 40cm depth was possible to identify the regions most susceptible to generate acid mine drainage. The study of the gases flow through the pile was supported by the studies of the solid and aqueous phases of the system. The methodology was efficient and economically viable for the characterization of sites generating acid mine drainage. By adopting this approach, it is hoped assist entrepreneurs in making decisions on decommissioning process of waste rock piles and rehabilitation of areas degraded by mining activities.

Keywords: waste rock pile, hydrogeochemical, gases, acid mine drainage, diagnosis.

1 Introdução

Processos hidrogeoquímicos podem ser limitados ou favorecidos, de acordo com a distribuição e disponibilidade de ar atmosférico no interior do sistema. Neste contexto, o monitoramento de ar pode ser utilizado para a avaliação do transporte e fluxo de massa e energia em sítios contaminados, onde cada componente presente no ar fornece informações específicas. Assim, medições de gases em sistemas hidrogeológicos são utilizadas para o monitoramento de sistemas geotérmicos, identificação de falhas ativas, mineralizações radioativas e seu decaimento, atividade biológica, entre outras (Freedman *et al.*, 1975; Hinkle e Kilburn, 1979; Hinkle e Dilbert, 1984; Hinkle, 1995; Xu Yongchang *et al.*, 1996; Lombardi e Voltattorni, 2010).

Vários autores têm estudado o fluxo de massa e transporte de calor em pilhas de lixiviação de minério de baixo teor, como ouro e cobre, e pilhas de estéreis (Cathles e Apps, 1975; Kuo e Ritchie, 1999; Sidborn *et al.*, 2003; Wels *et al.*, 2003; Leahy *et al.*, 2005; Cross *et al.*, 2006; Pantelis *et al.*, 2002). A maior parte destes estudos está voltada para a solução de problemas relacionados à geração de efluentes ácidos em barragem de rejeitos, lixiviação em pilhas de minério de baixo teor e poucos destes para pilhas de estéreis.

Estudos em pilhas de baixo teor tem se tornado um tópico importante para a indústria mineira. Em 1975, Cathles e Apps relataram o aumento de notoriedade que estudos de pilhas de estéreis da mineração de cobre vinham recebendo nos Estados Unidos, pois estas representam uma fonte secundária de obtenção do metal. Neste mesmo trabalho, Cathles e Apps (1975) correlacionaram os balanços de oxigênio e calor, e o transporte convectivo de ar. Os autores concluíram que: (i) o transporte convectivo de ar constitui um parâmetro relevante no processo de lixiviação em pilhas e enfatizaram sua importância em estudos desta natureza; e que (ii) o aumento da temperatura, promovido pelas reações de oxidação (exotérmicas), aceleram o processo de lixiviação. A mesma observação foi feita por Kuo e Ritchie (1999) em estudo realizado para uma pilha de estéril, onde perfis de concentração de gases e de temperatura em pilhas compostas por

materiais reativos revelaram a importância do transporte convectivo de ar na região insaturada.

Os processos ocorridos em pilhas de minério de baixo teor e pilhas de estéreis são similares. Contudo alguns fatores, como dimensão, geometria, composição química, distribuição granulométrica e o controle das condições do sistema, tornam mais complexo o estudo de pilhas de estéreis. Em pilhas de minério, estes fatores são conhecidos e passíveis de controle. Em pilhas de estéreis, porém, a heterogeneidade dos parâmetros favorece a ocorrência simultânea de processos geoquímicos distintos em um mesmo sistema.

A oxidação de minerais sulfetados em zona insaturada de pilhas de estéreis é favorecida quanto maior for a disponibilidade de oxigênio na superfície do mineral. A oxidação de sulfetos pode levar à contaminação significativos recursos hídricos devido à geração de efluentes ácidos e elevada concentração de sulfato, ferro e metais dissolvidos. A este processo dá-se o nome de drenagem ácida de rocha (DAR). Os minerais sulfetados presentes em pilhas de estéril podem ser oxidados ao entrar em contato com o oxigênio. A oxidação de fases sulfetadas produz uma variedade de minerais em fases mineralógicas secundárias, alterando as características da fase sólida, que serão lixiviadas ao entrar em contato com a fase aquosa do sistema. O oxigênio, necessário para a geração de DAR, pode ser transportado da atmosfera até o interior da pilha por três processos: (i) transporte difusivo; (ii) transporte advectivo; e (iii) transporte convectivo térmico.

A distribuição de saturação e o conteúdo de água nos poros depende da estrutura interna da pilha e distribuição granulométrica do material. Em meios com textura grosseira há a ocorrência de macroporos, conseqüentemente, meios com alta permeabilidade, que por sua vez favorecem o contato entre a fase fluida e a superfície da rocha, elevando a carga de poluentes na drenagem (Lopez e Stoertz, 2001; Smith *et al.*, 1995). Em materiais de granulometria fina (argila e silte, por exemplo), o transporte de oxigênio é geralmente controlado por difusão molecular (Collin, 1987 *apud* Mbonimpa *et al.*, 2003). O fluxo difusivo de oxigênio é controlado pela quantidade de água nos poros, limitado pela baixa taxa de difusão do gás na água (Mbonimpa *et al.*, 2003). Regiões compostas por material com granulometria fina tendem a reter umidade, atuando como barreiras

(Bussi re *et al.*, 2003). Regiões compostas por material grosseiro, por sua vez, apresentam potencial de reten o de água inferior ao dos materiais de granulometria fina, facilitando o transporte de fluidos em meios porosos. Tais condi es justificam a cobertura de pilhas com uma camada impermeabilizante de argila como medida paliativa   gera o de drenagem ácida de rocha.

Varia es de satura o do material de uma pilha de estéril podem alterar sua permeabilidade relativa e criar caminhos preferenciais para a descarga do efluente, os quais foram identificados em várias pilhas de resíduos por Lopez e Smith (1995) e Smith *et al.* (1995). De acordo com Fala *et al.* (2003), caminhos preferenciais de fluxo podem ser gerados em regiões com satura o elevada. No entanto, águas com pH reduzido que acumulam-se em regiões saturadas e de fluxo estagnado não contribuem com a carga de drenagem ácida (Molson *et al.*, 2005).

A distribui o de gases no solo pode ser afetada por fatores climáticos: distribui o sazonal de chuvas, temperatura e pressão. Altera es sazonais e diárias nas concentra es dos gases podem ocorrer. Porém, altera es sazonais tendem a ser mais relevantes e estão relacionadas   distribui o e intensidade das chuvas (Hinkle, 1994). Em pilhas de estéreis, o efluxo de gás   reduzido significativamente após fortes tempestades, contudo o impacto   amortecido rapidamente e o sistema retoma as condi es iniciais. Por isso   recomendado que amostragens de gases sejam executadas em período de estiagem, onde há a redu o da influência de fatores climáticos (Hinkle, 1994; Kabwe *et al.*, 2006).

A varia o de temperatura do ambiente afeta o efluxo e o influxo de ar na pilha. Para que o ar interno e externo   pilha entre em equilíbrio termodinâmico, o efluxo tende a aumentar quando a temperatura ambiente   menor que no interior da pilha. A oxida o da pirita   um processo exotérmico e leva a um aumento da temperatura nas regiões onde ela ocorre com maior intensidade, gerando um gradiente de temperatura. O ar, juntamente com o oxigênio,   dirigido para dentro da pilha por meio de correntes de convec o. Em pilhas de estéreis onde a taxa de oxida o da pirita   baixa, o transporte de oxigênio por difusão pode ser o mecanismo dominante (Da Silva *et al.*, 2009).

O transporte advectivo   aquele em que o soluto   transportado pela fase aquosa. Em geral, quanto mais permeável for a pilha, maior será o potencial do movimento

advectivo, ou seja, em função do movimento do fluido (Wels *et al.*, 2003). O fenômeno de difusão gasosa (oxigênio) na pilha é restrito às zonas próximas a superfície, enquanto o transporte advectivo de gás pode movimentar o ar em profundidades maiores.

Com base neste contexto, fica evidente que o mecanismo de transporte de ar para dentro de pilhas de estéreis é um parâmetro importante a ser considerado para a adoção de medidas mitigatórias, no processo de recuperação de áreas degradadas. Neste sentido, apresenta-se, nesta tese, a caracterização hidrogeoquímica da drenagem ácida produzida por uma pilha de estéreis de mineração de urânio. A caracterização hidrogeoquímica foi baseada na distribuição e na concentração de gases provenientes da atmosfera e demais gases produzidos no processo de oxidação de sulfetos. Dados de distribuição e concentração de gases foram levantados em campo e suportados por informações de caracterização da fase sólida e aquosa da pilha. A escolha da área de estudo se deu em função dos problemas ambientais identificados no sítio e a eminência de uma contaminação dos recursos hídricos, uma vez que a pilha em estudo soterrou drenagens e cursos d'água naturais. Para a adoção de medidas mitigatórias é necessária a caracterização do sítio e a elaboração de um modelo conceitual baseado em princípios hidrogeoquímicos, considerando a interação entre o material da pilha e as condições físicas e químicas a que ele está submetido.

2 *Justificativa*

O caráter pioneiro deste estudo dá-se pelo levantamento, interpretação e correlação de dados da fase gasosa geração da drenagem ácida de rocha em áreas extensas. O método empregado no levantamento dos gases no presente trabalho foi amplamente utilizado pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS) na década de 80 e 90 (Hinklee Kilburn, 1979; Hinkle e Dilbert, 1984; Hinkle, 1995), porém caiu em desuso devido às facilidades promovidas pela tecnologia que favoreceram a adoção do monitoramento automático, cujos dados são armazenados em um registrador de dados (*data logger*). A adoção do monitoramento automático, porém, requer a disponibilidade de recursos financeiros da ordem de R\$100.000,00 (Hidropoços, 2010) para a perfuração e instrumentação de um único poço com 10m de profundidade, o que inviabiliza a ampla aplicação desta metodologia. Logo, a metodologia adotada no presente trabalho permite avaliar empreendimentos de grande extensão geográfica com significativa diminuição nos custos, sem comprometer a qualidade técnica da avaliação.

Em decorrência da relevância da fase gasosa nos processos hidrogeoquímicos e principalmente na geração de drenagem ácida de rocha, por meio deste trabalho verificou-se a hipótese enunciada a seguir: a composição dos gases presentes na zona vadosa de pilhas de estéreis (40cm de profundidade) é capaz de identificar regiões de maior potencial e susceptibilidade à geração de drenagem ácida de rocha.

3 Objetivos

3.1 Objetivo principal

Estudar o comportamento da fase gasosa na zona vadosa de pilhas de estéril, bem como sua interface com a atmosfera e fenômenos hidrogeoquímicos, a fim de identificar áreas potencialmente geradoras e/ou susceptíveis à formação de drenagem ácida de rocha.

3.2 Objetivos específicos

- i. Adaptar a metodologia utilizada por Hinklee Kilburn(1979), Hinkle e Dilbert (1984) e Hinkle(1995) a fim de que ela seja economicamente viável e concisa para a caracterização da fase gasosa da zona vadosa de pilhas de estéril. Assim, espera-se que a metodologias seja capaz de caracterizar qualitativamente as áreas susceptíveis a formação geração de drenagem ácida em pilhas de grandes extensões geográficas;
- ii. Investigar e estabelecer as zonas de recarga e descarga de gases que influenciam a geração de drenagem ácida de rocha e, desta forma, determinar as regiões onde a produção de acidez é crítica, auxiliando na tomada de decisão no processo de descomissionamento de pilhas de estéril;
- iii. Identificar as limitações e verificar a representatividade dos dados, obtidos a partir da metodologia proposta, na caracterização de sítios geradores de drenagem ácida de rocha;
- iv. Avaliar a qualidade das águas que circulam pelo bota-fora 4 e áreas de entorno, a fim de classifica-las de acordo com as características hidroquímicas. Desta forma espera-se identificar as classes de água dentro do sistema, e conseqüentemente as áreas onde a intervenção para a recuperação e tratamento sejam prioritárias.
- v. Avaliar o comportamento transiente dos processos ocorridos na pilha de estéreis de urânio, por meio de uma abordagem estatística, a fim de contribuir com o entendimento das propriedades hidráulica da pilha e das variações da descarga da drenagem ácida e de contaminantes. A correlação entre os fenômenos ocorridos no interior da pilha auxiliará na identificação dos processos mais relevantes que atuam

no sistema e que possam explicar o comportamento nos volumes de descarga de drenagem ácida de rocha.

- vi. Caracterizar a matriz sólida que compõe o bota-fora 4 na superfície, bem como em regiões mais profundas. Assim, espera-se determinar o potencial de geração de acidez, e por meio de métodos instrumentais, identificar os minerais responsáveis por este processo.

4 Revisão de literatura

4.1 Mecanismos de transferência de massa e energia em pilhas de estéril: interface entre a zona vadosa e a atmosfera

O volume das pilhas de estéreis, da ordem de milhões de metros cúbicos, a descarga de águas ácidas devido à oxidação de minerais sulfetados, e a natureza química dos estéreis promove um cenário de impacto ambiental grave. A formação de águas ácidas é diretamente afetada pelo transporte de oxigênio para o interior da pilha. A exposição da superfície da pilha torna o sistema suscetível às condições climáticas, favorecendo a geração de acidez.

Pilhas de estéreis onde há geração de drenagem ácida são um complexo sistema multifásico e de multicomponentes, onde processos hidrogeoquímicos ocorrem e interagem simultaneamente entre si. O transporte de massa e energia em pilhas de estéreis está intimamente ligado a fatores externos e internos. Externamente, pilhas de estéreis são afetadas por processos que influenciem diretamente suas bordas, tais como: variações sazonais do clima, geomorfologia da região, condições hidrogeológicas e hidrográficas. Os fatores internos estão relacionados à estrutura da pilha, consequência do método construtivo. O método construtivo influencia a distribuição dos grãos, o que irá afetar a migração de soluções lixiviantes e, assim, a ocorrência de processos hidrogeoquímicos (Lefebvre *et al.*, 2001).

Fala *et al.* (2005) demonstraram conceitualmente que o método de construção da pilha de estéril leva a uma estruturação interna e a anisotropia, que têm implicações na formação de dutos preferenciais para o transporte de fluidos. Mesmo em simulações matemáticas de pilhas, cuja distribuição interna dos grãos foi aleatória, houve a formação de caminhos preferenciais de fluidos (Lahmira *et al.*, 2007). Ainda segundo Lahmira *et al.* (2007), o fluxo gasoso seguiu um caminho preferencial por meio do material mais grosseiro, onde a saturação e permeabilidade do gás são maiores. O método conhecido como ponta-de-aterro, em inglês, *end-dumping* (figura 4.1), é o mais comum aplicado na construção de pilhas de estéril (Franklin, 2007). Neste método, os estéreis são depositados diretamente sobre toda a crista do depósito sem que haja

qualquer controle de compactação (Fala *et al.*, 2003). Em pilhas contruídas pelo método de ponta-de-aterro, o material mais grosseiro situa-se no talude e base da pilha. Estas regiões funcionam como áreas de recarga de gases, enquanto a superfície da pilha, em que o material mais fino é tipicamente encontrado, funciona como área de descarga de gases (Lefebvre, 1995; Kuo e Ritche, 1999; Fala *et al.*, 2005; Doe *et al.*, 2008).

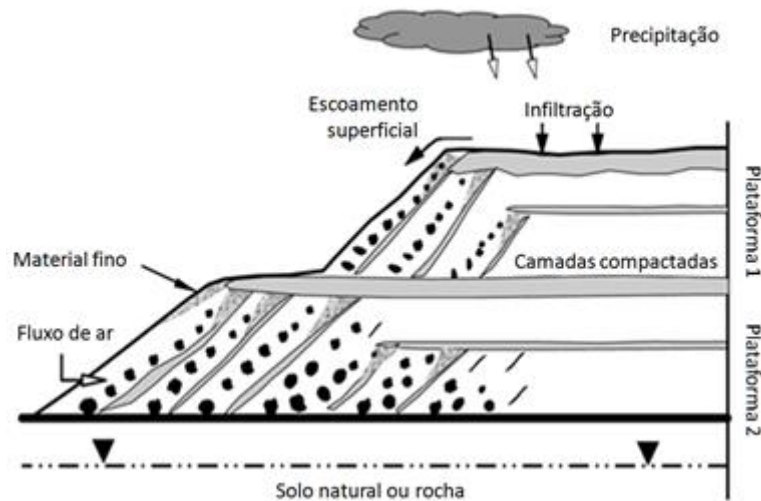


Figura 4.1 Seção transversal conceitual de uma pilha de estéreis contruída pelo método de ponta-de-aterro. A figura mostra a estrutura interna e a segregação dos materiais. Os resíduos tornam-se mais grosseiros em direção ao talude (adaptado de Fala *et al.*, 2005).

Três mecanismos de transporte de gás, difusão, advecção e convecção térmica, podem controlar a transferência de massa entre a zona vadosa de pilhas de estéril e a atmosfera (Lahmira *et al.*, 2007). Enquanto o processo difusivo ocorre espontaneamente, quando existe um gradiente de concentração de uma determinada substância (gás ou líquido, mesmo em condições isotérmicas e isobáricas), o processo advectivo ocorre se houver um gradiente de pressão ou térmico. Variações na pressão atmosférica podem promover a movimentação subsuperficial de ar em meios porosos e fraturados, levando a troca gasosa entre o sistema pilha (zona vadosa) e atmosfera (Auer *et al.*, 1996). Gradientes de pressão no solo existem em resposta aos fenômenos meteorológicos, tais como regime de ventos ou variações na pressão barométrica. Neste caso, os gases fluirão a partir dos pontos de pressão mais elevada para aqueles de baixa pressão. A formação de células de convecção térmica dá-se internamente, em função do gradiente de temperatura da fase gasosa que circula pela pilha, e, externamente, devido às variações sazonais. O mecanismo de troca convectiva ocorre diariamente, sendo os picos de

efluxo no período de inverno e no período noturno, quando a temperatura ambiente é menor do que a dos gases no interior da pilha.

O fenômeno de difusão molecular é a disseminação de compostos a partir de colisões aleatórias resultantes da agitação térmica dos átomos. Estas colisões podem ser entre as próprias moléculas, ou entre as moléculas e seus arredores. Sob a maioria das condições ambientais, a difusão molecular ocorre a partir de locais de maior concentração para locais de menor concentração. A teoria da difusão dos gases é baseada na teoria da cinética molecular dos gases desenvolvida por Ludwig Boltzman e James Maxwell. A relação conhecida para descrever a difusão de um composto através de uma unidade de área da secção transversal é dada pela primeira lei de Fick, equação 4.1:

$$F_x = -D_e \frac{dC}{dx} \quad (4.1)$$

onde F_x é o fluxo de massa [$M.L^{-2}.t$], D_e é o coeficiente de difusão efetiva do composto na fase gasosa [$L^2.t^{-1}$], e dC/dx é o gradiente de concentração do composto [$M.L^{-3}$] em uma dimensão. A partir desta equação, observa-se que a taxa de difusão molecular na fase gasosa depende do gradiente de concentração e do coeficiente de difusão dos compostos de interesse.

O transporte difusivo pode ser o processo dominante de oxigênio para o interior da pilha, porém este será diretamente afetado pelo grau de saturação do meio. O coeficiente de difusão dos gases na água tende a ser 10.000 vezes menor que no ar (Crank, 1956). Assim, o aumento da saturação de água nos poros implica na redução da taxa de oxidação de sulfetos, pois o fluxo difusivo do O_2 na água é significativamente menor (tabela IV.1). Assim, a taxa de difusão do oxigênio e demais gases irá variar ao longo da pilha, dependendo do teor de água em cada região (Mbonimpa *et al.*, 2003).

Tabela IV. 1 Coeficiente de difusão de gases no ar e na água (pressão atmosférica igual a 101.325Pa)

Gás	Coeficiente de difusão na água	Coeficiente de difusão no ar
O ₂	2,0x10 ⁻⁵ cm ² /s @ 25°C ^{1, 3}	0,176cm ² /s @ 0°C ²
N ₂	1,88x10 ⁻⁵ cm ² /s @ 25°C ²	0.219cm ² /s @ 20°C ⁵
H ₂	1,450x10 ⁻⁵ cm ² /s @ 25°C ²	0,61cm ² /s @ 25°C ⁴
CO ₂	1,60x10 ⁻⁵ cm ² /s @ 25°C ¹	0,102cm ² /s @ 9°C ²

⁻¹Crank (1956), ²Cussler(1984), ³Han e Bartels (1996), ⁴Rocourt *et al.*(2008), ⁵Welty *et al.* (1984)

A cobertura de pilhas geradoras de drenagem ácida por uma camada impermeabilizante de argila e silte é uma prática comum. Bussière *et al* (2003), Fala *et al.* (2003) e Mbonimpa *et al.* (2003) estudaram o efeito reativo destas camadas, que podem servir não apenas como barreiras físicas (barreira capilar), mas também como barreiras químicas como estratégia para reduzir a entrada de oxigênio. Em coberturas silto-argilosas insaturadas o transporte é realizado principalmente por difusão molecular. Em testes laboratoriais realizados por Mbonimpa *et al.* (2003), o fluxo de O₂ foi reduzido significativamente ao se considerar uma cobertura reativa, com minerais consumidores de O₂, e aumentando o seu grau de saturação. Segundo Bussière *et al* (2003), a efetividade da barreira capilar, promovida pela cobertura da pilha por material argiloso, pode ser afetada pela geometria e declividade da mesma. A capilaridade do material atua como barreira hidráulica, impedindo a entrada de água e a difusão de O₂.

O transporte advectivo do fluxo de gás não-turbulento em meios porosos pode ser descrito segundo a lei de Darcy (equação 4.2), que correlaciona o fluxo de massa de um fluido (gás) J_A [M.L⁻².t], com viscosidade, μ [L².t⁻¹], por um meio permeável, K [L.t⁻¹], submetido a um gradiente de pressão, ∇P .

$$J_A = -\frac{K}{\mu}\nabla P \quad (4.2)$$

Pequenas variações na pressão podem resultar em um transporte advectivo substancial devido à pequena resistência das massas de ar, em função de sua baixa viscosidade (Nachshon *et al.*, 2011). Para comparar o transporte de massa relacionado ao processo

difusivo e ao processo advectivo, é conveniente utilizar o número de Sherwood (Sh), que é definido de acordo com a equação 4.3 (Weast, 1980).

$$Sh = \frac{J_A L}{D_e} \quad (4.3)$$

onde L é a escala de comprimento de interesse. Para $Sh > 1$, tem-se a advecção como o mecanismo dominante de transporte, e se $Sh < 1$, o processo difusivo é o principal mecanismo de transporte.

Um dos mecanismos de transferência de massa pelo processo advectivo é o bombeamento barométrico, que consiste nos movimentos de entrada e saída de ar da subsuperfície em resposta às mudanças cíclicas da pressão atmosférica. Este fenômeno está relacionado a flutuações térmicas e gravitacionais, que correspondem a padrões climáticos regionais (Nachshon *et al.*, 2011).

O fluxo de ventos acima da superfície do solo também pode promover a aeração da zona vadosa. O fenômeno segue a lei de conservação de energia descrita por Bernoulli (4.4). De acordo com a equação de Bernoulli, para um fluido, cuja viscosidade é nula, um aumento em sua velocidade (V) ocorre simultaneamente com uma diminuição na pressão (P) ou uma diminuição na energia potencial (ρgh).

$$P + \frac{\rho V^2}{2} + \rho gh = Constante \quad (4.4)$$

onde $V [L.t^{-1}]$ é a velocidade do fluxo de gás, $\rho [M.L^{-3}]$ é a densidade do ar, $g [L.t^{-2}]$ é a aceleração da gravidade e $h [L]$ a altura em relação a um ponto de referência. O primeiro termo da equação, P , é chamado de pressão barométrica ou pressão estática. O segundo termo da equação é conhecido como pressão dinâmica e o terceiro termo é a energia potencial gravitacional. Para uma massa de ar estagnada no nível do mar, por exemplo, $V = 0 \text{ m/s}$ e $h = 0 \text{ m}$, logo a equação 4.4 pode ser escrita como a pressão estática igual à pressão atmosférica. Portanto, quando o vento sopra acima da superfície de um meio poroso ou fraturado, um gradiente de pressão é induzido entre o ar estagnado na

subsuperfície e o ar atmosférico em movimento. Este efeito resulta em um fluxo advectivo de gases a partir da zona vadosa para a atmosfera (Nachshon *et al.*, 2011).

Weisbrod *et al.*(2005, 2009) propuseram que o fenômeno de convecção térmica pode ser o mecanismo primário de aeração de fraturas e falhas expostas superficialmente. Os autores sugerem que durante as noites frias, especialmente em ambientes de clima árido, o ar atmosférico torna-se mais frio e, conseqüentemente, mais denso que o ar nos poros do solo. Assim, inicia-se o processo de troca de calor entre o ar atmosférico (mais frio) e o do solo (mais quente), gerando correntes de convecção. Durante o dia, o ar atmosférico é mais quente que o ar na subsuperfície, provocando condições estáveis, onde nenhum movimento advectivo, em função da variação da densidade dos gases, seja gerado.

De acordo com Kuo e Ritchie (1999), Lefebvre *et al.* (2001), Pantelis *et al.* (2002)os estudos de perfis de concentração de gases e de temperatura em pilhas de estéreis revelaram a importância do transporte convectivo do ar na zona insaturada das pilhas compostas por materiais reativos. SegundoAuer *et al.*(1996), no caso de gases não reativos fluírem pela subsuperfície, o tempo de residência deste material tende a ser curto e o efeito insignificante. No entanto, se os gases são quimicamente reativos, o bombeamento barométrico pode promover uma retenção destes gases a longo-prazo.

O desenvolvimento de um gradiente de temperatura em função das reações exotérmicas de oxidação e a estrutura interna permeável da pilha favorecem o transporte de gases no interior da pilha por meio do processo de convecção térmica (Da Silva *et al.*, 2009). Ao buscar o equilíbrio térmico no interior da pilha, além das correntes de convecção geradas, a entrada de ar atmosférico pode ser favorecida.

O transporte de calor no interior da pilha é dado pela equação do balanço de energia. Partindo do princípio que todas as fases (sólida, líquida e gasosa) estão, localmente, em equilíbrio termodinâmico, tem-se (4.5):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial T}{\partial t} (\rho_g C_g + \rho_w C_w + \rho_s C_s) + \nabla T (\rho_g C_g v^g + \rho_w C_w v^w) \\ & = \operatorname{div} \{ [k_g(T) + k_w(T) + k_s(T)] \nabla T + \beta_h S_s (\omega_0, \omega_s, T) - \beta_w S_w (\varepsilon_w, T) \} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Para a equação 4.5, o termo C_α e ρ_α referem-se ao calor específico e densidade, respectivamente, de cada α -fase (sólido (s), líquido (w) ou gás (g)) a temperatura constante, $k_\alpha(T)$ [$M.L.t^{-3}.T^{-1}$] é o coeficiente de condutividade térmica da α -fase, que geralmente é dada em função da temperatura. Os termos v^α [$L.t^{-1}$] representam a velocidade média da α -fase como consequência do processo advectivo. O termo referente à velocidade média da fase sólida não aparece na equação (4.5), pois é considerada estagnada, portanto, imóvel, sendo assim, $v^s = 0$. Quando o grau de saturação é igual ou superior a 0,9, assume-se que a velocidade média da fase gasosa é nula, $v^g = 0$ (Pantelis *et al.*, 2002).

Os termos β_h e β_w [$M^2.L^2.t^{-2}$] representam o calor de reação por massa de sulfeto, associada à oxidação do mineral e o calor latente de vaporização da água, respectivamente. O termo S_s indica o consumo de enxofre da fase sólida, sendo função da concentração de oxigênio, ω_0 , concentração de enxofre, ω_s , e da temperatura, T . O termo S_w indica o processo de consumo ou formação da água em função do conteúdo volumétrico de água, ε_w , e da temperatura T .

Não há um mecanismo único para o transporte de oxigênio para o interior da pilha. O mecanismo de transporte dependerá da diferença das condições climáticas e meteorológicas de onde a pilha está localizada, teor do material reativo, condições de saturação de água e estrutura interna. O fenômeno de difusão gasosa na pilha é restrita às zonas próximas da superfície e borda, enquanto que o transporte de gás e contaminantes para as regiões mais internas da pilha pode ser realizado por meio de processo convectivo e, ainda, por processo advectivo, função do movimento de fluido. Em geral, quanto mais permeável for a pilha, maior será o potencial para o movimento advectivo (Kuo e Ritche, 1999; Wels *et al.*, 2003).

4.2 Influência da fase gasosa nos processos hidrogeoquímicos e de transporte de massa

Processos e reações geoquímicas afetam a qualidade de águas superficiais e subterrâneas. Estes processos podem mobilizar ou imobilizar espécies químicas potencialmente tóxicas que estão associadas a materiais naturais ou provenientes de atividades antrópicas. Meios hidrogeológicos insaturados são sistemas trifásicos. Por isso, os produtos das reações hidrogeoquímicas podem alterar a qualidade ambiental do meio e serem registrados na fase sólida, líquida ou gasosa. O oxigênio é um reagente importante na oxidação de sulfetos que promove a formação da drenagem ácida de rocha, que será detalhada a diante. Em sistemas subterrâneos, Hinkle e Dilbert (1984) e Birkham *et al.*, (2003) atribuíram a concentração de O₂ inferior a encontrada na atmosfera (<20,9%) à oxidação de minerais.

A interpretação da ocorrência simultânea de dois ou mais gases pode ser útil para a identificação, caracterização e confirmação de processos que estão ocorrendo em ambiente subterrâneo. Hinkle e Dilbert (1984) fizeram um estudo onde a emissão de compostos voláteis, produzidos na reação de sulfetos, serviriam como referência para a exploração de jazidas de minerais sulfetados como a calcopirita. Amostras superficiais de solo (≈ 0,50m) foram coletadas e posteriormente foi realizada a análise de gases adsorvidos nas partículas, conforme metodologia descrita por Hinkle e Kilburn (1979). Baixas concentrações de O₂ foram identificadas em associação a concentrações elevadas de CO₂. As concentrações anômalas de O₂ e CO₂ podem ser o resultado do consumo de O₂ na oxidação de sulfetos e produção de CO₂ a partir da reação de neutralização de ácido sulfúrico com carbonatos ou, ainda, a eliminação de CO₂ como produto metabólico da atividade microbológica.

No estudo de Hinkle e Dilbert (1984), não era esperado que o gás dióxido de enxofre (SO₂) fosse identificado; devido à sua alta solubilidade, esperava-se que o gás fosse dissolvido na umidade do solo antes que atingisse a superfície. Por isso os teores de SO₂ detectados no solo foram atribuídos à existência de condições hidráulicas subterrâneas favoráveis, tais como meios altamente condutivos e com baixa retenção de água nos poros.

Enquanto concentrações reduzidas de O_2 estão associadas a regiões com elevado potencial de oxidação (reação 4.1), não pela inexistência do gás, mas pelo consumo deste em reações de decomposição de minerais sulfetados, a emissão de H_2 está associada a regiões com potencial redutor (reação 4.2).



O nitrogênio (N_2), por sua vez, é o gás mais abundante na atmosfera ($\approx 78\%$), sendo este seu maior reservatório, pode indicar regiões de entrada de ar atmosférico em um sistema hidrogeológico. Desta forma, a análise simultânea do comportamento de gases de origem atmosférica fornece informações qualitativas importantes e suporte à interpretação de resultados a respeito dos processos hidrogeoquímicos que estão ocorrendo. No entanto, uma análise que integre os estudos de feições geológicas e geoquímicas da área de interesse é igualmente importante. Propriedades geoquímicas tendem a coincidir com características morfológicas e estruturais, que controlam a distribuição de fluidos no solo (Ciotoli *et al.*, 1999).

Alguns gases emanados até a superfície podem ser oriundos de processos ocorridos em maiores profundidades da crosta terrestre ou até mesmo do manto. Este é o caso de gases nobres como radônio (Rn), hélio (He) e argônio (Ar), além dos gases que foram previamente citados. Por serem quimicamente inertes, gases nobres podem ser utilizados como traçadores naturais de calor e fluidos, em estudos em sistemas hidrogeoquímicos e geotérmicos. A concentração de gases nobres pode fornecer informações a respeito de sistemas profundos de circulação de fluidos, degaseificação do manto ao longo de sistema de fraturas, localização de formações mineralógicas contendo atividade radiológica, e pode ser utilizada na datação de água e rochas (Gregory e Durrance, 1985, 1987; Ciotoli *et al.*, 1999; Wei-Liet *et al.*, 2010; Lange *et al.*, 2011).

Núcleos de átomos instáveis emitem radiações que são produzidas por processos de ajustes no núcleo ou nas camadas eletrônicas e na interação de outras radiações, ou

partículas com o núcleo do átomo (Tauhata *et al.*, 2003). Um dos processos de estabilização de elementos instáveis (radioativos)¹ é a liberação do excesso de energia por meio da emissão de partículas positivas, constituída por dois prótons e dois nêutrons, ou seja, um núcleo de gás He. Estas partículas são denominadas alfa ou radiação alfa (α). Em cada emissão de partículas alfa, há uma redução do número de partículas subatômicas do núcleo e conseqüentemente a massa do elemento é reduzida de 4 unidades, a mesma massa do He. O elemento sofre decaimento radioativo ao perder prótons e nêutrons, o que indica a diminuição gradual de massa e atividade da amostra. De acordo com o sistema internacional (SI), a atividade de uma amostra contendo átomos radioativos é medida em becquerel (Bq), o que significa uma desintegração por segundo [t^{-1}]. Outra unidade utilizada é o curie (Ci), onde 1Ci equivale a $3,7 \times 10^{10}$ Bq.

Cada elemento radioativo sofre uma desintegração nuclear de acordo com sua meia-vida, que é o tempo necessário para que o elemento reduza sua atividade pela metade. A meia-vida dos elementos pode variar de frações de segundos a bilhões de anos. A desintegração nuclear ocorre até que o núcleo atinja uma configuração estável, dando origem as famílias ou séries radioativas de decaimento. De acordo com as séries de decaimento radioativo do U e Th (figura 4.2), observa-se a emissão do gás Rn em todas elas, além das partículas alfa como núcleos de He. Isto faz com que estes gases sejam associados à mineralizações radioativas.

¹Outro processo de estabilização de elementos radioativos pode ser por meio da emissão de radiação beta (β), que é liberada em forma de partículas (elétrons), e/ou radiação gama (γ), liberada como radiação eletromagnética.

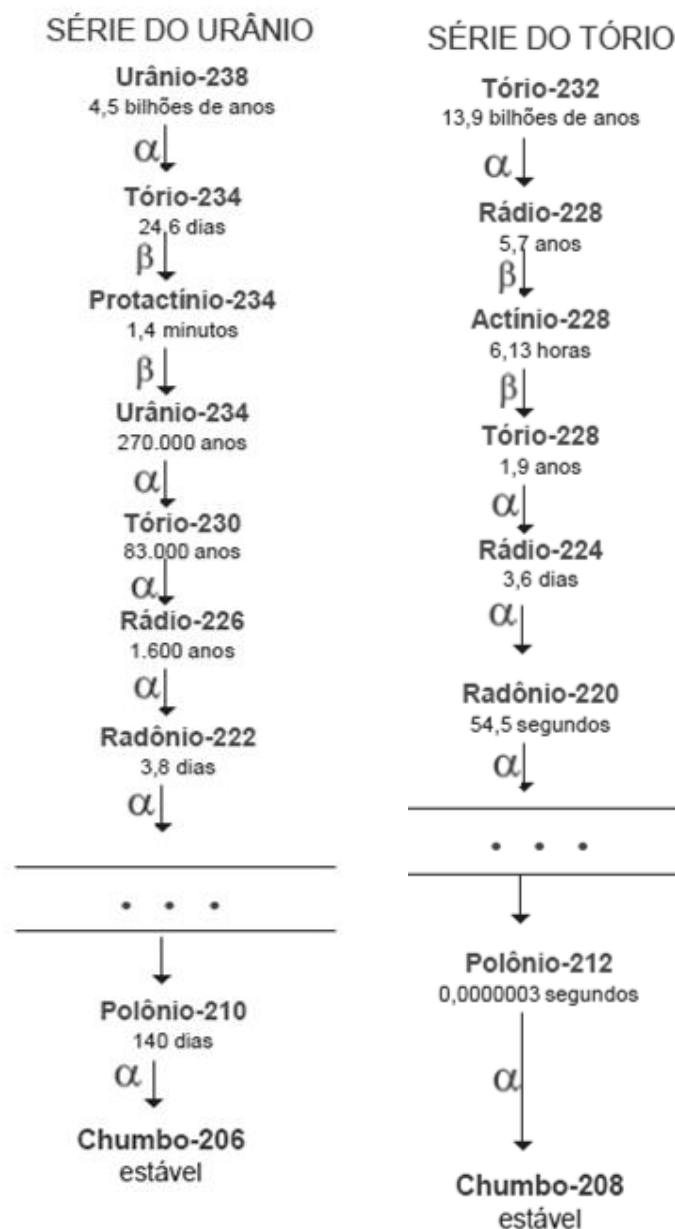


Figura 4.2 Séries radioativas naturais de decaimento do U e Th e respectivas meias-vidas dos elementos (Cardoso, 2008)

O He tem dois isótopos radiogênicos que ocorrem naturalmente: ^3He e ^4He , *i.e.*, produto do decaimento de isótopos radioativos tais como o ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th na crosta. É um gás importante para estudos onde se pretende identificar falhas e atividades sísmicas, devido à sua origem não-biogênica e radiologicamente estável. No entanto, a emissão de He pela emissão de partículas alfa pode não ser elevada o suficiente para que o gás forme uma fase livre (Wei-Liet *al.*, 2010). De acordo com Gregory e Durrance (1985, 1987), a distribuição de He no solo aumenta ao longo do conjunto de fraturas

ortogonais quando os teores mais concentrados estão associados a áreas de surgência ou nascentes, sugere-se que a circulação de água subterrânea é controlada pelo sistema de falhas geológicas. No entanto, os autores alertam para a complexidade de interpretação da distribuição de He no solo, devido ao grau de saturação de água nos poros.

O ^{222}Rn , por sua vez, é um gás inerte produzido pelo decaimento do ^{238}U , comum em rochas graníticas. As concentrações de ^{222}Rn na atmosfera são insignificantes. Assim, a concentração de ^{222}Rn é nula em águas meteóricas e elevada em águas de origem subterrânea. Medidas de ^{222}Rn na água podem indicar as interações entre águas subterrâneas e superficiais, bem como indicar a descarga de nutrientes provenientes de fontes subterrâneas (Hussain *et al.*, 1997).

O baixo coeficiente de difusão do He^2 e a curta meia vida do Rn (3,8 dias) não permitiriam que estes gases migrassem subsuperficialmente apenas pelo processo de difusão (Wei-Li *et al.*, 2010). O mecanismo de transporte destes gases não foi bem estabelecido, o que motivou o estudo realizado por Wei-Li *et al.* (2010). Neste estudo foi verificada a possível contribuição de um gás de arraste, o N_2 , por meio do transporte advectivo de gases. Os resultados mostraram que o N_2 e He apresentaram boas correlações temporais e espaciais. Sistemas de falhas e fraturas bem desenvolvidas favoreceram a emissão destes gases.

Além de indicar a decomposição de rochas carbonáticas e atividade metabólica microbiana, a concentração de CO_2 , quando associada a emissões de He e Rn, pode indicar degaseificação do manto terrestre por meio de falhas tectônicas, que tornam-se caminhos preferenciais para o fluxo da fase fluida (Gregory e Durrance, 1985; Birkham *et al.*, 2003; Kabwe *et al.*, 2006; Lombardi e Voltattorni, 2010). De acordo com Ciotoli *et al.* (1999) e Ching-Chou *et al.* (2005), dentre os gases

² O hélio apresenta um coeficiente de difusão em pedra calcária que pode variar de 10^{-4} a $10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$ (Pandey *et al.*, 1974, Lerman, 1979 *apud* Wei-Li *et al.*, 2010).

subterrâneos, He, CO₂ e Rn, são os mais confiáveis para a utilização como traçadores naturais de circulação de fluidos, particularmente como traçadores de falhas geológicas.

O potássio-40 (⁴⁰K) é um isótopo instável do potássio. A abundância do ⁴⁰K compreende uma fração de 0,012% em relação aos demais isótopos estáveis, ³⁹K e ⁴¹K, cujas abundâncias aproximadas são 93% e 7%, respectivamente (ANL, 2005). Apesar de representar uma pequena fração, o ⁴⁰K tem uma importante aplicação nas ciências paleontológicas na datação de rochas. A meia-vida do ⁴⁰K é de 1,25 bilhões de anos e para que atinja uma condição de estabilidade, decai para argônio-40 (⁴⁰Ar), o seu filho estável, por meio da emissão de radiação beta (β)³. A abundância de Ar, oriundo do decaimento radioativo do K, U e Th, depende da abundância de seus pais e da idade das rochas.

O argônio (Ar) é o terceiro gás mais abundante na atmosfera, depois do nitrogênio e oxigênio. Enquanto o isótopo ⁴⁰Ar está relacionado com o gás de origem radiológica (radiogênico), o ³⁶Ar está relacionando ao argônio proveniente da atmosfera, cuja razão das concentrações dos isótopos é dada por ⁴⁰Ar/³⁶Ar e é de aproximadamente 295,5 (Xu Yongchanget *al.*, 1996). A razão ⁴⁰Ar/³⁶Ar tende a aumentar com a idade das rochas devido ao decaimento radioativo do ⁴⁰K, que promove a liberação de Ar radiogênico, por meio do processo de difusão. Desta forma, a razão ⁴⁰Ar/³⁶Ar, que relaciona a concentração dos isótopos no ambiente, é aumentada. Em sistemas de circulação hidrogeológica, uma razão inferior a 295,5 indica a presença predominante de gases de origem atmosférica. A razão ⁴⁰Ar/³⁶Ar inferior a 295,5 indica que o ambiente apresenta condições favoráveis para a circulação de ar atmosférico.

³ Radiação beta (β) é o termo usado para descrever elétrons de origem nuclear, carregados positiva (β^+) ou negativamente (β^-). Sua emissão constitui um processo comum em núcleos de massa pequena ou intermediária, que possuem excesso de nêutrons ou de prótons em relação à estrutura estável correspondente (Tauhata *et al.*, 2003).

4.2.1 *Formação de drenagem ácida de rocha*

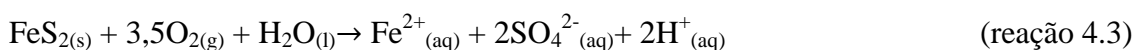
A oxidação de minerais e/ou minérios sulfetados é o principal mecanismo de geração de drenagem ácida em rochas. Estes minerais, uma vez expostos a condições climáticas do ambiente, de Eh e pH, e de agentes biológicos, se oxidam podendo gerar acidez. Espécies químicas contendo enxofre são fonte primária de acidez e espécies potencialmente tóxicas.

A oxidação de minerais contendo enxofre pode resultar na geração de efluentes com características peculiares, devido às propriedades físicas e químicas de cada fase, abundância, estado de oxidação, impurezas e condições ambientais. As espécies primárias de enxofre, reduzidas, são os minerais monossulfeto e dissulfeto. Reações de hidrólise, oxidação e a dissolução de minerais sulfetados podem liberar elementos contaminantes e acidez, produzir calor e reduzir o potencial de oxidação da solução. Minerais primários de enxofre ocorrem combinados com minerais contendo ferro como a pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$) e pirita (FeS_2), encontrados abundantemente na crosta terrestre. Em função disto, a formação de efluentes ácidos é comumente associada a ocorrência destes minerais. Elementos minoritários, impurezas ou inclusões externas contidas na pirrotita e pirita são potenciais fontes de elementos prejudiciais. Outros minerais comuns que contêm sulfeto são a calcopirita (CuFeS_2), arsenopirita (FeAsS), esfalerita (ZnS) e galena (PbS) (MEND/CANMET, 2009).

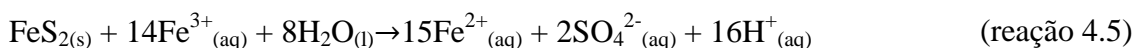
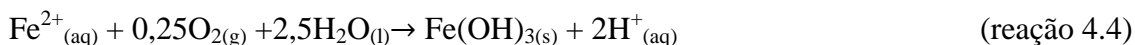
O sulfato (SO_4^{2-}) é a forma mais oxidada de enxofre em águas naturais. Existe uma ampla variedade de minerais sulfatados e estes podem variar sua solubilidade e ser uma importante fonte de acidez, íons majoritários e elementos traços potencialmente tóxicos. A dissolução de minerais sulfatados pode reduzir o pH do meio de forma direta por meio da liberação de acidez, e indiretamente por meio do processo de troca iônica. Os cátions alcalinos são liberados dos minerais contendo sulfato e substituem prótons (H^+) adsorvidos em sítios de troca. Os minerais sulfatados mais comuns são: sulfato de cálcio

(CaSO₄)⁴, magnésio (MgSO₄), sódio (Na₂SO₄) e de bário (BaSO₄). Minerais sulfatados ocorrem em elevadas concentrações em materiais geológicos provenientes de: alteração hidrotermal; processos supergênicos de oxidação; e, formados sob condições marinhas e de evaporação. Outras espécies químicas contendo enxofre incluem aquelas que apresentam estado de oxidação intermediário⁵ e enxofre de origem orgânica, que está associado a mineralizações que contenham matéria orgânica, como o carvão mineral.

Reação de formação de drenagem ácida de rocha, a partir da pirita, dá-se pela reação 4.3, onde são produzidos 2mols de ácido (H⁺) para cada mol do mineral.



O íon Fe²⁺ produzido na reação 4.3 pode ser oxidado a Fe³⁺ pelo oxigênio, precipitando hidróxido de ferro (III), Fe(OH)₃, e liberando mais ácido para o ambiente (reação 4.4). Assim, a produção de ácido aumenta, reduzindo o pH. Nestas condições, os íons Fe³⁺ remanescentes na solução podem reagir com minerais sulfetados (reação 4.5).



O modelo, comumente aceito, que descreve a oxidação da pirita foi proposto por Braun *et al.* (1974) e é baseado no modelo do núcleo não-reagido (*shrinking core model*). O modelo apresentado é baseado em uma partícula com geometria esférica, onde a reação de oxidação inicia-se na superfície. A frente de reação move-se a em direção ao núcleo formando uma camada reagida e inerte, chamada de camada de cinza (figura 4.3).

⁴ Incluindo as fases hidratadas: bassanita (CaSO₄·¹/₂H₂O) e gesso (CaSO₄·2H₂O).

⁵ Enxofre elementar e tiosulfatos, como S₂O₃²⁻, S₃O₆²⁻ e S₄O₆²⁻

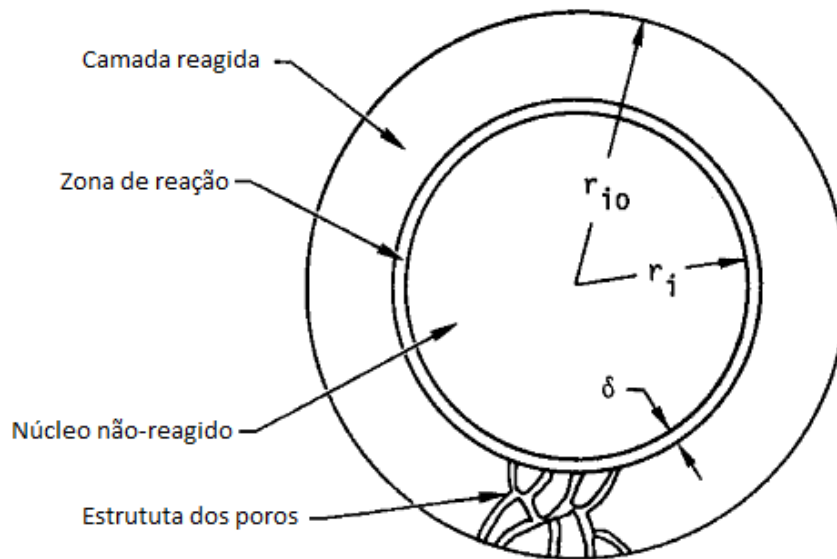


Figura 4.3 Modelo do núcleo não reagido proposto por **Braun et al. (1974)** para a oxidação da pirita.

Braun *et al.* (1974) concluíram que a taxa de reação é controlada pela taxa de difusão de oxigênio na partícula e que o modelo apresenta uma boa conformidade com ensaios realizados em laboratório. Entretanto, condições ambientais e características físicas das partículas, tais como, porosidade e saturação do meio, teor de sulfetos, temperatura, pressão, diâmetro, grau de esfericidade, porosidade e rugosidade das partículas, não são parâmetros constantes em pilhas de estéreis. A dificuldade de obtenção destes faz com que a extrapolação do modelo para o ambiente externo torne-se complexa.

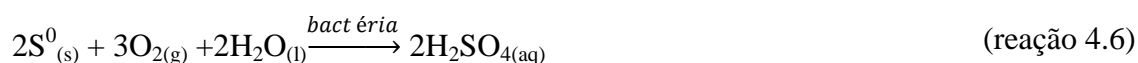
A disponibilidade de oxigênio na superfície do mineral, para que ocorra a oxidação, dependa da taxa de difusão efetiva no ar e no meio aquoso e da taxa de difusão de oxigênio na partícula, D_2 . A taxa de consumo de oxigênio, Q_{O_2} , na equação 4.6, pode ser definida por:

$$Q_{O_2} = D_2 \frac{3(1 - \theta_s)}{R^2} \left(\frac{r_c}{R - r_c} \right) \frac{[O_2]_a}{H} \quad (4.6)$$

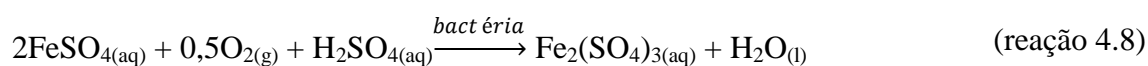
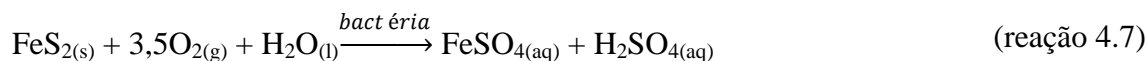
De acordo com a equação 4.6, D_2 é o coeficiente de difusão de O_2 nos grãos do mineral [$L^2.t^{-1}$] que incorpora as propriedades da película de água e da camada de cinza da partícula sulfetada, R é o raio médio da partícula [L] e r_c é o raio médio do núcleo não-reagido [L], θ_s o teor de saturação de água nos poros, $[O_2]_{ar}$ é a concentração de

oxigênio no ar $[M.L^{-3}]$ e H é o coeficiente que, segundo a lei de Henry, é o equilíbrio do oxigênio particionado entre o ar e a água ($[O_2]_{ar}/[O_2]_{água}$) (Molson *et al.*, 2005).

A reação de oxidação do Fe^{2+} é catalizada pela presença de microorganismos acidófilos, como as bactérias *Leptospirillum spp* ou *Acidithiobacillus spp* (Sheng-hua *et al.*, 2010). Estes microorganismos desempenham uma função importante na oxidação de ferro e enxofre. Eles são capazes de oxidar sulfetos metálicos insolúveis, enxofre elementar (S^0) a sulfato (SO_4^{2-}), para posterior formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (reação 4.6) (Garcia Jr., 1989).



A ação bacteriana nos substratos minerais oxidáveis resulta na produção de sulfato de ferro (II) (reação 4.7) que posteriormente é convertido em uma solução ácida de sulfato de ferro III ($Fe_2(SO_4)_3$) (reação 4.8) (Silverman e Ehrlich, 1964). O sulfato de ferro (III), produzido pela ação bacteriana, é um agente oxidante que atua fortemente sobre a pirita e sulfetos metálicos por meio de mecanismo químico.



O mecanismo de reação predominante na oxidação da pirita, bem como a relevância da difusão de O_2 na partícula e atuação de microorganismos acidófilos, foi investigada por Meruane e Vargas (2003). Sob condições controladas, os autores estudaram a cinética das reações biótica e abiótica em pH variando de 7,0 a 2,5. Em pH maior que 5, a oxidação química abiótica predomina sobre a oxidação promovida por microorganismos. Abaixo de pH 5, a oxidação bacteriana torna-se relevante, predominando sobre a reação abiótica. O pico da atividade de oxidação bacteriana é observada em pH em torno de 3, e a inibição deste processo ocorre em pH inferior a 2,5. Segundo Meruane e Vargas (2003), a redução da atividade bacteriana está parcialmente

relacionada à formação de uma camada de ferro oxidada que dificulta a difusão de prótons (H^+).

Crundwell (2003) estudou a interação e os mecanismos de atuação dos microorganismos (direto e indireto) no processo de oxidação da pirita. Mecanismo direto é aquele em que a bactéria, por meio da excreção de uma enzima oxidante, degrada o mineral para obter energia diretamente do composto sulfetado. Mecanismo indireto é aquele em que os íons Fe^{3+} na solução dissolvem o mineral, produzindo Fe^{2+} , e as bactérias ganham energia regenerando-os ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$).

Em seu trabalho sobre as interações entre os minerais e as bactérias *Acidithiobacillus thiooxidans*, Crundwell (2003) utilizou condições controladas e concluiu que mesmo que a anexação da bactéria na superfície do mineral eleve a taxa de oxidação, sob dadas condições, o mecanismo de lixiviação predominante foi pela dissolução química por meio de íons Fe^{3+} . Isto evidencia o papel desempenhado pela bactéria, que é a oxidação de íons Fe^{2+} e enxofre elementar.

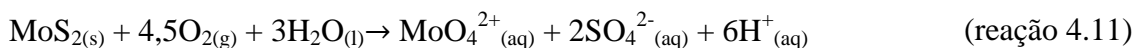
Observa-se que no processo de regeneração do íon Fe^{3+} a ação de microorganismos desempenha uma função importante, pois, a sua disponibilidade limita a taxa de oxidação da pirita, uma vez que a produção de ácido em $3 < pH < 5$ ocorre preferencialmente por meio da reação biótica. Por outro lado, a oxidação por meio da difusão de O_2 na partícula, embora não seja relevante em $pH < 5$, é essencial pois dá condições para o desenvolvimento e a atuação dos agentes microbiológicos. A difusão de O_2 desempenha um papel dominante na evolução química da oxidação da pirita, principalmente em ambientes não saturados (Xu Yongchanget al., 2000).

Em alguns casos, as consequências decorrentes da drenagem ácida podem levar alguns anos para serem identificadas devido à composição alcalina dos minerais encontrados nos solos e rochas na região. O que leva os empreendedores a pensar que não estão sujeitos a este tipo de problema. Rochas e solos podem apresentar em sua composição minerais alcalinos que são consumidores de ácido, como é o caso dos carbonatos (reação 4.9).



Ao longo dos anos, estes minerais consomem o ácido oriundo da drenagem até que, com monitoramento regular das águas oriundas do empreendimento mineralário, observa-se uma tendência decrescente do pH. A previsão da quantidade de ácido gerado varia consideravelmente em função da mineralogia dos sulfetos, por isso é essencial conhecê-la bem.

Os minerais sulfetados podem ser divididos em duas categorias: minerais cujo produto da oxidação será um cátion metálico, tais como, Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Pb e Zn; e aqueles que irão formar um ânion e potencialmente gerar mais de 2 mols de ácido (H^+) por mol de enxofre, como As, Mo, Sb e Se. Por exemplo, a oxidação de ZnS em Zn^{2+} e SO_4^{2-} pode produzir zero mols de ácido (H^+) se o zinco permanecer na solução como um íon dissolvido livre (reação 4.10). A oxidação de molibdenita (MoS_2) para MoO_4^{2-} e SO_4^{2-} , por sua vez, pode produzir 3 mols ou 50% mais ácido (H^+) por mol de enxofre (reação 4.11) (MEND/CANMET, 2009).



4.3 Monitoramento e amostragem de gases ambientais

Gases podem migrar preferencialmente por meio de zonas de fraturas cuja permeabilidade pode ser favorecida por atividade sísmica. O estudo da geoquímica de gases no solo envolve a análise de várias espécies gasosas. Cada gás pode fornecer informações específicas sobre as condições que permitem a sua formação, acumulação e migração. Os estudos de perfis gasosos permitem dar suporte na identificação e localização de estruturas hidrogeológicas que podem facilitar a emanação dos gases à superfície (Lombardi e Voltattorni, 2010; Pierres *et al.*, 2010).

O estudo da geoquímica de gases em meio poroso pode ser realizado de duas formas: através da análise de gases *in situ* e *ex situ*. Para a compreensão adequada dos processos geoquímicos por meio do monitoramento de gases, o ideal é que poços profundos sejam perfurados e instrumentados a diferentes profundidades, visando a amostragem e o monitoramento contínuo (Smolensky *et al.*, 1999). Este método foi aplicado em uma pilha de estéril, chamada Nordhalde, no distrito de mineração de urânio em Ronnenburg (Alemanha) e mostrou-se eficiente para o monitoramento de gás. No entanto, como citado anteriormente, os custos de perfuração e instrumentação de poços são relativamente altos em comparação aos métodos tradicionais de monitoramento ambiental, o que inviabiliza a aplicação do método em larga escala.

No estudo desenvolvido em Nordhalde, a concentração de oxigênio e temperatura da pilha foi monitorada visando um melhor entendimento do processo de geração de drenagem ácida de rocha. A pilha tinha 27Mm³ e conteúdo de pirita de 1-2%. O monitoramento *in situ* foi realizado de 1996 a 1999 por meio de oito poços instrumentados, atingindo profundidades entre 8 e 75m. A concentração de oxigênio foi medida diariamente em profundidades específicas, enquanto as respectivas medidas de temperatura e pressão de cada poço foram registradas a cada hora. Em adição, dados meteorológicos foram monitorados e posteriormente implementados em um modelo numérico (Smolensky *et al.*, 1999). O estudo realizado na pilha em Nordhalde possibilitou um melhor entendimento do mecanismo de suprimento de oxigênio ocorrido em pilhas que geram drenagem ácida. Por meio de um modelo foi possível descrever de maneira satisfatória o processo global de transporte de oxigênio bem como a contribuição do fenômeno da convecção térmica na taxa de oxidação.

O monitoramento da qualidade do ar em empreendimentos industriais pode ser feito por sondas multiparamétricas, que são capazes de amostrar e quantificar gases *in situ*, sendo o resultado obtido instantaneamente. Estes equipamentos são portáteis, o que os tornam adequados para a avaliação em campo, sendo capazes de quantificar vários tipos de gases simultaneamente. A identificação e quantificação de gases é feita por meio de células específicas para cada tipo de gás. As células mais comuns disponíveis no mercado são para a medição de O₂, CO₂, CO, NO_x, H₂S, SO₂ e CH₄. Apesar de todos os benefícios oferecidos pelo equipamento (Testo AG, 2011), a utilização deste tornou-se

inviável por não ser capaz de quantificar H₂ e N₂, gases de interesse neste estudo. Além disso, a ampla faixa de detecção de algumas células (tabela IV.2) faz com que a exatidão fornecida pelo equipamento não atenda aos requisitos desta tese.

Tabela IV.2 Limites de detecção e exatidão de sondas multiparamétricas (Testo AG, 2011)

Gás	Faixa de detecção	Exatidão
O ₂	0-25vol.%	±0,8vol.%
CO ₂	0-50vol.%	±0,3vol.% (0 a 25vol.%)
		±0,5 vol.% (>25 a 50vol.%)
CO*	0-500ppm	±2 ppm CO (0 a 39,9ppm)
		±5% (40 a 500ppm)
NO*	0-300ppm	±2ppm (0 a 39,9ppm)
		±5% (40 a 300ppm)
NO ₂ *	0-500ppm	±5ppm (0 a 99,9ppm)
		±5% (100 a 500ppm)
H ₂ S	0-300ppm	±2ppm (0 a 39,9ppm)
		±5% ppm (40 a 300ppm)
		±5ppm (0 a 99ppm)
SO ₂	0-5000ppm	±5% (100 a 2000ppm)
		±10% (2001 a 5000ppm)
CH ₄	100-40000ppm	±2%

*Células detectoras de baixa concentração.

Visando a obtenção de dados com maior precisão, tem-se adotado a coleta dos gases para posterior análise *ex situ* por meio de métodos analíticos tradicionais. Os problemas relacionados a esta metodologia residem na coleta, transporte e armazenamento das amostras até a sua análise. Como qualquer método de amostragem e análise, existem incertezas inerentes. Alguns pesquisadores (Freedman *et al.*, 1975; Hinkle e Kilburn, 1979; Quiros *et al.*, 2011) empenharam-se em testar e avaliar a qualidade das amostras colhidas em recipientes diversos para análise posterior, bem como testar a sua estanqueidade, o período de armazenamento, os efeitos da temperatura e da pressão. Os resultados e as conclusões obtidos pelos autores supracitados são discutidos a seguir.

A fim de simplificar e manter os padrões de qualidade e representatividade das amostras, o Departamento do Interior dos Estados Unidos (*United States Department of the Interior*) conduziu um estudo no qual se investigaram amostradores de gases precisos e convenientes para a avaliação da qualidade do ar atmosférico em minas (Freedman *et al.*, 1975). A estanqueidade das garrafas à vácuo convencionais (250mL) foram

comparadas com a detubos à vácuo(10mL) utilizados para coleta de sangue. A comparação foi realizada por meio da injeção de uma mistura gasosa, contendo O₂, N₂, CO₂, CH₄ e CO, cujas concentrações de cada composto eram conhecidas. O influxo de gases de ambos os tipos de recipientes apresentaram resultados semelhantes. Os resultados obtidos foram considerados consistentes, o que tornou a amostragem em tubos à vácuo mais conveniente. Posteriormente, a metodologia utilizando tubos à vácuo de 10mL foi adotada oficialmente pelo Departamento do Interior para avaliação da qualidade do ar em minas.

Freedman *et al.* (1975) postularam que as alterações nas concentrações relativas dos gases nos tubos à vácuo decorrem, em parte, devido à penetração de gases da atmosfera externa através do septo, cujas taxas de penetração podem aumentar significativamente com a temperatura (20-30°C).

O período de armazenamento e a forma de conservação das amostras anterior à análise podem influenciar nos resultados. O fluxo gasoso mostrou-se insignificante na primeira semana de armazenamento. Contudo a concentração de CO elevou-se significativamente (de 0,3 para 30ppm), uma vez que a concentração média no ambiente não excede 5ppm (Freedman *et al.*, 1975). O período de armazenamento das amostras em tubos à vácuo não deve exceder dois meses, principalmente se a quantificação de níveis baixos de monóxido de carbono for necessária (figura 4.4). Depois de 6 meses (25 semanas), os valores médios para O₂, CO e CO₂ tendem a se estabilizar, indicando ter atingido um equilíbrio (Freedman *et al.*, 1975).

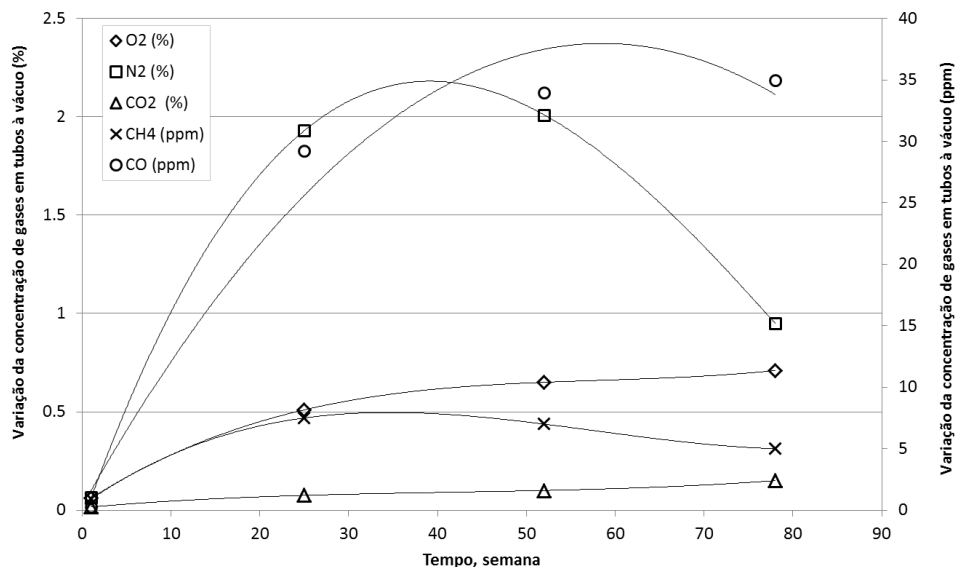


Figura 4.4 Efeito do período de armazenamento sobre a concentração de gases em tubos à vácuo armazenados em laboratório (adaptado de *Freedman et al., 1975*).

Hinkle e Kilburn (1979) utilizaram tubos à vácuo de 20mL para coleta de solo e posterior análise das concentrações de He adsorvidas nas partículas. As amostras de solo (<600 μ m) eram coletadas e, em seguida, os tubos eram vedados novamente com a tampa de borracha hermética. As amostras coletadas eram colocadas em repouso por 3 dias para que o He contido no solo desagregado equilibrasse com o volume morto do tubo. Antes da análise, 5cm³ de ar ambiente, cuja concentração de He era conhecida, eram injetados no tubo e, em seguida, o tubo era agitado vigorosamente por 30s para que o ar injetado equilibrasse com o ar do tubo. A mistura gasosa era removida do tubo com o auxílio de agulha e seringa e a concentração de He era imediatamente analisada. Para quantificar a quantidade de He liberada pela amostra, o volume morto e a massa da amostra eram consideradas. A concentração de He era expressa em volume de He por massa de solo não-seco [M.L⁻³]. Para este estudo, a estanqueidade dos tubos à vácuo mostrou-se eficiente para o armazenamento de He e fundamental para a quantificação do gás.

Quiros *et al.* (2011) padronizaram uma metodologia usando diferentes materiais e ferramentas para a extração de gases *insitu* e transporte até o laboratório para análise. Este estudo revelou as condições ótimas para a amostragem e armazenamento de gases em tubos à vácuo comerciais sem que houvesse a contaminação atmosférica. As taxas de

difusão de gases (O_2 , N_2 , CO_2 e H_2) foram avaliadas em temperatura ambiente. Nenhuma alteração foi encontrada no período de cinco dias.

Ainda de acordo com Quiros *et al.* (2011), a concentração dos gases apresentou semelhança ao preservar as amostras à temperatura ambiente e refrigerada. No entanto, essas concentrações apresentaram diferenças significativas quando as amostras foram conservadas em congelador. Considerando-se a ocorrência de uma transformação isocórica e a lei dos gases ideais⁶, uma variação excessiva de temperatura promove a redução na pressão interna do gás no caso de um resfriamento. Na prática, o tubo não é completamente hermético, logo gases da atmosfera externa podem ser forçados a penetrarem no tubo, por meio do septo de borracha, devido à variação na pressão. Contudo, os tubos à vácuo mostraram-se estanques, mesmo quando as amostras foram transportadas em aeronave comercial, onde a redução da pressão externa poderia promover o efluxo do gás (Quiros *et al.*, 2011).

Em 1996, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Agency*, U.S. EPA) estabeleceu o procedimento operacional padrão (SOP) #2026 que descreve os métodos utilizados por ela no que tange à instalação, monitoramento e amostragem de poços para monitoramento de vapores orgânicos do solo. A Agência de Proteção Ambiental Estadunidense recomenda a análise dos vapores *ex situ* via cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. No cromatógrafo gasoso, detectores de fotoionização (*Photoionization Detector*, PID) e de ionização de chama (*Flame Ionization Detector*, FID) identificam e quantificam compostos orgânicos voláteis. Já o espectrômetro de massa utiliza a razão massa/carga dos elementos para identificá-los, o que permite a identificação de elementos leves, gases nobres e composição isotópica dos gases. Para a amostragem de gás do solo é recomendado o emprego de sacos Tedlar®, tubos contendo sorventes sólidos e botijão Summa. Os sacos de amostragem de gás Tedlar® são constituídos de um filme de

⁶ $PV = nRT$, em que P é a pressão interna do gás, V o volume do gás no tubo, n é o número de mols de gás, R é a constante dos gases ideais e T a temperatura.

fluoreto de polivinila (PVF) (figura 4.5). Estes são resistentes, duráveis, e considerados quimicamente inertes a uma vasta gama de compostos. Podem ser utilizados para a amostragem de gases em locais contendo resíduos perigosos, vazamento de tanques de armazenamento subterrâneos, amostragem de pilha e solo, mistura de gases, entre outras aplicações. O saco Tedlar® possui uma válvula com septo para a entrada do gás, que pode ser de polipropileno, aço inoxidável ou teflon. O volume de cada saco pode variar de 0,5 a 1000L (CEL Scientific Corporation, 2006). Atenção deve ser dada ao transporte, manuseio e armazenamento dos sacos devido ao risco de rompimento e fotodegradação da amostra.



Figura 4.5 Sacos para amostragem de gases feitos de Tedlar® (CEL Scientific Corporation, 2006).

Os tubos contendo o sorvente são feitos de vidro, possuem capacidade nominal de 0,5 a 250mL. O sorvente sólido comumente utilizado é o óxido de 2,6-difenileno, um polímero poroso, comercialmente conhecido como Tenax® (SKC, 2004). A amostra de gás é coletada com auxílio de uma bomba de baixa vazão conectada ao tubo sorvente. Os gases são transportados para o interior do tubo e adsorvidos. O tubo é vedado e enviado para análise, onde os analitos da amostra são desorvidos utilizando um solvente ou calor (figura 4.6). A principal vantagem do uso de tubos contendo sorvente é que uma única amostra fornece analito suficiente para permitir diversas análises, além de serem mais adequados para manuseio e transporte. No entanto, assim como na utilização de sacos Tedlar®, o fato dos tubos serem feitos de vidro transparente torna a amostra mais suscetível à fotodegradação. Por isso, uma atenção maior deve ser dada ao armazenamento.



Figura 4.6 Tubo preenchido com sorvente conectado a bomba de amostragem para coleta de gases contaminados por compostos orgânicos voláteis (adaptado de SKC, 2004).

Botijões do tipo Summa são feitos de aço inoxidável polido e podem ter o formato esférico com capacidade de 6L (figura 4.7) ou cilíndrico com capacidade de 1,4L. A amostra é inserida no botijão por meio de um controlador de fluxo conectado em sua válvula. O vácuo no interior do botijão encarrega-se de arrastar a amostra para dentro, não sendo necessário o uso de bombeamento. O tempo de amostragem pode variar de minutos a horas. Por serem feitos de aço inoxidável, os botijões do tipo Summa impedem a difusão da amostra através da parede do vaso e a degradação devido à exposição à luz solar (Columbia Analytical Service, 2008).



Figura 4.7 Botijão tipo Summa esférico (6L) conectado a um controlador de fluxo (Columbia Analytical Service, 2008)

4.4 Caracterização física da área de estudo

4.4.1 Localização

A Unidade de Tratamento de Minérios de Caldas (UTM), sob gerência das Indústrias Nucleares do Brasil (INB), está localizada no Planalto de Poços de Caldas, sul do estado de Minas Gerais (MG). A região onde o empreendimento está localizado é denominada Campo do Cercado e pertence ao município de Caldas (figura 4.8).

A UTM-Caldas está a 25km da cidade de Poços de Caldas e 15km de Andradas, dois dos principais municípios da região, a 350km a sudoeste de Belo Horizonte, capital do estado, e a 180km ao norte da cidade de São Paulo. O acesso à região pode ser feito por rodovias federais: BR-146, BR-267 e BR-459.

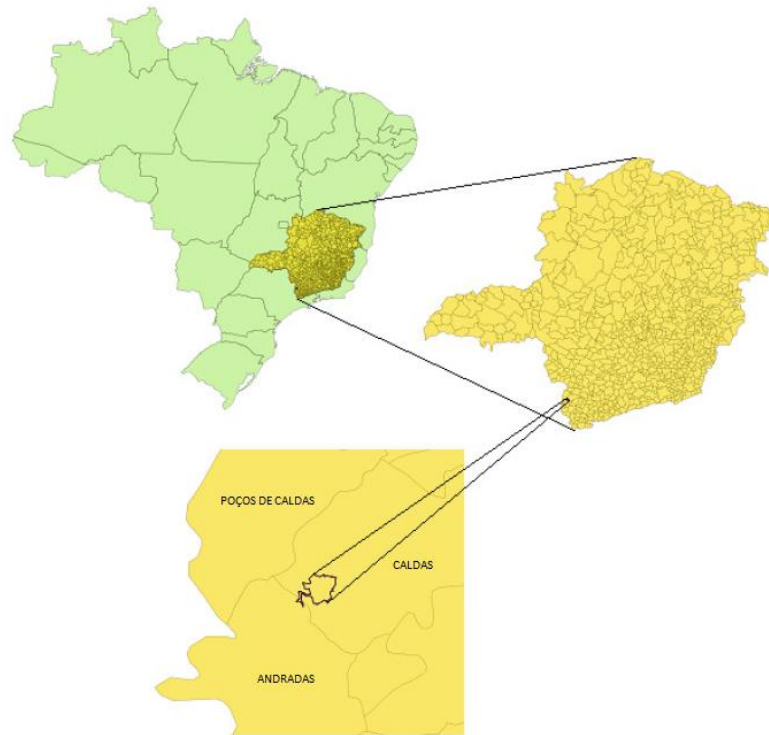


Figura 4.8 Localização da Unidade de Tratamento de Minérios em Caldas, MG (Golder, 2012).

4.4.2 Breve histórico da jazida de urânio do campo do Cercado

A jazida de urânio do campo do Cercado foi descoberta em 1970. Em 1974, foi criada a Nuclebrás, que iniciou o processo de exploração por meio da contratação da empresa francesa *Uranium Pechiney UGINE Kuhlman* para executar o projeto básico da mina e da usina de tratamento do minério de urânio. A operação da UTM-Caldas iniciou-se em 1982. Em 1988 a Nuclebrás foi extinta e sucedida pela INB, que controla atualmente a cadeia produtiva do urânio no país, da mineração à fabricação do combustível que gera energia elétrica nas usinas nucleares. A operação da UTM-Caldas ocorreu de modo descontínuo até 1995, quando encerrou definitivamente suas atividades de lavra e tratamento do minério, devido ao esgotamento da jazida (Cipriani, 2002). A falta de conhecimento das características do minério de urânio foi um dos principais fatores responsáveis pela operação de modo descontínuo. Ao todo, a usina produziu 1030t de urânio. Considerando o período de operação, o empreendimento produziu apenas 22% de sua capacidade total, o que corresponde a três anos de operação efetiva. Este desempenho evidencia um projeto industrial elaborado com problemas relacionados

principalmente ao conhecimento insuficiente da mineralogia e das características da jazida (Cipriani, 2002).

Atualmente, a INB e a CNEN (Comissão Nacional de Energia Nuclear) trabalham na implementação das atividades para a recuperação das áreas degradadas pelas atividades de lavra e tratamento de minérios. Tais atividades devem contemplar medidas de remediação e descomissionamento da área da mina, bota-foras, bacia de rejeitos, usina e a construção de um novo sistema de gerenciamento de resíduos.

4.4.3 *Geologia e morfologia do planalto de Poços de Caldas*

A região do complexo alcalino de Poços de Caldas constitui uma caldeira de aproximadamente 33km de diâmetro ao longo do eixo noroeste-sudeste e se estende por uma área de cerca de 800km², constituindo o maior complexo alcalino da América do Sul. O anel externo que forma a caldeira tem altitude entre 1500m a 1700m e as montanhas internas têm em média 1300m de altitude (Holmes *et al.*, 1990; Schroscher e Shea, 1991).

A caldeira está localizada na região montanhosa no sul de Minas Gerais, limitada a sudeste pela Serra da Mantiqueira, que apresenta orientação leste-nordeste e origem no período pré-cambriano. Formando o divisor ocidental, está a região cristalina do norte do estado de São Paulo, formada por gnaisses, migmatitos e granitoides de origem Pré-Cambriana com orientação norte-sul, e a bacia do rio Paraná, formada por sedimentos que datam da era Paleozóica, arenitos do período Triássico e basaltos (*stocks*) (Schroscher e Shea, 1991). A estrutura do anel da caldeira é de origem Mesozóica, composta por rochas vulcânicas (alcalinas) e rochas plutônicas, contendo quantidades significativas de U, Th e elementos terras-raras (REEs) (figura 4.9).

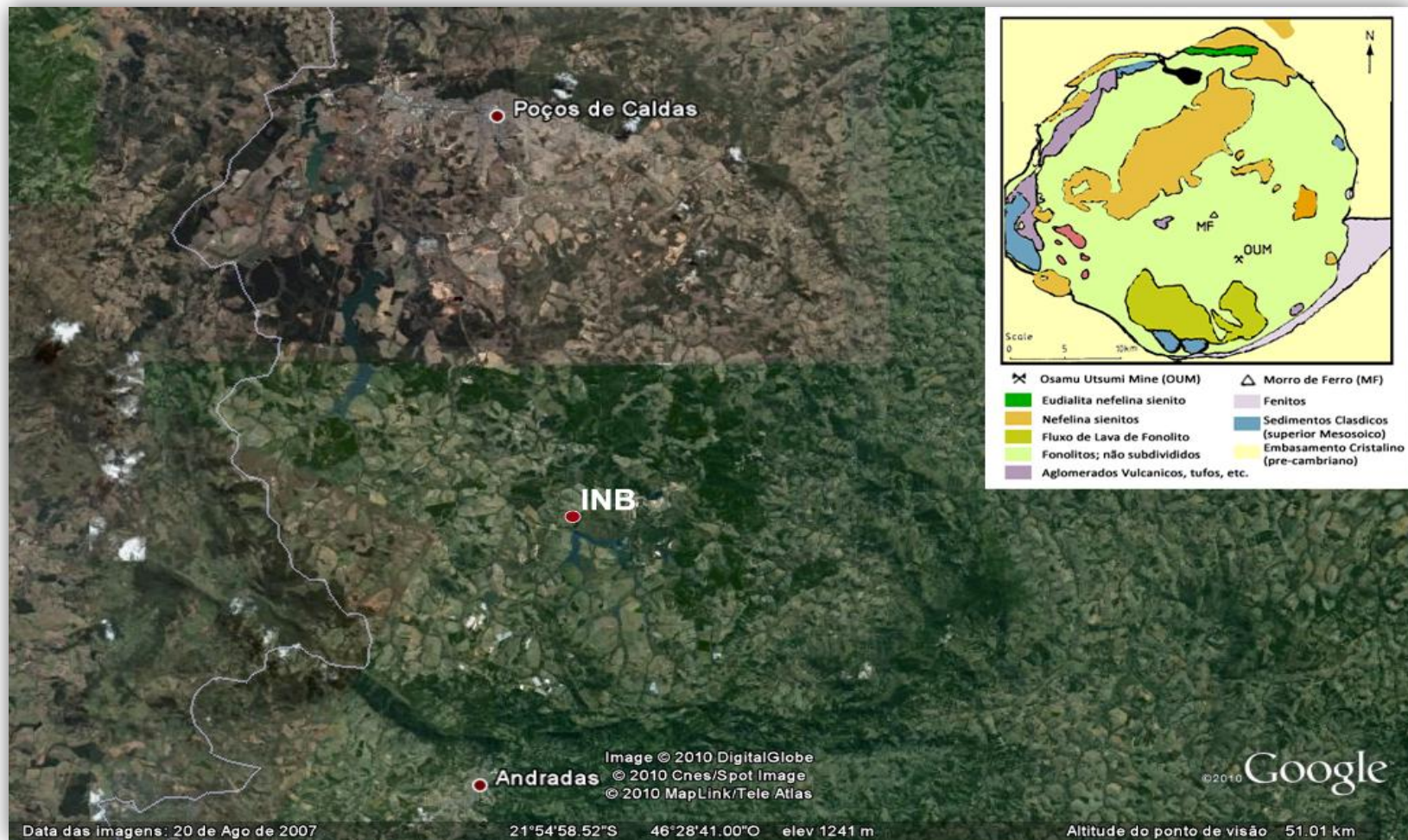


Figura 4.9 Imagem (maior) e mapa geológico (à direita) da Caldeira do planalto de Poços de Caldas (adaptado de Google Earth, 2007 e Ellert et al. 1959)

Segundo Fraenkel (1985), as principais litologias são:

- Tinguaiúto: apresenta textura afanítica de cinza a cinza-esverdeado, com fenoscristais de feldspato de cor branca, além de finas agulhas de piroxênio, pseudoleucita, opacos e fluoritas.
- Fonólito Traquitóide: possui textura microfanerítica, cor cinza, com aspecto brechóide. A mineralogia compõe-se de feldspatos alcalinos, opacos de óxidos de ferro, minerais argilosos, carbonatos, analcima e zirconita.
- Fonólito: de cor cinza a rosa-acinzentada e cinza-alaranjada. Sua textura varia de afanítica a microfanerítica. São frequentes as ocorrências de fenocristais de feldspato, que apresentam coloração de creme a rosa. Possuem hábito prismático alongado ou mais raramente, curto. A mineralogia resume-se em: feldspatos alcalinos, sericita (que pode ocorrerem em fenocristais), opacos, baddeleita, zirconita, monazita alterada e fluorita.
- Fonólito a Pseudoleucita: constitui uma litologia importante, pois serve para determinar por vezes o caráter subhorizontal dos piroclastos. Apresenta cor cinza ou cinza alaranjado, com textura porfirítica e matriz afanítica. Os macrocristais de pseudoleucita são abundantes. Possuem seções circulares, hexagonais, elípticas ou triangulares. A cor varia do branco ao creme. Em alguns observa-se o arranjo hexagonal dos feldspatos com material de consistência argilosa intersticial. A mineralogia compõe-se de feldspatos alcalinos, sericita, pseudoleucita, opacos, minerais argilosos e fluorita roxa.
- Nefelina-sienito: apresenta cor cinza-rosada a amarelada. A textura é fernerítica com granulação variando de fina a média, sendo raramente grosseira. Observam-se normalmente feldspatos rosa para alaranjado. O caráter brechóide ocorre em algumas amostras. A presença de pirita é frequentemente em finíssimos grãos, fluorita roxa aparece por vezes associada a pirita.

A evolução geomorfológica da caldeira inicia-se com intensa atividade vulcânica envolvendo ankaratritos (nefelinito), fonólitos e rochas vulcanoclásticas, seguida por

subsidência caldeira e intrusões nefelina-sienito. A subsidência da caldeira deu origem a diques anelares menores e outras estruturas circulares e, posteriormente, a intrusão de nefelina sienitos, seguidos pelos chibinitos e lujauritos. As etapas evolucionárias podem ser divididas em seis: 1) Soerguimento do embasamento; 2) Desenvolvimento de cones de lava e piroclasto; 3) Subsidência da parte central (caldeira de colapso); 4) Implantação dos nefelina sienitos, tinguaítos e fonólitos; 5) Formação de diques anelares; 6) intrusões de lujauritos, chibinitos e foiaítos (figura 4.10).

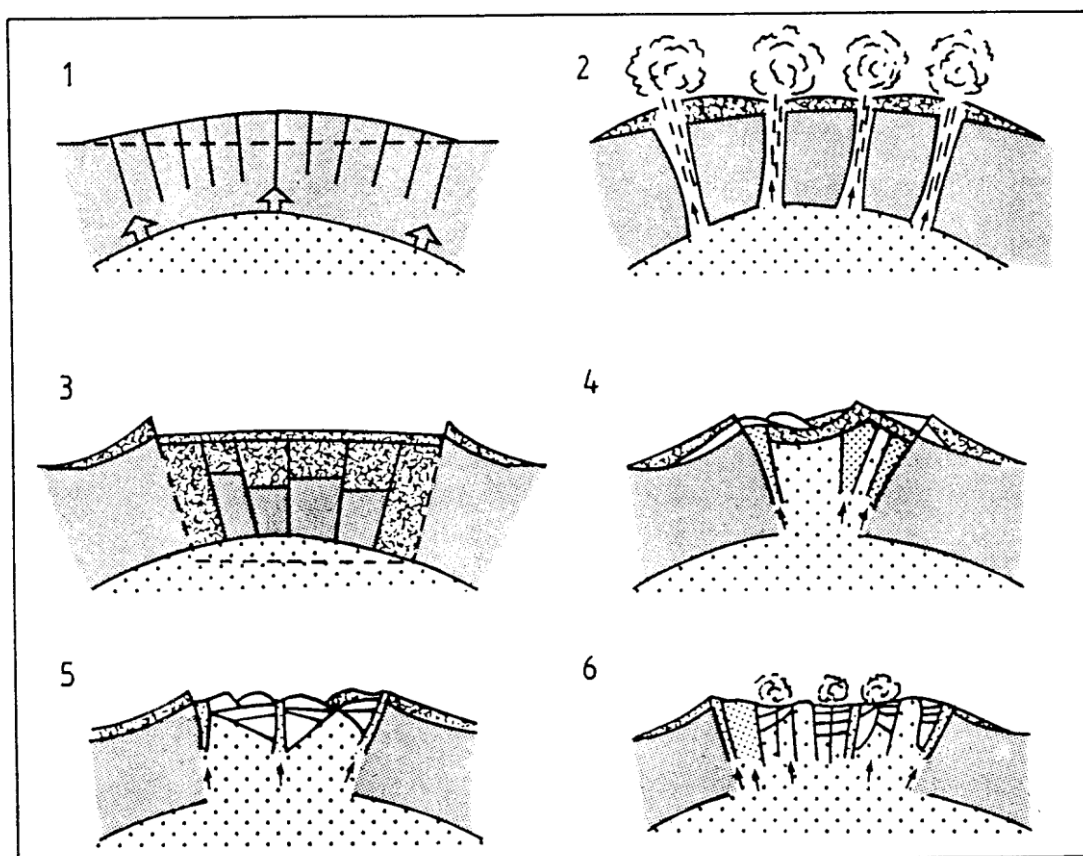


Figura 4.10 Modelo evolutivo do Complexo Ígneo de Poços de Caldas (Ellert, 1959 apud Schroscher e Shea, 1991).

As rochas alcalinas do complexo de Poços de Caldas sofreram alterações deutéricas, que deram origem a rocha potássica, e também alterações hidrotermais, originando mineralizações piriticas enriquecidas em U, Th, elementos terras-raras (REEs), Mo, F, Zn, Ba e K, e empobrecidas em Ca, Na e Mg. A mineralização da jazida de urânio é constituída por óxidos negros de U, Mo e Zr, associados a sulfetos, tais como, pirita, galena e esfalerita. Os minerais de ganga são compostos por fluorita, caulinita e barita.

As formação das mineralizações de urânio foram controladas por fatores químicos, litológico e tectônicos e divididas em dois tipos principais: i) Mineralização primária de origem hidrotermal, produzido no final das atividades vulcânicas, localizada principalmente nos corpos A e B da mina Osamu Utsumi. A mineralização de U ocorre preferencialmente em nívei fraturados, preenchendo fraturas e/ou ocupando cavidades em brechas vulcânicas, com presença de pirita, zircônio, eventualmente fluorita e minerais de molebdênio; ii) Mineralização secundária, associada com fenômenos de intemperismo. Concentra-se principalmente no corpo E da mina Osamu Utsumi, onde origina-se no interior das rochas tinguáitos e fonólitos alterados. Constituem níveis mineralizados de U concentrados em *front* redox, próximo a limites do contato entre os níveis reduzidos (presença de pirita), formando um tipo de horizonte conhecido como zonas oxidadas reduzidas. Outra zona mineralizada do corpo E ocorre na forma de *stockwork* originada pela ação hidrotermal e condicionada por dois sistemas de fratura (N30°E-50°NW, e N10°E-50°NW).

O planalto de Poços de Caldas é caracterizado por aquíferos fraturados, cujas regiões de recarga ocorrem principalmente nos pontos de coincidência entre a rede de drenagem superficial e as fraturas, ou por infiltrações verticais descendentes através do manto de alteração (Franklin, 2007). Acredita-se que movimentos neotectônicos tenham provocado grande influência e modificações significativas na drenagem superficial da região, gerando falhas que facilitam o movimento da água e formam os canais dos rios da região.

O cenário morfológico apresentado na região é caracterizado pelo intenso processo erosivo, onde o clima regional influenciou fortemente no processo de construção do relevo e consequentemente na formação dos solos. Os solos são compostos predominantemente por partículas da fração silte e argila. A intensa interferência do clima tropical provocou a formação de um horizonte com superfície laterizada (10-100m) e de um extensivo horizonte de intemperismo da rocha sã. O solo encontrado na caldeira é parte do grupo dos latossolos: vermelho distrófico, vermelho amarelo distrófico e cambissolos háplicos distróficos (Holmes *et al.*, 1990; Schroscher e Shea, 1991). O solo em torno a UTM atualmente é ocupado e utilizado para o extrativismo

mineral (bauxita), monocultura (eucalipto) e agropecuária (campos e pastagens). Há ainda áreas remanescentes de mata atlântica e áreas urbanas.

4.4.4 *Hidrologia e recursos hídricos*

A região está localizada na bacia do rio Paraná, cujo rio Grande é um de seus tributários (figura 4.11). Os afluentes da margem direita do rio Grande são: rio Verde, rio Uberaba, rio Cervo, rio das Mortes e rio Jacaré e, na margem esquerda: rio Turvo, rio Turvo Grande, rio Pardo, rio Lambari, rio Mogi-Guaçu, rio Sapucaí Paulista, rio Esmeril, rio Machado, rio Sapucaí, rio Verde, rio Airuoca, rio Capivari e rio Ingaí. A UTM-Caldas está localizada no divisor de águas da bacia do ribeirão das Antas, córrego Consulta e córrego Soberbo. O córrego Consulta e o ribeirão Soberbo pertencem a bacia do rio Verde que, juntamente com o ribeirão das Antas, são afluentes do rio Pardo.

Para o abastecimento da UTM, foi instalada uma barragem para captação de água no ribeirão das Antas. Um dos tributários do ribeirão das Antas é o córrego do Cercado, cuja nascente deu lugar a cava da mina. O leito do córrego do Cercado foi utilizado para a deposição de uma pilha de estéril, denominada bota-fora 8 (BF8). O BF8 provocou o barramento do córrego Cercado, formando uma lagoa à montante da pilha de estéril. O córrego do Cercado é então desviado a partir da lagoa e recebe parte da drenagem da cava da mina até atingir as bacias de decantação de sedimentos, denominadas D3 e D4, que encontram-se assoreadas.

Um dos afluentes do córrego Soberbo, afluente do rio Verde, foi barrado para a deposição de rejeitos. O córrego Consulta, por sua vez, foi desviado e parte de seu leito natural foi ocupado para a deposição de outra pilha de estéril, denominada bota-fora 4 (BF4).

máximas e mínimas mensais apresentadas na figura 4.12 foram resgistradas nesta estação no período de 1996 a 2006.

Estações secas e chuvosas, bem definidas, alternam-se ao longo do ano. Oitenta por cento do volume das precipitações estão distribuídas entre os meses de outubro e março e três meses do ano seco (figura 4.13). As precipitações anuais correspondem a cerca de 1700mm, com mais de 120 dias de chuva a cada ano (Holmes *et al.*, 1990; Tadeschi, 2005).

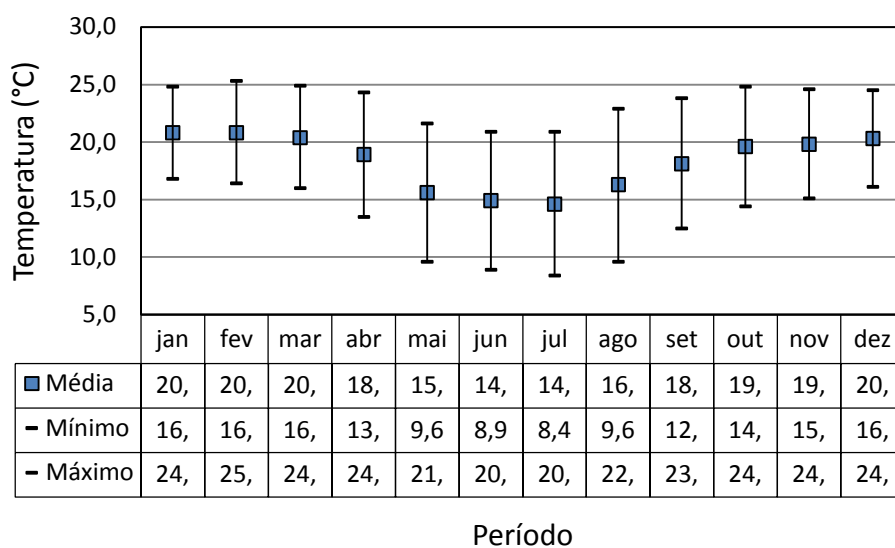


Figura 4.12 Temperaturas médias, máximas e mínimas mensais registradas pela estação meteorológica EM2, no período de 1996 a 2006.

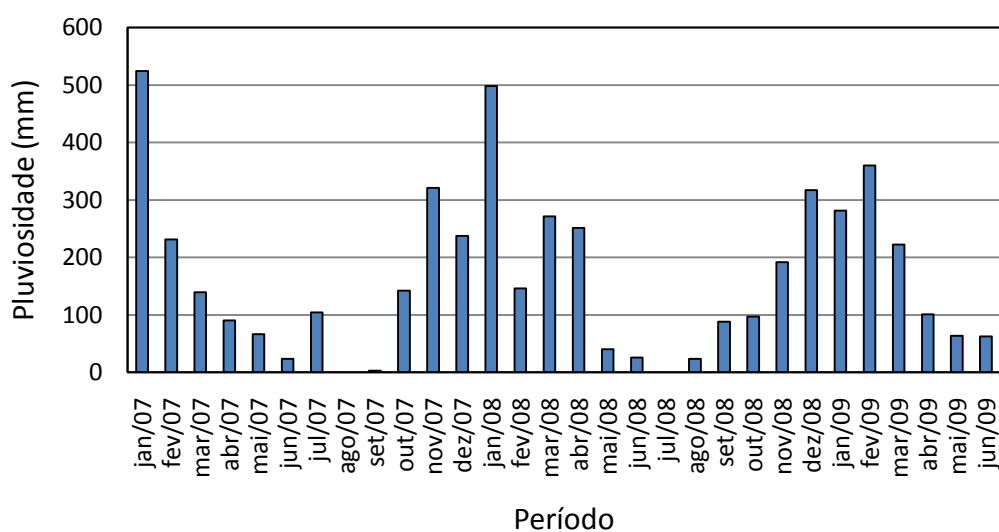


Figura 4.13 Pluviosidade média mensal registrada pela estação meteorológica EM2, no período de janeiro de 2007 a junho de 2009.

4.4.6 Características físicas da pilha de estéril – Bota-Fora 4

Com o início das atividades de lavra em 1977, foi construída em 1981 a primeira pilha de estéril. A atividade mineradora na mina foi realizada de forma a descartar em bota-foras todo material lavrado com teor de urânio solúvel inferior a 170ppm. Após as etapas de britagem e moagem, o minério era enviado para a planta de tratamento com uma granulometria inferior a 1,168mm e teor médio de urânio solúvel igual a 680ppm (Macacini, 2008). Na tabela IV.3 é mostrada a composição química média do estéril de triagem.

Tabela IV.3 Composição química do estéril de triagem (Golder, 2012 apud INB, 2007).

Elemento	Teor	Elemento	Teor	Elemento	Teor
U ₃ O ₈	0,02%	BaO	0,1%	Y ₂ O ₃	0,01%
MoO ₃	0,003%	PbO	<0,01%	Rb ₂ O	0,09%
ZrO ₂	0,25%	SiO ₂	54,0%	ThO ₂	<0,01%
Al ₂ O ₃	22,0%	ZnO	0,01%	SrO	0,1%
Fe ₂ O ₃	30,0%	CuO	0,01%	²³⁸ U	1,15x10 ⁷ Bq/t
K ₂ O	12,0%	TiO ₂	0,53%	²³⁴ U	1,15x10 ⁷ Bq/t
SO ₄ ²⁻	2,0%	As ₂ O ₃	0,02%	²³⁰ Th	1,15x10 ⁷ Bq/t
P ₂ O ₅	0,1%	Nb ₂ O ₅	0,17%	²²⁶ Ra	1,15x10 ⁷ Bq/t
CaO	0,1%	Ga ₂ O ₃	<0,017%	²¹⁰ Pb	1,15x10 ⁷ Bq/t

Os estéreis de triagem eram depositados de acordo com a localização do corpo de origem. A mineralização de urânio na mina foi dividida em três corpos distintos denominados corpos A, B e E, de acordo com a concentração do radionuclídeo. O corpo A apresenta teor médio de urânio de 600ppm. Estruturalmente, foi descrito como sendo constituído por uma brecha vulcânica monogênica, formada por fragmentos angulosos da rocha encaixante tinguaítica. O corpo B apresenta teor médio de 680ppm de urânio e matriz similar à descrita para corpo A. O corpo B foi descrito como sendo um corpo de minério constituído por uma volumosa massa de brechas, dispostas em forma de tubo. As brechas caracterizam-se por uma estrutura poligênica com elementos oriundos da fragmentação das rochas encaixantes e da intrusiva foiaítica. A matriz mostrava uma textura tinguaítica como a pirita, fluorita, minerais de urânio, molibdênio e zircônio. Em pequenas quantidades foram encontradas galena, esfalerita e barita. O corpo E, com teor médio de 1000ppm de urânio, constituía um pacote de rochas encaixantes, não-brechadas onde eram encontradas reconcentrações de fases secundárias, oriunda da ação

dos fenômenos de oxi-redução (Gerência da Mina de Caldas, 1988 *apud* Souza, 1995; Cipriani, 2002).

Segundo a tabela IV.4, observa-se que a pilha de estéril identificada como bota-fora 4 (BF4) é a segunda maior em área e volume. Devido às características da pilha e as condições ambientais em que se encontra, e são discutidas adiante, esta foi selecionada para estudo.

Tabela IV.4 Quantidade de estéril e superfícies atuais dos Bota-Foras (INB, 1996 *apud* Wiikmann, 1998).

Bota-Fora	Volume (m ³ x10 ⁶)	Superfície (m ² x10 ⁴)	Origem predominante do material
BF1	4,4	25,5	Decapagem
BF2	9,8	20,5	Decapagem
BF4	12,4	56,9	Decapagem + triagem do corpo B
BF7	2,4	5,3	Decapagem
BF8	15,0	64,4	Decapagem + triagem do corpo A e E
BF - Cava da mina	0,56	9,67	Triagem corpo E

O Bota-Fora 4 (BF4) foi construído sobre o vale do córrego Consulta, que pertence a bacia do rio Verde, na área contígua à cava da mina, soterrando drenagens naturais do terreno. O vale foi previamente preparado para receber a pilha de estéreis. Foram constituídos drenos profundos de matacões⁷ de rochas estéreis e recobertos com material de transição (rochas estéreis com granulometria fina) e argila. No entanto, existe a possibilidade destes drenos estarem assoreados, não exercendo mais as suas funções (Franklin, 2007).

A INB construiu um canal de desvio escavado em terreno natural e com extensão de aproximadamente 500m, ao longo do flanco esquerdo do vale, despejando as águas do Consulta no córrego do Taquari em um ponto à jusante do bota-fora 4 (figura 4.14). O canal do desvio foi revestido com uma camada de argila compactada, para evitar a infiltração das águas do córrego na pilha (Souza, 1995; Franklin, 2007) e à montante do

⁷De acordo com Norma Brasileira, NBR 6502, matacão é o fragmento de rocha transportado ou não, comumente arredondado por intemperismo ou abrasão, com uma dimensão compreendida entre Ø200 mm a Ø1000 mm (ABNT, 1995).

trecho de desvio foi construída uma barragem de retenção com a finalidade de regularizar a vazão do córrego da Consulta.

A pilha é constituída de cinco plataformas, aqui identificadas como PL1, PL2, PL3, PL4 e PL5 (figura 4.15). A altura máxima do talude é de 90m e a inclinação pode chegar a 70° em algumas áreas. Embora esta configuração não seja adequada, até os dias atuais, não foram observados indícios de comprometimento da estabilidade física da pilha, tais como fendas de tração ou trincas próximas das cristas dos taludes (Franklin, 2007; Golder, 2012).

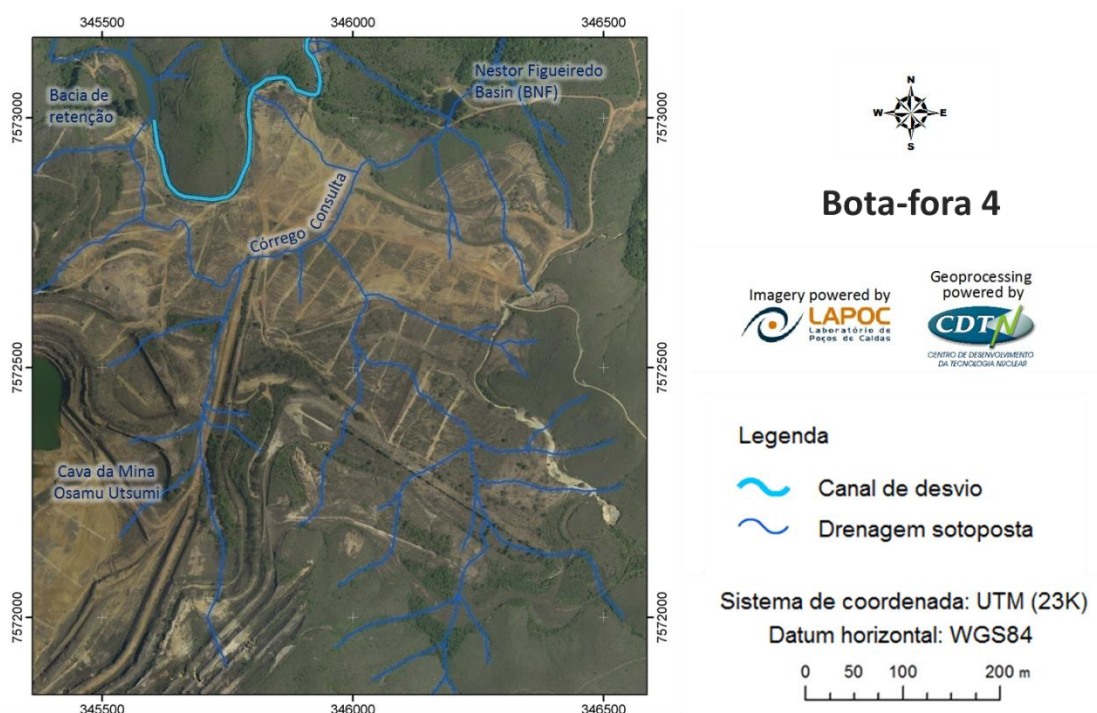


Figura 4.14 Imagem aérea do bota-fora 4. Destaque para a cava da mina Osamu Utsumi, bacia Nestor Figueiredo, bacia de retenção construída para o desvio do córrego Consulta.

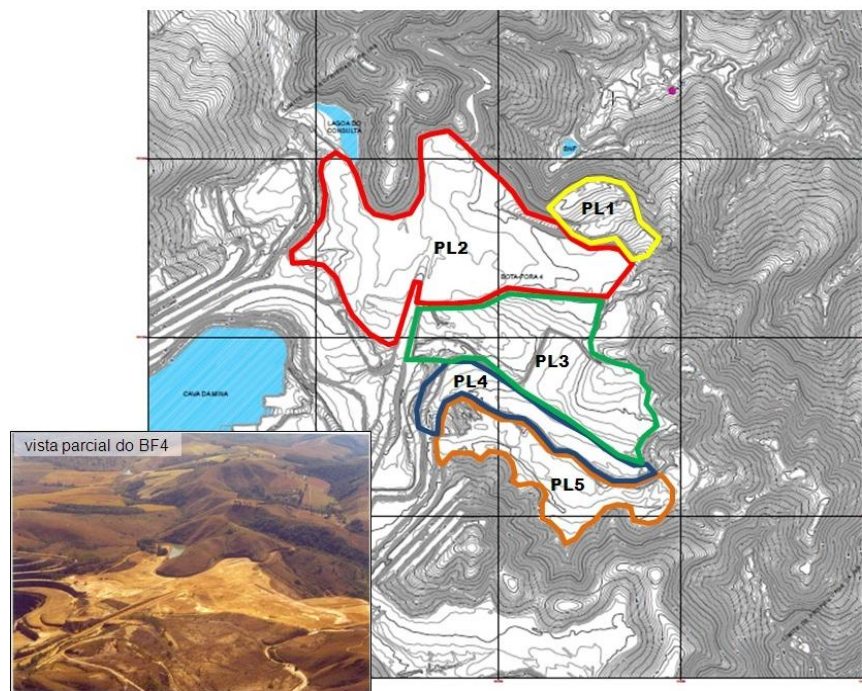


Figura 4.15 Mapa do Bota-fora 4 destacando os limites das cinco plataformas. A esquerda, vista parcial da pilha (INB, SD).

O método construtivo, a localização e as dimensões da pilha resultam em características estruturais que irão posteriormente influenciar os respectivos aspectos físicos, hidrológicos e geoquímicos. A estrutura física da pilha irá afetar os parâmetros e as condições atmosféricas, tais como, a entrada de ar e o suprimento de oxigênio, que impactarão as condições intempéricas dos materiais geológicos sulfetados e, assim, a química dos efluentes (MEND/CANMET, 2009).

O método utilizado na construção do bota-fora 4 é o mais comum e é chamado de ponta-de-aterro (*end-dumping*). No método de ponta-de-aterro, caminhões ou correias transportadoras despejam os estéreis diretamente sobre o talude. De acordo com Fala *et al.* (2005) e MEND/CANMET (2009), este método promove a separação gravimétrica do material depositado. As regiões próximas à superfície tendem a concentrar frações granulométricas mais finas, enquanto grãos mais grosseiros tendem a se concentrar ao longo do talude e na base da pilha, devido à segregação vertical da pilha (figura 4.1).

Os estéreis que constituem o bota-fora 4 foram quimicamente caracterizados por meio de amostras coletadas em trincheiras escavadas na superfície do terreno. Foram analisados elementos majoritários e minoritários. A concentração de cada um dos

elementos foi comparada com a sua respectiva concentração crustal (figura 4.16 e figura 4.17)(Golder, 2012). Observa-se que os elementos majoritários apresentaram concentração local abaixo da abundância crustal. Por outro lado, elementos minoritários como, Mo, Pb, As, U, B e Th apresentaram concentração superior a abundância crustal.

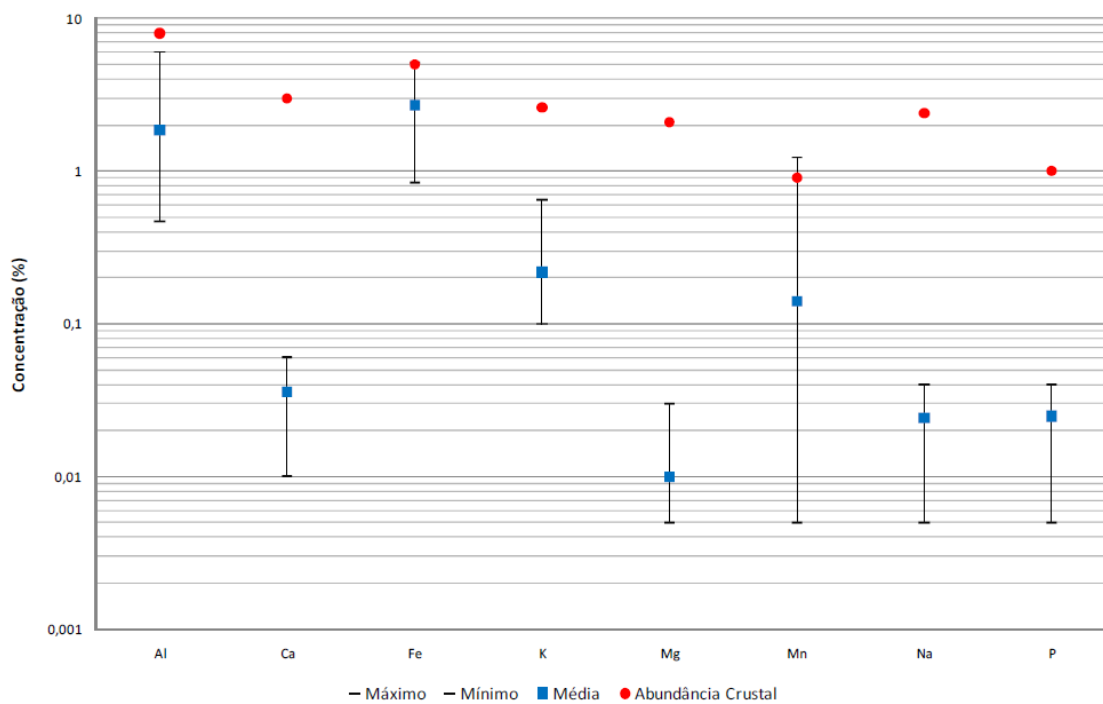


Figura 4.16 Concentrações mínimas, máximas e médias de elementos majoritários presentes nos materiais estéreis coletados no BF4, submetidos a ensaios de massa bruta e valores de abundância crustal (Golder, 2012).

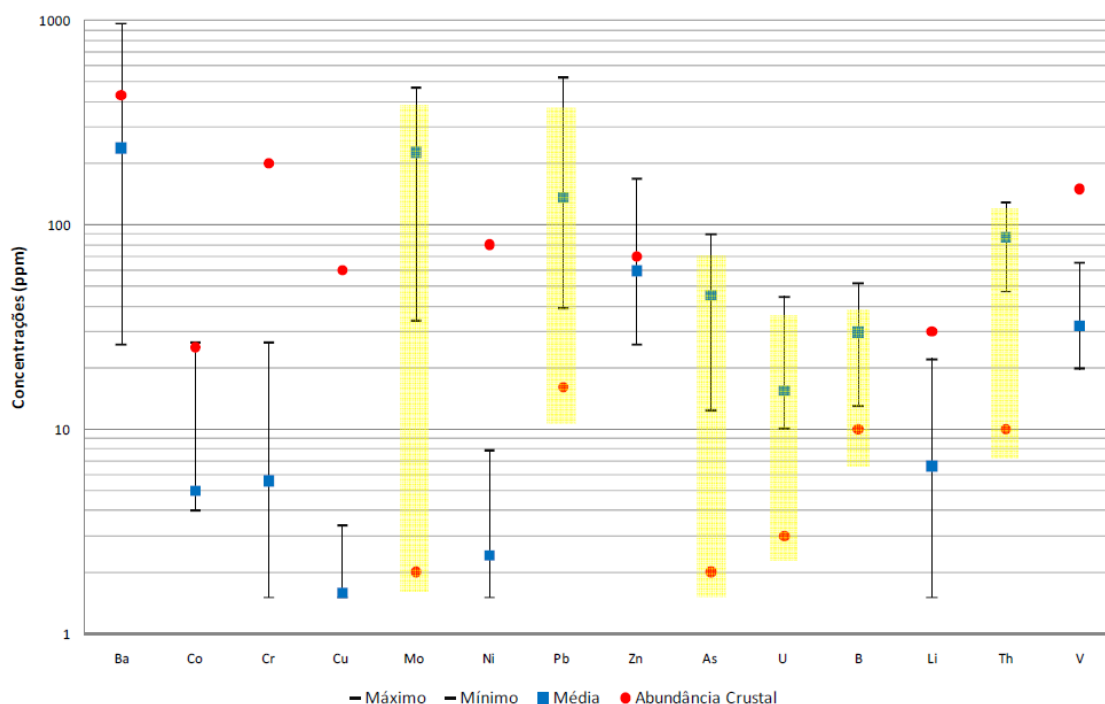


Figura 4.17 Concentrações mínimas, máximas e médias de elementos minoritários presentes nos materiais estéreis coletados no BF4, submetidos a ensaios de massa bruta e valores de abundância crustal (Golder, 2012).

Os estéreis do BF4 foram radiologicamente caracterizados por Wiikmann (1988). A caracterização radiológica baseou-se em análises por ativação neutrônica de amostras dos estéreis da pilha e de amostras dos testemunhos dos furos de sondagem preservados pela INB. Neste trabalho, foi concluído que o teor de urânio no BF4 pode ser estimado em $105\mu\text{g.g}^{-1}$ e de tório, em 90 à $101\mu\text{g.g}^{-1}$. Foi concluído também que há similaridade entre a atividade das amostras dos testemunhos de sondagem do corpo B e do BF4 para o Ra-226, Ra-228, Th-228 e K-40 (figura 4.18). A razão entre as atividades de ^{226}Ra e ^{238}U nas amostras dos testemunhos do corpo B e nas amostras do BF4 mostraram que o material depositado na pilha possui atividade semelhante ao material de origem.

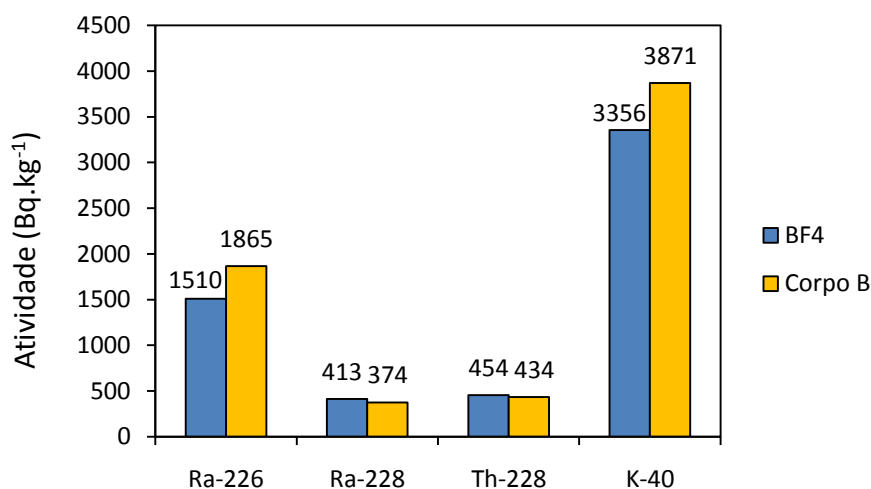


Figura 4.18 Atividade natural dos radionuclídeos Ra-226, Ra-228, Th-228 e K-40 (adaptado de Wiikmann, 1998).

Ferreira *et al.* (2011) realizaram um estudo radiométrico na superfície do bota-fora 4 a fim de quantificar a atividade de gama, valores da taxa de dose e identificar radionuclídeos existentes na área. Neste trabalho foi possível identificar a existência de ^{226}Ra em toda a área. Além disso, ^{40}K foi encontrado em vários pontos onde foram realizadas as medições. A taxa de dose máxima ($2,72\text{Sv.h}^{-1}$) representa uma dose anual cerca de 4 vezes menor do que o limite estabelecido para os trabalhadores, que é de 20mSv/ano , de acordo as diretrizes básicas para proteção radiológica (NN-3.0) estabelecidas pela CNEN⁸ (figura 4.19). A taxa de atividade gama máxima identificada foi inferior a 3000CPS (contagem por segundo) (figura 4.20).

⁸A unidade de dose equivalente e dose efetiva, de acordo com o sistema internacional, é dada em Sievert (Sv): $1\text{Sv} = 1\text{J/kg}$.

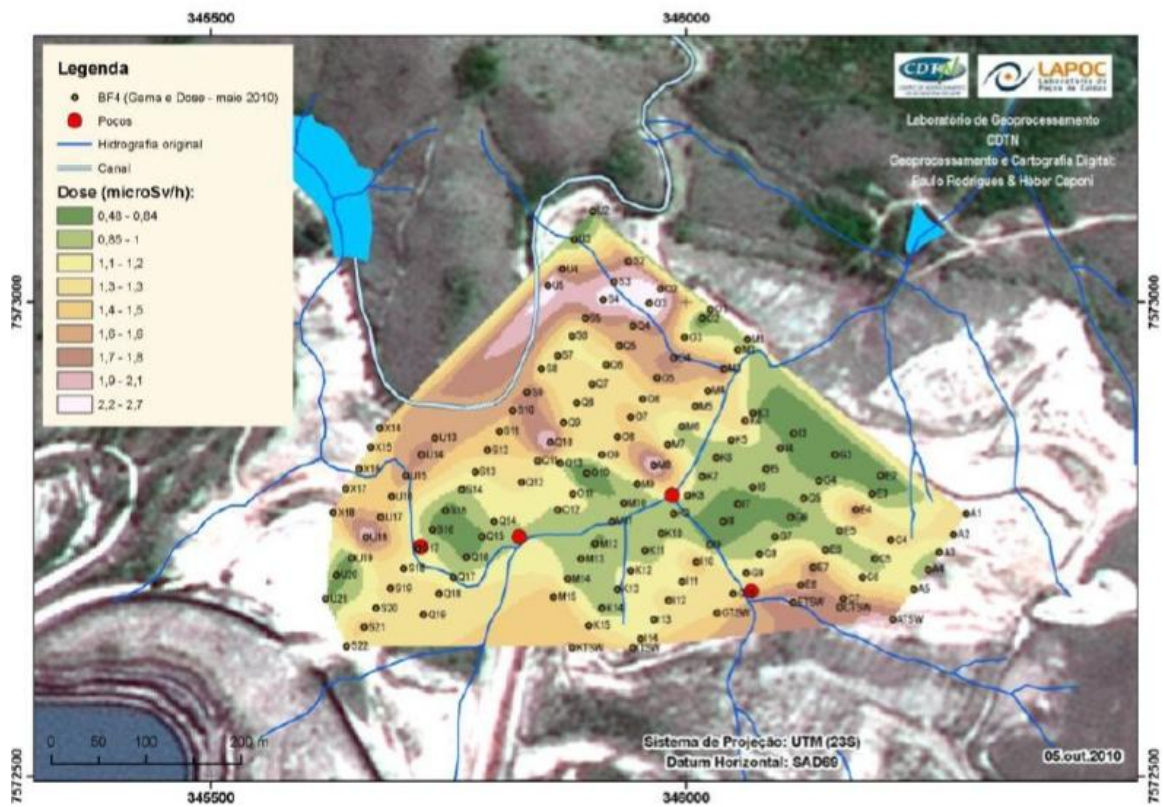


Figura 4.19 Valores de dose identificadas sobre o bota-fora 4 (Ferreira et al., 2011).

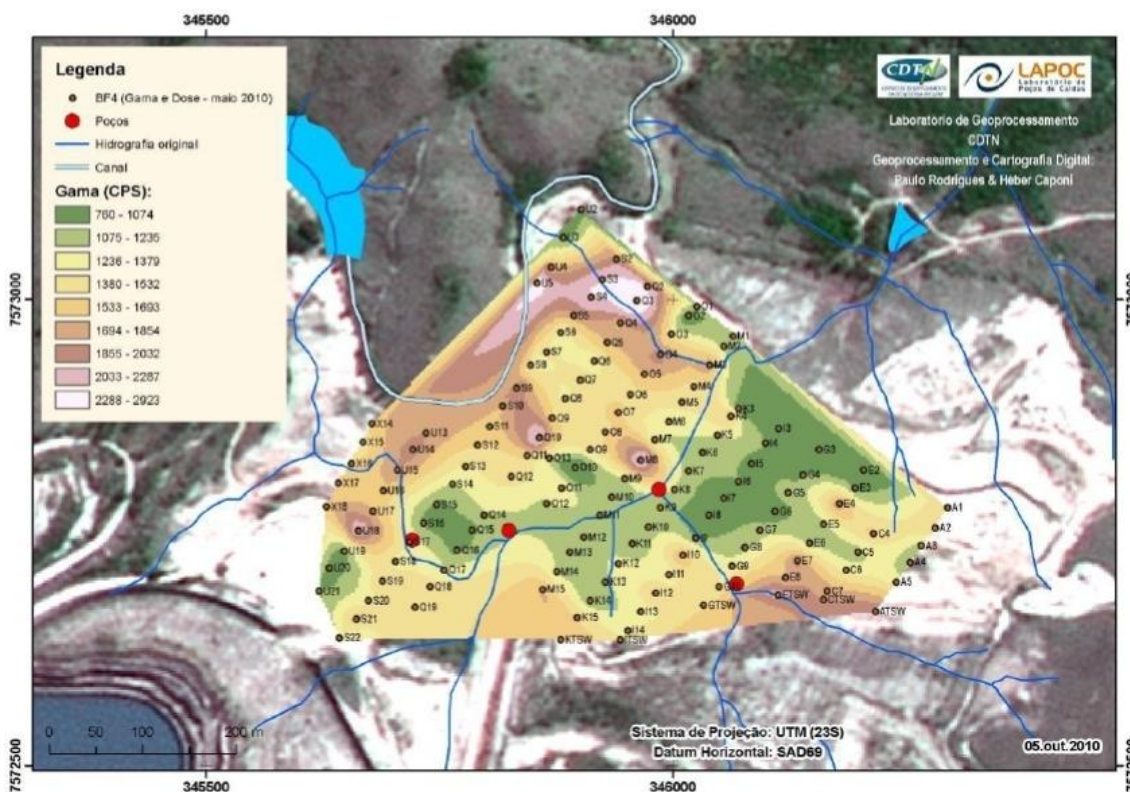


Figura 4.20 Distribuição de atividade gama identificada sobre o bota-fora 4 (Ferreira *et al.*, 2011).

O bota-fora4 e as demais pilhas de estéreis, contendo baixa concentração relativa de urânio, não foram consideradas, originalmente, como um problema radiológico e, por isso, as águas de drenagem provenientes delas não receberam o tratamento adequado no início das atividades do empreendimento. As águas que eram drenadas do BF4, especificamente, eram lançadas diretamente no córrego da Consulta. No entanto, após os dois primeiros anos de monitoramento, 1982 e 1983, foi detectado o problema de geração de drenagem ácida. Por este motivo, a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) exigiu a construção de bacias de captação e o tratamento das águas da mina e dos Bota-foras (Amaral *et al.*, 1988).

Ainda durante o período de operação, Amaral *et al.* (1988) apontaram a produção de ácido sulfúrico, em consequência da lixiviação da pirita ocorrida nas pilhas, como o principal mecanismo de contaminação radiológica de águas superficiais e consequentemente, da cadeia alimentar. O ácido sulfúrico atua sobre os minerais contendo radionuclídeos, liberando espécies radioativas para o meio ambiente.

Para a captação de águas do BF4, foi construída, em 1989, à jusante da pilha, a bacia D6, também conhecida como Bacia Nestor Figueiredo (BNF). Desde 2010, os efluentes gerados no bota-fora4 e o produto da percolação das águas na cava da mina e de surgência do lençol freático são coletadas na BNF e bombeadas diretamente para a estação de tratamento de efluentes (Amalfi, 2010). Anteriormente, as águas coletadas na BNF eram primeiramente bombeadas para a cava da mina e, a partir daí, bombeadas para o tratamento.

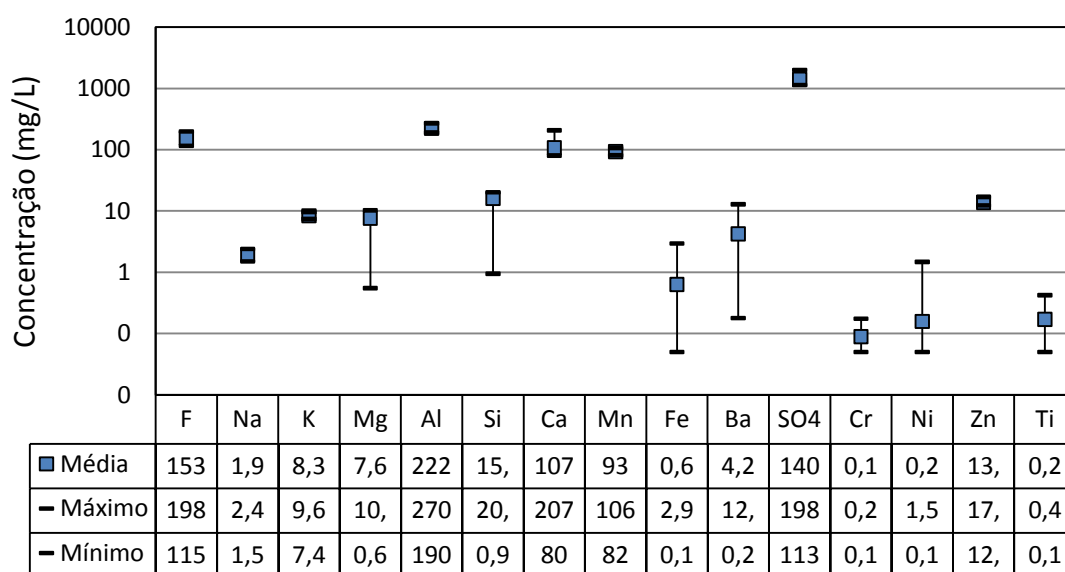
Os efluentes líquidos são tratados com a adição de cal (CaO) ou hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) para elevação do pH (faixa entre 8 e 11). Nesta faixa de pH, grande parte dos metais e radionuclídeos se precipitam promovendo a diminuição significativa da concentração de ²³⁸U e ²²⁶Ra no efluente líquido. As águas tratadas são descartadas no rio Soberbo, tributário do rio Verde. Os resíduos sólidos resultantes do tratamento dessas drenagens, compostas de diuranato de cálcio (DUCA), sulfato de cálcio, hidróxidos de alumínio e ferro eram enviados para a Bacia de Rejeitos. Em função do esgotamento da Barragem de Rejeitos, estes resíduos passaram a ser depositados dentro da cava da mina.

Souza (1995) realizou um estudo em que caracteriza a concentração de metais e urânio nos efluentes gerados pelas pilhas e cava da mina. Os resultados foram comparados com valores para as águas do rio das Antas (tabela IV.5). Observa-se que os efluentes gerados pelas pilhas apresentam teores elevados para os parâmetros analisados e este comportamento fica mais evidente quando se compara aos teores para amostras de controle e do rio das Antas.

A figura 4.21 apresenta a composição química dos efluentes produzidos pelo BF4, baseados em dados do monitoramento realizado pela INB. Observa-se o aumento da concentração de Al, F, Mn, SO₄²⁻ e a redução significativa da concentração de Fe em relação aos dados apresentados por Souza (1995).

Tabela IV.5 Concentrações dos metais e urânio nas águas superficiais adjacentes (Souza, 1995).

Local de amostragem	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	F (mg/L)	Mn (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	U (Bq/L)
Controle	0,08-0,66	0,2-1,8	0,05-1,30	0,05-1,30	20	0,01
Drenagem das pilhas	62-60	29-51	99	60-93	1100-1300	64-74
Água da mina	41-71	12-18	57	39-54	630-800	45-70
Rio das Antas	0,1-2,6	0,3-1,9	0,3-1,9	0,5-2,4	20-56	0,1-0,3

**Figura 4.21** Resultado da composição química do efluente gerado pelo BF4, de acordo com o monitoramento ambiental semanal realizado pelo empreendedor no período de novembro de 2009 a abril de 2010. A amplitude dos parâmetros representa a variação sazonal (INB, 2010).

Os demais parâmetros monitorados são apresentados na tabela IV.6.

Tabela IV.6 Resultado dos parâmetros físicos do efluente gerado pelo BF₄, monitorados pelo operador (INB, 2010).

Parâmetro	Média aritmética	Máximo	Mínimo
pH	3,53	3,61	3,32
Condutividade elétrica a 25°C (µS/cm)	1631	2020	190
Potencial oxirredução (mV)	551	811	496
Sólidos totais (mg/L)	2502	2140	2701
Sólidos totais dissolvidos (mg/L)	2500	2136	2699

Wiikmann (1998) estudou a atividade do efluente do BF₄, estimando a razão de ²²⁶Ra em relação ao ²³⁸U. A razão de atividade apresentada foi de 1/1000. A autora conclui que este valor sugere que uma provável lixiviação preferencial do urânio ao rádio esteja ocorrendo, ou ainda que a lixiviação de ambos os radionuclídeos esteja ocorrendo na mesma intensidade, porém é possível que, em paralelo ao processo de lixiviação, esteja ocorrendo a coprecipitação de rádio. Wiikmann (1998) aponta a importância do estudo do mecanismo de retenção/liberação de radionuclídeos como uma forma de conduzir à solução do problema ambiental em longo prazo. Em seu trabalho, Franklin (2007) sugeriu que as constantes de equilíbrio termodinâmico usadas nas reações de complexação aquosa do urânio devem ser revistas para que haja uma melhor descrição dos processos geoquímicos que o envolvem.

Prado (1993 *apud* Souza, 1995) estimou o custo relativo ao consumo de cal para o tratamento de efluentes em torno de US\$200.000/ano. Apesar de Souza (1995) ter estimado o percentual de pirita inferior a 0,2% em grãos com diâmetro em torno de 80µm, representando reatividade química intermediária e geração de ácido moderada. Fernandes e Franklin (2001) estimaram a produção de drenagem ácida em torno de 600 anos. Portanto, a coleta e o tratamento do efluente não podem ser considerados medidas mitigatórias definitivas.

Visando a redução do volume de efluente a ser tratado e conseqüentemente os custos de tratamento, a INB realizou a cobertura das pilhas de estéreis com uma camada impermeabilizante de argila de 20cm, construção de calhas e canaletas de drenagem e o plantio de mudas de eucalipto e ciprestes, consideradas hoje inadequadas para Bota-

foras (Cipriani, 2002). Mesmo com a descontinuidade dos dados registrados pelo empreendedor, no período de setembro de 2004 a dezembro de 2006 (figura 4.22), observa-se que a adoção destas medidas não evitou o aumento da vazão bombeada da BNF para o tratamento ao longo dos anos.

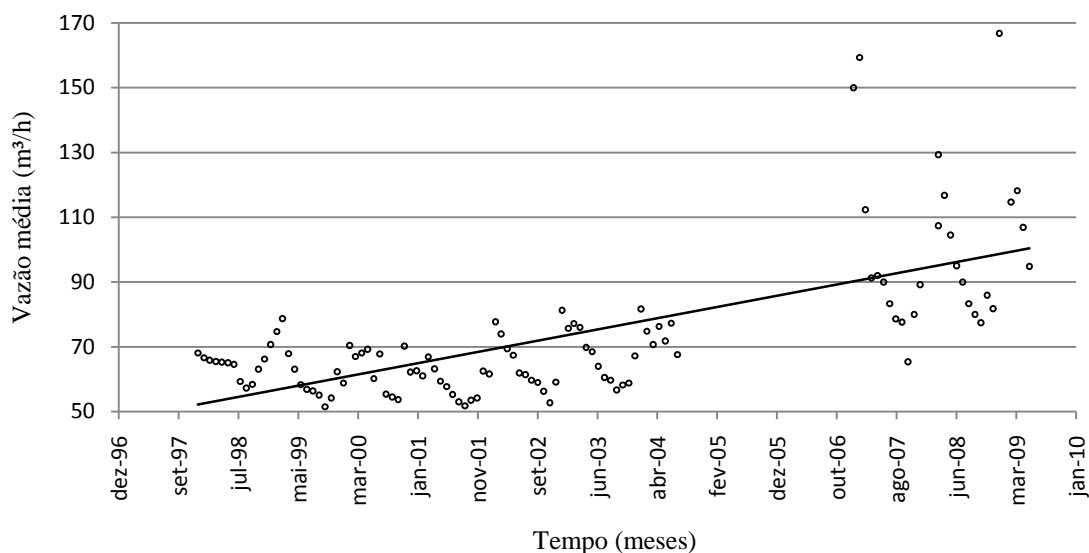


Figura 4.22 Vazão na BNF para o período de janeiro de 1998 a junho de 2009 (INB, 2009).

Golder (2012) estabeleceu um modelo hidrogeológico computacional para a área do empreendimento e identificou um divisor de águas subterrâneas a leste da cava da mina, de onde o BF4 recebe águas por meio de fluxo ascendente. O fluxo de água subterrânea foi estimado em 96 a 109m³/h, direcionado para a BNF e córrego Consulta (figura 4.23).

A autora e pesquisadores da CNEN realizaram uma inspeção visual da pilha com a finalidade de identificar caminhos preferenciais do fluxo de água e características físicas da pilha. O que se observa atualmente é que a maioria das estruturas de drenagem construídas sobre o bota-fora 4, apresentam, em paralelo, um canal formado naturalmente pelo processo erosivo, indicando que estas construções foram mal dimensionadas e não suportam a vazão do escoamento superficial. Algumas calhas e canaletas estão assoreadas ou até mesmo colapsadas, o que favorece a concentração de água em determinados trechos, e por consequência, a infiltração. Rodrigues (2001) e Franklin (2007) observaram que a impermeabilização com argila não foi realizada em toda extensão do Bota-fora, principalmente nas plataformas superiores (PL3, PL4 e

PL5). Nos locais onde a argila foi aplicada, a camada não foi devidamente protegida e em grande parte encontra-se erodida ou trincada.

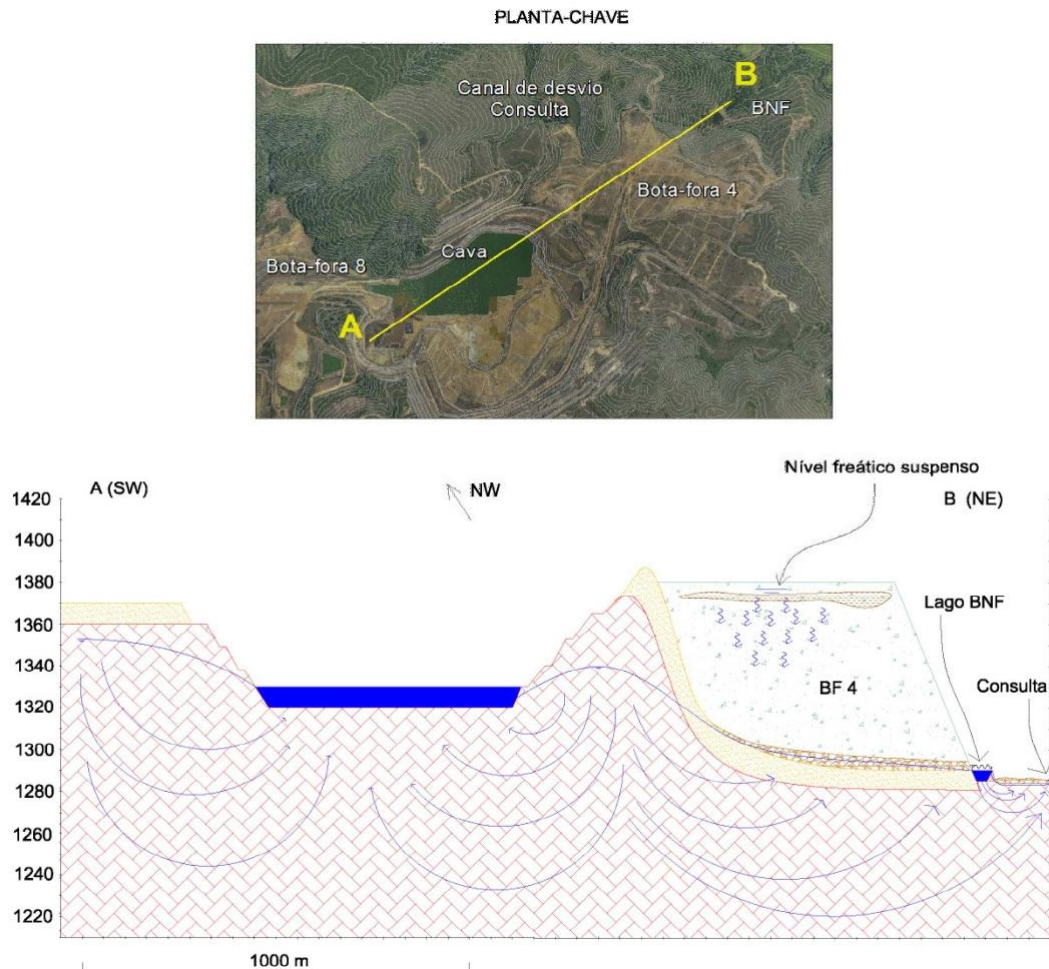


Figura 4.23 Perfil hidrogeológico A-B representando corte SW-NE da cava e do bota-fora 4 (Adaptado de Golder, 2012).

Depressões e pontos de alagamento no topo da pilha são visíveis, que, por sua vez, também favorecem a infiltração de água na pilha. A plataforma superior (PL5), predominantemente formada por material de decapagem, apresenta uma enorme quantidade de voçorocas e grande susceptibilidade à erosão. Nas regiões de contato entre o Bota-fora e o terreno original foram observados canais formados pelo processo erosivo, que dado as suas dimensões, drenam grandes quantidades de água para dentro da própria pilha. Durante os trabalhos de campo realizados para a execução desta tese, foi observada a presença de pontos de surgência de águas sobre plataformas

intermediárias (PL2 e PL3) da pilha. Após a constatação de que se trata de água de boa qualidade, estas foram direcionadas para o córrego do Consulta.

O bota-fora 4 é constituído por um aquífero poroso extremamente heterogêneo, pois foi depositado lá desde blocos rochosos e matacões a material com fração silte e argila. Este sistema hidrogeológico está em conectado hidráulicamente ao aquífero fissural sotoposto. Golder (2012) observou a ocorrência de um aquífero freático suspenso, onde em vários pontos pode estar desconectado dos aquíferos principais da área.

A fim de se realizar estudospotenciométricos, identificar e estimar o fluxo proveniente do barramento do Córrego da Consulta e infiltrações diretas sobre a pilha foram instalados4 poços tubulares e 4 piezômetros sobre o maciço.O estéril e a rocha alterada foram revestidoscom tubos lisos de aço, e o espaço anular entre o revestimento e as paredes do furofoi preenchido por pasta de cimento e pré-filtro pérola. Estes poços têm sua zona decaptação situada no intervalo de rocha sã. As câmaras piezométricas foram instaladas noespaço anular correspondente ao intervalo de lançamento de pré-filtro, com três metrosde extensão, e têm sua zona de captação situada no intervalo do solo e/ou estéril(MDGEO, 2000). Por setratar de perfuração em depósito de estéreis com granulometria variada, não foi possívela recuperação de testemunhos, obtendo-se a posição dos contatos pela diferença naresistência do material e pela coloração da lama de retorno da perfuração. A figura 4.24apresenta a localização dos poços sobre a plataforma 2 (PL2) que dá acesso a pilha, assim como a tabela IV.7 fornece informações a respeito das coordenadas dos poços e piezômetros, bem como a cota do terreno e de fundo, e a espessura do maciço.

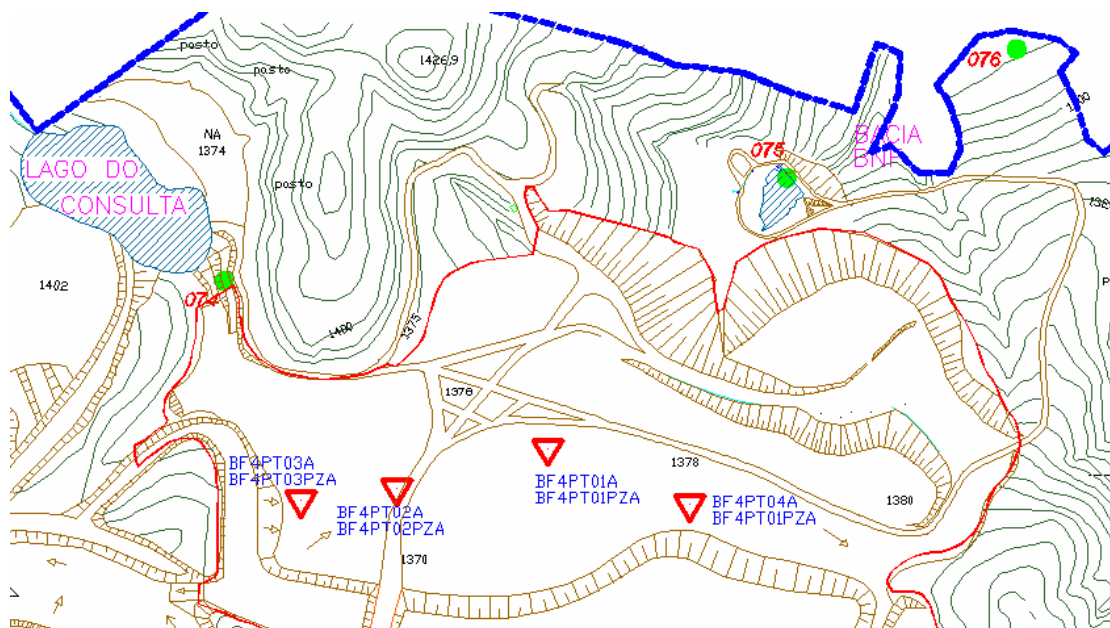


Figura 4.24 Localização dos poços (BF4PT001; BF4PT002; BF4PT003 e BF4PT004) e piezômetros (BF4PT001PZA; BF4PT002PZA; BF4PT003PZA e BF4PT004PZA) sobre o bota-fora 4. A linha vermelha indica o contorno da pilha (Franklin, 2007).

Visando facilitar a identificação dos poços e piezômetros, foi adotada uma nova nomenclatura nesta tese. A tabela IV.7 mostra a nova nomenclatura adotada e a equivalente utilizada pela MDGEO (2000).

Tabela IV.7 Descrição dos dados cadastrais dos poços e piezômetros instalados sobre a BF4 (Adaptado de MDGEO, 2000).

Ponto	Definição	Nomenclatura	Cota estimada da superfície (m)	Espessura da camada de estéril (m)	Cota de fundo (m)
Ponto 01	Poço	BF4PT01	1376	56,0	1266,0
	Piezômetro	BF4PT01PZA			1432,0
Ponto 02	Poço	BF4PT02	1376	51,0	1236,0
	Piezômetro	BF4PT02PZA			1427,0
Ponto 03	Poço	BF4PT03	1376	19,5	1231,0
	Piezômetro	BF4PT03PZA			1356,5
Ponto 04	Poço	BF4PT04	1378	24,0	1273,0
	Piezômetro	BF4PT04PZA			1354,0

O monitoramento das águas destes poços e piezômetros foi realizado pelo operador da mina no período de 2000 a 2005. A composição química das águas dos piezômetros reflete a qualidade da água do aquífero livre dentro da pilha e os poços representam a qualidade da água do aquífero fraturado semi-confinado sotoposto a pilha. As tabelas a

seguir (9 a12) mostram o resultado do monitoramento de íons majoritários realizados pela INB.

Tabela IV.8 Descrição dos dados cadastrais dos poços e piezômetros instalados sobre a BF4 (Adaptado de MDGEO, 2000).

Ponto	Definição	Nomenclatura de acordo com a MDGEO	Nomeclatura adotada
Ponto 01	Poço tubular	BF4PT01	Poço 1
	Piezômetro	BF4PT01PZA	PM-01
Ponto 02	Poço tubular	BF4PT02	Poço 2
	Piezômetro	BF4PT02PZA	PM-02
Ponto 03	Poço tubular	BF4PT03	Poço 3
	Piezômetro	BF4PT03PZA	PM-03
Ponto 04	Poço tubular	BF4PT04	Poço 4
	Piezômetro	BF4PT04PZA	PM-04

Por meio do monitoramento dos íons majoritários é possível observar que os poços 1, 2 e 4 e piezômetro 4 (PM-04) apresentam composição química similar. Franklin (2007) sugere uma possível conexão hidráulica entre eles. Por outro lado, em relação aos demais, o poço e piezômetro 3 (PM-03) apresentam concentrações mais elevadas dos íons monitorados. Os dados de pH refletem esta diferença, indicando a possibilidade de a pilha estar se oxidando de forma heterogênea .

Tabela IV.9 Composição química da água do poço 1 e piezômetro 1 (PM-01), no período de 2000 a 2005 (Adaptado de Franklin, 2007).

POÇO 1													
Ano	Espécie (mg/l)											Cond. elétrica μs/cm	pH
	Na	K	Mn	Ca	Fe	Al	Mg	Cl	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻		
2000	-	-	0,91	17,80	1,16	-	1,41	0,42	0,02	59,30	-	238,00	-
2001	-	-	0,32	14,20	0,64	-	0,82	0,01	4,73	32,80	-	168,00	8,73
2002	-	-	0,94	11,20	1,04	1,15	0,61	0,01	7,22	14,70	-	280,00	8,61
2003	4,03	10,40	0,35	9,61	6,63	-	0,38	0,12	0,45	42,50	9,30	151,00	8,69
2004	3,70	11,80	0,05	7,49	0,54	-	0,37	0,35	18,00	-	7,00	101,00	7,78
2005	10,70	3,90	0,05	7,14	0,37	-	0,35	0,01	0,50	105,00	5,78	95,50	8,80

PIEZÔMETRO 1													
Ano	Espécie (mg/l)											Cond. elétrica μs/cm	pH
	Na	K	Mn	Ca	Fe	Al	Mg	Cl	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻		
2000	-	-	-	-	0,02	-	0,74	5,34	0,02	28,70	-	140,00	-
2001	-	-	0,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela IV.10 Composição química da água do poço 2, no período de 2000 a 2002 (Adaptado de Franklin, 2007).

POÇO 2													
Ano	Espécie (mg/l)											Cond. elétrica μs/cm	pH
	Na	K	Mn	Ca	Fe	Al	Mg	Cl	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻		
2000	-	-	0,29	7,70	1,16	-	0,35	0,65	0,02	30,40	-	225,00	-
2001	-	-	0,36	8,43	3,57	-	2,79	0,42	0,02	36,60	-	292,00	6,87
2002	-	-	2,17	-	1,86	-	-	-	-	-	-	210,00	6,64

Tabela IV.11 Composição química da água do poço 3 e piezômetro3 (PM-03), no período de 2000 a 2005 (Adaptado de Franklin, 2007).

POÇO 3													
Ano	Espécie (mg/l)											Cond. elétrica μs/cm	pH
	Na	K	Mn	Ca	Fe	Al	Mg	Cl	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻		
2000	-	-	90,50	275,00	80,40	-	21,00	0,48	0,02	12,80	-	2231,00	-
2001	-	-	106,00	273,00	14,50	-	22,20	0,03	0,02	14,10	-	3085,00	5,99
2002	-	-	181,00	266,00	15,40	15,90	25,10	0,01	0,50	16,30	-	2080,00	6,00
2003	11,10	40,90	292,00	467,00	384,00	-	30,70	0,01	0,45	5,50	3269,00	3200,00	5,55
2004	3,70	13,20	0,05	-	0,25	-	-	0,04	28,60	58,10	-	-	5,11
2005	37,50	5,90	277,00	438,00	398,00	-	30,60	0,01	0,50	113,00	3325,00	3820,00	4,42

PIEZÔMETRO 3													
Ano	Espécie (mg/l)											Cond. elétrica μs/cm	pH
	Na	K	Mn	Ca	Fe	Al	Mg	Cl	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻		
2000	-	-	776,00	628,00	575,00	-	87,90	0,52	0,02	0,35	-	13871,00	-
2001	-	-	106,00	6,37	498,00	-	76,70	0,01	0,02	0,15	-	7455,00	3,57
2002	-	-	1038,00	-	718,00	412,00	-	0,01	0,50	0,50	-	4740,00	3,47
2003	28,66	30,80	1066,00	566,00	637,00	-	79,60	0,27	0,45	0,55	19560,00	11500,00	3,59
2004	20,20	27,90	993,00	609,00	776,00	-	79,40	0,76	1,00	0,50	23975,00	-	3,09
2005	25,40	23,70	946,00	622,00	879,00	-	78,60	0,01	0,50	40,90	22475,00	11700,00	3,60

Tabela IV.12 Composição química da água do poço 4 e piezômetro 4 (PM-04), no período de 2000 a 2005 (Adaptado de Franklin, 2007).

POÇO 4													
Ano	Espécie (mg/l)											Cond. elétrica μs/cm	pH
	Na	K	Mn	Ca	Fe	Al	Mg	Cl	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻		
2000	-	-	2,97	6,81	3,78	-	0,59	0,55	0,02	64,80	-	392,00	-
2001	-	-	0,62	9,05	0,70	-	0,60	0,25	0,02	36,30	-	136,00	7,17
2002	-	-	1,56	7,52	1,36	19,20	0,47	0,08	0,50	44,10	-	288,00	7,28
2003	6,03	10,80	2,87	10,00	3,27	-	0,51	0,19	0,45	44,60	12,70	185,00	6,93
2004	5,60	44,50	-	-	-	-	-	0,02	1,00	-	-	41,30	4,87
2005	12,20	3,90	0,12	6,90	0,35	-	0,36	0,01	0,50	96,50	-	95,40	6,68

PIEZÔMETRO 4													
Ano	Espécie (mg/l)											Cond. elétrica μs/cm	pH
	Na	K	Mn	Ca	Fe	Al	Mg	Cl	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻		
2000	-	-	5,43	14,10	16,80	-	0,80	0,14	-	45,90	-	236,00	-
2001	-	-	3,93	9,95	13,40	-	0,72	0,16	-	19,60	-	180,00	6,11
2002	-	-	2,96	6,74	21,60	19,20	0,37	0,04	-	40,20	-	211,00	6,21
2003	1,74	5,55	5,36	7,94	12,70	-	0,48	0,07	-	25,90	36,90	177,00	6,53
2004	0,90	6,00	2,89	5,43	12,00	-	0,62	0,14	20,80	42,20	6,22	72,60	7,04
2005	5,30	0,90	2,42	5,09	11,40	-	0,43	0,01	-	123,00	6,03	71,60	6,59

5 *Materiais e métodos*

Para um melhor entendimento, este capítulo foi dividido em três subcapítulos, de acordo com o sistema fásico sob investigação: gasoso, líquido (aquoso) e sólido. Em cada um dos subcapítulos são apresentados os métodos empregados na coleta e análise das amostras, bem como uma breve descrição do método utilizado no tratamento dos dados. A elaboração desta tese requereu a execução de extenso trabalho de campo que superou 350h, e contou com a colaboração de funcionários e pesquisadores do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), Laboratório Poços de Caldas (LAPOC) e Indústrias Nucleares do Brasil (INB).

5.1 *Fase gasosa*

Durante o período de estiagem de 2010, nos meses de junho e julho, foram realizadas duas campanhas para a coleta de amostras. Estas campanhas tiveram como objetivo a amostragem de gases da pilha de estéreis em uma malha pré-estabelecida de dimensões 25x50m (figura 5.1). Em maio, foi realizada a amostragem de gases da plataforma 2 (PL2, figura 4.15), tendo sido coletadas 140 amostras de gases. Em julho, foi realizada a amostragem de gases da plataforma 1 (PL1, figura 4.15) e mais 30 amostras foram coletadas. Medidas de temperatura a 40cm de profundidade foram tomadas em 2010, utilizando-se um termômetro digital de precisão conectado a uma sonda com 50cm de comprimento, marca Akso, modelo Ak20. Paralelamente aos trabalhos de amostragem de gases, foi realizado o estudo radiométrico da pilha por pesquisadores do CDTN, utilizando a mesma malha de amostragem. Os resultados deste estudo foram publicados por Ferreira *et al.* (2011).

A fim de garantir a qualidade e validar a amostragem, as amostras foram coletadas em duplicatas e submetidas a análise interlaboratorial por métodos analíticos distintos: cromatografia gasosa e espectrometria de massa. Metade do lote de amostras foi enviada para um laboratório em San Salvador (El Salvador, Laboratório Geoquímico de LaGeo) para análise dos gases via espectrometria de massa, onde foi possível analisar os teores de O₂, CO₂, N₂ e H₂ e de ³⁶Ar e ⁴⁰Ar. A outra parte foi analisada em Belo Horizonte

(Laboratório Labtrafo) pelo método de cromatografia gasosa, onde foram quantificados os teores de O_2 e N_2 .

Em 2012, foi realizada uma nova campanha de amostragem onde 70 pontos da malha pré-estabelecida foram selecionados para a reamostragem e incluídos outros 30 novos pontos, localizados nas plataformas 3, 4 e 5 (PL3, PL4 e PL5, respectivamente, figura 4.15). Após a análise comparativa dos resultados (vide capítulo 5.1.2), as amostras foram encaminhadas para análise via espectrometria de massas em El Salvador.

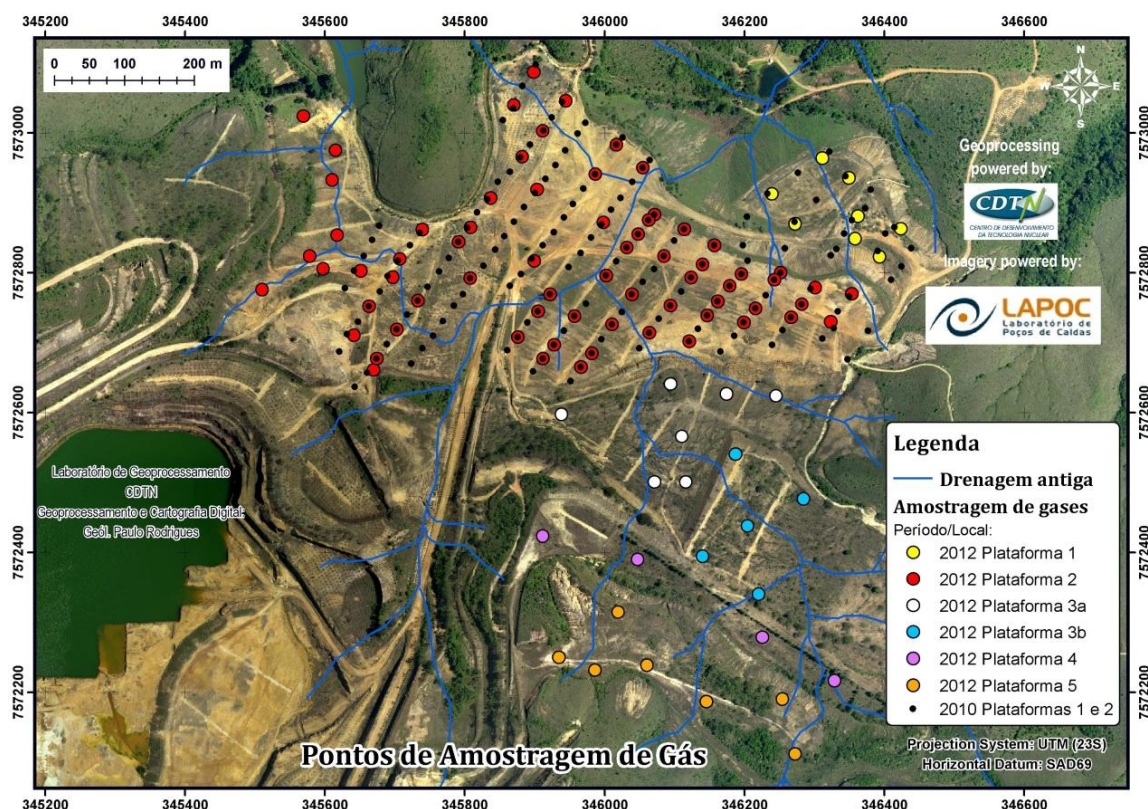


Figura 5.1 Pontos de coleta de amostra de gases no bota-fora 4 em 2010 e 2012.

5.1.1 Amostragem

As amostras foram coletadas a 40cm de profundidade. O BF4 apresenta profundidades variadas podendo chegar até 90m. Neste sentido, a coleta de amostras de gases a 40cm é considerada rasa. No entanto, o movimento da fase gasosa (convecção, advecção e disusão) na zona vadosa faz com que os gases oriundos de processos mais internos sejam transportados até a superfície da pilha, onde são descarregados, segundo o modelo apresentado por Lefebvre *et al.* (2001). Ciotoli *et al.* (1999) mostraram que a

amostragem superficial de gases é capaz de identificar falhas e fraturas hidrogeológicas, e processos de desgaseificação do manto terrestre.

Amostras de gás foram coletadas por meio de uma sonda de alumínio de 50cm de comprimento, 10mm de diâmetro e ponta porosa, conectada a uma seringa de vidro de 20mL, por meio de uma mangueira de PVC cristal com 1/4" em diâmetro. Os furos para introdução da sonda foram feitos com o auxílio de uma furadeira, com potência de 1000W, e uma broca de vídea de 50cm de comprimento e 22mm de diâmetro(Freedman *et al.*, 1975; Hinkle e Kilburn, 1979 Hinkle e Dilbert, 1984). Os furos eram feitos instantes antes de cada amostragem de forma que o gás acumulado sob a camada de argila não se perdesse. A sonda era introduzida no solo e a superfície do furo selada com o próprio material da pilha. Em seguida, era realizada a purga para descarte, cujo volume de ar extraído era equivalente ao volume do sistema furo-sonda-mangueira conectora, assim, assegurava-se que a amostra coletada era proveniente do interior do maciço de estéreis. A cada ponto de amostragem duas amostras eram coletas e inseridas em tubos à vácuo de 10mL (vide esquema da amostragem na figura 5.2).

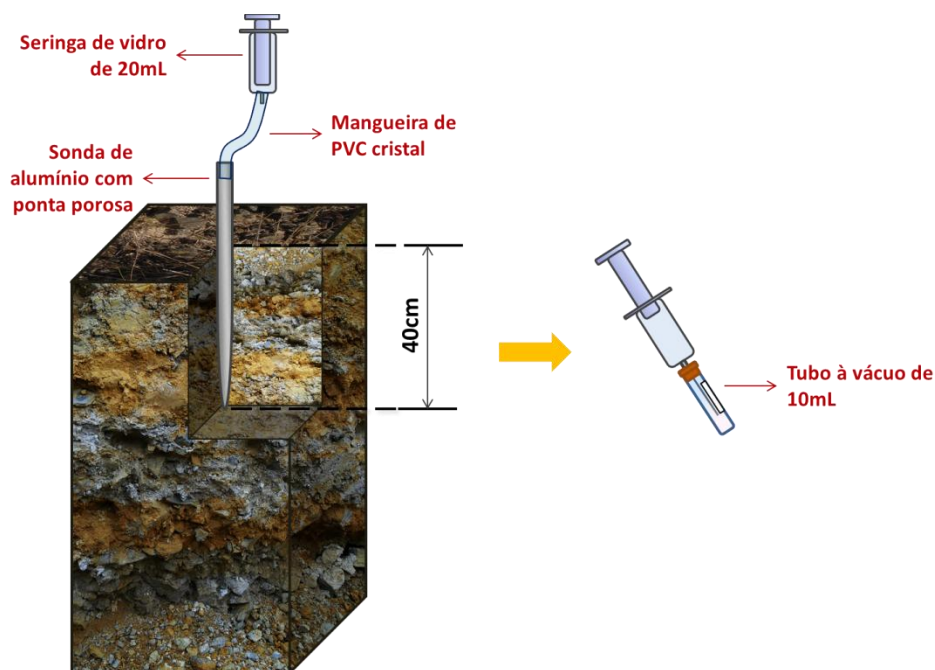


Figura 5.2 Desenho esquemático da coleta de amostras de gás a 40cm de profundidade no bota-fora 4.

Os tubos eram vedados com silicone industrial e devidamente identificados (figura 5.3). O horário e a data de cada amostragem também foram anotados. Durante a coleta e o

transporte, as amostras eram acondicionadas em caixas térmicas, a fim de evitar que o gás escapasse pelo aumento da pressão, provocado pelo aumento da temperatura ou por fotodegradação. Durante o período de armazenamento, as amostras foram mantidas sob refrigeração a 4°C.

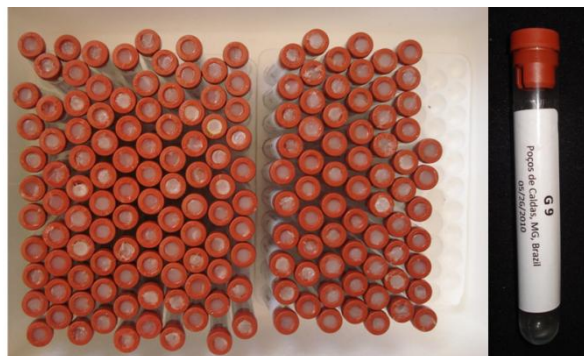


Figura 5.3 Amostras de gases coletadas no BF4, à esquerda. No detalhe, à direita, tubo de 10ml contendo amostra de gás.

5.1.2 Seleção de pontos de reamostragem

Em 2012 foi realizada a segunda campanha de amostragem de gases. Nesta campanha, toda a pilha foi amostrada. Por limitações financeiras, técnicas e de logística, as plataformas PL1 e PL2 tiveram o número de amostras reduzidas para que as plataformas PL3, PL4 e PL5 (figura 4.15), que até então não haviam sido amostradas, fossem contempladas. Os pontos reamostrados foram definidos pelo método de classificação de Jenk por intervalos naturais (*natural breaks*). Os pontos de amostragem das plataformas PL3, PL4 e PL5 foram definidos de forma que amostras próximas às bordas e próximas ao centro das plataformas fossem obtidas preferencialmente. Segundo Lefebvre *et al.* (2001), o ar entra pelo talude da pilha e após circular pelo seu interior, é descarregado pela superfície. Assim, espera-se que as amostras próximas às bordas sejam enriquecidas em O₂. Caso haja o consumo do gás pelo processo de oxidação, o ar será descarregado empobrecido em O₂. Ao total, foram coletadas, nesta campanha, 100 amostras duplicadas.

O método de classificação de Jenk por intervalos naturais ou método de otimização de Jenk é um método de classificação baseado na análise de variância do conjunto de dados. O algoritmo identifica intervalos onde a variância dos dados é mínima,

agrupando-os em classes. O número de classes é definido pelo usuário. Para que as classes sejam estabelecidas, o algoritmo identifica conjunto de dados onde a variância entre eles seja máxima. Portanto, o método de classificação de Jenk seleciona para um mesmo conjunto dados cuja variância seja mínima, porém, a variância entre as classes estabelecidas tende a ser máxima (Jenks e Caspall, 1971).

Baseando-se neste princípio, os teores de H₂, CO₂, N₂ e O₂, obtidos na coleta de 2010, foram classificados em alto, médio e baixo, onde foram atribuídos valores a cada uma destas classes: 3, 2 e 1, respectivamente. Por exemplo, em um determinado ponto de amostragem foi identificado o seguinte comportamento dos gases: teor de H₂ mínimo, teor de CO₂ médio, teor de N₂ máximo e teor de O₂ mínimo. Para este ponto foi atribuído o valor 1231, cujos algarismos fornecem informações semiquantitativas a respeito do teor dos gases nas amostras. Posteriormente, foram estabelecidos polígonos a partir dos pontos cujos valores atribuídos eram semelhantes. Dentre as classes estabelecidas, as que apresentaram a maior quantidade de dados estão descritas na tabela V.1.

As classes com menor número de elementos, portanto, foram selecionadas preferencialmente para serem amostradas, devido à ocorrência menos frequente e menor representatividade. Como já mencionado, das 100 amostras coletadas nesta campanha, 70 referem-se à reamostragem nas plataformas PL1 e PL2.

Tabela V.1 Classificação dos teores de gases, segundo o método de classificação de Jenk por intervalos naturais

Classe	Teor				Número de elementos por classe
	H ₂	CO ₂	N ₂	O ₂	
1231	1	2	3	1	45
1322	1	3	2	2	20
2231	2	2	3	1	13
1122	1	1	2	2	8
1331	1	3	3	1	8
2113	2	1	1	3	7
2322	2	3	1	1	6
1222	1	2	2	2	6

5.1.3 *Análise química de gases*

5.1.3.1 Espectrometria de massa com filtro de massa quadrupolar

O método de espectrometria de massa é aplicado na determinação de composição isotópica de elementos leves, amostras gasosas à temperatura ambiente e na identificação de compostos de misturas orgânicas complexas (Skoog *et al.*, 2002). O espectrômetro de massas é um instrumento que separa íons, produzidos a partir de átomos ou moléculas, quer sejam das mais simples às mais complexas, de acordo com a razão massa/carga (m/z). A separação dos íons é realizada por meio de um filtro de massas quadrupolar, que é constituído por quatro hastes paralelas que atuam como eletrodos. As hastes opostas estão conectadas eletricamente, sendo que um par está ligado ao lado positivo de uma fonte de corrente contínua (cc) e o outro par ligado ao terminal negativo. A cada parte de hastes é aplicada uma diferença de potencial (d.d.p.) de corrente alternada (ca), de radiofrequência variável, que está 180° fora de fase. O gás sob análise é injetado no equipamento e em seguida bombardeado por elétrons que o ionizam e aceleram. No espaço entre as hastes, os íons são acelerados às suas velocidades finais de acordo com as respectivas massas, por um potencial de 5 a 10V. Feixes de íons para cada espécie isotópica são produzidos e separados em um analisador magnético. Os feixes de íons produzidos são direcionados um a um para um coletor, onde a concentração de cada espécie isotópica gera uma corrente. A corrente gerada é de intensidade proporcional à concentração dos íons e esta circula através de uma resistência. Essa corrente produz uma diferença de potencial que após a sua amplificação aciona um registrador, permitindo que o elemento/composto seja identificado e quantificado.

As análises via espectrometria de massa com filtro de massa quadrupolar foram realizadas no Laboratório Geoquímico de LaGeo(El Salvador), empresa especializada na geração de energia elétrica por meio da exploração de recursos geotérmicos. Além de atuar no setor energético, a empresa também presta serviços de análises químicas de gases e água para o estudo e o controle de contaminantes no meio ambiente, na qual é certificada pela ISO/IEC 17.025. Esta certificação tem validade internacional e refere-

se à implementação de procedimentos para a garantia da qualidade de equipamentos, padrões e resultados de análises químicas.

O equipamento utilizado para as análises é um espectrômetro de massas com filtro quadrupolar da marca Pfeiffer, modelo OmniStarTM 422. O equipamento é capaz de detectar massas de 1 até 100 amu⁹ (unidade de massa atômica) e é capaz de quantificar gases em concentrações rarefeitas, da ordem 10⁻¹¹ mbar, concentrações inferiores a 1 ppm. Cada uma das hastes do filtro quadrupolar apresenta 6 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento, 6/100. A pressão de operação é de 10⁻⁴ mbar e a temperatura de 150°C.

5.1.3.2 Cromatografia gás-sólido

A cromatografia gás-sólido é um método analítico empregado para a investigação de compostos voláteis e semi-voláteis em misturas complexas e compostos do ar. Este método tem ampla aplicação em pesquisas ambientais para a investigação de compostos orgânicos voláteis (COV) e aplica-se também para a identificação de espécies gasosas de baixo peso molecular (Skoog *et al.*, 2002).

O método baseia-se na adsorção de substâncias gasosas sobre uma superfície sólida. Uma alíquota da amostra gasosa é inserida num fluxo de gás inerte (gás de arraste ou fase móvel) que a transporta através de uma coluna (fase estacionária). No interior da coluna, os componentes são separados por meio de interações seletivas (particionamento) entre as fases estacionária e móvel. Cada componente (analito) contido na amostra leva um tempo característico para atravessá-la. Assim, o intervalo de tempo compreendido entre a injeção da alíquota e a obtenção de bandas possibilitam a identificação do analito. A altura ou a área dos picos das bandas fornecem informações a respeito da quantidade dos analitos presentes na amostra.

O laboratório químico Labtrafo (Belo Horizonte), especializado em análises físico-químicas de gás por cromatografia gasosa, foi contratado para realizar estas análises.

⁹ Em inglês, *Atomic mass unit*

Neste laboratório foram quantificados os teores de O₂ e N₂ das amostras. O laboratório é certificado com a ISO 9.001 que estabelece um modelo de gestão da qualidade para organizações em geral.

O equipamento utilizado foi um Cromatógrafo a Gás, Perkin Elmer, modelo Clarus 500. Os detectores utilizados nas análises foram o de ionização de chama (FID¹⁰) e o de condutividade térmica (TCD¹¹). De acordo com as especificações do fabricante, estes detectores, FID e TCD, apresentam limites de detecção para concentrações menores que 1pg/kg e 1mg/kg, respectivamente (Perkin Elmer, 2006). Detectores FID não são sensíveis a gases não-combustíveis. Detectores TCD apresentam alta sensibilidade para compostos orgânicos e inorgânicos (Skoog *et al.*, 2002).

Para a análise dos gases foi utilizada uma coluna do tipo capilar, cuja fase estacionária apresentava 1,80m de comprimento. Este tipo de coluna funciona como uma peneira molecular, onde íons são retidos seletivamente por uma fina camada adsorvente fixada em suas paredes internas. O filme de revestimento interno da coluna é composto por silicato de alumínio, cujo tamanho dos poros é em torno de 5Å. A análise ocorreu em temperatura ambiente e o gás hidrogênio foi utilizado como fase móvel (gás de arraste).

5.1.4 *Tratamento dos dados*

5.1.4.1 Método de interpolação do vizinho natural

Os resultados obtidos a partir da análise de gases foram tratados pelo método de interpolação de vizinho natural. Sibson (1981 *apud* Ledoux e Gold, 2005) desenvolveu uma técnica de interpolação baseada em valores de médias ponderadas, a qual denominou de vizinhos naturais. O método adota os conceitos estabelecidos no diagrama de Voronoi e triangulação de Delaunay (figura 5.4).

¹⁰Em inglês, *Flame Ionization Detector*

¹¹ Em inglês, *Thermal Conductivity Detector*

Seja S um grupo de n pontos em uma região d -dimensional. A célula de Voronoi de um ponto $p \in S$, definido como V_p , é formada pelo conjunto de dados x que estão mais próximos de p . A união das células de Voronoi de todos os pontos p em S formam o diagrama de Voronoi $(VD)S$. A triangulação de Delaunay $(DT)S$ representa a divisão de uma dada região em simplexes¹², cuja circunferência não contém nenhum outro ponto em S . Os vértices de cada simplexo geram pontos p para que a célula de Voronoi seja estabelecida.

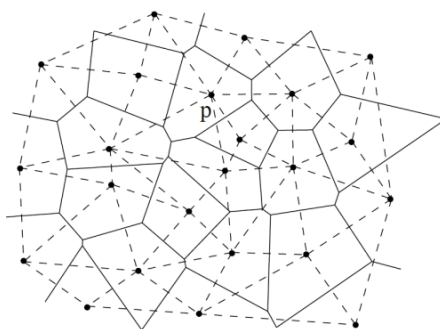


Figura 5.4 Diagrama de Voronoi e triangulação de Delaunay (linha tracejada) em uma região bidimensional (Ledoux e Gold, 2005).

Para estimar o valor de um atributo x em uma determinada coordenada $w_i(x)$ em relação a um ponto p_i , o método utiliza os valores dos atributos, vizinhos naturais, conhecidos em torno de x . O peso de cada vizinho natural é igual à distância ou cota, a_i , que cada um está de x . Considerando-se que cada um dos dados $p \in S$ possui um atributo escalar a_i , a interpolação do vizinho natural é:

$$f(x) = \sum_{i=1}^k w_i(x) a_i \quad (5.1)$$

A função $f(x)$ é o valor da função de interpolação na posição x . O resultado obtido é uma função contínua que proporciona uma aproximação mais suave dos valores de x que se deseja estabelecer.

¹²Um simplexo representa o elemento mais simples em uma dada região, por exemplo, um triângulo em uma região bidimensional ou um tetraedro em uma região tridimensional (Ledoux e Gold, 2005).

5.2 Fase aquosa

A hidrogeoquímica é a ciência que estuda os processos que controlam a composição química e a qualidade de águas superficiais e subterrâneas. A qualidade das águas pode ser afetada por atividades antrópicas e o impacto nem sempre é imediatamente evidente. Com o objetivo de entender a variação temporal e espacial da qualidade das águas que drenam o BF4, foi realizada uma caracterização química das águas subterrâneas e superficiais das áreas de entorno.

Para a realização da caracterização geoquímica das águas, foram executadas amostragens de águas superficiais e subterrâneas em julho de 2011 e 2012. De maneira complementar, dados do monitoramento ambiental do operador da mina e disponibilizados na literatura por Frankiln (2007), também foram utilizados. O operador cedeu dados físico-químicos do monitoramento ambiental realizado na bacia Nestor Figueiredo, bem como as medidas de descarga da drenagem ácida, no período de 2009 a 2010, e dados pluviométricos do período correspondente. A concentração total dos parâmetros analisados para esta tese e os demais obtidos estão mostrados na tabela V.2.

A tipologia química da água foi estabelecida por meio de representações gráficas, utilizando o diagrama de Piper e Durov (Barbiéro *et al.*, 2002; Stuyfzand e Stuurman, 2006; Vandengohede e Lebbe, 2012). Este é um método hidrogeoquímico eficiente para avaliar a evolução química da qualidade da água e verificar a abundância dos íons majoritários, indicando a variação entre eles e prováveis reações químicas.

A série de dados transiente fornecida pelo operador foi analisada por meio de funções de autocorrelação e correlação cruzada. A função de autocorrelação, também chamada de correlação simples, considera as relações entre os termos sucessivos de uma única série temporal e fornece informações sobre a duração da influência de um evento no sistema. A função de correlação cruzada, por sua vez, liga as séries de entrada e de saída, e indica o quão correlacionadas elas estão. A defasagem entre zero e o máximo da função de correlação cruzada, chamado de retardo, indica como o estresse se propaga ou a velocidade que ele se transfere para o sistema. A descrição detalhada destas funções encontra-se disponível no apêndice I.

Tabela V.2 Parâmetros utilizados para a caracterização geoquímica das águas que percolam e de áreas de entorno do BF4.

Parâmetros químicos	Fonte dos dados		Parâmetros químicos	Fonte dos dados	
	Esta tese	Outros		Esta tese	Outros
Na	●	●	Si		●
K	●	●	U		●
Ca	●	●	Th		●
Mg	●	●	Cr		●
Ba		●	Ni		●
Mn		●	Zn		●
Al		●	Ti		●
Fe		●	Y ₂ O ₃		●
F ⁻	●	●	TR ₂ O ₃		●
SO ₄ ²⁻	●	●	Alcalinidade	●	

Por meio da análise espectral das séries temporais, é possível caracterizar o comportamento físico e a dinâmica de sistema de fluxo, identificar o comportamento de fenômenos e a suas respectivas relações com os demais, e a influência exercida por ele no sistema. Utilizando as funções de autocorrelação e correlação cruzada foi estabelecido o comportamento transiente de espécies químicas contidas nas águas de descarga da pilha, além de estimar o tempo de resposta, ou seja, pico de concentração de elementos de interesse frente às variações pluviométricas (Jenkins e Watts, 1968; Box e Jenkins, 1976; Sahu *et al.*, 2009).

5.2.1 Amostragem de águas superficiais e subterrâneas

Duas campanhas de amostragem de água foram realizadas durante o período de estiagem da região, agosto de 2011 e 2012. A amostragem de águas seguiu um método sistemático e rigoroso para evitar a contaminação das amostras. A fim de garantir a qualidade da amostragem e análise química, estas foram realizadas em duplicatas. O método de amostragem utilizado para a coleta de águas superficiais e os procedimentos para a conservação das amostras, seguiram os padrões estabelecidos pela NBR 9898 (ABNT, 1987).

Para a amostragem de água subterrânea foram utilizados amostradores bailers descartáveis, produzidos em polietileno de alta densidade (PEAD), com 19 e 35 mm de diâmetro e 970mm de comprimento. Cuidados em relação à agitação da água dos poços

e piezômetros foram tomados a fim de evitar a oxigenação da amostra durante a coleta e a sua transferência para os frascos. O nível dos poços e piezômetros foi medido antes da amostragem com o auxílio de um medidor de nível d'água, marca Sauber System, modelo de referência Brasbailer 300.

Para todas as amostras de água coletadas, parâmetros tais como, pH, sólidos totais dissolvidos (TDS), potencial redox (ORP), temperatura e condutividade elétrica foram medidos *in situ*, com o auxílio de um medidor multiparamétrico, fabricante Myron L Company, modelo Ultrameter II™ 6P. Após cada amostragem o amostrador era lavado com água destilada e o equipamento calibrado com soluções padronizadas fornecidas pelo fabricante. Na figura 5.5 são mostradas as coordenadas dos pontos de amostragem de água superficial e subterrânea, e na tabela V.3 a descrição de cada um deles.

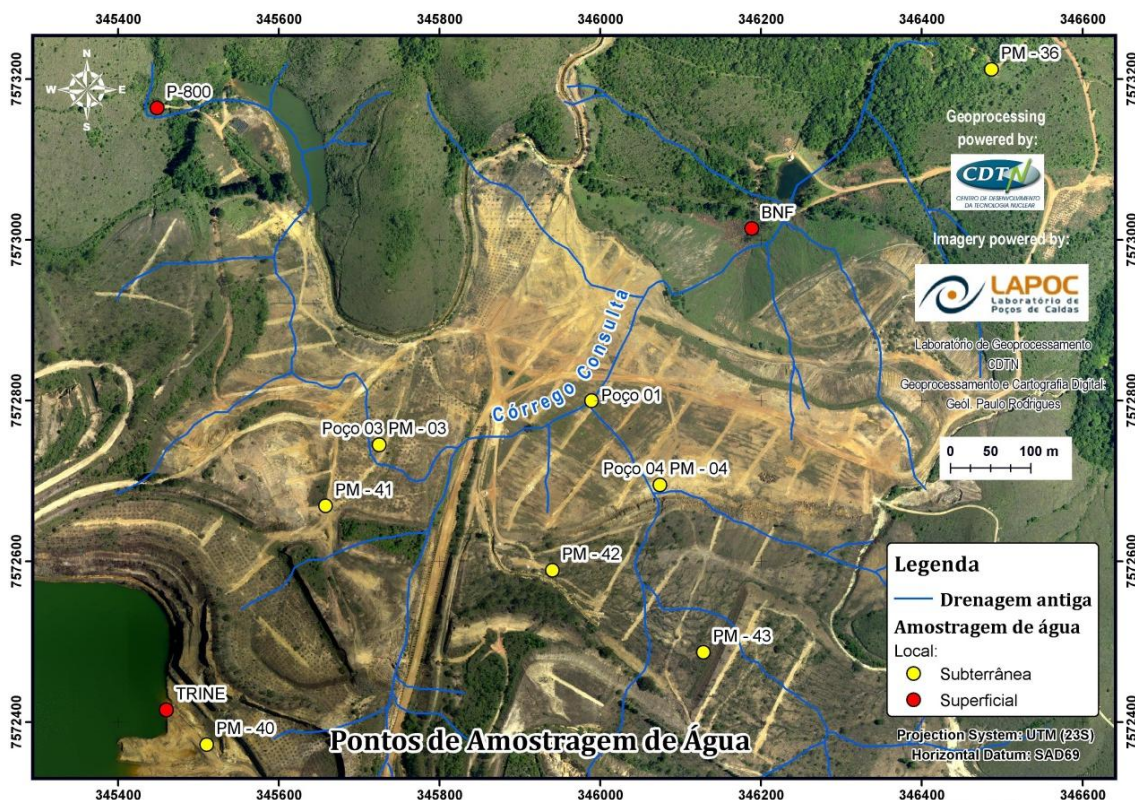


Figura 5.5 Pontos de amostragem de água superficial e subterrânea.

Para cada ponto amostrado, duas amostras com volume aproximado de 100mL foram coletadas e acondicionadas em garrafas de polietileno de mesmo volume. Um dos frascos era destinado à análise de metais e o outro para análise de ânions. À alíquota para análise de metais, ácido nítrico (HNO_3) foi adicionado até que o pH fosse inferior a

2. A outra alíquota, para análise de ânions, não recebeu a adição de nenhum reagente para a sua conservação. Todas as amostras foram acondicionadas em caixas térmicas e mantidas sob refrigeração (4°C) durante o período de transporte e armazenamento.

Tabela V.3 Coordenadas UTM (datum WGS84) e descrição dos pontos de amostragem de água subterrânea e superficial.

Ponto de amostragem	Coordenadas (UTM)	Descrição do local
P-800	345.404; 7.573.118	Ponto de amostragem de água superficial, à montante da bacia de retenção do córrego Consulta. Utilizou-se a nomenclatura adotada pelo operador.
BNF	346.144; 7.572.968	Bacia Nestor Figueiredo, coleta as águas drenadas pelo BF4.
TRINE	345.421; 7.572.372	Ponto de amostragem do lago da cava da mina. Utilizou-se a nomenclatura adotada pelo operador.
Poço 01	345.946; 7.572.755	Poço tubular, instalado sobre a plataforma 2 do BF4 em 2000, para monitoramento da superfície potenciométrica do maciço rochoso.
Poço 03	345.681; 7.572.697	Poço tubular, instalado sobre a plataforma 2 do BF4 em 2000, para monitoramento da superfície potenciométrica do maciço rochoso.
Poço 04	346.030; 7.572.651	Poço tubular, instalado sobre a plataforma 2 do BF4 em 2000, para monitoramento da superfície potenciométrica do maciço rochoso.
PM - 03	345.681; 7.572.697	Poço de observação, instalado sobre a plataforma 2 do BF4 em 2000, para monitoramento da superfície potenciométrica do maciço de estéril.
PM - 04	346.030; 7.572.651	Poço de observação, instalado sobre a plataforma 2 do BF4 em 2000, para monitoramento da superfície potenciométrica do maciço de estéril.
PM - 40	345.466; 7.572.326	Poço de observação, instalado em 2011, próximo ao ponto de amostragem TRINE, na cava da mina.
PM - 41	345.614; 7.572.623	Poço de observação, instalado sobre a plataforma 2 do BF4 em 2011, para monitoramento da superfície potenciométrica do maciço rochoso.
PM - 42	345.896; 7.572.543	Poço de observação, instalado sobre a plataforma 3 do BF4 em 2011, para monitoramento da superfície potenciométrica do maciço rochoso.
PM - 43	346.084; 7.572.441	Poço de observação, instalado sobre a plataforma 3 do BF4 em 2011, para monitoramento da superfície potenciométrica do maciço rochoso.
PM - 36	346.430; 7.573.188	Poço de observação, instalado em 2010, à jusante da bacia Nestor Figueiredo.

5.2.2 Análise química

A análise da composição química das águas deu-se por espectrometria de absorção atômica (AAS), potenciometria, espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (ED-XRF) e titulometria. Na tabela V.4 são apresentados os parâmetros e os respectivos métodos analíticos.

Tabela V.4 Métodos analíticos empregados na análise de água subterrânea e superficial.

Parâmetro	Método analítico	Parâmetro	Método analítico
Na	AAS	F ⁻	Potenciometria
K	AAS	SO ₄ ²⁻	ED-XRF
Mg	AAS	Alcalinidade	Titulometria
Ca	AAS		

5.2.2.1 Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS)

As análises via Espectrofotometria de Absorção Atômica foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas (LAQ) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) da UFMG. Foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica do fabricante Perkin Elmer, modelo Aanalyst 300. O método aplicado compara as absorvâncias de padrões de concentrações conhecidas dos elementos com as absorvâncias das amostras. Os parâmetros operacionais utilizados para determinar a concentração dos elementos em amostras de água das áreas em torno do BF4 estão descritos na tabela V.5.

Tabela V. 5 Condições de operação do espectrofotômetro de absorção atômica.

Parâmetro	Tipo de chama	Comprimento de onda (nm)	Diluição das alíquotas
Na	Ar/C ₂ H ₂	589,0	1, 10, 20, 50, 100x
K	Ar/C ₂ H ₂	766,5	1, 10, 25x
Mg	Ar/C ₂ H ₂	279,5	1, 10, 25, 50x
Ca	Ar/C ₂ H ₂	422,7	1, 5, 10, 25, 50, 100x

5.2.2.2 Potenciometria

O método de análise potenciométrica está baseado em medidas do potencial de células eletroquímicas sem o consumo apreciável de corrente. Neste método, a atividade de

uma determinada espécie iônica é medida a partir da força eletromotriz de uma célula galvânica contendo um eletrodo de referência. Para a análise foi utilizado um potenciometro da marca Thermo Scientific, modelo Orion Star A324pH-ISE portable. Acoplado a ele, um eletrodo de referência para flúor (9609BNWP) e solução de referência de cloreto de potássio (KCl). As análises para a quantificação do íon fluoreto foram executadas no Laboratório de Análises Químicas, do Serviço de Tecnologia Mineral do CDTN/CNEN.

5.2.2.3 Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (ED-XRF)

A análise por fluorescência de raios-X por energia dispersiva é baseado na medida das intensidades dos raios-X característicos emitidos por elementos químicos (Skoog *et al.*, 2002). Quando um feixe de raios-X de alta energia incide sobre uma amostra, os átomos que a constituem tornam-se instáveis. Buscando a estabilidade eletrônica do átomo, os elétrons de orbitais mais externos tendem a se mover para orbitais mais internos. Quando isso ocorre, os elétrons emitem um fóton secundário de raios-X. A este fenômeno denomina-se fluorescência.

A emissão de raios espectrais é característica de cada elemento, o que permite identificá-lo. Em equipamentos de fluorescência de raios-X por energia dispersiva são empregados detectores semicondutores. A análise dá-se pela difração de raios-X por meio de pulsos elétricos produzidos pelo detector, que são proporcionais à energia dispersiva do fóton e concentração do elemento.

Para esta análise, utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva do fabricante Shimadzu, modelo EDX-720, do Laboratório de Análises Químicas do Serviço de Tecnologia Mineral do CDTN/CNEN. O equipamento realiza análises quantitativas por meio de um detector semicondutor de Si(Li) e excitação por fonte radioativa de ^{241}Am por tubo de raios-X com alvo de Rh. A amostra líquida é colocada em um porta-amostra apropriado e levada ao equipamento, sendo que as amostras podem ser reaproveitadas para outras análises, caracterizando um método não destrutivo.

5.2.2.4 Método titulométrico para a determinação de alcalinidade

A medida de alcalinidade indica a capacidade que as águas tem de neutralizar ácidos e é dada em termos de substâncias específicas. Para o cálculo de alcalinidade considera-se apenas a contribuição de hidróxidos (OH^-), carbonatos (CO_3^{2-}) e bicarbonatos (HCO_3^-), principais responsáveis pela neutralização de acidez em águas naturais. A distribuição dos íons OH^- , CO_3^{2-} e HCO_3^- dá-se em função do pH. A determinação da alcalinidade das amostras, em termos de carbonato de cálcio (CaCO_3), foram executadas de acordo com NBR 13736 (ABNT, 1996).

5.3 Matriz sólida

A avaliação do potencial de drenagem ácida em matrizes sólidas pode ser realizada por meio de ensaios geoquímicos. Os ensaios para a predição de drenagem ácida de rocha podem ser divididos em: cinéticos e estáticos. Os ensaios cinéticos incluem testes em células úmidas em laboratório e pilhas de lixiviação *ex-situ*, podem levar mais de um ano para se completarem e são mais caros, quando se comparado aos ensaios estáticos. Por esta razão, ensaios cinéticos são limitados às amostras consideradas relevantes para o processo de geração de acidez. Ensaios estáticos auxiliam na identificação de amostras potencialmente geradoras de acidez. Eles medem e quantificam parâmetros químicos, físicos e mineralógicos, que exercem influência na geração de drenagem ácida de uma dada amostra em um determinado tempo (MEND/CANMET, 2009).

Amostras do material que constitui o BF4 foram então submetidas à caracterização geoquímica e mineralógica. Estas caracterizações tiveram por objetivo identificar as respectivas fases mineralógicas que podem, efetivamente, contribuir para a geração de águas ácidas. Na figura 5.6 são mostradas, de forma sucinta, as etapas envolvidas na caracterização das amostras.

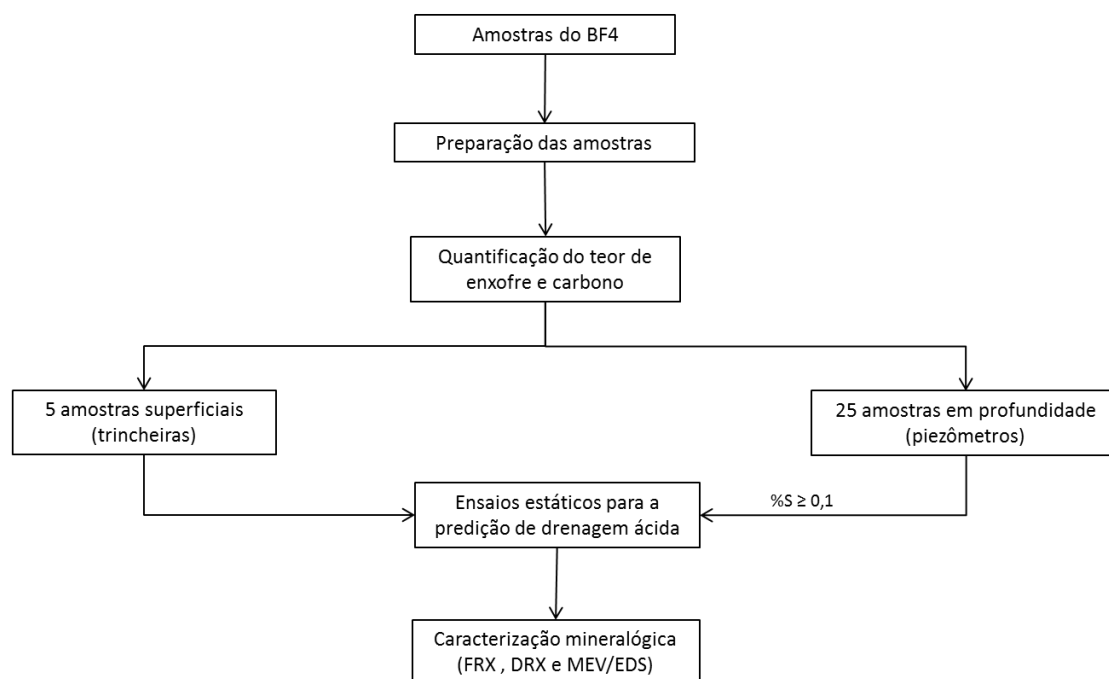


Figura 5.6 Fluxograma descritivo das etapas empregadas na caracterização das amostras do material disposto no bota-fora 4.

Foram obtidas 30 amostras do material do BF4. Destas, cinco consistiam em amostras superficiais obtidas por meio da escavação de trincheiras e 25 foram obtidas pela perfuração de piezômetros na área. Todas as alíquotas passaram pela etapa de preparação: secagem em estufa a 40°C, cominuição (quando necessário), homogeneização e quarteamento. Em seguida, as amostras foram submetidas à análise para quantificar os teores de enxofre e carbono total pela combustão em forno de indução de altas temperaturas. Na análise de enxofre total foram obtidos os teores correspondentes à especiação do enxofre, teor de enxofre-sulfato e enxofre-sulfeto. A análise de carbono total foi realizada visando a identificação de fases carbonatadas nas amostras. Mesmo amostras com baixo teor de enxofre podem gerar acidez devido ao seu baixo potencial de neutralização (MEND/CANMET, 2009). Por se tratar de uma menor quantidade de alíquotas, todas as amostras superficiais foram submetidas a ensaios estáticos. Dentre as amostras profundas, aquelas com o teor de enxofre próximo a 0,1% em massa foram submetidas a estes ensaios.

Todas as alíquotas foram encaminhadas para a etapa de caracterização mineralógica, que consistiu na análise qualitativa e semiquantitativa dos elementos via espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão em comprimento de onda (WD-XRF) e

identificação das principais fases mineralógicas por espectrometria de difração de raios-X (XRD). Dentre as amostras caracterizadas mineralogicamente, aquelas com maior (7,19%) e menor teor (0,12%) de enxofre-sulfeto foram encaminhadas para a análise via microscopia eletrônica de varredura e microanálise pontual por espectrômetro de raios-X dispersivo em energia (MEV/EDS) para a identificação das associações entre os elementos.

5.3.1 *Obtenção e seleção de amostras do bota-fora 4*

Para a caracterização dos materiais dispostos no BF4, foram utilizadas amostras superficiais obtidas a partir de trincheiras, e amostras sólidas mais profundas foram obtidas a partir do material removido durante a perfuração de piezômetros. As amostras foram coletadas pela empresa contratada para a elaboração de um plano de recuperação de áreas degradadas (PRAD) para a área do empreendimento e cedidas pelo operador da unidade.

Em 2010, trincheiras longitudinais, com profundidade máxima de 1,5m, foram escavadas na superfície do BF4 com o auxílio de retro-escavadeiras. Amostras compostas foram coletadas ao longo destas trincheiras, adotando-se, para fins de padronização, a coleta de 500g de amostra a cada 10-15m. A fim de garantir a representatividade vertical, a coleta de amostras da base e superfície das trincheiras foi contemplada. Quando diferenças físicas evidentes do material eram observadas, amostras individuais eram coletadas (Golder, 2012).

Das trincheiras escavadas, cinco, localizadas sobre a plataforma 2do BF4 (PL2), foram selecionadas para análise. Duas trincheiras (BF4-12 e BF4-16) estavam localizadas a oeste da pilha, próximas a cava da mina e apresentavam material com os maiores teores de enxofre identificados na superfície (Golder, 2012). Outras duas trincheiras estavam localizadas a leste da pilha (BF4-01 e BF4-02). A última trincheira (BF4-10) selecionada encontrava-se na região central da PL2, intermediária as outras quatro (figura 4.15).

Em 2011, amostras sólidas em maior profundidade foram obtidas a partir dos poços de monitoramento PM-40, PM-41, PM-42 e PM-43, que foram perfurados sobre as plataformas 2 e 3 do bota-fora 4 (PL2 e PL3, respectivamente) e cava da mina (figura 5.7). Alíquotas de aproximadamente 0,3kg de estéril foram coletadas a cada metro perfurado. Os perfis dos poços de monitoramento (Apêndice II) foram descritos de acordo com observações realizadas no momento de sua instalação e estes auxiliaram na seleção das amostras submetidas à caracterização. Portanto, a posição dos contatos no interior do BF4 foi estabelecida pela diferença na resistência do material e pela coloração da lama de retorno da perfuração. A tabela V.6 apresenta a descrição da localização das amostras e respectiva profundidade.

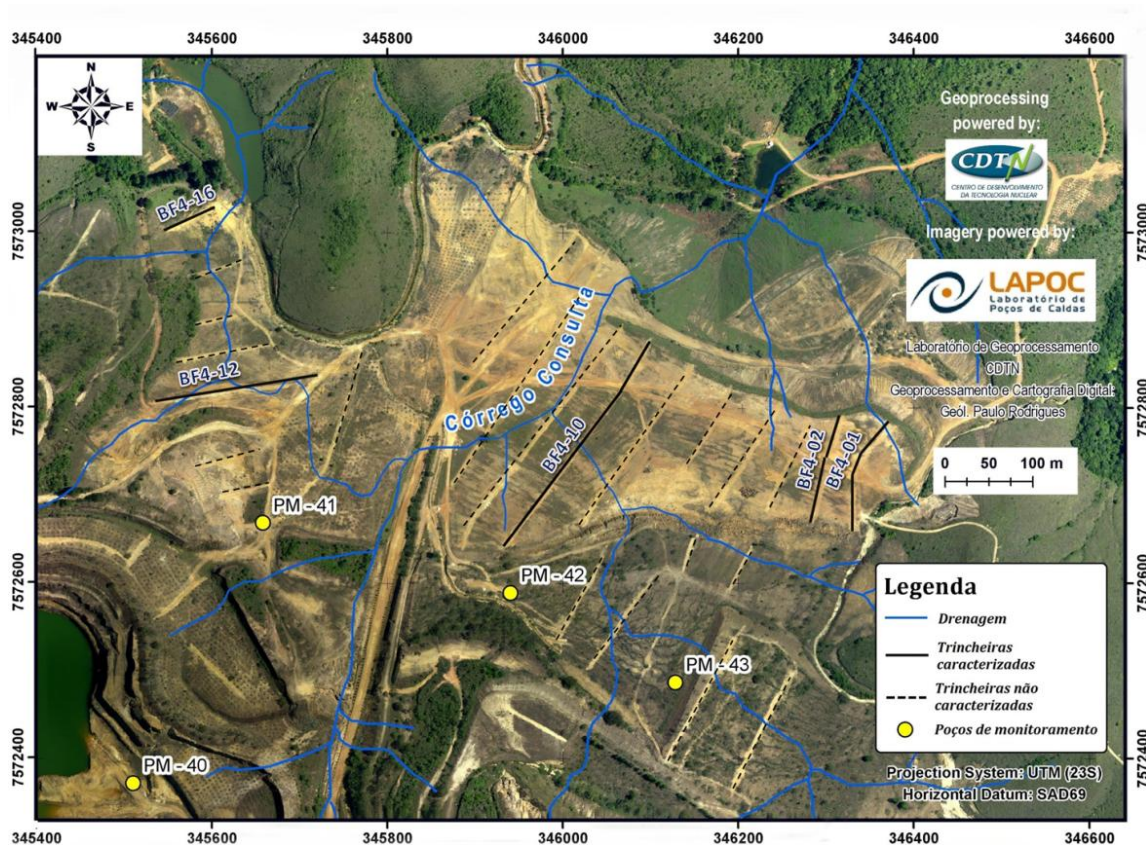


Figura 5.7 Localização das trincheiras escavadas em 2010 e piezômetros perfurados sobre o bota-fora 4 e cava da mina em 2011.

Tabela V.6 Descrição das amostras caracterizadas, oriundas dos poços de monitoramento PM-40, PM-41, PM-42 e PM-43 (adaptado de Golder, 2012)

Poço de monitoramento	Amostra	Características das amostras	Profundidade (m)
Poço de monitoramento 40 (PM-40)	CV-01	Superfície da cava da mina	1
	CV-02	Intermediária, perfil de rocha alterada	6
	CV-03	Contato entre rocha alterada e perfil argilo-siltoso (fratura)	10
	CV-04	Contato entre perfil argilo-siltoso (fratura) e rocha alterada	12
	CV-05	Intermediária, perfil argilo-siltoso. Preenchimento da fratura	22
	CV-06	Contato perfil silto-argiloso (fratura) e rocha-sã	36
	CV-07	Contato rocha-sã e perfil silto-argiloso (fratura)	39
Poço de monitoramento 41 (PM-41)	BF-01	Superfície da plataforma 2 (PL2)	1
	BF-02	Intermediária, perfil silto-argiloso	4
	BF-03	Contato entre bota-fora 4 e rocha-sã	6
	BF-04	Contato entre rocha-sã e bota-fora 4	8
	BF-05	Intermediária, perfil de rocha-sã	20
	BF-06	Tinguaito	32
Poço de monitoramento 42 (PM-42)	BF-07	Superfície da plataforma 3 (PL3)	1
	BF-08	Intermediária, perfil silto-argiloso	2
	BF-09	Intermediária, perfil silto-argiloso	5
	BF-10	Contato entre material do aterro e rocha alterada	8
	BF-11	Rocha alterada úmida	10
	BF-12	Material argiloso úmido	15
	BF-13	Rocha alterada cinza	19
Poço de monitoramento 43 (PM-43)	BF-14	Superfície da plataforma 3 (PL3)	1
	BF-15	Contato entre material perfil de superfície e material vermelho-amarelo	2
	BF-16	Contato entre material material vermelho-amarelo e perfil de superfície	3
	BF-17	Material amarelo intermediário	8
	BF-18	Material amarelo profundo	15

5.3.2 *Preparação das amostras*

As amostras dos poços de monitoramento foram secas à 40°C em estufa¹³ e o teor de umidade foi calculado. As amostras das trincheiras foram obtidas já cominuídas, com granulometria adequada para os ensaios, e secas. Portanto, estas foram submetidas a uma nova secagem à 40°C e, em seguida, destinadas à etapa de quarteamento. A estufa utilizada neste procedimento é da marca Fanem, modelo SE.

A fração granulométrica desejada para a realização dos ensaios geoquímicos deve ser inferior a 200 mesh (<75µm) (MEND/CANMET, 2009). Para que esta granulometria fosse obtida, as amostras obtidas a partir dos poços de monitoramento foram submetidas à cominuição em moinho de panela por 5 minutos. O moinho de panela é constituído de uma panela de aço onde são introduzidos dois anéis concêntricos de mesmo material. A trepidação e a rotação do equipamento provocam a cominuição da amostra. O moinho de panela utilizado nesta etapa é da marca Pavitest, modelo I-4227.

As alíquotas das amostras das trincheiras, com massa de aproximadamente 10kg, foram homogeneizadas e quarteadas em um quarteador do tipo Jones. O quarteador tipo Jones é constituído por calhas intercaladas e inclinadas para esquerda e para a direita. A alimentação é realizada manualmente pela parte superior e a coleta das amostras é realizada por recipientes posicionados na parte inferior do amostrador.

As alíquotas provenientes dos poços de monitoramento, com massa média de 0,3kg, foram submetidas ao quarteamento no quarteador mecânico, utilizado em bancada. Este quarteador é constituído por um cilindro onde em sua base há uma válvula de abertura e uma calha. Acoplado a este cilindro, há um disco giratório contendo oito recipientes de base trapezoidal. O cilindro é dotado de um sistema vibratório e quando a válvula é aberta, o material é distribuído pelos recipientes sobre o disco. O quarteador mecânico utilizado neste procedimento é da marca Quantachrome, modelo Sieving Riffler.

¹³ A amostra era pesada frequentemente e era considerada seca quando a massa não apresentasse variação significativa.

Alíquotas, com a massa necessária para a execução de cada ensaio, foram obtidas para todas as amostras. Estas alíquotas foram acondicionadas em sacos plásticos, lacradas com fita adesiva e devidamente identificadas.

5.3.3 *Determinação do teor de enxofre e carbono*

Os teores de enxofre e carbono foram medidos em um forno de indução de altas temperaturas Leco. Leco é o fabricante do equipamento, no entanto, o nome tornou-se sinônimo do método mais comum para a determinação de carbono e enxofre total. No método Leco, o forno de indução opera em temperaturas em torno de 1650°C. Nesta temperatura, todas as espécies de enxofre e carbono são volatilizadas e convertidas, respectivamente, a anidrido sulfuroso (SO₂) e anidrido carbônico (CO₂). Baseando-se na frequência de vibração molecular, na região do infravermelho, e na intensidade do pico correspondente, determina-se os teores totais de enxofre e carbono.

Nesta etapa, foi investigada ainda a especiação do enxofre total entre sulfeto e sulfato. Para tal, 100mg da amostra foi lixiviada em água destilada, a temperatura ambiente, por 1h, para a solubilização de íons sulfato. Em seguida, a polpa foi filtrada, e o resíduo de lixiviação foi seco em estufa a 40°C até que a amostra estivesse completamente seca e mantido em dessecador sob vácuo. O resíduo de lixiviação foi submetido à combustão pelo método Leco, conforme o procedimento para a determinação de enxofre total anteriormente descrito. Considera-se que o enxofre remanescente na amostra após a lixiviação refere-se ao enxofre-sulfeto que não foi solubilizado. Assim, obtém-se o teor de enxofre-sulfato pela diferença entre o enxofre total e o enxofre-sulfeto. Para este procedimento foi utilizado um forno de indução de altas temperaturas Leco, modelo SC 632.

5.3.4 *Ensaio estático*

5.3.4.1 *Determinação do pH de pasta*

O ensaio para a determinação do pH de pasta foi proposto por Sobek *et al.* (1978) e modificado por Price e Kwong (1997). Todas as 30 amostras obtidas foram submetidas a

este ensaio, independentemente do seu teor de enxofre. Para a determinação do pH de pasta, alíquotas duplicadas de 20g de cada amostra foram pesadas em um frasco de polipropileno de 50mL com auxílio de uma balança analítica digital, marca Mettler-Toledo, modelo Delta Range PB303. Em seguida, 20mL de água destilada ($1\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) foram utilizados para umectar a amostra, formando uma polpa com relação 1:1 após a agitação do sistema. Transcorridos 10 minutos, foi realizada a leitura do pH da polpa. Para a realização do ensaio foi utilizado um peagâmetro Digimed, modelo DM-22, previamente calibrado com soluções padronizadas. O pH de pasta superior a 7 indica que a amostra encontra-se em uma região alcalina e possui carbonato reativo. Se menor que 5, indica que a amostra está em uma região ácida e contém acidez proveniente da degradação de sulfetos ou ácidos orgânicos oriundos de atividade biológica (Sobek *et al.*, 1978).

5.3.4.2 Balanço ácido-base modificado (MABA)

O balanço ácido-base modificado (MABA) é um ensaio que visa estimar o potencial de produção de drenagem ácida por minerais sulfetados intemperizados ao serem expostos ao oxigênio e água. O ensaio foi proposto por Sobek *et al.* (1978) e modificado por Lawrence e Wang (1997). Neste ensaio são determinados o potencial de geração de acidez (AP), o potencial de neutralização (NP) e o potencial líquido de neutralização (NNP), dados em $\text{kg CaCO}_3/\text{t}$, e a taxa do potencial de neutralização (NPR).

Para determinar o volume de ácido a ser utilizado no MABA é necessária a realização do teste Fizz. O teste Fizz é realizado subjetivamente e visa identificar a presença de minerais carbonatados. Em uma alíquota de 0,5g de amostra, 1 ou 2 gotas de HCl 25% m/m foram adicionadas. A presença de carbonatos é indicada pela efervescência da amostra. A reatividade da amostra ao HCl pode ser classificada em 4 níveis (nenhum, suave, moderado ou forte), descritos na tabela V.7.

Tabela V.7 Classificação das amostras de acordo com o teste Fizz e respectivos volumes de HCl,0N a serem utilizados no MABA (adaptado de Sobek et al., 1978).

Classificação	Características	Volume de HCl 1,0N (ml)	
		Inicial	Após 2h
Nenhum	Nenhuma reação	1	1
Suave	Bolhas visíveis, não estouram rapidamente	2	1
Moderado	Bolhas visíveis que estouram rapidamente e de forma audível	2	2
Forte	Explosão, como a de um impacto	3	2

Para a realização do MABA, 2,0g de amostra foram pesadas em erlenmeyer de 250mL por meio de uma balança analítica digital, marca Mettler-Toledo, modelo Delta Range PB303. Em seguida, 90mL de água destilada foram adicionados ao erlenmeyer, assim como o volume inicial de HCl 1,0N, de acordo ao resultado do teste Fizz (tabela V.7).

Os erlenmeyers contendo as amostras foram vedados com filme Parafilm M[®] e submetidos a agitação mecânica a 200rpm e temperatura controlada a 25°C, por 2 horas em um agitador-incubador do fabricante New Brunswick Scientific, modelo innova 44. Após este período, HCl 1,0N foi adicionado novamente as amostras, como mostradona tabela III.7, e submetidas novamente a agitação nas mesmas condições anteriores. Após 22h de ensaio, o pH da polpa foi medido com o auxílio de um peagâmetro do fabricante Digimed, modelo DM-22. Se o pH estivesse acima de 2,5 era necessário ajustá-lo para o intervalo de 2,0 a 2,5. Para ao ajuste, HCl 1,0N era adicionado e o volume de ácido utilizado anotado para que as devidas considerações fossem feitas ao final do teste. Caso o pH estivesse abaixo de 2,0, o teste era repetido, considerando um volume menor de HCl 1,0N.

Após o ajuste de pH, os erlenmeyers eram novamente submetidos a agitação até completar 24h, o que determinava o fim do ensaio. Ao final do ensaio, foi adicionada água destilada aos erlenmeyers até que o volume atingisse 125mL e, em seguida, o pH era medido para certificar que ele se encontrava no intervalo entre 2,0 e 2,5. Posteriormente, as polpas contidas nos erlenmeyers foram submetidas a titulação com NaOH 0,1N até o pH 8,3. A titulação foi executada por meio de um titulador automático

do fabricante Mettler-Toledo, modelo DL15 Titrator. O potencial de neutralização modificado (kg CaCO₃/t) é dado por (equação 5.2):

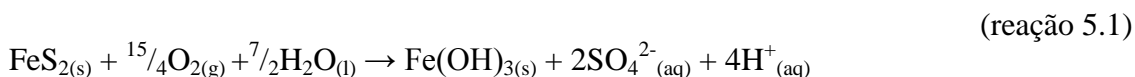
$$NP_{(modificado)} = \frac{(N \times vol(mL)HCl) - (N \times vol(mL)NaOH)}{Massadaamostra (g)} \times 50 \quad (5.2)$$

em que N é a normalidade do HCl e NaOH. O potencial de geração de acidez (kg CaCO₃/t) é dado por (equação 5.3):

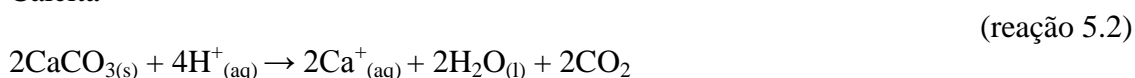
$$AP = \%S_{sulfeto} \times 31,25 \quad (5.3)$$

O potencial de geração de acidez (AP) é calculado a partir do teor de enxofre-sulfeto da amostra, considerando a hipótese de que há a conversão total do enxofre-sulfeto a sulfato, e que quatro moles de H⁺ são produzidos por mol de pirita oxidada. No cálculo do AP, supõe-se que todo o potencial gerador de acidez tem origem na pirita e que o principal mineral alcalino responsável para neutralização da acidez gerada é a calcita (CaCO₃). A reação química que expressa essa oxidação da pirita (reação 5.1) e neutralização por calcita é (reação 5.2):

Pirita



Calcita



O fator de conversão na equação 5.3 advém das reações 5.1 e 5.2. O peso molecular da calcita (100), multiplicado pelo respectivo número de mols (2), dividido pelo peso molecular do enxofre (32), vezes o número de átomos do elemento contido na pirita (2), tem-se:

$$\frac{(2 \times 100)}{(2 \times 32)} \times 10 = 31,25$$

em que 10 é o fator de conversão de porcentagem (%) para kg/t.

O potencial líquido de neutralização (NNP) (equação 5.4) é calculado subtraindo o potencial de geração e acidez (AP) do potencial de neutralização (NP). Este parâmetro serve apenas para comparação dos valores de AP e NP. O NNP pode fornecer informações importantes, no projeto de mitigação, a respeito da quantidade necessária de calcário para que a acidez seja neutralizada.

$$NNP = NP - AP \quad (5.4)$$

A taxa do potencial de neutralização (equação 5.5) é calculado dividindo o potencial de neutralização (NP) pelo potencial de geração de acidez (AP). Este parâmetro é utilizado para classificar as amostras em potencialmente geradoras de acidez (PAG) e não-potencialmente geradoras de acidez (*non*-PAG). Segundo este parâmetro, um valor de NPR inferior a 1 implica que a amostra é potencialmente geradora de acidez, pois o potencial de geração de acidez supera o potencial da amostra em neutralizá-la.

$$NPR = \frac{NP}{AP} \quad (5.5)$$

Price *et al.*(1997) adotaram um critério para a classificação dos valores de NPR, estabelecendo limites que indicam o potencial de geração de acidez das amostras (tabela V.8). Para o MABA usa-se a unidade convencionada na América do Norte, dada em termos de massa de carbonato de cálcio necessária para neutralizar a acidez gerada por uma tonelada de amostra (kg CaCO₃/t). A região da Australásia convencionou a unidade em termos de massa de ácido sulfúrico equivalente a acidez gerada por uma tonelada de material (kg H₂SO₄ eq/t). Na tabela V.9 são apresentados os parâmetros de avaliação do potencial de geração de drenagem ácida e respectivas equivalências, de acordo com as conveções Norte-Americana (kg CaCO₃/t) e da Australásia (kg H₂SO₄ eq/t).

Tabela V.8 Critério de classificação dos valores de NPR (taxa do potencial de neutralização) adotado por Price et al. (1997).

Potencial de geração de acidez	Critérios de classificação de NPR	Comentário
Provável	< 1:1	Provável geração de acidez.
Possível	1:1 – 2:1	Possível geração de acidez se NP for insuficientemente reativo ou está se esgotando em uma taxa mais elevada que a dos sulfetos.
Baixo	2:1 – 4:1	Não potencialmente gerador de acidez a menos que ocorra uma exposição preferencial de sulfetos ao longo de planos de fraturas, ou a combinação de sulfetos extremamente reativos com NP pouco reativo.
Nenhum	> 4:1	Nenhum teste de geração de acidez é necessário a menos que o material seja usado como fonte de alcalinidade.

Tabela V.9 Equivalência dos parâmetros obtidos no MABA, de acordo com a convenção Norte-Americana e convenção da Australásia.

Convenção Norte-Americana (kg CaCO ₃ /t)	Convenção da Australásia (kg H ₂ SO ₄ eq/t)
Potencial de geração de acidez (AP)	Potencial máximo de acidificação (MPA)
Potencial de neutralização (NP)	Capacidade de neutralização de ácido (ANC)
Potencial líquido de neutralização (NNP)	Potencial líquido de produção de acidez (NAPP)

O cálculo do potencial máximo de acidificação (MPA), capacidade de neutralização de ácido (ANC) e o potencial líquido de produção de acidez (NAPP), de acordo com as convenções adotadas no Sul do Pacífico, é obtido a partir das equações 5.6, 5.7 e 5.8, respectivamente.

$$MPA = \%S_{sulfeto} \times 30,63 \text{ (kgH}_2\text{SO}_4\text{eq/t)} \quad (5.6)$$

$$ANC = \text{valortitulado (kgH}_2\text{SO}_4\text{eq/t)} \quad (5.7)$$

$$NAPP = MPA - ANC \text{ (kgH}_2\text{SO}_4\text{eq/t)} \quad (5.8)$$

Os fatores de conversão de kg H₂SO₄ eq/t para kg CaCO₃/t são dados pelas equações 5.9 e 5.10.

$$ANC = 0,98 \times NP \quad (5.9)$$

$$MPA = 0,98 \times AP \quad (5.10)$$

5.3.4.3 Geração líquida de acidez (NAG test)

O objetivo deste ensaio é avaliar a capacidade de uma amostra em neutralizar a acidez produzida pela oxidação de sulfetos. Para tal, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), um oxidante forte, capaz de oxidar minerais sulfetados, é utilizado. Métodos utilizando H_2O_2 para determinar os níveis de sulfetos na produção de ácido são comuns e estão disponíveis há algumas décadas (e.g. Sobek *et al.*, 1978). Ensaio de geração líquida de acidez (NAG) devem ser executados para um melhor entendimento do potencial de geração de drenagem ácida em um determinado sítio, após estudo prévio do teor de carbonatos e sulfetos nas amostras, e do potencial líquido de neutralização (NNP), obtidos pelo ensaio de balanço ácido-base modificado (MABA).

Os ensaios de geração líquida de acidez (NAG) podem ser classificados como simples, onde uma única adição de H_2O_2 é necessária. Os ensaios NAG simples são recomendados para a avaliação de amostras com teor de enxofre-sulfeto inferior a 1% e baixas concentrações de metais, como o cobre, que podem catalizar a degradação do H_2O_2 . O ensaio NAG sequencial é aplicado a amostras onde o teor de enxofre-sulfeto é superior a 1% e a aquelas cuja a reação com a matéria orgânica, produtos gerados na oxidação de sulfetos ou outras fontes de metais reativos promoveram a decomposição precoce do H_2O_2 . Para este tipo de amostras são necessários dois ou mais ciclos para a completa oxidação dos sulfetos (MEND/CANMET, 2009).

Os ensaios para a avaliação de geração de acidez líquida foram realizados em duplicata a cada três amostras. Uma alíquota de 2,5g foi medida em erlenmeyer de 500mL com auxílio de uma balança analítica digital, fabricante Mettler-Toledo, modelo Delta Range PB303. Após a medição das massas, os frascos foram transferidos para uma capela, onde os ensaios foram conduzidos. Foi adicionado aos erlenmeyers 250mL de uma solução de peróxido de hidrogênio (em temperatura ambiente) e em seguida estes foram vedados com filme Parafilm M[®]. Os frascos foram deixados em repouso por 16h. Após

este período, os frascos foram aquecidos em uma placa aquecedora em temperatura de 80 a 90°C, durante 2h. No período de aquecimento o volume de solução no frasco não deveria ser menor que 200mL. Por isso, água deionizada (sistema MilliQ, resistividade igual a $18,2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) foi regularmente adicionada ao sistema.

As amostras foram retiradas do aquecimento e o volume final elevado até 250mL. O pH da solução foi medido e este refere-se ao valor de NAG pH ($\text{kgH}_2\text{SO}_4\text{eq/t}$). As amostras foram deixadas em repouso até que atingissem a temperatura ambiente, em seguida filtradas e direcionadas a etapa de titulação com NaOH 0,1M. Antes de iniciar a titulação, o pH foi novamente medido para avaliar a sua variação no período de resfriamento. A titulação foi realizada por um titulador automático da marca Metrohm, modelo 716 DMS Titrino.

As amostras foram tituladas com NaOH 0,1M até pH 4,5 (quando necessário) e depois até pH igual a 7. O volume de NaOH consumido para a titulação até pH 4,5 corresponde ao valor de NAG pH 4,5 ($\text{kgH}_2\text{SO}_4\text{ eq/t}$) e refere-se a acidez livre (i.e. H_2SO_4) e a presença de Fe e Al solúveis na solução. O volume de NaOH utilizados para a titulação das amostras de pH 4,5 até pH 7 refere-se ao valor de NAG pH 7 ($\text{kgH}_2\text{SO}_4\text{ eq/t}$) e está associado a presença de íons metálicos, tais como Zn e Cu. São consideradas amostras não formadoras de ácido (non-NAF ou non-PAG) aquelas cujo NAG pH for superior a 4,5. Caso contrário, NAG pH inferior a 4,5, as amostras são consideradas potencialmente formadoras de ácido (NAF ou PAG).

Assim como no ensaio simples, no ensaio NAG sequencial uma alíquota de 2,5g foi colocada para reagir com peróxido de hidrogênio 15%. No final de cada estágio, as amostras foram filtradas e a solução usada para medir o NAG pH. O licor filtrado foi titulado até pH 4,5 e 7, a fim de se estabelecer o NAG pH 4,5 e NAG pH 7, respectivamente, de cada etapa. O resíduo resultante foi lavado com 100mL de água deionizada (sistema MilliQ, resistividade igual a $18,2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) para remover o excesso de peróxido de hidrogênio não reagido e reservado para a repetição do próximo estágio. Os ciclos foram repetidos até que o valor do NAG pH das amostras fosse superior a 4,5.

AMIRA (2002) recomenda a comparação dos resultados do potencial líquido de produção de acidez (NAPP), obtidos pelo ensaio de balanço ácido-base modificado

(MABA), com os resultados obtidos NAG. Para fins comparativos, utiliza-se, preferencialmente, a unidade convencionada no Pacífico Sulem $\text{kgH}_2\text{SO}_4\text{eq/t}$. Portanto, amostras com $\text{NAPP} > 0$ são classificadas como potencialmente geradoras de acidez (PAG) e aquelas com $\text{NAPP} < 0$ são classificadas como não potencialmente geradoras de acidez (non-PAG).

5.3.5 *Caracterização mineralógica*

5.3.5.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva por analisador portátil (ED-XRF)

O método utiliza a diferença de energia contida nos orbitais atômicos para caracterizar um dado elemento, como já descrito no item 3.2.2.3. O equipamento utilizado é destinado à análise semiquantitativa em matrizes sólidas e está disponível no Laboratório de Análises Químicas (LAQ) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) da UFMG. A análise química semiquantitativa foi realizada por um analisador portátil da marca Olympus Corporation, modelo Delta X premium, sistema Innov-X.

5.3.5.2 Espectrometria de difração de raios-X (XRD)

É um método analítico que é aplicado para a identificação das fases mineralógicas de substâncias cristalinas. Em substâncias amorfas, a carência de periodicidade nos arranjos cristalinos dificulta a identificação das fases dos minerais. A análise dá-se pela incidência de feixes de raios-X sobre a amostra em pó, onde o feixe de raios-X, difratado pela amostra, incide sobre um detector que identifica os planos cristalográficos.

Para a análise de fases foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios-X, marca Philips, acoplado a sistema X'Pert-APD, controlador PW 3710/31, gerador PW 1830/40 e goniômetro PW 3020/00, disponível no Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) da UFMG.

5.3.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por espectrômetro de raios-X dispersivo em energia (EDS)

A análise microscópica eletrônica de varredura de materiais é realizada pelo microscópio de varredura de feixe de elétrons (MEV) que é um instrumento para análise morfológica de amostras. O MEV possui dois tipos de detectores: o de elétrons secundário (SEI) e retro-espalhados (BEI). Os elétrons secundários provêm de um volume relativamente pequeno da amostra (<10nm) e possuem energia relativamente baixa (<100eV). Eles são gerados em menor volume e geram imagem de excelente resolução (100.000 a 300.000 vezes). Os elétrons retro-espalhados, por sua vez, provêm de um volume mediano da amostra (\approx 100nm) e possuem energia relativamente alta, de 20 a 25keV. Estes geram imagens de resolução mediana com resolução de até 5.000 vezes.

O microanalisador EDS¹⁴ é um instrumento simultâneo. Ele pesquisa e analisa todos os elementos ao mesmo tempo. Presta-se a análises qualitativas e semi-quantitativas, que podem ter um bom resultado estatístico. As análises são rápidas e adequadas a estudos exploratórios de amostras pouco conhecidas ou até mesmo desconhecidas. O microanalisador EDS pode ser considerado um acessório do MEV e este conserva as condições necessárias para a geração de imagens.

As amostras receberam uma camada de recobrimento com carbono para que a condutibilidade de elétrons fosse aumentada. O recobrimento das amostras com carbono é recomendado para microanálise e não-recomendado quando a ênfase é a obtenção de imagens de boa qualidade. O recobrimento com película de carbono foi efetuada por atomização em arco voltaico com tensão de 25kV. O equipamento utilizado foi microscópio eletrônico de varredura, marca FEI, modelo Inspeet S50 e espectrômetro de raios-X dispersivo em energia, marca EDAX, modelo Genesis. Os equipamentos utilizados estão disponíveis no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) da UFMG.

¹⁴Energy-Dispersive (X-ray) Spectrometer

6 Resultados e discussões

6.1 Fase gasosa

Estudos de perfis de concentração de gases em pilhas de estéreis tem revelado a importância do transporte convectivo do ar em regiões insaturadas da pilha. O presente estudo trata da obtenção de um modelo conceitual tendo como referência concentrações de gases obtidas a apenas 40cm de profundidade. Neste contexto, foram executadas duas campanhas de amostragem, em 2010 e 2012, que caracterizam cenários distintos. Estes cenários foram definidos pela abertura de trincheiras realizada em 2010, após a primeira campanha.

Para a interpretação dos dados foram gerados mapas, onde a concentração de O₂, N₂, CO₂, H₂, ³⁶Ar e ⁴⁰Ar foi interpolada pelo método do vizinho natural (*Natural Neighbor*). Nos mapas apresentados, a escala cromática permite a comparação dos resultados obtidos em 2010 e 2012. A escala foi estabelecida considerando os valores máximo e mínimo identificados nestas campanhas. A comparação entre os resultados de uma mesma campanha pode ser feita por meio das classes estabelecidas pelo método de classificação de Jenk por intervalos naturais (*Natural breaks*). As classes estão identificadas por circunferências, proporcionais ao teor do gás.

Primeiramente, para a avaliação do fluxo de entrada de gases, utilizou-se o gás argônio como um traçador natural, por meio de sua razão isotópica. A figura 6.1 mostra que a entrada de ar é dada por todo o talude da pilha, no entanto, há a ocorrência de argônio de origem radiogênica (⁴⁰Ar). A presença de argônio radiogênico dá-se pelo decaimento radioativo do ⁴⁰K. As regiões onde há a ocorrência preferencial deste isótopo indicam uma anomalia radiológica positiva ou regiões de fluxo de ar estagnado.

Em relação aos teores de O₂ e N₂, foram considerados elevados aqueles que se aproximavam dos teores atmosféricos, 20,9% e 78,1%, respectivamente. Em virtude da pilha estar localizada em um local afastado de atividades industriais e trânsito de veículos, todo o conteúdo de CO₂ foi considerado ser proveniente da atividade bacteriana no interior da pilha; foram desconsideradas a produção de CO₂ em função da

decomposição da matéria orgânica e respiração das raízes. Para o CO₂, teores inferiores a 351ppmV foram considerados baixos e acima de 415ppmV, altos.



Figura 6.1 Caracterização do fluxo de ar no interior da pilha a partir da razão isotópica de argônio (³⁶Ar/⁴⁰Ar). Valores inferiores a 295,5 indicam presença predominante de argônio de origem atmosférica.

O N₂ (figura 6.2) pode atuar como gás de arraste, uma vez que é o principal composto da fase gasosa, conforme foi constatado por Wei-Liet *al.* (2010). Pode-se dizer que as regiões onde a concentração de N₂ é reduzida indicam uma região de fluxo de água estagnado. Por a taxa de difusão dos gases na água, em média, ser 10.000 vezes inferior à taxa de difusão no ar (Crank, 1956), este comportamento reflete-se diretamente na concentração dos gases. Regiões de fluxo de água estagnado não contribuem com a descarga de drenagem ácida de rocha pelo fato de a partícula sulfetada não estar em contato direto com o agente oxidante, o oxigênio (Molson *et al.*, 2005).

A figura 6.3 mostra a correlação negativa existente entre os teores de N₂ e O₂. À medida que a concentração de oxigênio decresce, a proporção relativa de N₂ aumenta, indicando que o oxigênio está sendo consumido ao circular pela pilha (figura 6.4). Os mapas para

as concentrações de O_2 (figura 6.4) e CO_2 (figura 6.5) mostram que o teor de O_2 é mais elevado a oeste (W) da pilha, na direção do lago da cava. Os mapas de CO_2 apresentam-se como um negativo do que foi observado no mapa de O_2 . As regiões identificadas como de baixo teor de O_2 apresentaram concentrações elevadas de CO_2 . A concentração de O_2 também é relativamente baixa na extremidade leste (E), onde a concentração de CO_2 é elevada. Os perfis de concentração de CO_2 e O_2 podem ser explicados por dois fenômenos descritos a seguir: i) o ar está sendo recarregado ao longo do talude da pilha e está provavelmente deixando a pilha pela superfície após reagir com sulfetos presentes em seu interior. Desta forma, o ar fica empobrecido em O_2 e enriquecido em CO_2 , ii) a formação de drenagem ácida de rocha na área do BF4, adjacente a cava, explica o consumo de O_2 pela oxidação de sulfeto, enquanto CO_2 é produzido pela respiração microbiana, que por sua vez aumenta a sua concentração relativa.

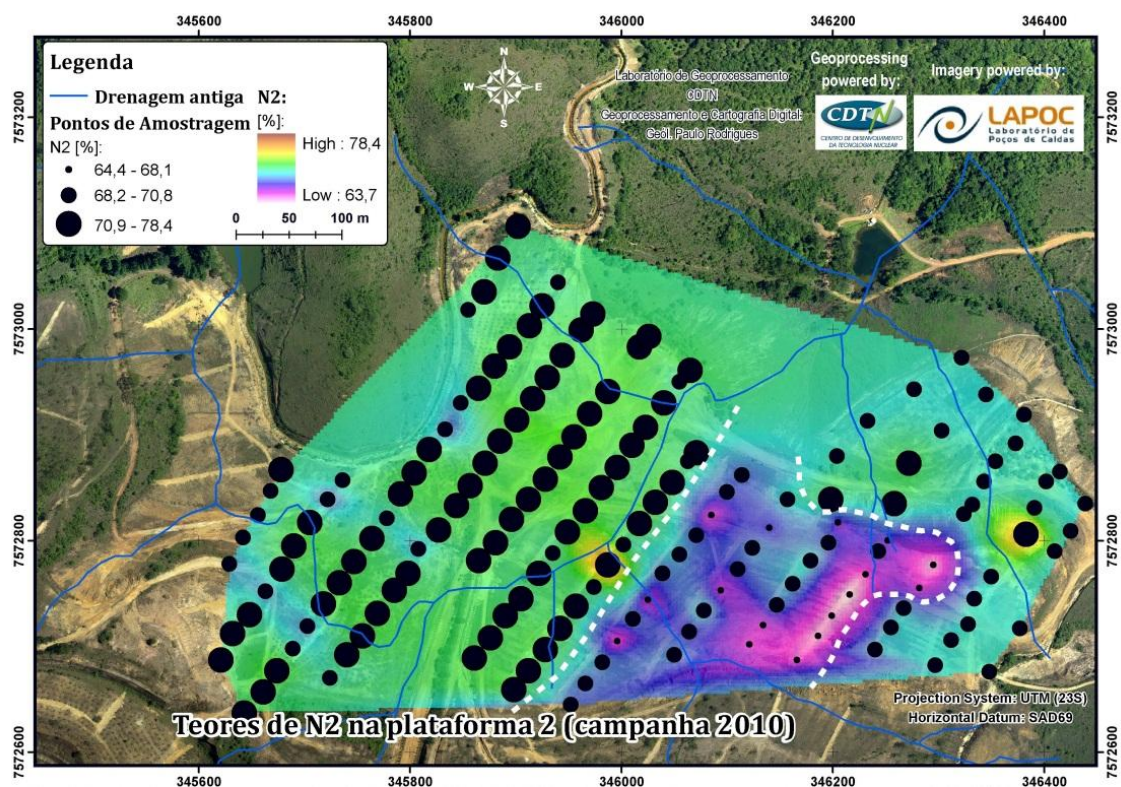


Figura 6.2 Concentrações de N_2 nas plataformas 1 e 2 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2010. A linha branca tracejada identifica regiões de domínio de formação de drenagem ácida.

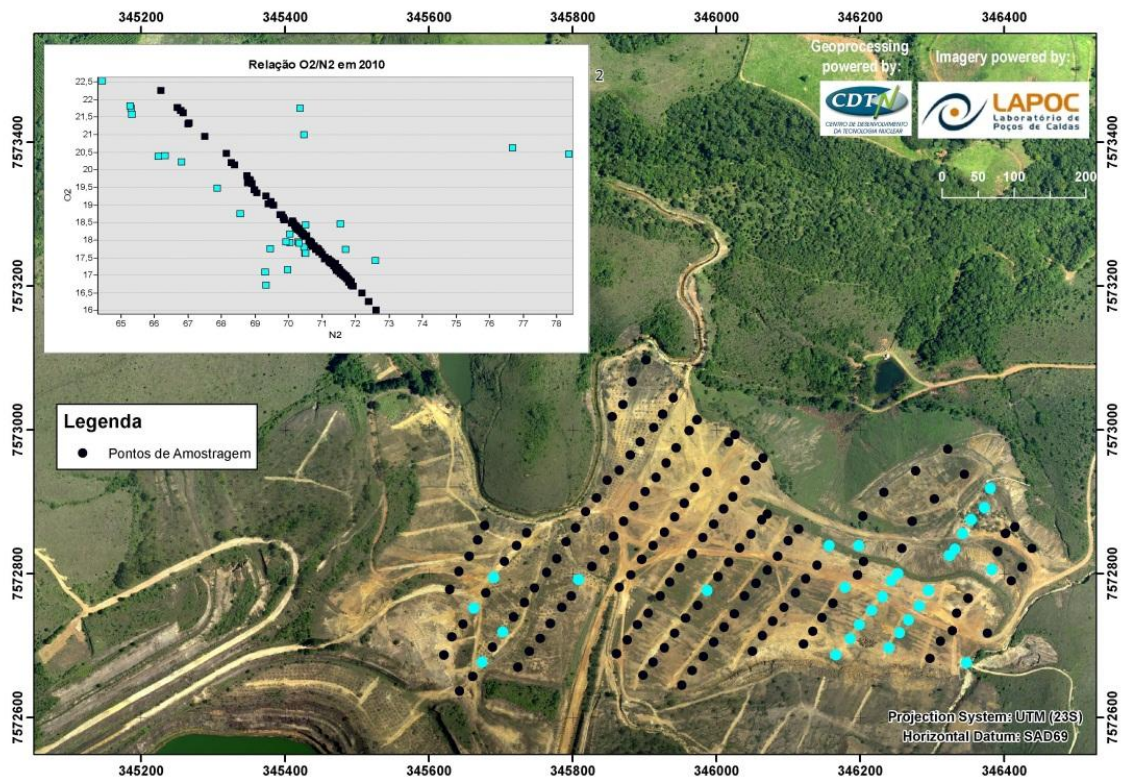


Figura 6.3 Os teores de O_2/N_2 apresentam uma correlação linear ($R^2=0,85$), conforme mostrado no gráfico. Os pontos azuis no gráfico estão identificados no mapa. A região oeste da pilha apresenta amostras com maior correlação entre os gases.

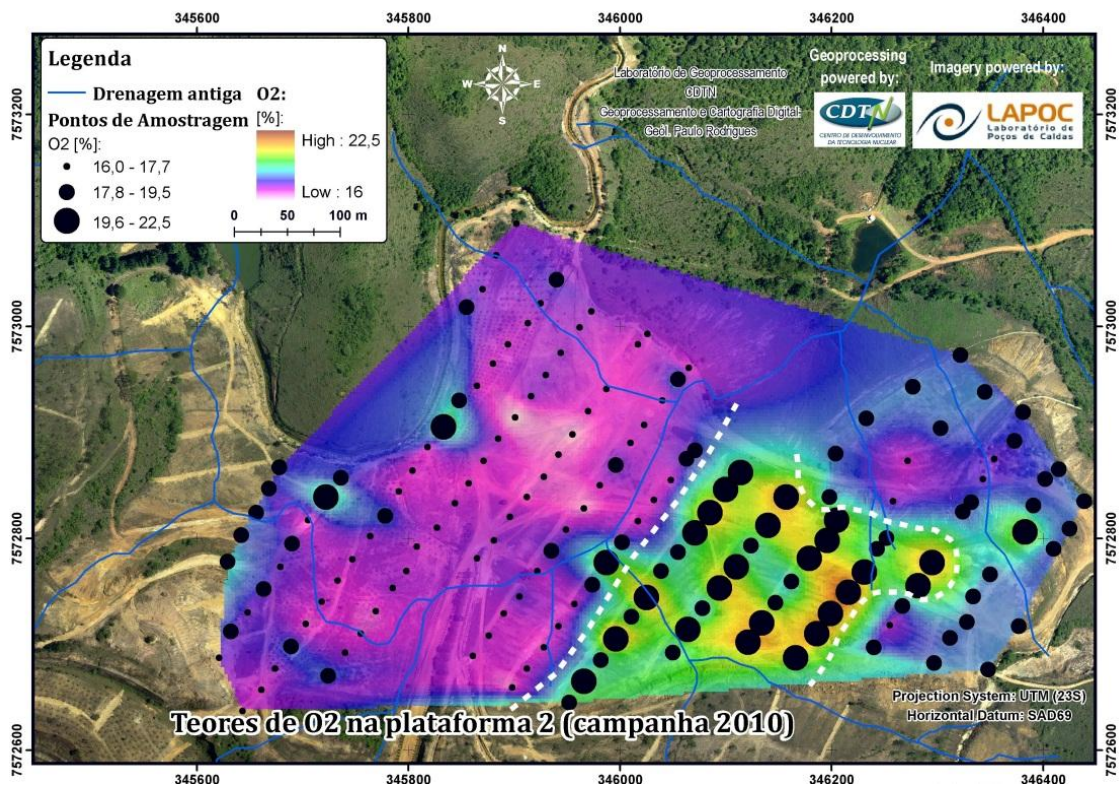


Figura 6.4 Concentrações de O_2 nas plataformas 1 e 2 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2010. A linha branca tracejada identifica regiões de domínio de formação de drenagem ácida.

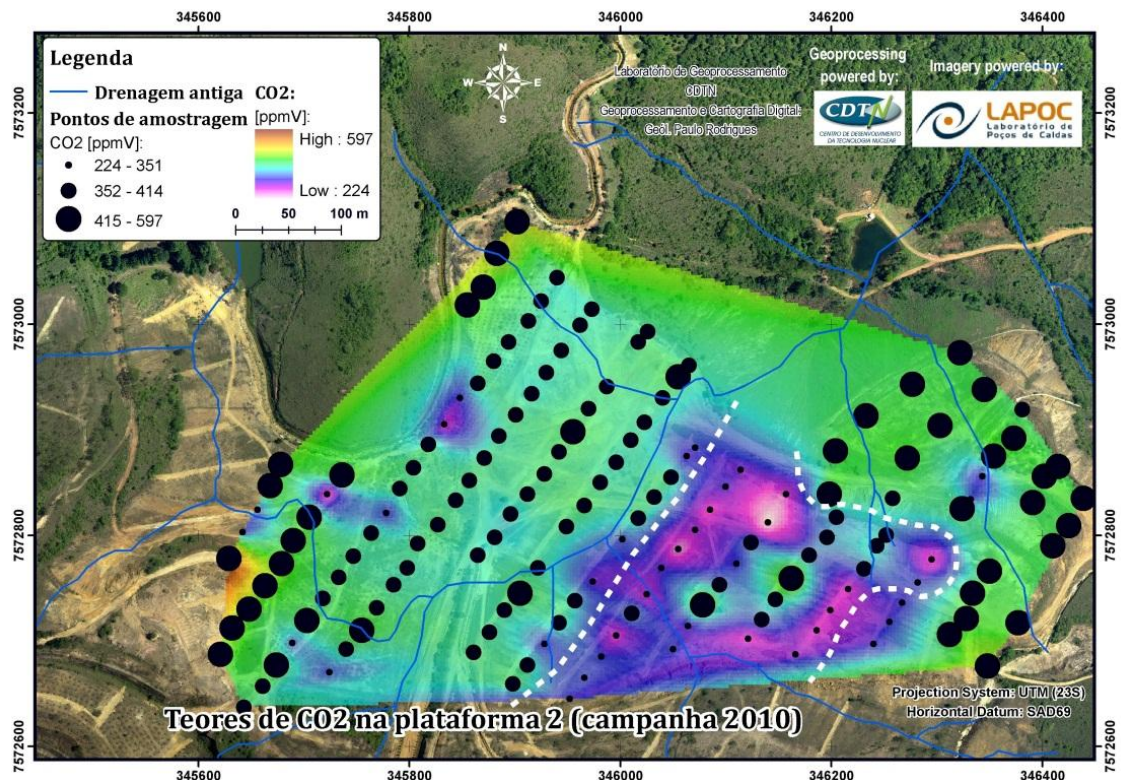


Figura 6.5 Concentrações de CO_2 nas plataformas 1 e 2 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2010. A linha branca tracejada identifica regiões de domínio de formação de drenagem ácida.

A reação de oxidação de sulfetos, que leva ao consumo de O_2 , é uma reação exotérmica. A variação da temperatura foi medida a 40cm de profundidade, com o auxílio de um termômetro de precisão digital acoplado a uma sonda de 50cm de comprimento. A medida de temperatura da pilha é uma medida que está sujeita a variações diurnas e sazonais. No entanto, estes efeitos mostraram-se amortecidos a 40cm de profundidade e não explicam o comportamento que foi observado, uma vez que as medidas foram realizadas aleatoriamente no espaço e no tempo (figura 6.6).

A variação de temperatura no interior da pilha mostra que as regiões onde o O_2 é consumido ocorre o aumento da temperatura. A hipótese sugerida é que o ar entra pelo talude da pilha e reage com o material sulfetado. O calor é conduzido até a superfície, a partir de regiões mais profundas da pilha, por meio de correntes convectivas. A circulação de O_2 pela pilha dá características oxidantes ao meio, impedindo a formação de condições redutoras. Os teores de H_2 (figura 6.7) mostram concentrações elevadas do gás em regiões identificadas por teores reduzidos de N_2 , ou seja, regiões de fluxo estagnado. O acúmulo de água no interior da pilha faz com que a circulação de ar atmosférico seja reduzida, dando condições à formação de regiões redutoras. A

identificação de H_2 na pilha confirma a existência de regiões com características deste tipo, sem contato com a atmosfera, o que permitem a formação e estabilidade do gás.

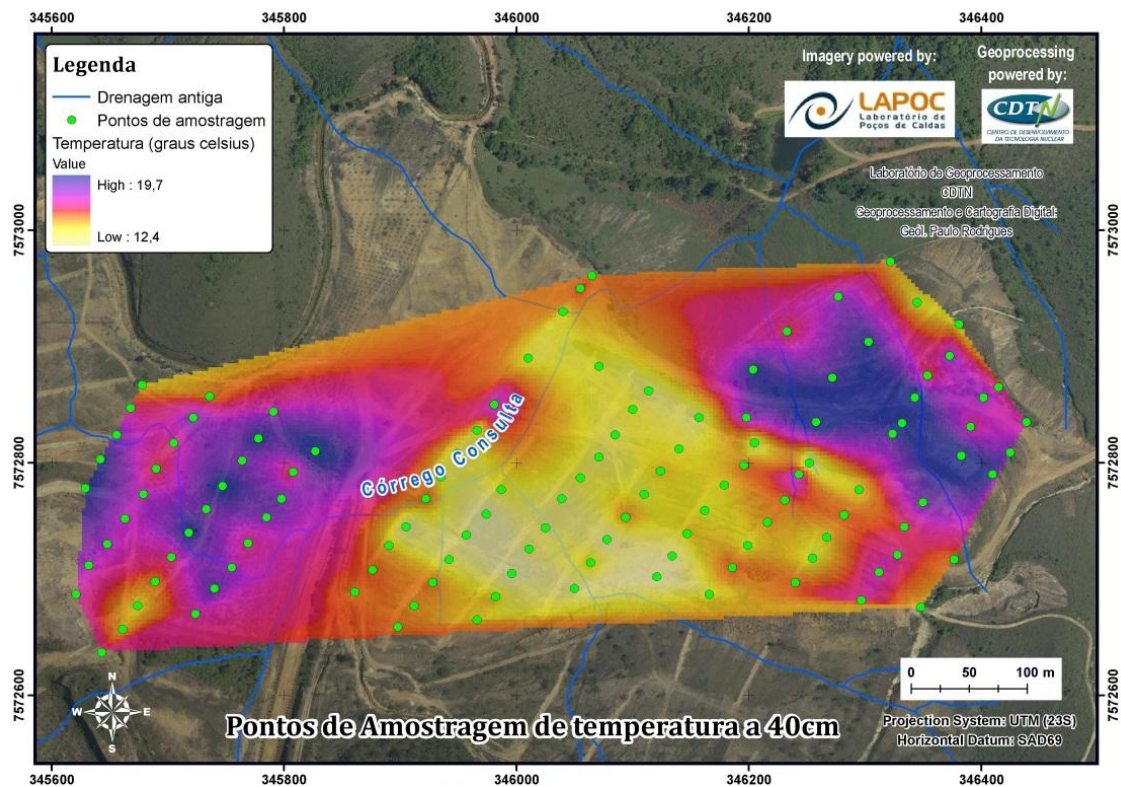


Figura 6.6 Mapa de temperatura do bota-fora 4 a 40cm de profundidade, segundo medida realizada em 2010.

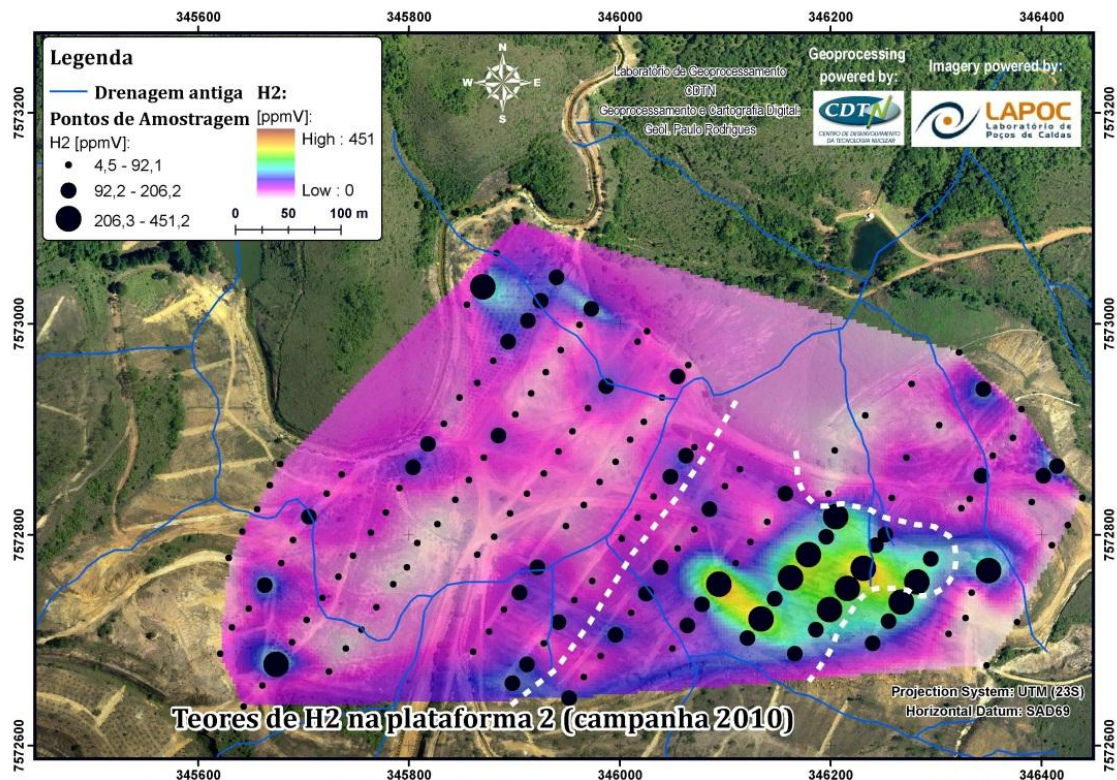


Figura 6.7 Concentrações de H₂ no bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2010. A linha branca tracejada identifica regiões de domínio de formação de drenagem ácida.

Por meio do método de otimização Quasi-Newton foi estabelecido um modelo matemático empírico que descreve a emissão de CO₂ pelo bota-fora 4 em função do fluxo de ar atmosférico, representado pelos teores de N₂, e o consumo de O₂ pelo processo de oxidação de sulfetos.

A emissão de CO₂ pela pilha, em função dos teores de O₂ e N₂ é dado pela equação 6.1 e apresenta R² = 0,48:

$$\frac{[CO_2]}{[CO_2]_{m\acute{a}x}} = (1,15 \pm 0,05) \frac{[N_2]}{[N_2]_{atm}} - (0,45 \pm 0,05) \frac{[O_2]}{[O_2]_{atm}} \quad (6.1)$$

onde [CO₂] é o parâmetro a ser estimado. A variável [CO₂]_{máx} é dada pelo teor máximo observado (596,64ppmV), [N₂]_{atm} e [O₂]_{atm} são dados pelo teor do gás na atmosfera (78,1% e 20,9%, respectivamente) e [N₂] e [O₂] referem-se às concentrações observadas dos gases nos respectivos pontos de amostragem. Utilizando os dados apresentados, a equação 6.1 pode ser simplificada, obtendo a equação 6.2:

$$[CO_2] = (687 \pm 29) \frac{[N_2]}{[N_2]_{atm}} - (270 \pm 30) \frac{[O_2]}{[O_2]_{atm}} \quad (6.2)$$

Para as constantes estimadas foi obtido p-valores iguais à zero, indicando que as estimativas não se encontram correlacionadas (p-valor < 0,05). A equação 6.3 representa a função erro que foi minimizada durante o processo de otimização, onde a variável *OBS* refere-se ao valor observado do parâmetro e *PRED*, o valor predito. A figura 6.8 apresenta a relação entre a concentração de CO₂ predita e a concentração de CO₂ estimada. A correlação entre os valores apresentam uma variação máxima de ±20%.

$$[Error] = \sum_{i=1}^n (OBS - PRED)^2 \quad (6.3)$$

O modelo obtido para previsão de emissão de CO₂ pela pilha corrobora com as observações realizadas a partir das representações gráficas nos mapas: i) o fluxo de ar na pilha favorece a oxidação de sulfetos e conseqüentemente a emissão de CO₂ devido à atividade microbiana. Logo, os teores de N₂ e CO₂ apresentam uma correlação positiva; ii) o consumo de oxigênio favorece a emissão de CO₂. Logo, reduções nos teores de O₂ indicam um aumento na atividade dos microorganismos, o que caracteriza uma correlação negativa. Além disso, o valor das constantes $687/270 \approx 2,5$ indica que o processo oxidativo na pilha é mais influenciado pelo efeito do N₂ que do O₂, ou seja, pela entrada de ar atmosférico.

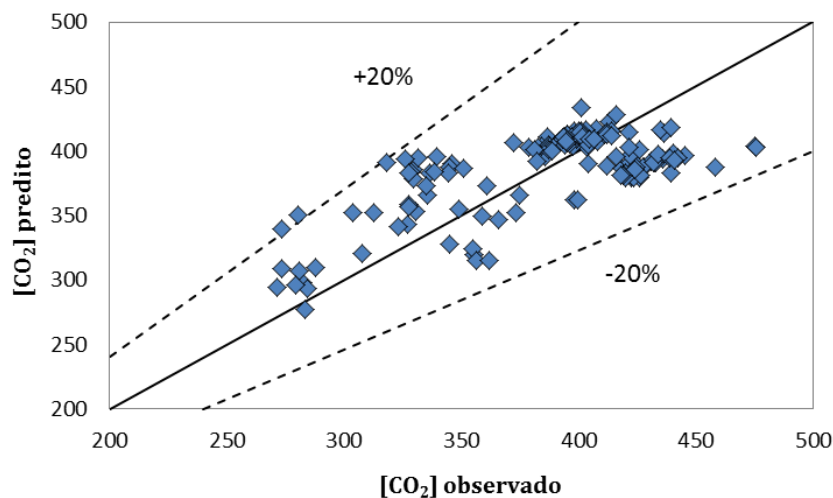


Figura 6.8 Correlação entre as concentração de CO_2 observada e predita.

A campanha de amostragem em 2012 caracterizou-se pela perda de correlação entre a exalação de CO_2 , em função das concentrações de O_2 e N_2 . A hipótese que se propõe é que as trincheiras escavadas sobre o bota-fora 4, entre uma campanha de amostragem e outra, afetaram a taxa de difusão, aumentando-a, fazendo com que elas passassem a atuar como drenos.

Fleming (2010) após testes de campo utilizando infiltrômetro de anéis e permeâmetro de Guelph, concluiu que a argila que recobre o bota-fora 4 é adequada para esta função devido à sua baixa permeabilidade. Portanto, a hipótese que se propõe é que anteriormente a escavação das trincheiras, o cenário que se encontrava era de uma pilha cuja cobertura superficial poderia ser considerada estanque. Desta forma, os gases coletados a 40cm de profundidade refletiam os processos ocorridos no interior da pilha devido à circulação das correntes de convecção, que transportavam os gases característicos do processo oxidativo. A troca gasosa, entre a atmosfera e a superfície da pilha, era minimizada pela baixa permeabilidade da camada de argila.

Após a escavação das trincheiras, ocorrida em 2010, estas foram amostradas e fechadas com o material escavado. Materiais escavados tendem a sofrer expansão, empolamento, alterando o volume inicial. A porosidade e, conseqüentemente, a permeabilidade hidráulica da superfície foi aumentada. O aumento na permeabilidade hidráulica da superfície da pilha fez com que as amostras, coletadas a 40cm de profundidade, passassem a sofrer maior influência dos gases oriundos da atmosfera que daqueles que

caracterizam o processo de geração de drenagem ácida. A tabela VI.1 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos em 2010 e 2012.

Tabela VI.1 Teores de gases obtidos para as amostragens realizada em 2010 e 2012 nas plataformas 1 e 2.

Gás	Amplitude dos teores de gás	
	2010	2012
O ₂	16 a 22,5%	18,3 a 20,9%
N ₂	64,4 a 78,4%	63,7 a 70,2%
CO ₂	230 a 588ppmV	325 a 596ppmV
H ₂	4,5 a 451,2ppmV	0 a 288ppmV

Na figura 6.9 observa-se a inversão das regiões de maior e menor concentração de O₂ em relação aos resultados obtidos na campanha de 2010. A região da pilha, contígua a cava da mina, caracterizada em 2010 pelos baixos teores do gás, refletem agora teores que variam entre 20,3 a 20,9%, enquanto a região leste da pilha apresenta teores menores, entre 18,3 e 19,5%. Em geral, os teores de O₂ tornaram-se mais homogêneos, o que dá suporte a hipótese proposta.

Durante a execução da amostragem em 2012, um grupo de pesquisadores do Laboratório de Poços de Caldas (LAPOC/CNEN) executaram a amostragem de radônio nos mesmos pontos de amostragem. Foi utilizada a técnica de adsorção de Rn-222 em carvão ativado e posterior determinação por espectrometria gama (Hartley e Freeman, 1986 *apud* Chagas *et al.*, 2012). Os resultados dos teores de Rn-222 foram apresentados por meio de uma interpolação utilizando ferramentas de um sistema de informação geográfica (figura 6.10). A comparação das figuras interpoladas para as concentrações de O₂ e Rn-222 mostram que estes gases apresentam uma correlação diretamente proporcional. O gás Rn-222 é encontrado em maiores concentrações no interior da pilha, devido ao decaimento radioativo de radionuclídeos, e apresenta meia-vida de 3,8 dias. Quanto maior o teor de Rn-222 na superfície, menor foi o tempo necessário para que ele a atingisse. Desta forma é possível caracterizar as variações de permeabilidade hidráulica da pilha.

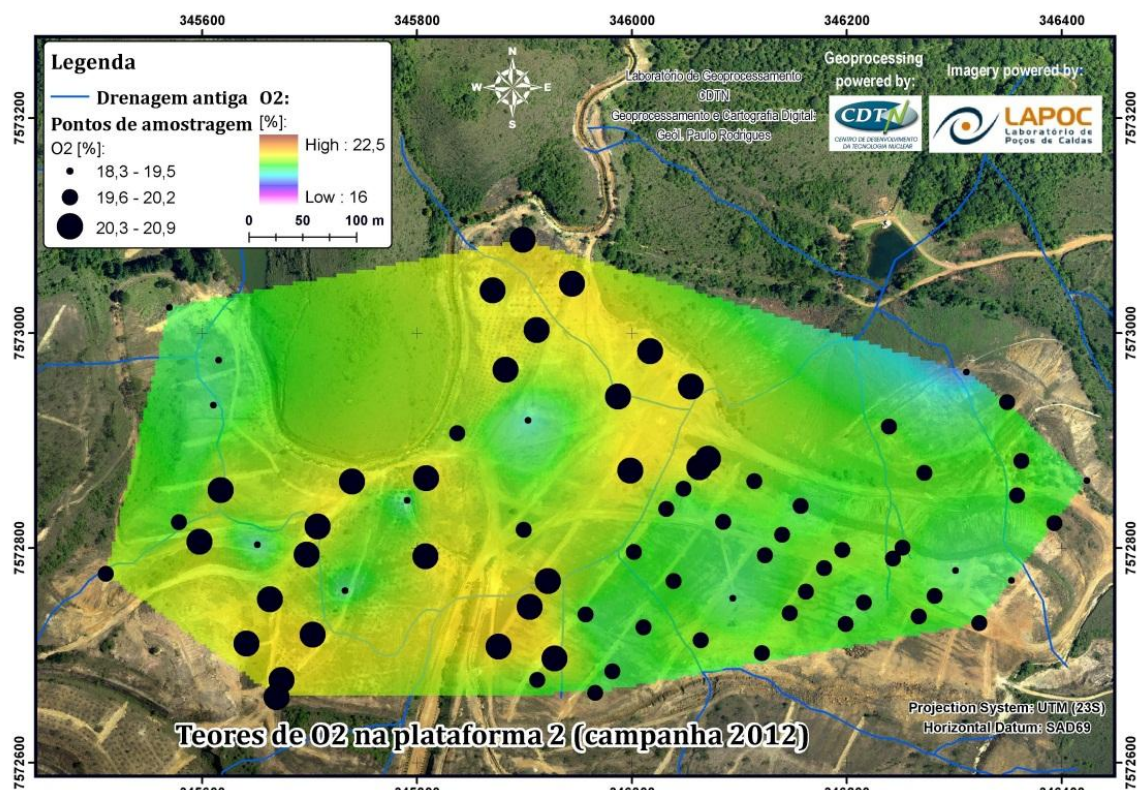


Figura 6.9 Concentrações de O₂ nas plataformas 1 e 2 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2012.

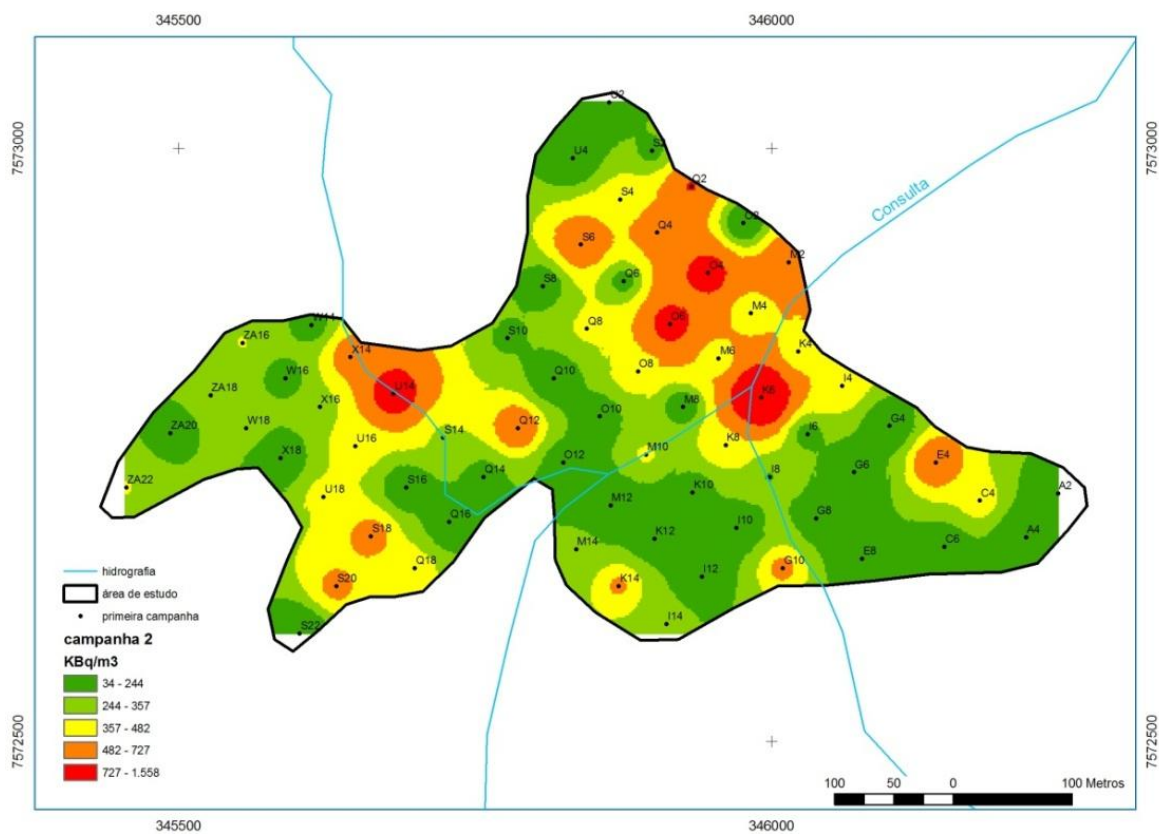


Figura 6.10 Mapa da concentração de radônio nos diversos pontos de amostragens (Chagas et al., 2012)

Os teores de CO_2 , segundo a amostragem realizada em 2012 (figura 6.11) mostraram-se levemente alterados. Este comportamento confirma que, assim como o Rn-222, os teores mais elevados de CO_2 são provenientes do interior da pilha e, por isso, não foram fortemente alteradas. Os teores de N_2 (figura 6.12) mostraram que a região leste da pilha não apresentou variações significativas no período de 2010 a 2012. A região localizada a oeste da pilha, no entanto, teve redução em torno de 10%, indicando que o novo cenário promoveu uma distribuição mais homogênea dos teores superficiais de N_2 . Em 2010, os teores de N_2 variaram de 78,4 a 64,4%. Em 2012 esta variação diminuiu e passou a ser de 70,2 a 63,7%.

A homogeneização dos teores de N_2 e O_2 , em função de um maior contato com a atmosfera, afetou diretamente a estabilidade de H_2 . Conforme a figura 6.13, os teores de H_2 identificados em 2012 foram aproximadamente 10% dos valores registrados em 2010, com exceção de uma pequena área localizada a extremo oeste da pilha. No entanto, nenhuma comparação pode ser feita com os resultados obtidos em 2010, pois a área referida não foi amostrada nesta campanha.

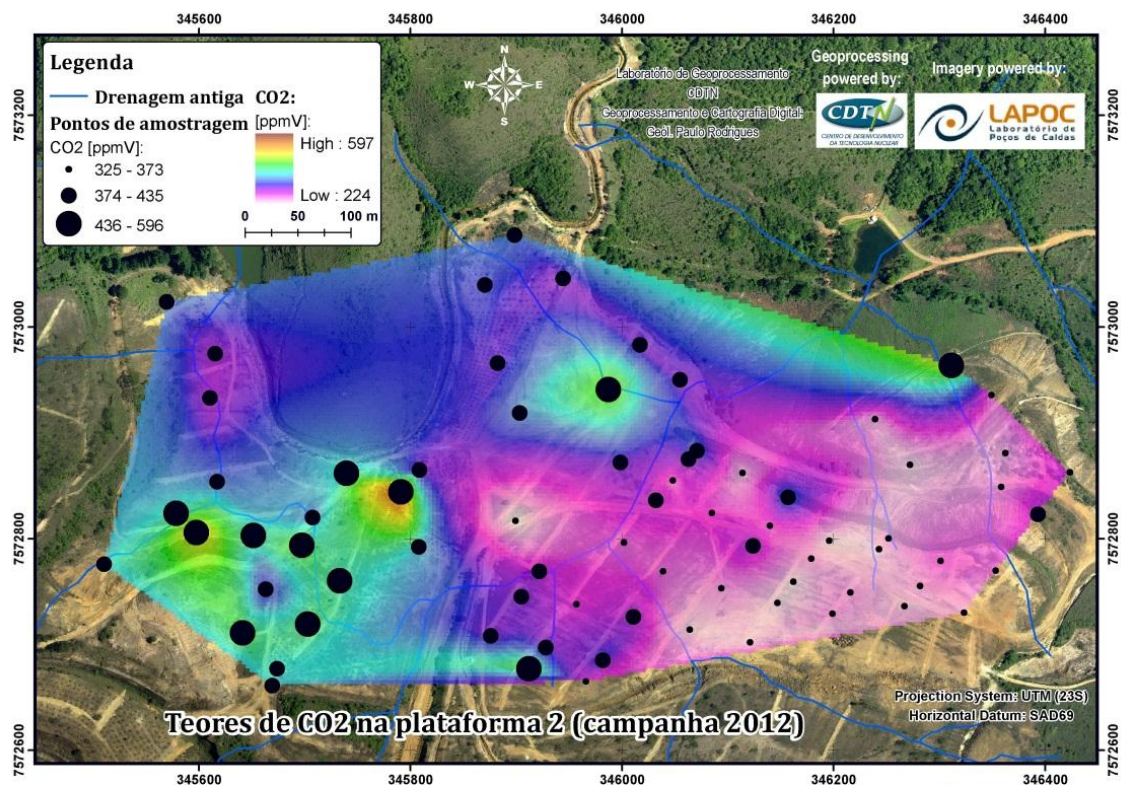


Figura 6.11 Concentrações de CO_2 nas plataformas 1 e 2 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2012.

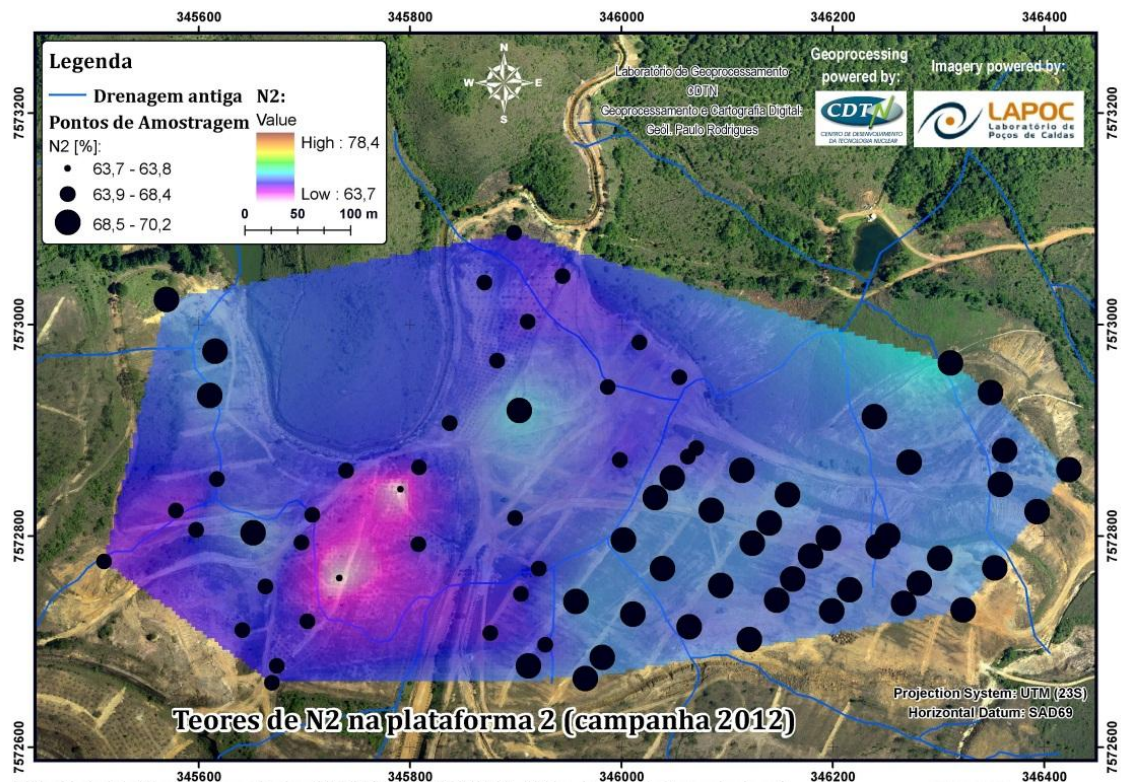


Figura 6.12 Concentrações de N₂ nas plataformas 1 e 2 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2012.

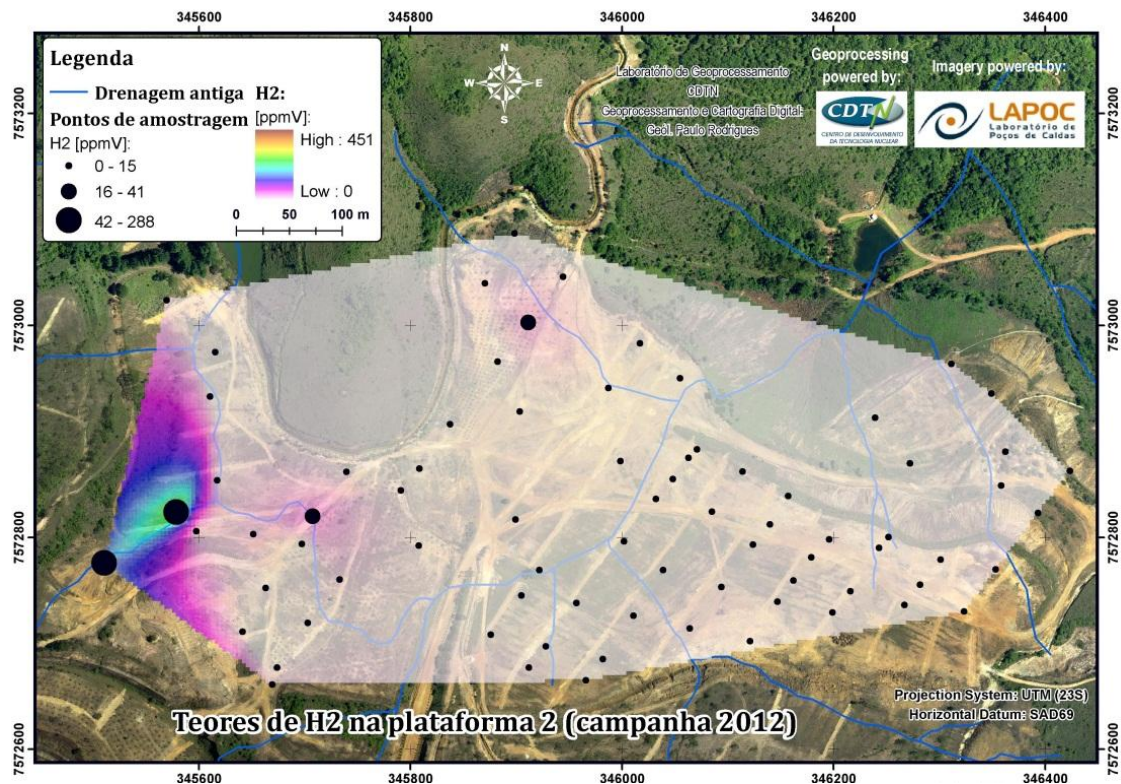


Figura 6.13 Concentrações de H₂ nas plataformas 1 e 2 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2012.

As plataformas superiores (PL3 (a e b), PL4 e PL5)(figura 6.14) apresentam uma escassez de informações, pois, para todos os trabalhos de pesquisa realizados até agora, que tiveram o bota-fora 4 como objeto de estudo, consideraram a plataforma 2 como representativa do todo. A amostragem das plataformas 3, 4 e 5 executadas em 2012 tiveram como objetivo o levantamento de informações e caracterização preliminar da área e posterior comparação com os demais resultados obtidos.

Nesta região, não foi possível a coleta de amostras nos taludes devido à sua declividade. Portanto, os resultados obtidos para cada plataforma foram interpolados individualmente. Os resultados dos gases das plataformas superiores apresentaram variações sutis em relação aos resultados obtidos para as plataformas inferiores (tabela VI.2).

A interpolação dos resultados de N_2 (figura 6.15) para as plataformas 3, 4 e 5 sugerem que o fluxo preferencial de entrada de ar dá-se pela direção norte-sul. Os valores de N_2 são mais elevados próximos aos taludes e tendem a diminuir à medida que penetram na pilha.

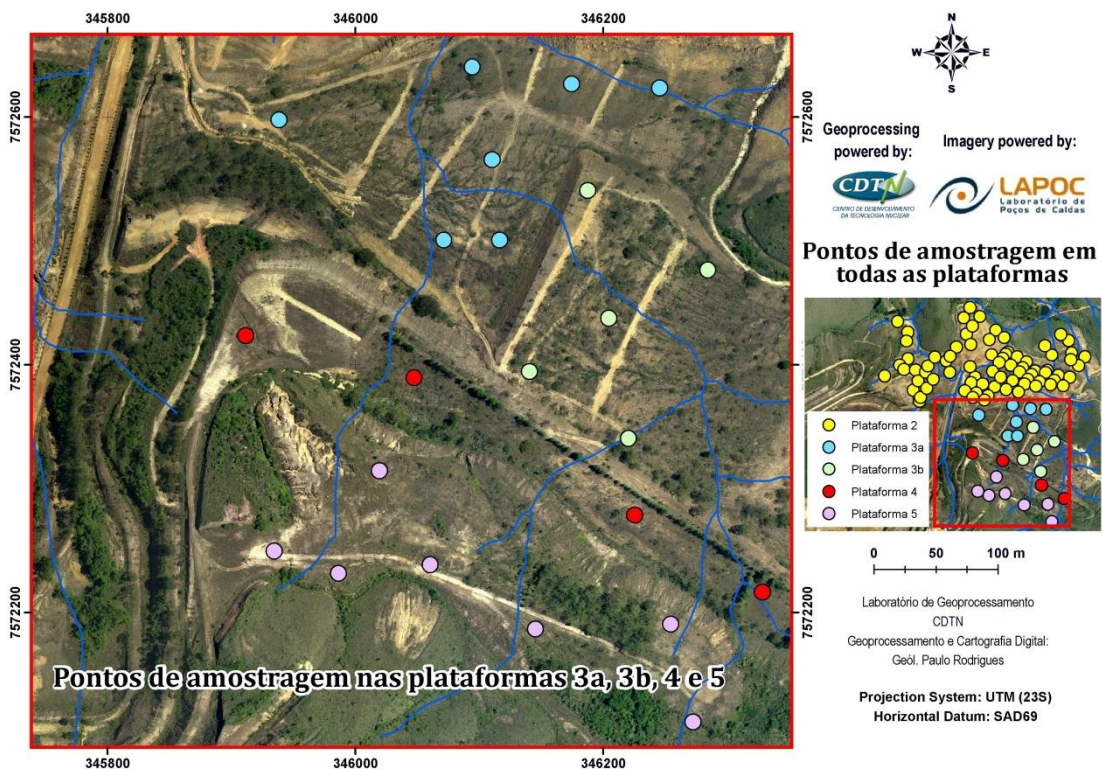


Figura 6.14 Localização dos pontos de amostragem nas plataformas 3, 4 e 5.

Tabela VI.2 Teores de gases obtidos para as plataformas superiores (PL3, PL4 e PL5) em 2012.

Gás	Amplitude dos teores de gás
O ₂	19,55 a 20,07%
N ₂	68,5 a 69,2%
CO ₂	330 a 423ppmV
H ₂	0,88 a 4,39ppmV

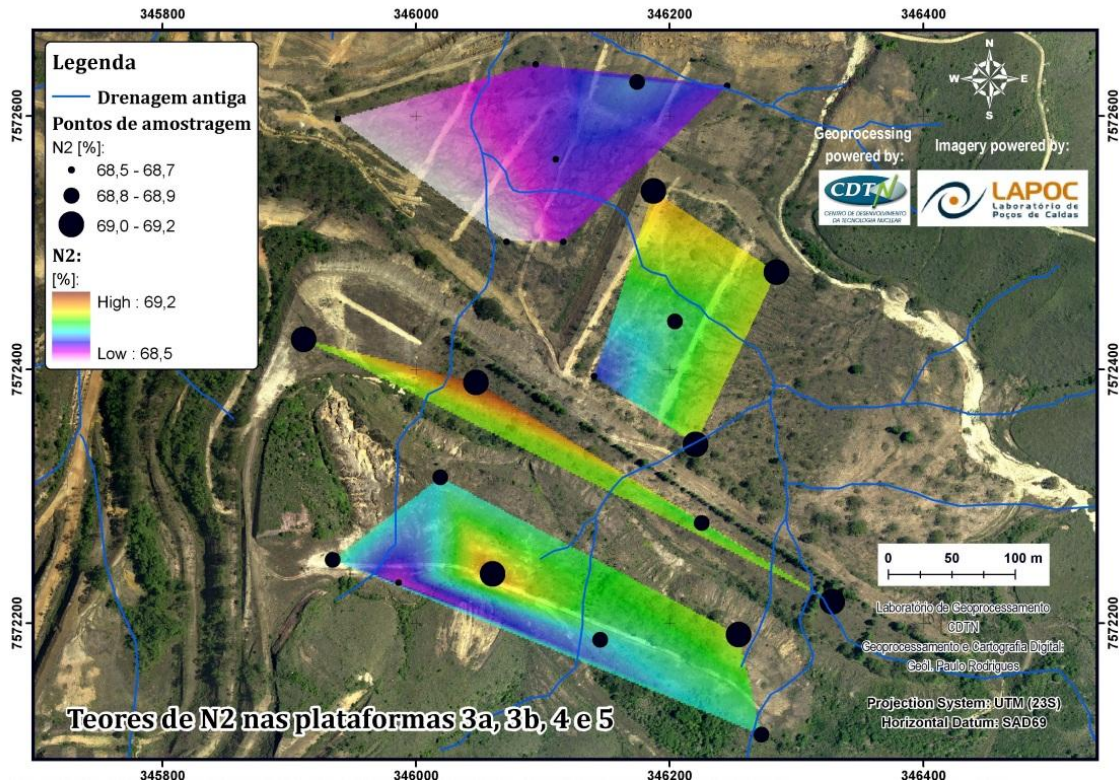


Figura 6.15 Concentrações de N₂ nas plataformas 3, 4 e 5 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2012.

Os resultados obtidos para o O₂ (figura 6.16) indicam que o teor de gás é sutilmente reduzido nas regiões próximas aos taludes. Segundo Molson *et al.* (2005), as regiões próximas ao talude tendem a ser mais reativas, por estarem mais expostas ao intemperismo. A efetividade dos processos geoquímicos próxima aos taludes é suportada pelos resultados de CO₂, onde se observa uma maior exalação do gás (figura 6.17). Os teores de H₂ (figura 6.18) tendem a se concentrar nas extremidades noroeste (NW) e sudeste (SE), na base das bermas de equilíbrio da pilha, região para onde são drenadas as águas superficiais da pilha. O encharcamento do material destas regiões dá condições para a formação de H₂. No entanto, é importante salientar que estas não podem ser consideradas áreas de fluxo de água estagnado, uma vez que os teores de

H₂ nas plataformas superiores (PL3, PL4 e PL5) são aproximadamente 100 vezes menor que os teores identificados nas plataformas inferiores (PL1 e PL2).

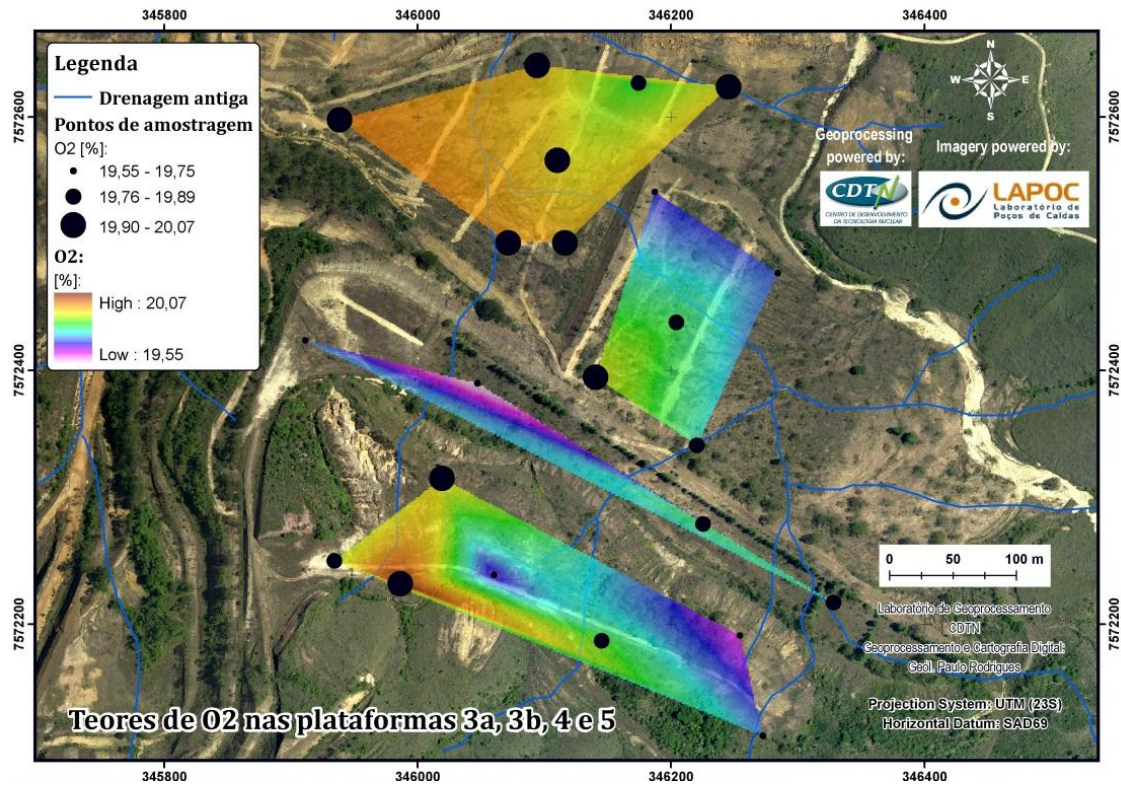


Figura 6.16 Concentrações de O₂ nas plataformas 3, 4 e 5 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2012.

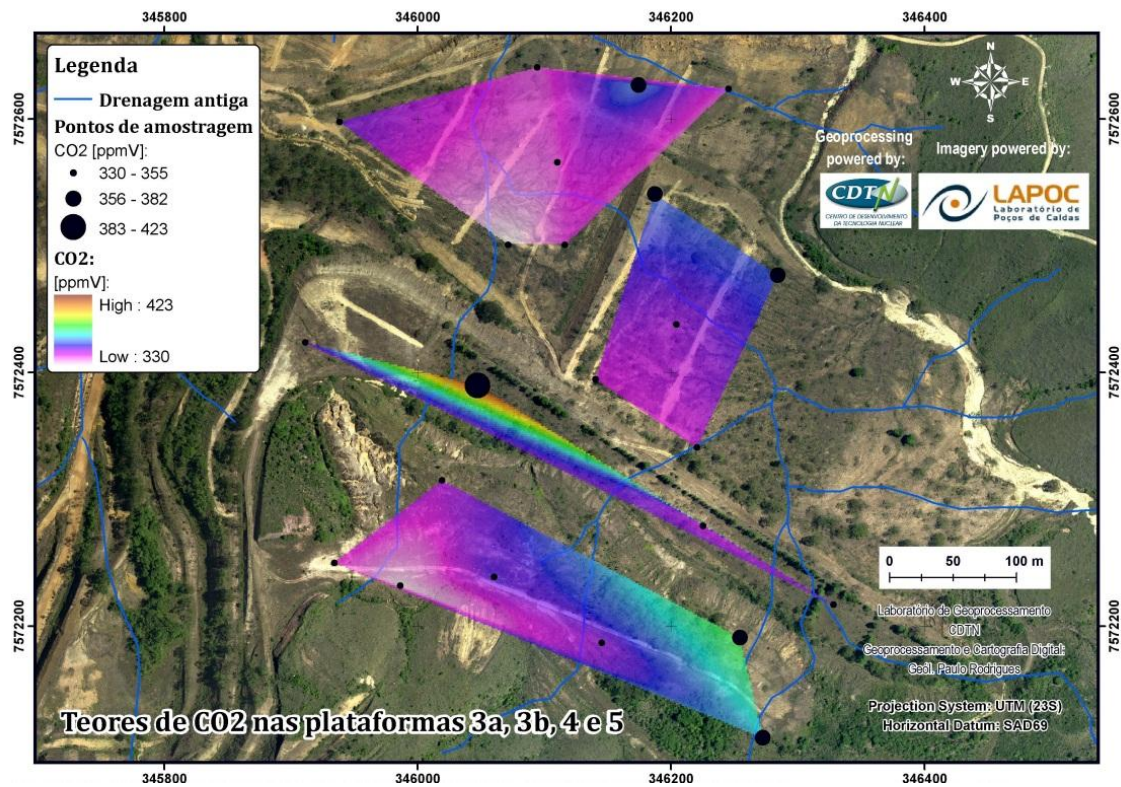


Figura 6.17 Concentrações de CO₂ nas plataformas 3, 4 e 5 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2012.

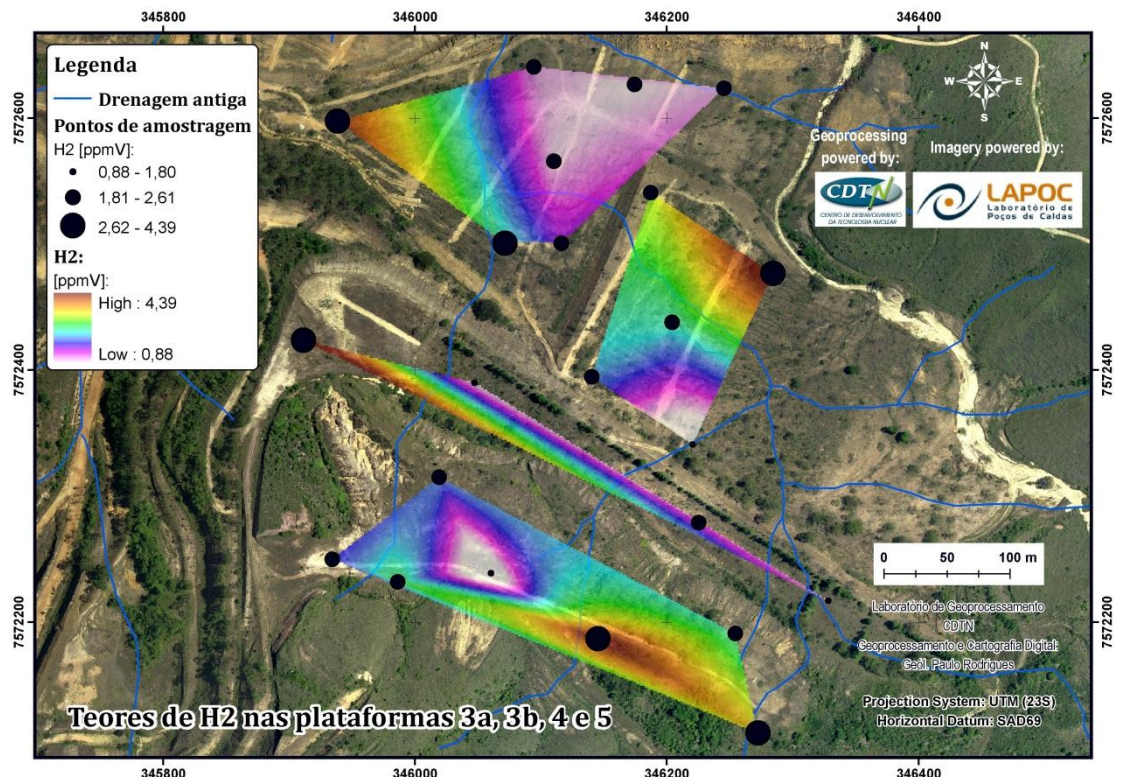


Figura 6.18 Concentrações de H₂ nas plataformas 3, 4 e 5 do bota-fora 4, segundo amostragem realizada em 2012.

A emissão de CO₂ pelas plataformas superiores foi correlacionada com os teores de O₂, N₂ e H₂, apresentando uma correlação de 85%.

$$\begin{aligned}
 \frac{[CO_2]}{[CO_2]_{m\acute{a}x}} = & (14,7 \pm 3) \frac{[N_2]}{[N_2]_{atm}} + (21,4 \pm 6) \frac{[O_2]}{[O_2]_{atm}} \\
 & - (3.576 \pm 1046) \frac{[H_2]}{[H_2]_{m\acute{a}x}} - (39,5 \pm 9,9) \frac{[N_2]}{[N_2]_{atm}} \frac{[O_2]}{[O_2]_{atm}} \\
 & + (2.630 \pm 811) \frac{[N_2]}{[N_2]_{atm}} \frac{[H_2]}{[H_2]_{m\acute{a}x}} \\
 & + (1.327 \pm 355) \frac{[O_2]}{[O_2]_{atm}} \frac{[H_2]}{[H_2]_{m\acute{a}x}}
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

onde [CO₂] é o parâmetro a ser estimado. A variável [CO₂]_{máx} é dada pelo teor máximo observado (423ppmV), [N₂]_{atm} e [O₂]_{atm} são dados pelo teor do gás na atmosfera (78,1% e 20,9%, respectivamente), [H₂]_{máx} é o teor máximo do gás identificado (4,39ppmV) e [N₂], [O₂] e [H₂] referem-se as concentrações observadas dos gases nos respectivos pontos de amostra.

Para as constantes estimadas, assim como no modelo anterior, foi obtido p-valores iguais à zero e mesma função erro foi minimizada durante o processo de otimização. Observa-se que no modelo otimizado obtido para as plataformas PL3, PL4 e PL5, o CO₂ apresenta uma correlação positiva com o teor de O₂. O modelo empírico gerado correlacionou as variáveis inseridas, no entanto, estas correlações não fazem sentido, sob o ponto de vista hidrogeoquímico. Devido a amplitude reduzida das variáveis (tabela VI.2), os resultados obtidos por meio do método de otimização estariam em uma faixa restrita de valores. Desta forma foi obtida uma regressão espúria, onde os fenômenos de causa e efeito não estão relacionadas, embora haja uma correlação estatística.

6.1.1 Análise química dos gases

A fim de se validar a metodologia e identificar o método analítico mais conveniente para a análise dos gases, metade das amostras (duplicatas) foram enviadas para análise

via espectrometria de massas (MS) em El Salvador, e a outra metade foi analisada no Brasil pelo método de cromatografia gasosa (GC). A figura 6.19 apresenta os resultados analíticos e respectivas variações entre os métodos.

Os resultados obtidos para os teores de N_2 via espectrometria de massas, em geral, apresentaram uma variação positiva de até 10% em relação aos resultados obtidos via cromatografia gasosa. Para o oxigênio, o método de espectrometria de massas demonstrou maior sensibilidade que a variação dos teores com o método via cromatografia gasosa. No entanto, a diferença entre os resultados não ultrapassou $\pm 20\%$.

Os resultados foram considerados satisfatórios, uma vez que as amostras, além de serem submetidas à análise por metodologias distintas, em laboratórios distintos, foram submetidas a condições ambientais variadas. No caso das amostras enviadas para análise em El Salvador, estas foram submetidas à despressurização durante o transporte e posteriormente a pressurização devido à análise ter sido realizada próxima do nível do mar.

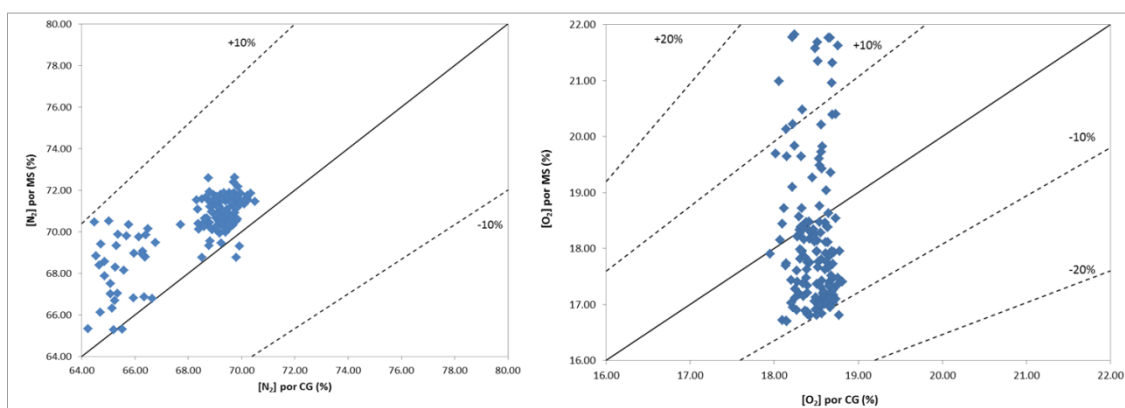


Figura 6.19 Comparação da análise de gases via cromatografia gasosa (GC) e espectrometria de massas (MS). A esquerda é apresentada a comparação dos resultados analíticos para o N_2 e a direita, para o O_2 .

Em função dos custos, experiência do laboratório e por apresentar o certificado internacional ISO/IEC 17.025, que garante a qualidade de equipamentos, padrões e resultados de análises químicas, optou-se pelo método analítico de espectrometria de massas como mais adequado, sendo os mapas apresentados anteriormente construídos utilizando-se os resultados obtidos por meio desta metodologia analítica.

6.2 Fase aquosa

6.2.1 Caracterização geoquímica

A classificação da tipologia das águas que circulam no BF4 e das áreas de entorno foi feita com base na abundância dos íons majoritários. Procurou-se caracterizar a qualidade de águas subterrâneas e superficiais com base em amostragens realizadas em 2011 e 2012. Os teores médios das espécies químicas obtidos nesta tese e utilizados para esta caracterização estão disponíveis no apêndice III. A figura 6.20 apresenta os pontos de amostragens e dois perfis altimétricos, AB (figura 6.21) e AC (figura 6.22), traçados sobre o bota-fora 4 e respectivos níveis de água nos poços de monitoramento. O perfil altimétrico AB compreende os poços de monitoramento PM-40, PM-41, PM-42 e PM-43 e o perfil AC compreende os poços de monitoramento PM-40, PM-41, poço 3, poço 1 e a bacia Nestor Figueiredo (BNF).

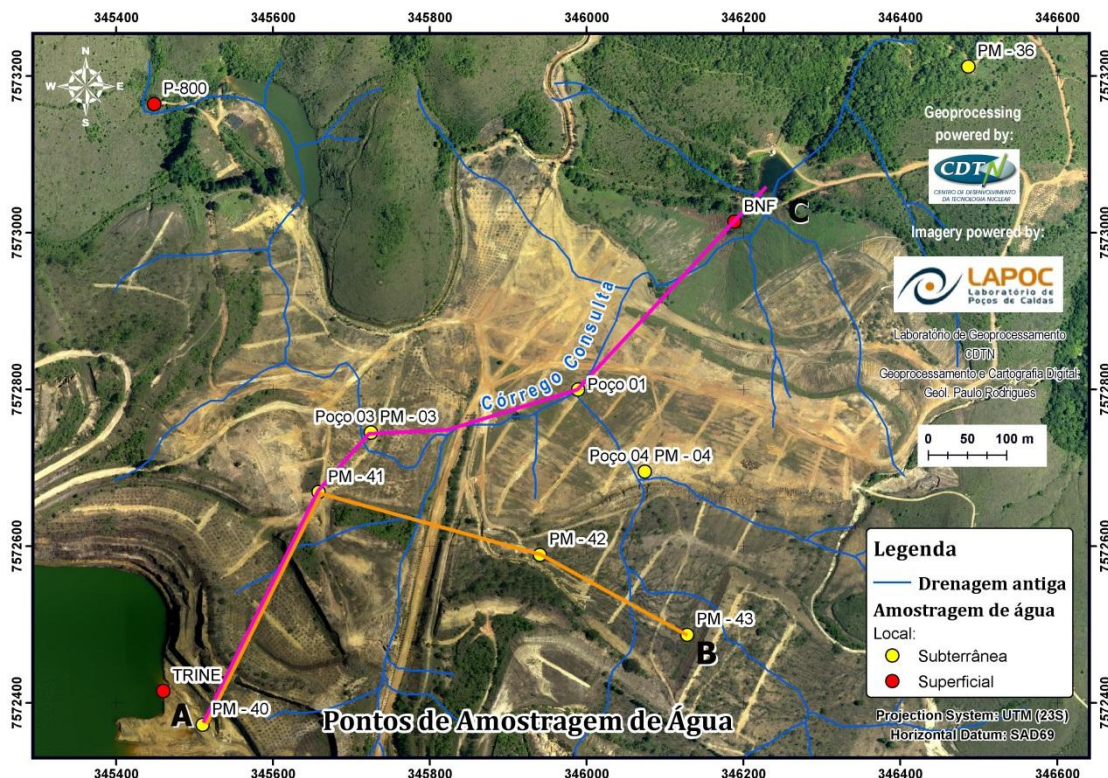


Figura 6.20 Pontos de amostragem de água e perfis altimétricos AB e AC traçados sobre o bota-fora 4.

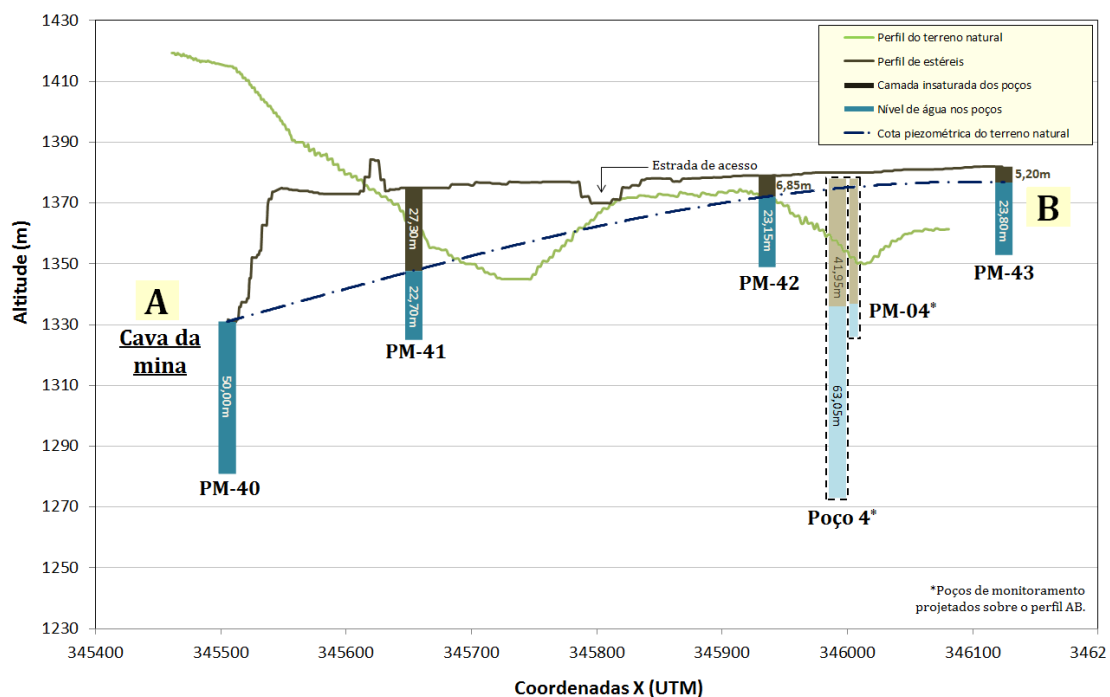


Figura 6.21 Perfil altimétrico AB, compreendendo os poços de monitoramento PM-40, PM-41, PM-42 e PM-43.

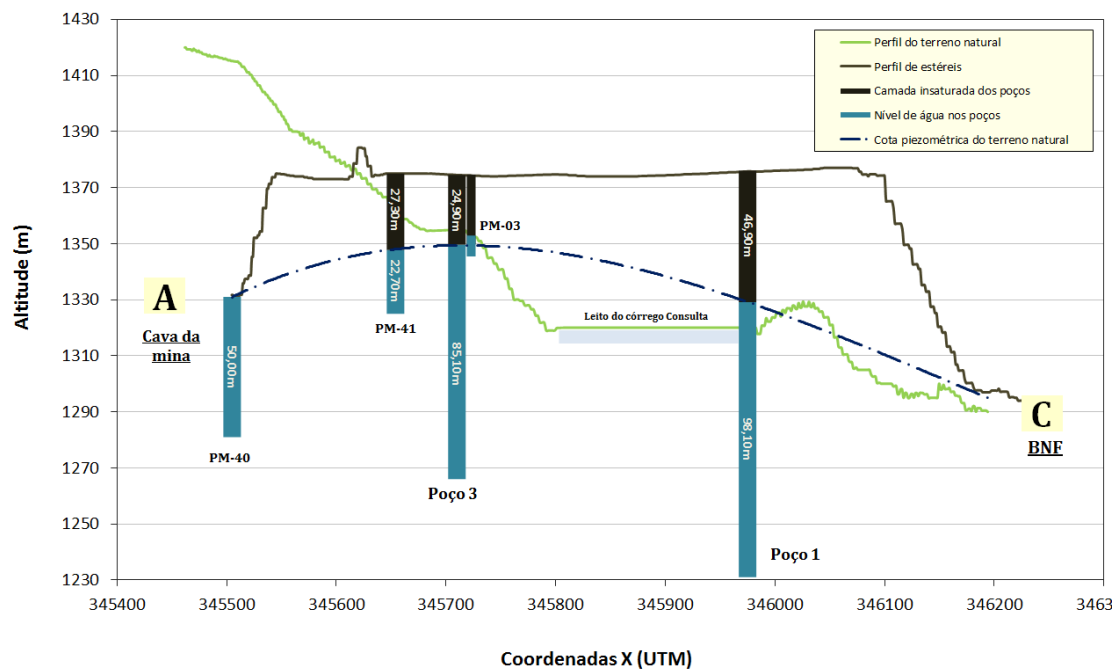


Figura 6.22 Perfil altimétrico AC, compreendendo os poços de monitoramento PM-40, PM-41, poço 3, poço 1 e bacia Nestor Figueiredo (BNF).

A cota piezométrica do terreno natural foi traçada com base no monitoramento do nível dos poços realizado em 2011 e 2012. Observa-se que a linha piezométrica para ambos

os perfis apresenta-se acima da cota do terreno natural em algumas regiões, indicando um fluxo ascendente. Embora o fundo do córrego do Consulto tenha sido previamente preparado com drenos profundos a fim de se evitar instabilidade geotécnica e geração de drenagem ácida, atualmente desconhece-se a integridade destes drenos.

A concentração iônica na água é o produto de processos e reações geoquímicas entre a fase aquosa e o meio geológico sob determinadas condições ambientais. O objetivo da caracterização hidroquímica das águas que percolam o bota-fora 4 é identificar aquelas que possuem origem e processos geoquímicos em comum. Desta forma, torna-se possível avaliar a ocorrência de misturas e contato entre elas.

A concentração dos íons majoritários foram plotados em um diagrama de Schoeller a fim de se comparar a variação da concentração iônica nas amostras. Assim, é possível avaliar visualmente as concentrações relativas dos íons. No diagrama de Schoeller a inclinação das linhas que conectam as concentrações iônicas indicam aquelas que possuem origem em uma fonte semelhante.

Os poços de monitoramento denominados poço 1, poço 3, poço 4, PM-03 e PM-04 foram instalados sobre a drenagem soterrada do córrego Consulto. Os resultados destes poços são apresentados a seguir (figuras 6.23 e 6.24). O poço 3 e PM-03 estão localizados lado a lado, assim como o poço 4 e PM-04. Por meio destes pares de poços de monitoramento é possível avaliar a qualidade das águas que circulam pelo maciço de estéril e as águas que circulam pelo terreno natural. Os poços 03 e 04 captam água a partir da rocha localizada em terreno natural, enquanto os poços de monitoramento PM-03 e 04 captam águas do maciço de estéreis.

O poço 3 e PM-03 (figura 6.23) apresentam características hidroquímicas semelhantes. Porém o poço de monitoramento PM-03 apresenta teores de HCO_3^- inferior e teores de SO_4^{2-} superior ao encontrado no poço 3. Este comportamento pode ser explicado pelo pH médio do poço 3 de 6,12 e do PM-03 de 3,88. O pH reduzido promove a remoção de íons bicarbonato da água e o teor elevado de SO_4^{2-} caracteriza o processo de oxidação de sulfetos.

O comportamento hidroquímico (figura 6.24) do poço 1 assemelha-se ao do poço 4, evidenciando a origem em comum destas águas. Conforme mostra a figura 6.20, o poço 1 está localizado à jusante do poço 4. As características hidroquímicas do poço de monitoramento PM-04, por sua vez, assemelham-se às do poço 4 em relação aos íons e pH, 6,04 e 6,10, respectivamente, e diferencia-se em relação ao teor de fluoreto. O poço de monitoramento PM-04 apresenta teor de fluoreto inferior ao poço 4. Estas características sugerem a possibilidade do contato destas águas por meio de um fluxo subterrâneo ascendente através do leito soterrado do córrego Consulta.

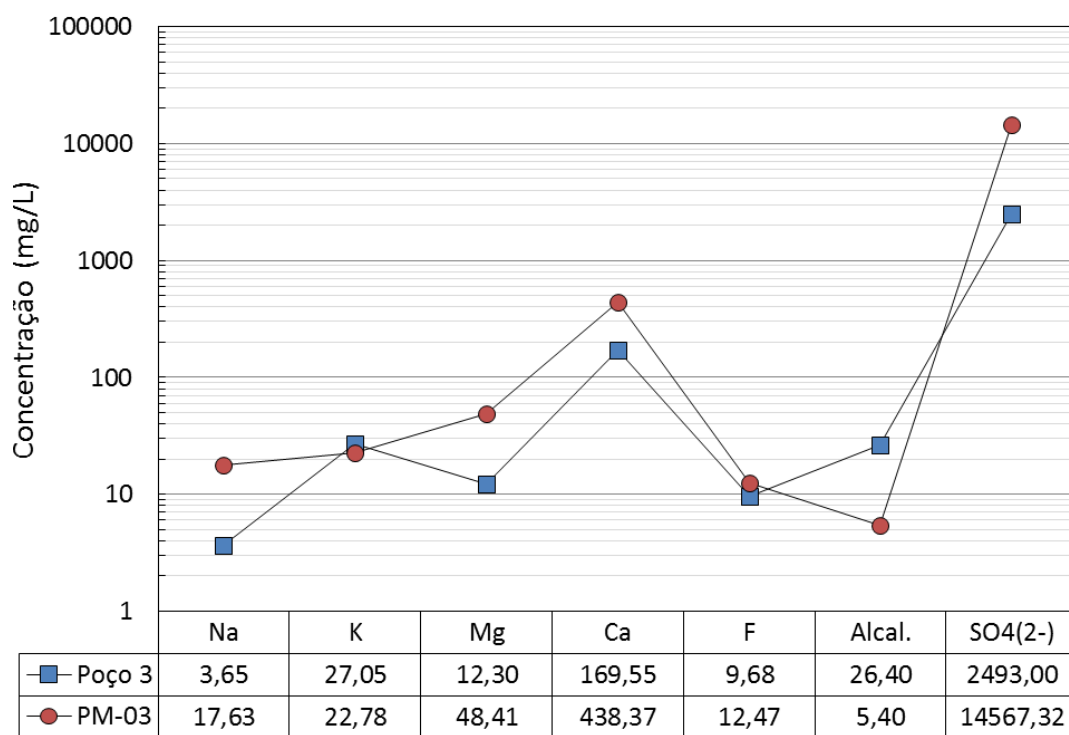


Figura 6.23 Diagrama de Schoeller elaborado a partir dos resultados de amostragens do Poço 3 e PM-03 realizadas em 2011 e 2012.

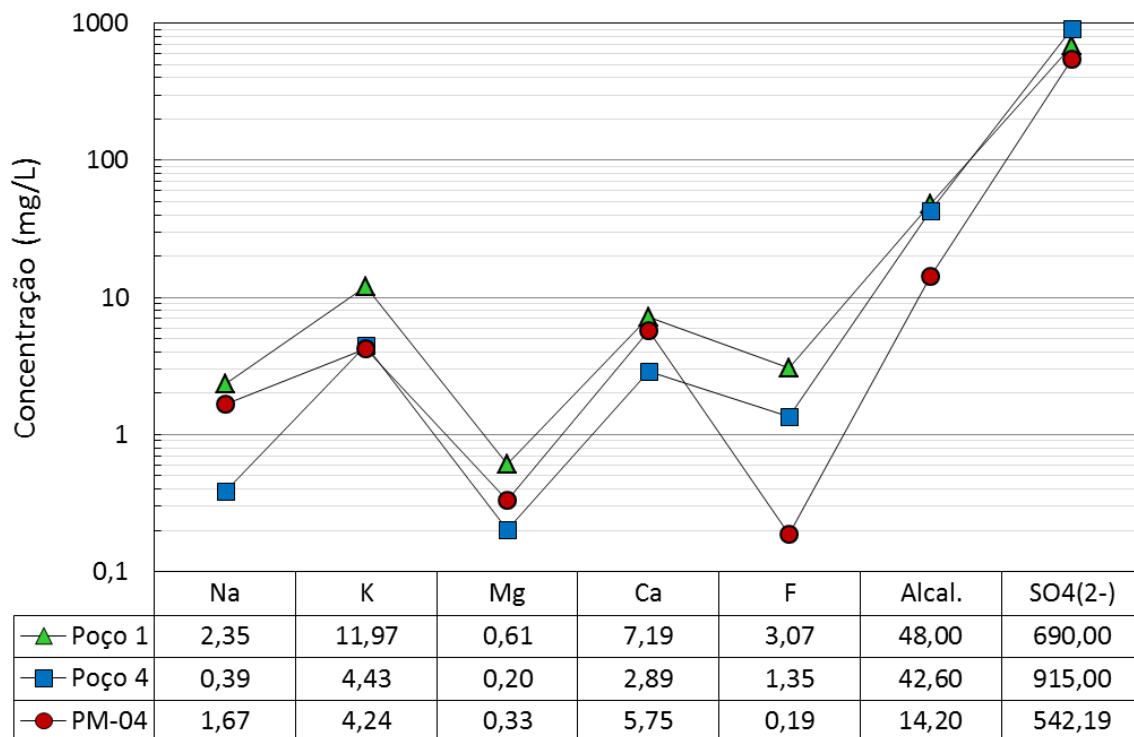


Figura 6.24 Diagrama de Schoeller elaborado a partir dos resultados de amostragens do Poço 1, Poço 4 e PM-04 realizadas em 2011 e 2012.

Os demais poços de monitoramento, PM-36, PM-40, PM-41, PM-42 e PM-43, foram perfurados em 2011. Portanto, apenas uma amostragem foi realizada em 2012. Os resultados são apresentados na figura 6.25. As características hidroquímicas das amostras dos poços de monitoramento representam a diversidade de águas abaixo do maciço de estereis da pilha e as áreas de entorno. Os poços de monitoramento PM-36 (pH 5,23), e PM-40 (pH 5,99) estão à jusante e à montante da pilha, respectivamente e, por conseguinte, apresentam características hidroquímicas distintas. As características do PM-42 (pH 10,89) e PM-43 (pH 7,47) assemelham-se, porém o primeiro apresenta teor de K superior ao do segundo. De acordo com a alocação destes poços de monitoramento, é possível que estas águas possuam origem comum, mas o contato com um terceiro tipo de água ou composição mineralógica do meio faz com que os teores de K e pH diferenciem-se. O poço de monitoramento PM-41 (pH 6,42) está localizado em um divisor de águas entre a cava da mina e o bota-fora 4. A composição hidroquímica deste poço apresenta linhas que conectam os teores iônicos, cujas declividades remetem aos teores dos poços PM-42 e PM-43, porém em concentrações mais elevadas.

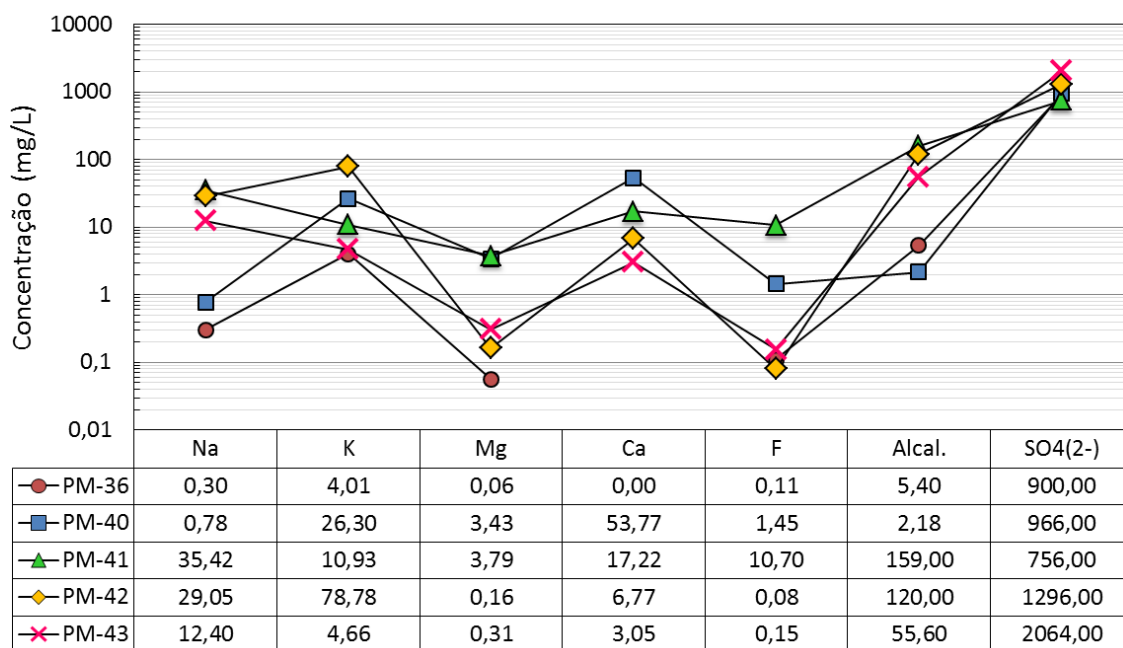


Figura 6.25 Diagrama de Schoeller elaborado a partir dos resultados de amostragens do PM-36, PM-40, PM-41, PM-42 e PM-43 realizadas em 2011 e 2012.

Dois pontos de água superficial, à montante do BF4, foram amostrados em 2012, ambos monitorados pelo operador (P-800 e TRINE) (figura 6.26). Um terceiro ponto de água superficial, à jusante da pilha, denominado bacia Nestor Figueiredo (BNF), foi caracterizado quimicamente e sua composição refere-se à qualidade das águas descarregadas pela pilha (figura 6.26). A caracterização das águas de drenagem da pilha (BNF) foi realizada de acordo com as amostragens realizadas em 2011 e 2012, e dados de monitoramento do operador de 2009 e 2010. A qualidade hidroquímica das águas descarregadas pelo bota-fora 4 (BNF, pH 3,47) e da cava da mina (TRINE, pH 3,83) apresentam semelhança iônica, porém foram identificados teores mais elevados de fluoreto nas águas que percolam o BF4. O ponto de amostragem, P-800 (pH 5,98), localizado à montante da bacia de retenção do córrego Consulta, apresenta baixa concentração de íons dissolvidos, assemelhando-se ao comportamento hidroquímico do PM-36 (figura 6.25). Ambas as amostras não apresentaram Ca.

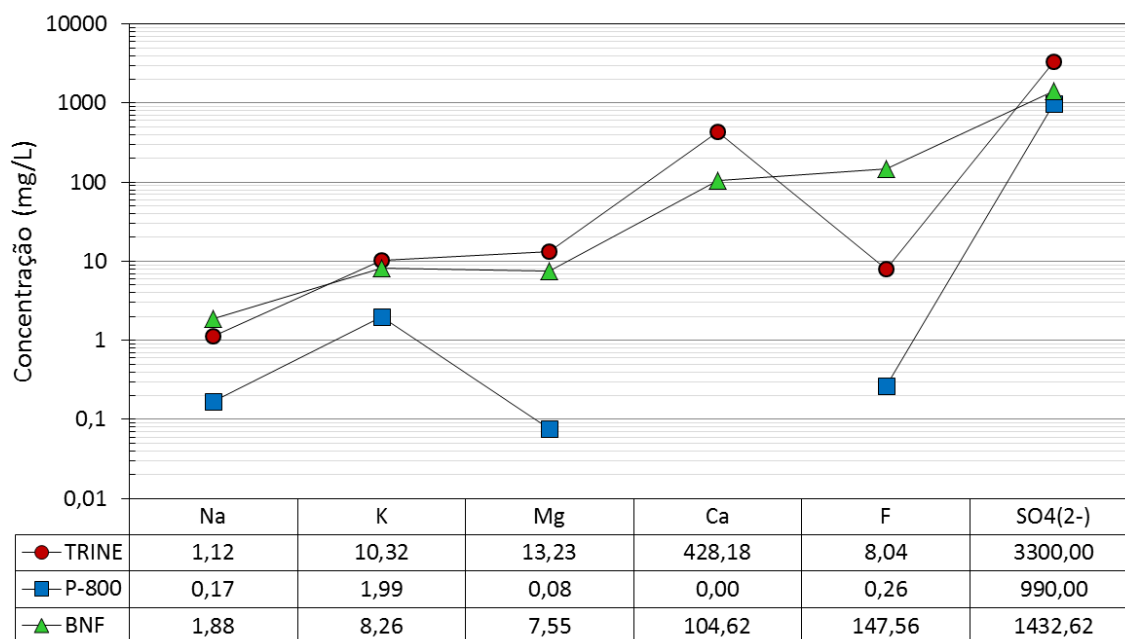


Figura 6.26 Composição das águas dos pontos de monitoramento à montante da pilha, P-800 e TRINE, à jusante, BNF, em 2011 e 2012.

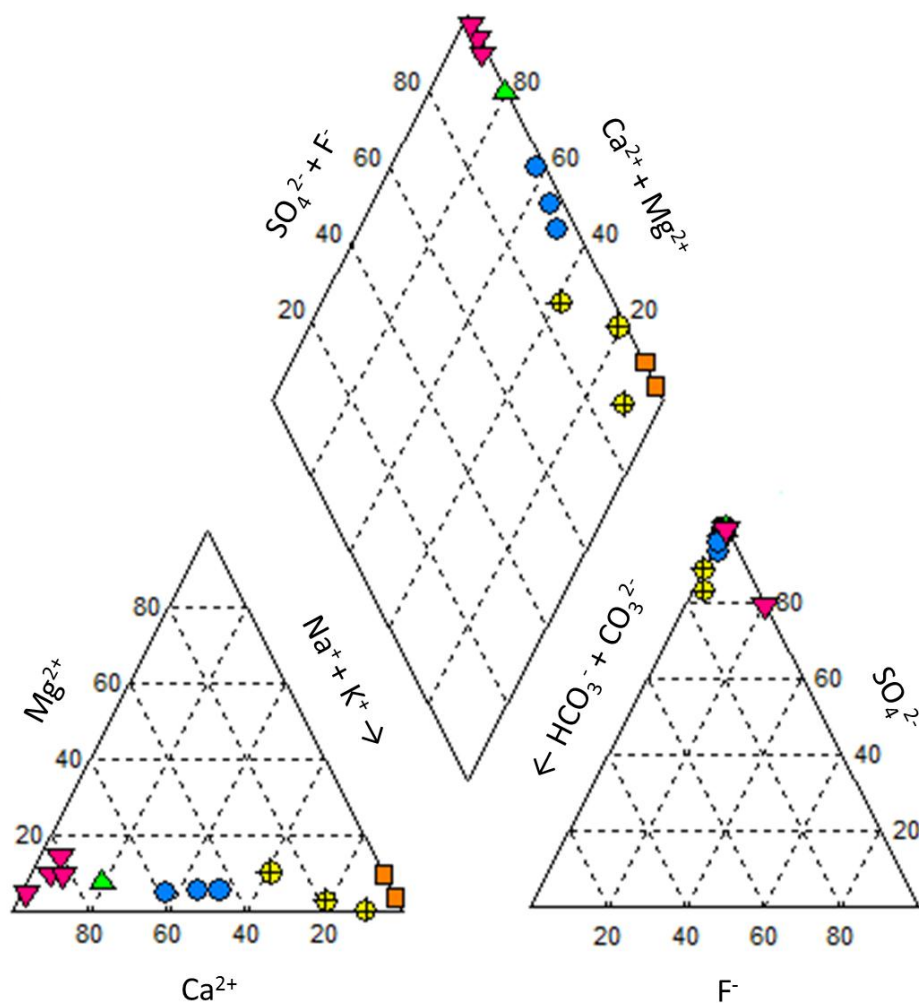
A concentração dos íons majoritários dissolvidos de cada uma das amostras foram plotadas em um diagrama ternário de Piper (figura 6.27). Dentre os ânions, o íon sulfato (SO_4^{2-}) é predominante em todas as amostras. Os teores de fluoreto, carbonato e bicarbonato nas amostras são ínfimos em relação aos teores de sulfato. A origem provável do íonfluoreto deve-se à presença de fluorita, mineral comumente encontrado na região (Cipriani, 2002). Portanto, as águas que circulam pelo bota-fora 4 e áreas de entorno, de acordo com a abundância aniônica, podem ser classificadas como sulfatadas. Em relação aos cátions, as amostras podem ser classificadas em: i) cálcica-magnesiânica, cuja soma dos teores percentuais dos íons Ca e Mg são superiores a 80%, e; ii) sódica-potássica, cuja soma dos teores percentuais dos íons Na e K superam 80%. Pode-se observar a ocorrência de uma tipologia intermediária, cujos teores de Ca+Mg e Na+K podem variar de 70 a 30%.

No diagrama de Piper (figura 6.27), as amostras de água foram classificadas em 5 grupos. O primeiro grupo é composto pelas amostras poço 3, PM-03, TRINE e BNF. Estas amostras apresentam características de formação de drenagem ácida de rocha devido o baixo pH e elevado teor de sulfato. O segundo grupo é composto pelas amostras de água do poço 1, poço 4 e PM-04. Apresentaram teores intermediários de Ca+Mg, entre 60 e 40%. O terceiro grupo é composto por uma única amostra, PM-40,

com teores catiônicos intermediários aos dos primeiro e segundo grupo. Os dois últimos grupos, quarto e quinto, apresentam teor de Na+K superior ou igual a 60%. O quarto grupo é representado pelas amostras de água provenientes dos poços de monitoramentos perfurados sobre o BF4 para a elaboração do modelo hidrogeológico do terreno (Golder, 2012): PM-41, PM-42 e PM-43. O quinto grupo é composto por amostras localizadas em torno do BF4 e não apresentaram contaminação: PM-36 e P-800.

Dentre as amostras de águas, podem ser classificadas como cálcica-magnesiana-sulfatada as amostras do poço 3, PM-03, PM-40, BNF e TRINE. As amostras PM-36, PM-42, PM-43 e P-800 são classificadas como sódica-potássica-sulfata. As demais amostras, poço 1, poço 4, PM-04 e PM-41, apresentam concentração catiônica intermediária aos grupos anteriormente citados. Por meio do diagrama de Piper (figura 6.27), é possível observar uma tendência a solubilização do sulfato de cálcio (CaSO_4) e possível saturação do meio pelo ânion. A saturação da fase aquosa pelo ânion pode levar a precipitação de fases sulfatadas no meio poroso. De acordo com Feitosa *et al.* (2007), o teor de sulfato superior à concentração de Ca^{2+} caracteriza águas ácidas provenientes da oxidação da pirita.

As amostras de água classificadas como cálcica-magnesiana-sulfatada, com exceção da amostra BNF, que está à jusante da pilha e representa a mistura de águas que circulam pelo BF4, estão localizadas a oeste da pilha, área contígua a cava da mina. Uma semelhança entre os processos geoquímicos ocorridos na cava da mina (TRINE e PM-40) e as demais águas desta classe é sugerida. Os pontos de amostragem, cujas águas foram classificadas como sódica-potássica-sulfatada, apresentam pH de águas naturais (P-800 e PM-36), pH neutro (PM-43) e pH alcalino (PM-42). As características hidroquímicas destas amostras indicam que estas áreas não refletem os impactos gerados pela produção de acidez do BF4. O diagrama de Piper mostra a tendência em que as águas que drenam o terreno natural têm a solubilizar CaSO_4 a medida em que estas correm na direção nordeste, seguindo o leito soterrado do córrego Consulta.



LEGENDA:

- Poço 1, Poço 4 e PM-04 (MDGeo, 2000)
- ⊕ PM-41, PM-42 e PM-43 (Golder, 2012)
- P-800 (água superficial) e PM-36 (Golder, 2012)
- ▲ PM-40 (Golder, 2012)
- ▼ Poço 3 e PM-03 (MDGeo, 2000), BNF e TRINE (água superficial)

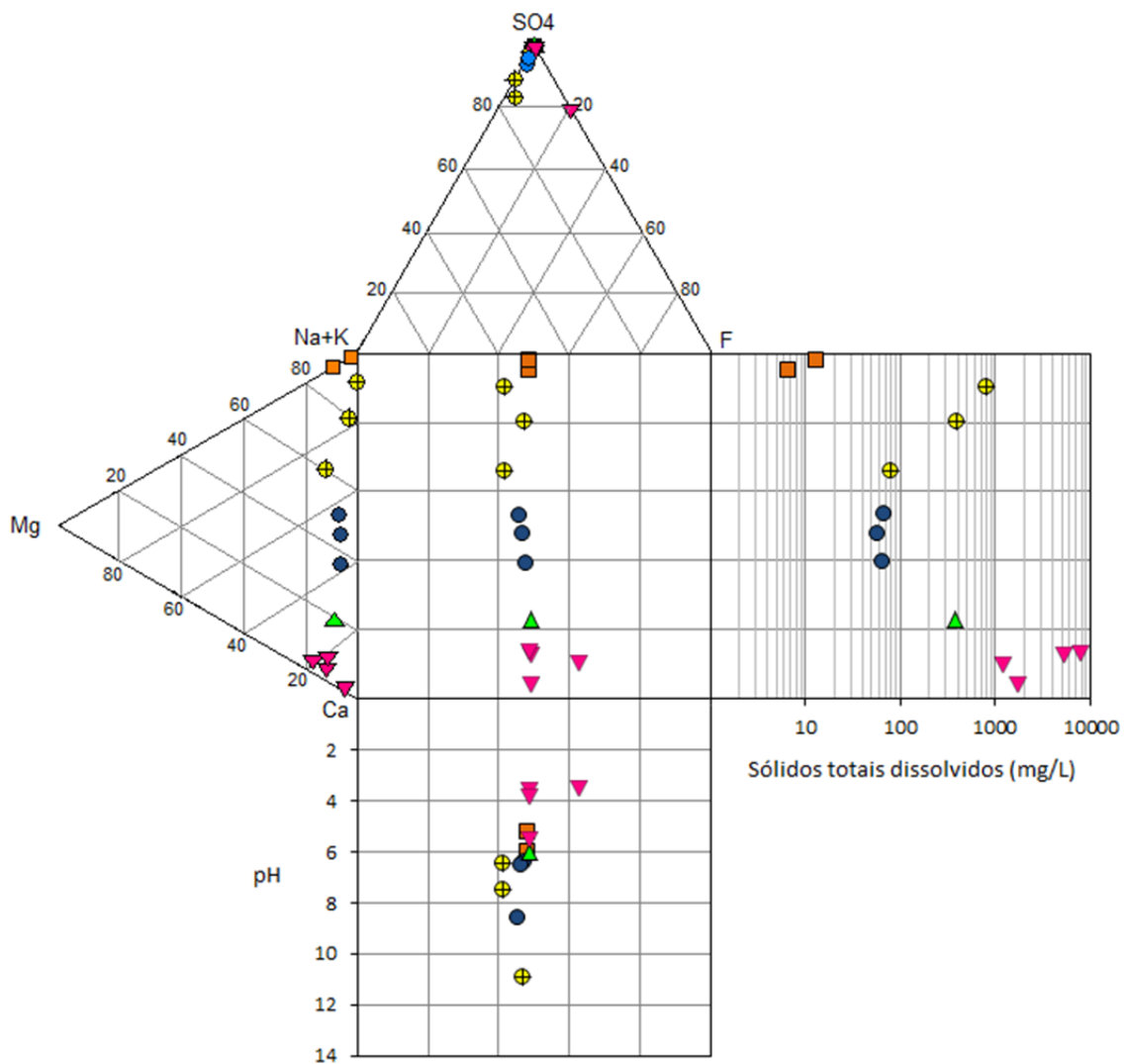
Figura 6.27 Diagrama de Piper representando fácies hidroquímicas diversas.

A concentração iônica das amostras foi comparada com os valores de pH e sólidos totais dissolvidos (TDS) por meio do diagrama expandido de Durov (figura 4.28). O diagrama expandido de Durov (figura 6.28) mostra que as águas com os teores mais elevados de sulfato (teor médio de 5375,79mg/L) são aquelas que apresentam a maior concentração de sólidos totais dissolvidos. Em geral, estas amostras são aquelas que apresentam valores reduzidos de pH, evidenciado, pois, o impacto da geração de acidez sobre estas águas. Devido à acidez elevada, estas águas tendem a solubilizar outras espécies. O

efeito contrário pode ser observado a medida que o pH das amostras aumentar. Nesta condição há uma redução na concentração de sólidos totais dissolvidos (TDS) e por conseguinte redução na concentração do ânion sulfato.

O diagrama de Pourbaix (figura 6.29) relaciona os valores de pH das amostras com os respectivos potenciais de oxi-redução. As amostras BNF e TRINE foram as que apresentaram as condições mais favoráveis para a ocorrência de oxidação. As amostras de água subterrânea apresentam características redutoras devido ao isolamento da atmosfera. Dentre estas, as que apresentaram características mais redutoras foram PM-42, PM-43 e poço 1.

A figura 6.30 mostra a condutividade elétrica das amostras ($\mu\text{S}/\text{cm}$) de acordo com a concentração dos sólidos totais dissolvidos (mg/L). As amostras mais impactadas pela geração de acidez (BNF, TRINE, poço 3 e PM-03) apresentam alta condutividade elétrica, indicando a presença de íons minoritários dissolvidos (metais).



LEGENDA:

- Poço 1, Poço 4 e PM-04 (MDGeo, 2000)
- ⊕ PM-41, PM-42 e PM-43 (Golder, 2012)
- P-800 (água superficial) e PM-36 (Golder, 2012)
- ▲ PM-40 (Golder, 2012)
- ▼ Poço 3 e PM-03 (MDGeo, 2000), BNF e TRINE (água superficial)

Figura 6.28 Diagrama estendido de Durov representando fácies hidroquímicas das águas que circulam pelo BF4 e áreas de entorno.

6.2.2 Análise espectral de séries temporais

Séries temporais de precipitação, descarga de drenagem ácida e sua composição química, monitoradas mensalmente pelo operador, durante 30 meses, no período de janeiro de 2007 até junho de 2009, foram selecionadas para esta análise. Este período foi escolhido devido à regularidade na coleta e por serem os dados mais atualizados disponibilizados pelo operador.

A análise das séries temporais de precipitação e descarga fornece informações importantes para a caracterização hidráulica do sistema. A relação entre descarga e precipitação (figura 6.29) é de grande interesse, pois a precipitação é um parâmetro facilmente medido e que pode influenciar significativamente na descarga, que é uma das variáveis mais relevante para o tratamento das águas ácidas (Sahu *et al.*, 2009). De acordo com as séries temporais de descarga e precipitação, observa-se que os picos de vazão de drenagem ácida ocorrem entre os meses de janeiro e março e o período de chuvas dura de outubro a abril.

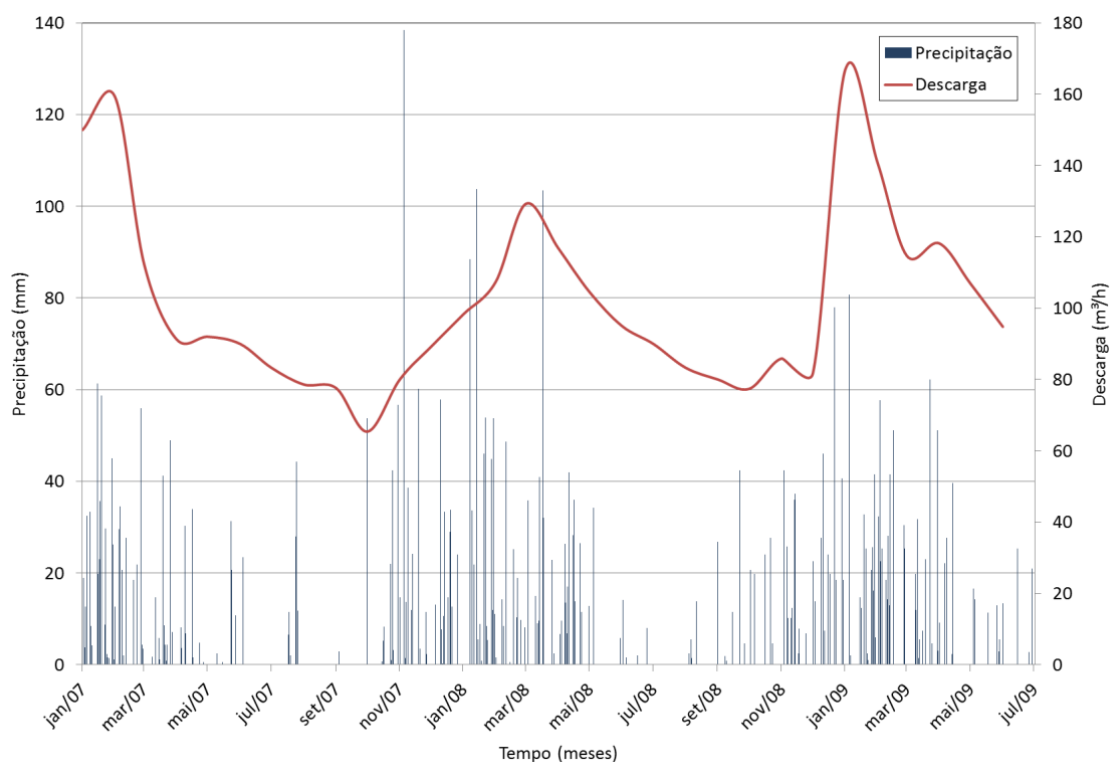


Figura 6.29 Variações de descarga e precipitação por um período de 2.5 anos (entre janeiro de 2007 e junho de 2009).

A função de autocorrelação considera a relação entre sucessivos termos de uma única série temporal, gerando informações úteis sobre a duração e influência de um evento no sistema. Geiß e Einax(1996), Larocque *et al.* (1998) e Sahu *et al.* (2009) utilizaram a análise da função de autocorrelação das séries temporais de precipitação e de descarga de sistemas semelhantes para estimar o tempo de retenção de água. Os autocorrelogramas (figura 6.30) mostram que os dois parâmetros têm a mesma periodicidade e que o período de amortecimento ($y=0$) é de aproximadamente 3 meses para ambos. O correlograma de precipitação indica a sazonalidade do evento, ou seja, a alternância de períodos secos e chuvosos na região ao longo do ano. O correlograma de descarga mostra um decaimento moderado, o que implica em dizer que o sistema possui capacidade de armazenamento de média a alta. A correlação negativa após 3 meses reflete a descarga da água armazenada anteriormente e que é liberada continuamente nos meses seguintes.

Por meio da função de correlação cruzada é possível estimar o tempo que um determinado parâmetro (série de saída) leva para ser afetado por um dado fenômeno (série de entrada) e intensidade da relação entre ambos. O tempo de resposta, intervalo entre o tempo (k) igual zero e o pico de máxima correlação, indica a velocidade com que um evento se propaga pelo sistema.

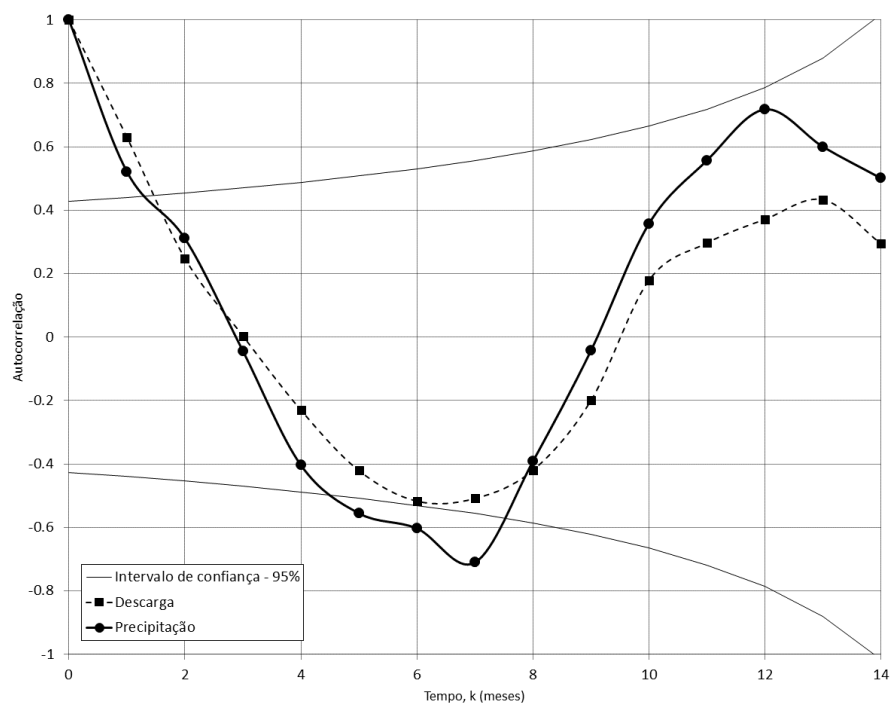


Figura 6.30 Função de autocorrelação para séries temporais de descarga e precipitação.

A função de correlação-cruzada para precipitação (parâmetro de entrada) e descarga (parâmetro de saída) (figura 6.31) indica que o tempo de resposta do sistema a precipitação é em torno de 1,2 meses. A correlação entre as variáveis (0,7) indica uma boa correlação entre os parâmetros e que o sinal de entrada é pouco atenuado durante a sua passagem pelo sistema. A função torna-se nula após 4,8 meses, indicando o tempo de resposta total a precipitação.

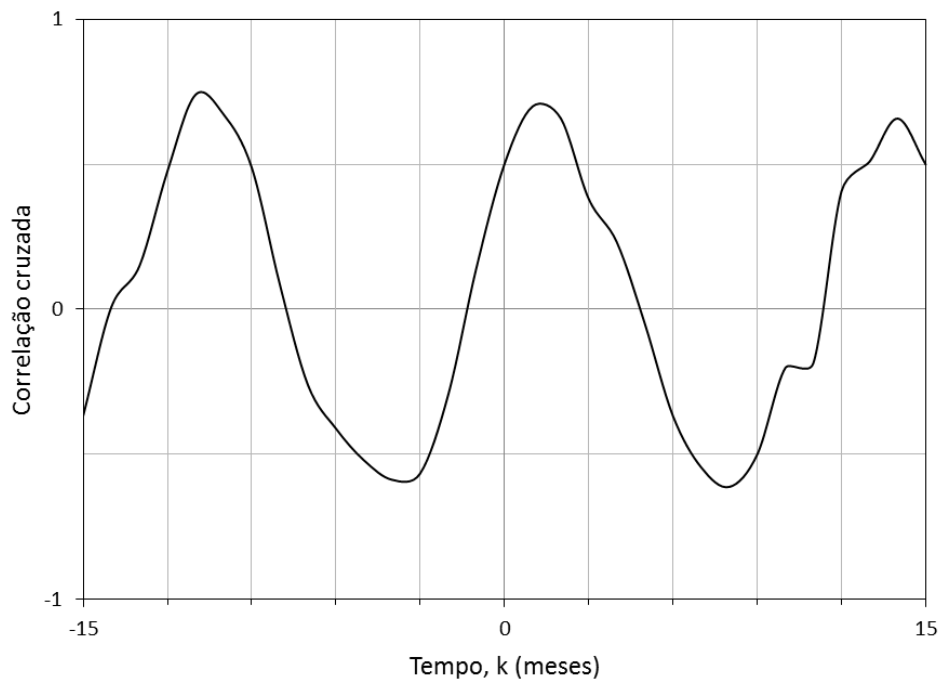


Figura 6.31 Função de correlação-cruzada, tendo a série temporal de precipitação como parâmetro de entrada e a série temporal de descarga de drenagem ácida como parâmetro de saída.

Dos parâmetros químicos monitorados na descarga de drenagem ácida pela INB, foram selecionadas as séries temporais de concentração de U, Mn, SO_4^{2-} e pH. Estas espécies foram selecionadas devido à sua relevância para o tratamento de efluentes e para o entendimento no processo de geração de drenagem ácida de rocha.

Os autocorrelogramas das espécies químicas e do pH (figura 6.32) apresentaram variação de 3,3 a 4,5 meses. O período de amortecimento do U, Mn e sulfato (SO_4^{2-}) parâmetros é de 3,3, 3,5 e 3,6 meses, respectivamente, correspondendo, aproximadamente, ao período de amortecimento da descarga (3 meses). O pH apresenta um período de amortecimento em torno de 4,6 meses, correspondendo ao tempo total do sistema a precipitação (4,8 meses).

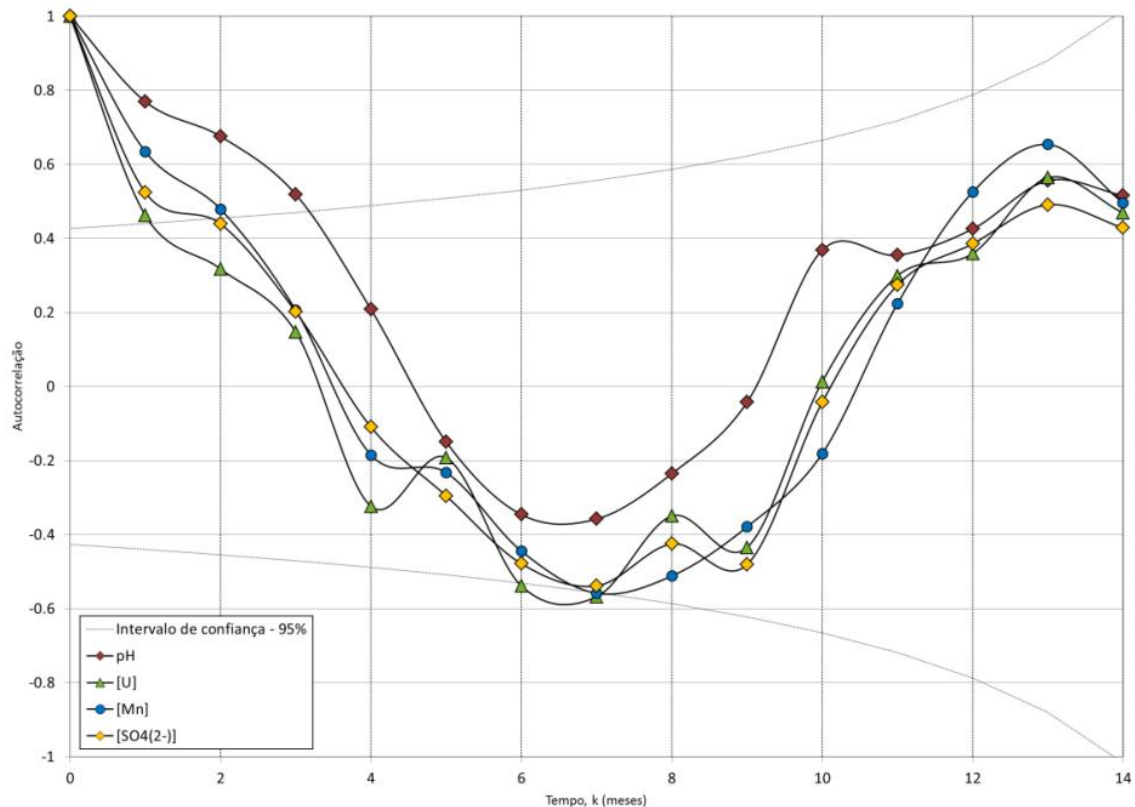


Figura 6.32 Variações dos teores de U, Mn, sulfato e pH na descarga do bota-fora 4 por um período de 2,5 anos (entre janeiro de 2007 e junho de 2009).

Os parâmetros químicos (U, Mn, sulfato e pH) tiveram seus comportamentos analisados em relação a vazão da descarga da pilha (figura 6.33). De acordo com os correlogramas de correlação cruzada, tendo a descarga da pilha como o parâmetro de entrada, observa-se que os parâmetros de saída, com exceção do pH, apresentam correlação positiva. Isto implica em dizer que o aumento da vazão propicia o aumento da concentração de U, Mn e sulfato. O pH, por sua vez, é reduzido com o aumento da descarga de drenagem ácida, elevando a concentração de íons $[H^+]$. Este comportamento dá-se pelo aumento da concentração de cátions na descarga de drenagem ácida. Durante o período de estiagem, fases secundárias são precipitadas e/ou adsorvidas nos poros da pilha. Com o início do período chuvoso, estas espécies são lixiviadas e têm seu pico neste período. Os picos de U, Mn e sulfato são identificados após 2,5 meses após o pico de vazão. O aumento da concentração de U, Mn e sulfato apresentam correlação de 0,6, 0,72 e 0,6, respectivamente, com o aumento da vazão. Este fenômeno indica que o pico de concentração de contaminantes na descarga é atenuado em 5,4 meses para o Mn e sulfato e 5,8 meses para o U.

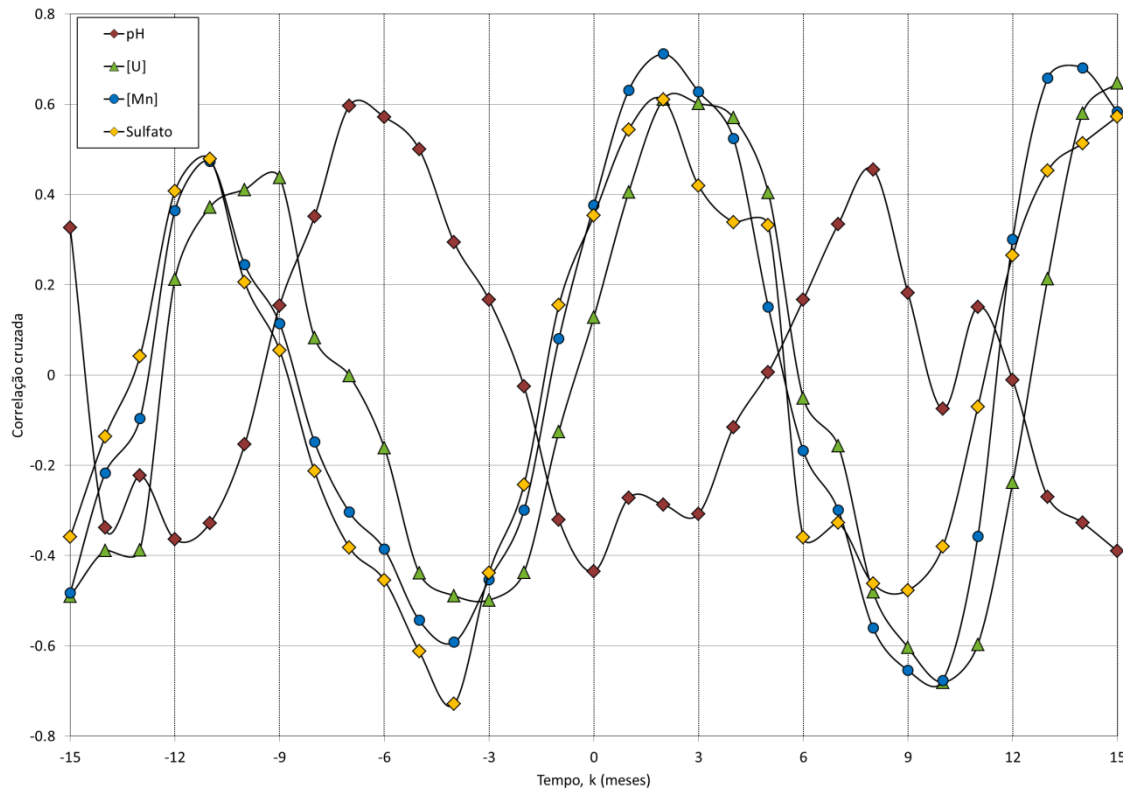


Figura 6.33 Função de correlação-cruzada, tendo a série temporal de descarga como parâmetro de entrada e as séries concentração de U, Mn, SO_4^{2-} e pH como parâmetros de saída.

A redução do pH (aumento de H^+) em função da descarga de drenagem, possui efeito prolongado e apresenta um índice de 0,65 de correlação. Isso quer dizer que o efeito da redução do pH ocorre por 6,8 meses. Logo, este período coincide com os períodos sazonais, secos e úmidos, explicando a formação de drenagem ácida de rocha durante todo o ano.

Com esta análise é possível inferir a respeito do comportamento hidráulico e geoquímico da pilha. Após o início do período chuvoso, a pilha irá refletir aumento na vazão após 1,2 meses. Após 3 meses a pilha começará a descarregar a água armazenada em recargas anteriores. A resposta da pilha ao período chuvoso dura em torno de 4,8 meses, ou seja, aproximadamente até o próximo período de chuvas. Isso explica a ocorrência de descarga mesmo no período de estiagem. Em relação às espécies químicas, após o início da descarga referente ao armazenamento (3 meses), estas são descarregadas. O que implica em dizer que estes contaminantes foram lixiviados e posteriormente armazenados até a sua liberação no meio. A liberação dos contaminantes implica na redução do pH, aumento na concentração de H^+ . Efeito este que é

prolongado até a próxima estação chuvosa, explicando as pequenas variações de pH, 3 a 4, ao longo do ano hidrológico.

6.3 Matriz sólida

Atividades mineratórias podem expor a intempéries minerais e materiais geológicos de origem sulfetada, além de outras espécies reduzidas de enxofre. O contato destes materiais com condições atmosféricas favorece a oxidação de sulfetos, gerando descargas de águas ácidas. As descargas ácidas geradas neste processo apresentam potencial para a redução do pH do meio, mobilização de espécies tóxicas e posterior contaminação de recursos hídricos e solo, até atingir níveis tróficos superiores aos da cadeia alimentar. A identificação prematura do potencial de geração de drenagem ácida por materiais geológicos torna-se fundamental a fim de evitar que maiores danos ambientais ocorram.

A caracterização da matriz sólida foi executada com o objetivo de identificar o potencial de geração de drenagem ácida pela pilha. Amostras superficiais e em profundidade foram submetidas a ensaios de balanço ácido-base modificado (MABA) e de geração líquida de acidez (NAG). As amostras com teor de enxofre superior a 0,1% foram submetidas à caracterização mineralógica a fim de identificar as fases majoritárias e aquelas que podem potencialmente contribuir para a geração de acidez. As amostras superficiais foram obtidas por meio da escavação de trincheiras sobre o BF4, conforme mostra a figura 5.7. As amostras em profundidades foram obtidas pela perfuração de três poços de monitoramento sobre a pilha e um dentro da cava da mina, adjacente ao BF4. A localização destes poços é mostrada na figura 5.7 e o perfil dos poços e respectiva localização da profundidade das amostras estão na tabela V.6.

6.3.1 Teor de enxofre e carbono

Os resultados referentes ao teor de carbono e enxofre total, sulfeto e sulfato são apresentados na tabela VI.3. Nenhuma das amostras apresentou teor de carbono relevante. Pode-se dizer que as amostras não contém carbonato (CO_3^{2-}), fundamental para a neutralização de acidez. Por outro lado, a maioria das amostras não apresentou

teor significativo ($>0,1\%$) de enxofre. No entanto, destacam-se as amostras das trincheiras BF-16 e BF12, e as amostras dos poços de monitoramento CV-02, CV-03, CV-04, BF-05 e BF-06 com teor de enxofre superior a $0,1\%$. De acordo com a especiação do enxofre, foi constatada a presença de sulfeto como espécie majoritária.

As trincheiras BF-05 e BF-06 estão localizadas a noroeste da pilha. Duas hipóteses são propostas para explicar os teores de enxofre-sulfeto neste local: i) foi depositado material com teores mais elevados de enxofre nesta região; ii) a localização onde o material se encontra não favorece a formação de um ambiente oxidante, fazendo com que este material não seja intemperizado com a mesma intensidade que outras regiões da superfície da pilha.

As amostras coletadas a partir da perfuração dos poços de monitoramento apresentaram teor mais elevado de sulfeto que as trincheiras. As amostras CV-02, CV-03 e CV-04 estão localizadas no poço de monitoramento PM-40, instalado na cava da mina, e foram analisadas para fins comparativos. As amostras BF-05 e BF-06 encontram-se no poço de monitoramento PM-41, localizado próximo ao divisor de águas entre o bota-fora 4 e a cava da mina. No entanto, vale ressaltar que estas amostras encontram-se submersas, portanto o contato com o oxigênio é nulo.

Tabela VI.3 Teor de carbono e enxofre total, enxofre-sulfeto e enxofre-sulfato em amostras do material estéril do bota-fora 4.

Origem	Amostra	% Carbono	% Enxofre total	%S-sulfeto	% S-sulfato
Trincheiras	BF4-01	ND	0,04	0,04	0,00
	BF4-02	ND	0,03	0,03	0,00
	BF4-10	ND	0,09	0,09	0,00
	BF4-16	ND	0,15	0,12	0,03
	BF4-12	ND	0,16	0,14	0,02
	CV-01	ND	0,05	0,05	0,00
Poços de monitoramento	CV-02	ND	2,84	2,84	0,00
	CV-03	ND	7,46	7,19	0,27
	CV-04	ND	1,48	1,42	0,06
	CV-05	ND	0,04	0,00	0,04
	CV-06	ND	0,07	0,05	0,02
	CV-07	ND	0,03	0,01	0,02
	BF-01	ND	0,03	0,03	0,00
	BF-02	ND	0,02	0,02	0,00
	BF-03	ND	0,02	0,02	0,01
	BF-04	ND	0,01	0,01	0,00
	BF-05	0,46	0,79	0,79	0,00
	BF-06	ND	0,89	0,84	0,06
	BF-07	ND	0,05	0,04	0,01
	BF-08	ND	0,04	0,03	0,01
	BF-09	ND	0,03	0,03	0,00
	BF-10	ND	0,02	0,02	0,00
	BF-11	0,12	0,03	0,03	0,00
	BF-12	ND	0,03	0,03	0,00
BF-13	ND	0,02	0,02	0,00	
BF-14	ND	0,07	0,07	0,00	
BF-15	ND	0,10	0,08	0,02	
BF-16	ND	0,09	0,08	0,01	
BF-17	ND	0,06	0,04	0,02	
BF-18	0,45	0,02	0,02	0,00	

*ND – não detectado

6.3.2 Ensaio estático para a previsão de geração de drenagem ácida

As amostras obtidas a partir das trincheiras e dos poços de monitoramento foram submetidas à determinação do pH de pasta. Os resultados do pH de pasta foram avaliados de acordo com a variação do teor de enxofre das amostras (figura 6.34). Segundo MEND/CANMET (2009), não há um valor genérico para o teor de enxofre que defina se um material é potencialmente gerador de acidez, pois esta característica está relacionada à presença de minerais carbonatados, responsáveis pela neutralização da descarga de drenagem.

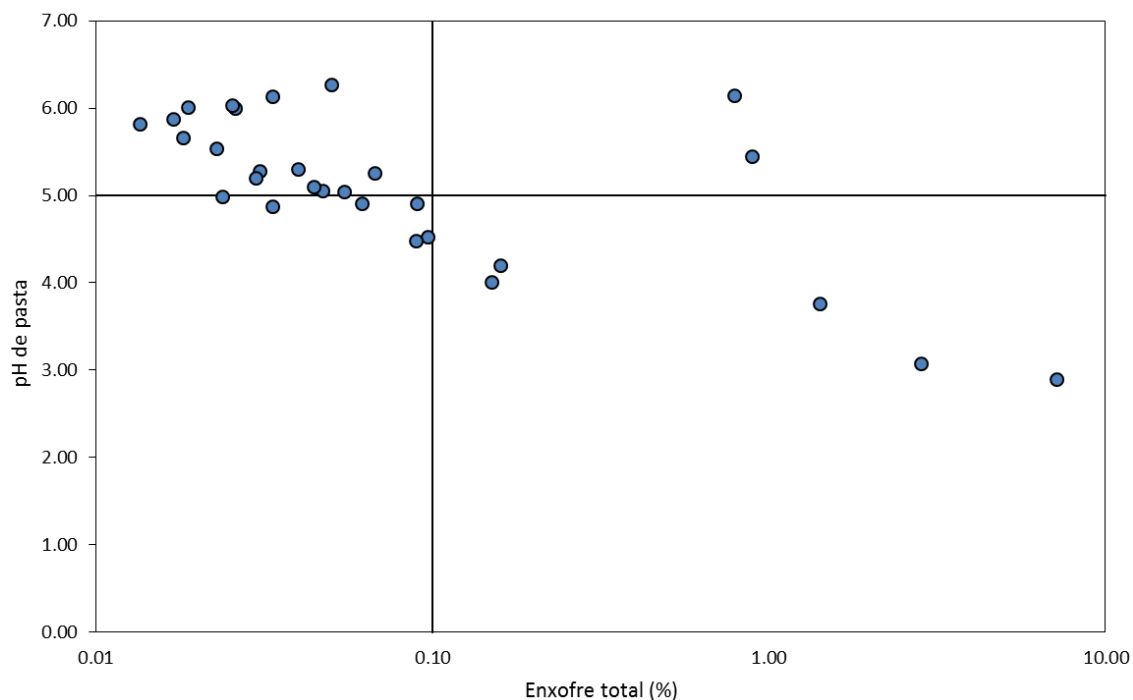


Figura 6.34 Valores de pH de pasta em função do teor de enxofre total para as amostras de estéreis do bota-fora 4.

Parte das amostras apresentaram pH de pasta inferior a 5, ou seja, amostras fortemente intemperizadas, indicando que está em uma região ácida, devido à oxidação de sulfetos. Os resultados referentes ao pH de pasta das amostras estão no apêndice IV. Com o objetivo de se determinar o balanço entre a geração e a neutralização de acidez, ensaios MABA foram executados e os seguintes parâmetros foram estabelecidos: potencial de geração de acidez (AP), potencial de neutralização (NP) e o potencial líquido de neutralização (NNP), dados em kg CaCO_3/t , e a taxa do potencial de neutralização (NPR) (figura 6.35).

Valores de NPR inferior a 1 indicam que o potencial de geração de acidez da amostra supera a capacidade de neutralização. Isto ocorre para todas as amostras, exceto para as amostras das trincheiras BF4-01 e BF4-02. Os valores de NNP indicam a quantidade de calcário necessária para a neutralização das amostras.

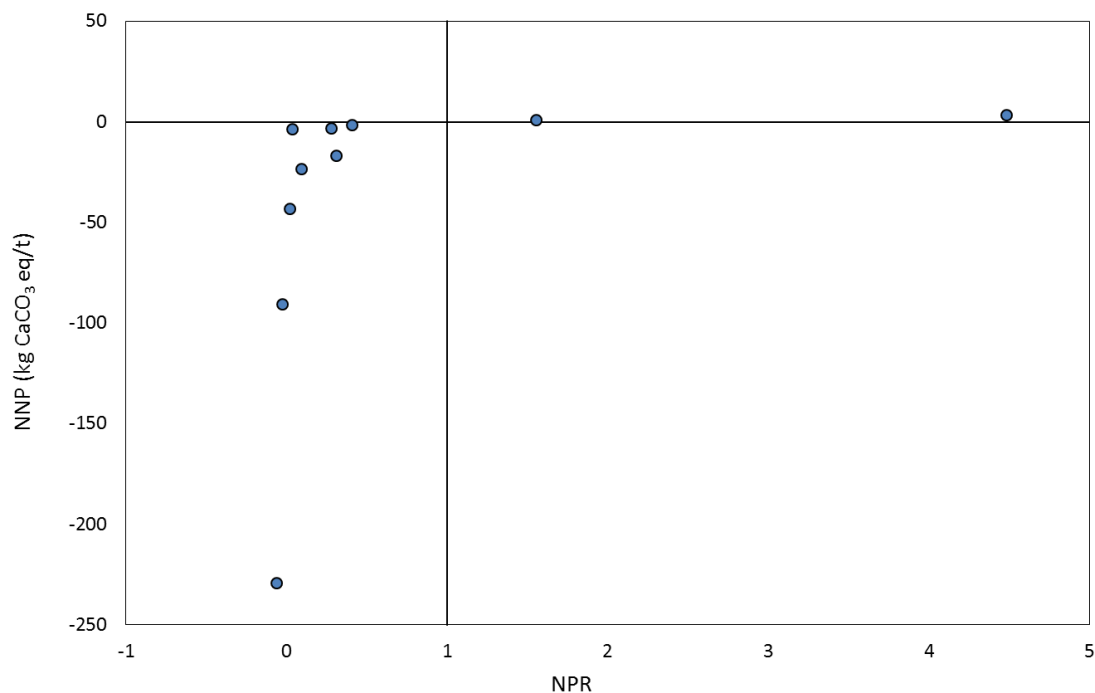


Figura 6.35 Relação de NNP ($t \text{ CaCO}_3$) em função de NPR. Valores de NPR iguais a 1 correspondem a NNP igual a zero.

O ensaio de geração líquida de acidez (NAGtest) foi realizado visando avaliar o potencial de geração de acidez de uma dada amostra. Neste ensaio foi determinado os valores de NAG pH 4,5 ($\text{kgH}_2\text{SO}_4 \text{ eq/t}$), que refere-se a acidez livre (*i.e.* H_2SO_4) e a presença de Fe e Al solúveis na solução, e o valor de NAG pH 7 ($\text{kgH}_2\text{SO}_4 \text{ eq/t}$) que está associado a presença de íons metálicos, tais como Zn e Cu. Os valores de NAG pH 4,5 e NAG pH 7 estão representados na figura 6.36.

Observa-se que todas as amostras provenientes de maior profundidade (CV-02, CV-03, CV-04, BF-05 e BF-06) e a amostra BF4-12, proveniente de trincheira, apresentaram acidez proveniente de sulfetos (NAG pH 4,5). Observa-se que a amostra CV-03 (7,19% S-sulfeto) apresenta acidez gerada quase exclusivamente pela oxidação de sulfetos. A amostra CV-04 por sua vez, apresenta menor teor de sulfeto (1,42%), portanto menor geração de acidez pela oxidação de compostos desta natureza. Porém, a amostra CV-04 apresenta elevado potencial de geração de acidez devida à presença de íons metálicos, superando a acidez gerada pelos sulfetos na amostra CV-03. A mesma analogia pode ser feita para a amostra CV-02. Este fato destaca a relevância dos íons metálicos no processo de geração de drenagem ácida de rocha. Uma vez intemperizadas, as amostras continuam a gerar acidez e esta geração pode ser potencializada pela presença de íons

metálicos. As demais amostras apresentaram acidez proveniente da hidrólise de metais (NAG pH 7), indicando um estágio mais avançado de intemperismo em relação às demais amostras.

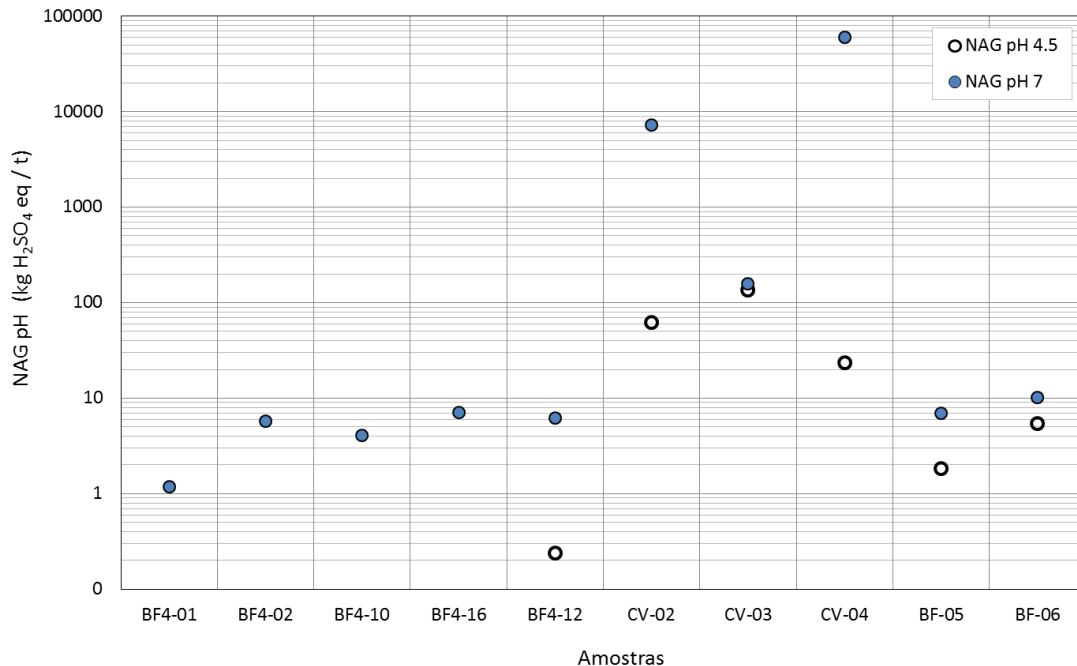


Figura 6.36 Valores de NAG pH 4,5 e NAG pH 7 estabelecidos por meio do teste de geração líquida de acidez (NAG test).

Os resultados obtidos por meio dos ensaios MABA e NAG se complementam e devem ser analisados em conjunto. A figura 6.37 correlaciona estes resultados e permite classificar as amostras em potencialmente geradora de acidez (PAG) e não geradora de acidez (*non*-PAG). Para algumas amostras os resultados podem ser inconclusivos, o que requer a execução de ensaios cinéticos para avaliar seu comportamento transiente. A tabela VI.4 apresenta os resultados para os ensaios MABA e NAG.

A amostra das trincheiras BF4-01 e BF4-02, devido ao baixo teor de enxofre, 0,04 e 0,03, respectivamente, foram classificadas como não geradoras de acidez. Os resultados para as amostras das trincheiras BF4-10 e BF4-16 foram inconclusivos. Ambas apresentam $NPR < 1$ e valores de NAG pH pouco acima de 4,5, fato que merece atenção do operador da mina na adoção de medidas mitigatórias. As demais amostras, provenientes dos poços de monitoramento (CV-02, CV-03, CV-04, BF-05 e BF-06) e da trincheira BF4-12 foram classificadas como potencialmente geradoras de acidez. Com

exceção da amostra BF4-12, há motivos para acreditar que as demais não estejam contribuindo para a geração de acidez, devido à profundidade a que elas se encontram, longe do contato com o oxigênio, e em regiões saturadas da área. Mais uma vez a atenção do empreendedor é requerida. A escolha do processo mitigatório deve ser feito com cautela, pois a exposição destas áreas às condições de intempéries pode potencializar a geração de acidez.

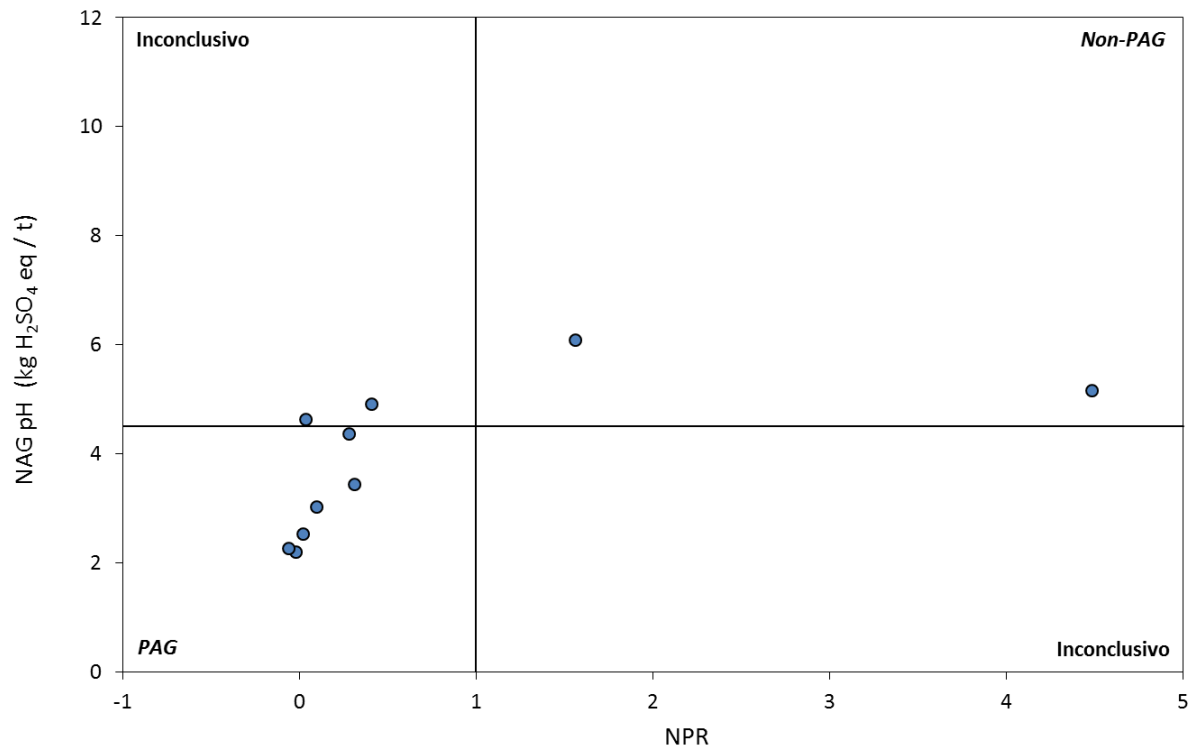


Figura 6.37 Classificação das amostras em potencialmente geradoras de acidez (PAG) e não geradoras de acidez (non-PAG), de acordo com os resultados obtidos nos testes MABA e NAG.

Tabela VI.4 Resultados obtidos nos testes MABA e NAG.

Amostra	NP	AP	NPR	NNP	NAPP	NAG pH	NAG pH 4.5	NAG pH 7
	kg CaCO ₃ eq/t			kg CaCO ₃ eq/t				
BF4-01	1,95	1,25	1,56	0,70	0,69	6,09	0,00	1,17
BF4-02	4,20	0,94	4,48	3,27	3,20	5,15	0,00	5,79
BF4-10	1,15	2,81	0,41	-1,66	-1,63	4,91	0,00	4,10
BF4-16	0,15	3,75	0,04	-3,60	-3,53	4,63	0,00	7,05
BF4-12	1,24	4,38	0,28	-3,14	-3,08	4,36	0,24	6,22
CV-02	-1,90	88,75	-0,02	-90,65	-88,84	2,20	61,71	7258,52
CV-03	-12,82	216,25	-0,06	-229,07	-224,48	2,27	135,52	156,68
CV-04	1,01	44,38	0,02	-43,36	-42,50	2,52	23,67	60110,21
BF-05	7,65	24,69	0,31	-17,03	-16,69	3,44	1,84	6,96
BF-06	2,53	25,94	0,10	-23,41	-22,94	3,02	5,44	10,14

6.3.3 *Caracterização mineralógica*

Por meio do método de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (ED-XRF) identificou-se os principais elementos que compõem as amostras de estéril do bota-fora 4. As figuras 6.38 a 6.42 apresentam os teores semiquantitativos obtidos para as amostras dos poços de monitoramento e a os teores dos elementos identificados nas amostras de trincheiras. Foram considerados traços aqueles elementos com teor inferior a 1%, a saber: Zr, Ca, Ti, Sb, Zn, Mo, V, W, Sr, S, Cd, Cu, Mn, Bi, Ba, P, As, Co, Cr, Pb, Sn, Se, Ni, Mg e Hg.

Em geral, as amostras são constituídas de K, Si, Al e Fe. Observa-se a não identificação de Fe nas amostras provenientes dos poços de monitoramento, exceto a amostra BF-11, localizada a 10m de profundidade no PM-42. As amostras dos poços de monitoramento apresentaram alguma variação em função da profundidade. Porém as amostras das trincheiras apresentaram variações mínimas em relação uma das outras, tendendo à formação de uma camada superficial homogênea.

Comparando as amostras superficiais (trincheiras) com as amostras em profundidade (poços de monitoramento), observa-se que os teores de K e Si são superiores nas amostras profundas, indicando que as fases mineralógicas contendo estes elementos tendem a ser intemperizadas preferencialmente em relação às demais. Observam-se também os teores elevados de Al nas amostras superficiais. Estes teores podem ser provenientes da cobertura de argila instalada sobre a pilha, pelo operador, a fim de reduzir a entrada de água e conseqüentemente à geração de drenagem ácida.

As fases mineralógicas principais foram identificadas por meio de espectrometria de difração de raios-X. A interpretação dos resultados desta análise foi feita com base na série de Goldich (1938), que descreve a susceptibilidade dos silicatos ao intemperismo.

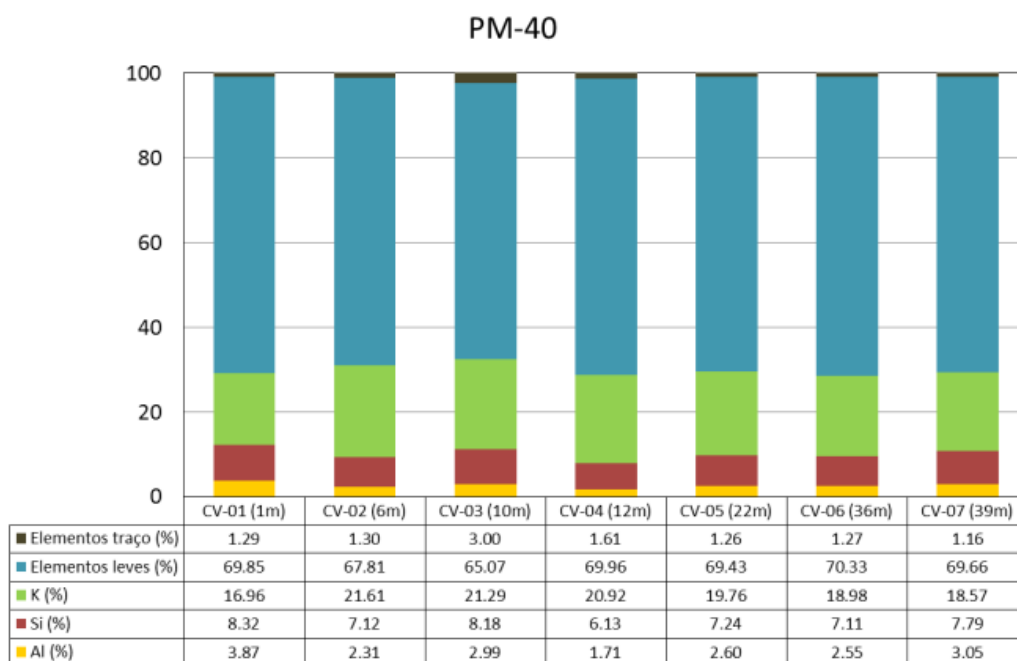


Figura 6.38 Teores semiquantitativos dos elementos identificados na amostra proveniente do poço de monitoramento PM-40.

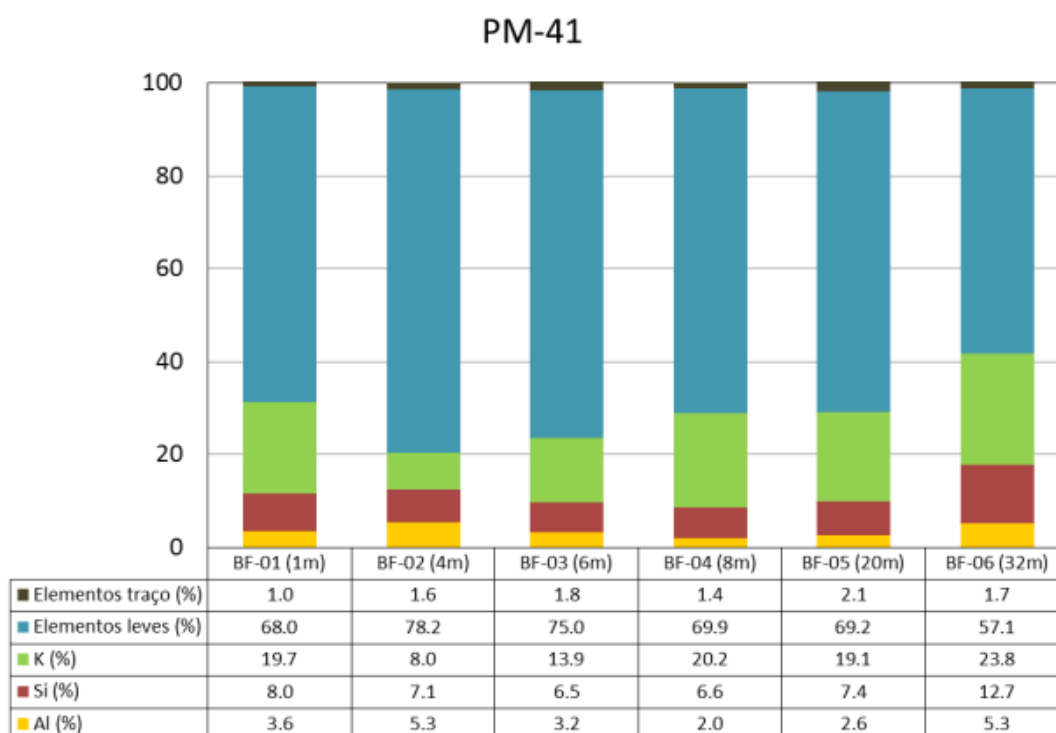


Figura 6.39 Teores semiquantitativos dos elementos identificados na amostra proveniente do poço de monitoramento PM-41.

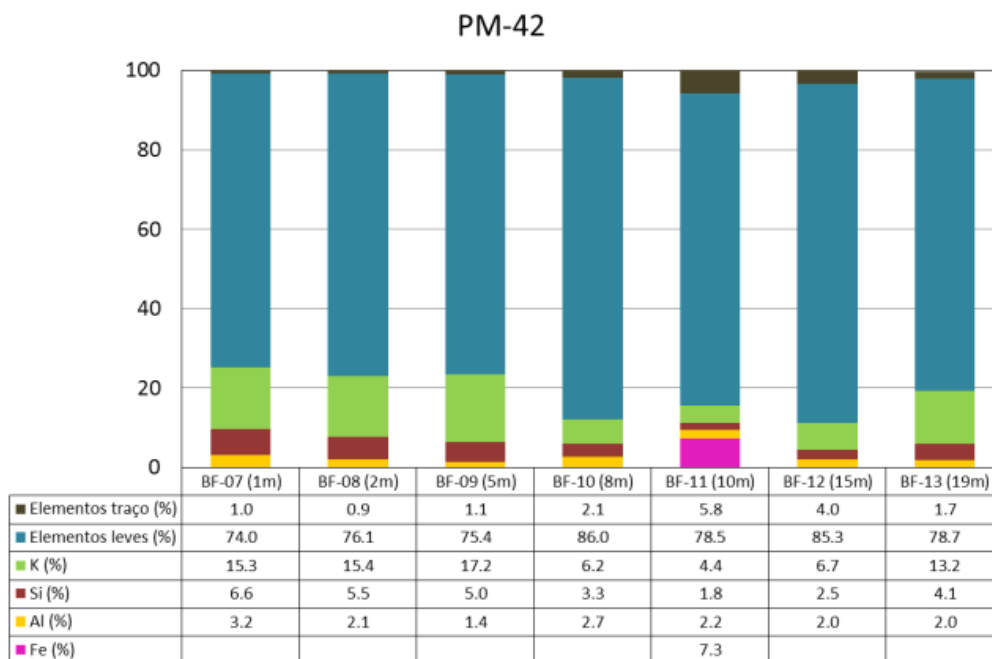


Figura 6.40 Teores semiquantitativos dos elementos identificados na amostra proveniente do poço de monitoramento PM-42.

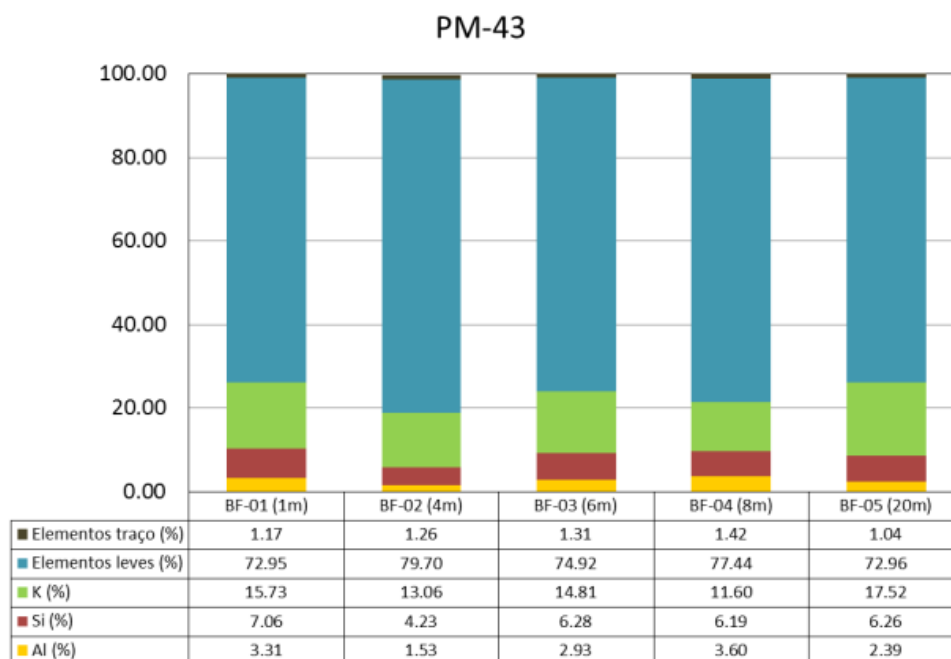


Figura 6.41 Teores semiquantitativos dos elementos identificados na amostra proveniente do poço de monitoramento PM-43.

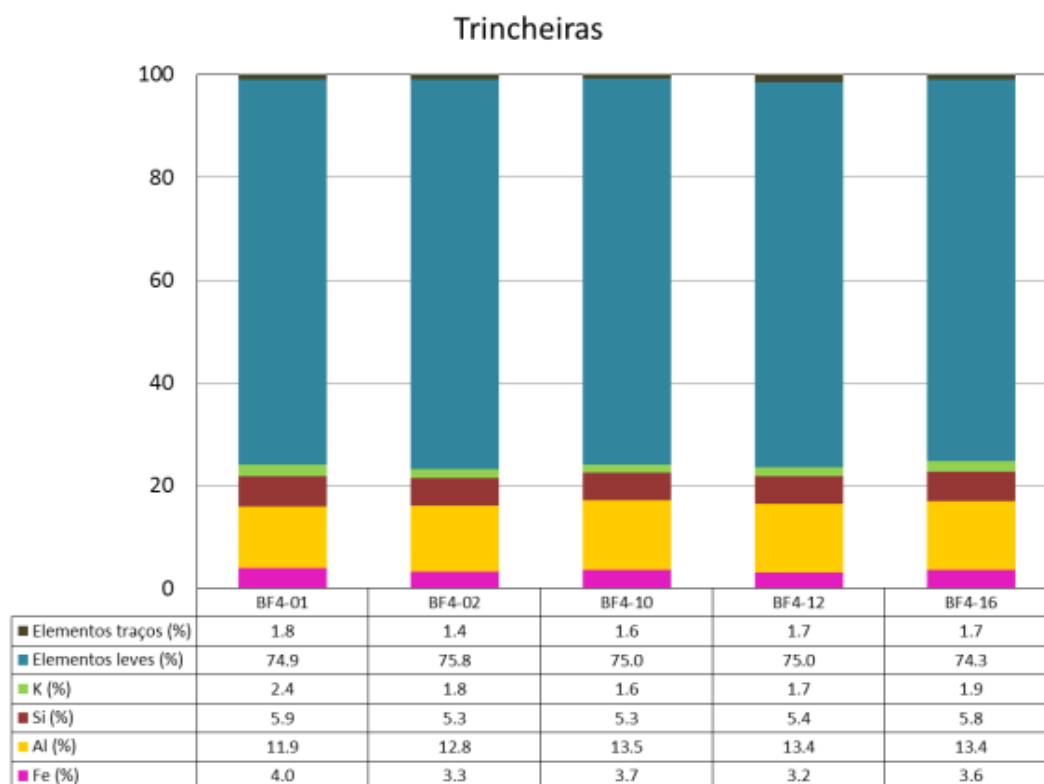


Figura 6.42 Teores semiquantitativos dos elementos identificados na amostra proveniente das trincheiras.

Todas as amostras apresentaram em sua composição minerais do grupo dos feldspatos (potássicos e calcosódicos) e micas (principalmente moscovita) (tabela VI.5). Em algumas amostras foi possível identificar a ocorrência de caolinita, gibbsita, hematita e goethita. De acordo com a série de Goldich (1938) a estabilidade dos minerais identificados nas amostras, na ordem de menor para maior susceptibilidade é: hematita (Fe_2O_3), gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), moscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), feldspato potássico (KAlSi_3O_8) e feldspato calcosódico. A goethita apresenta-se como produto da oxidação do ferro, geralmente, da oxidação de piroxênio $\text{XY}(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ ¹⁵. Na série de estabilidade de Goldich (1938), os piroxênios apresentam estabilidade intermediária aos feldspatos potássicos e calcosódicos.

¹⁵ Nos piroxênios, X pode ser substituído por íons de Ca, Na, Fe, Mg e raramente por Zn, Mn e Li, enquanto Y pode ser substituído por íons tais como Cr, Al, Fe^{3+} , Mg, Mn, Sc, Ti, V e raramente por Fe^{2+} .

Tabela VI. 5Fases mineralógicas identificadas em amostras do bota-fora 4 por meio da análise de difração de raios-X.

Origem	Amostra	Feldspatos						
		Moscovita	Potássico	Calcosódico	Caolinita	Gibbsita	Hematita	Goethita
Trincheiras	BF4-01	x	x					
	BF4-02	x	x					
	BF4-10	x	x					
	BF4-12	x	x					
	BF4-16	x	x					
PM-40	CV-01	x	x		x			
	CV-02	x	x		x	x	x	x
	CV-03	x	x				x	x
	CV-04	x	x				x	
	CV-05	x	x		x			x
	CV-06	x	x		x			x
	CV-07	x	x		x			x
PM-41	BF-01	x	x		x	x		x
	BF-02	x	x		x	x	x	
	BF-03	x	x		x	x		
	BF-04	x	x			x		x
	BF-05	x	x	x				
	BF-06	x	x			x	x	x
PM-42	BF-07	x	x		x	x		
	BF-08	x	x		x	x		x
	BF-09	x	x		x	x		x
	BF-10	x	x	x	x	x		
	BF-11	x	x		x	x		x
	BF-12	x	x	x	x		x	x
	BF-13	x	x		x	x	x	x
PM-43	BF-14	x	x		x			
	BF-15	x	x		x	x		x
	BF-16	x	x		x	x		x
	BF-17	x	x		x	x		
	BF-18	x	x		x	x		x

No grupo dos feldspatos potássicos foram identificados dois tipos: ortoclásio e microclina. A diferença destes minerais está no sistema cristalino. O ortoclásio apresenta sistema cristalino monoclinico, enquanto a microclina apresenta sistema cristalino triclinico. As fases calcosódicas identificadas nos feldspatos foram a albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). A partir do intemperismo dos feldspatos e micas (moscovita), a caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) pode ser formada, assim como, em áreas com condições ambientais favoráveis e disponibilidade de água, o intemperismo da moscovita pode levar a formação de gibbsita.

Os teores semiquantitativos obtidos na análise de ED-XRF corroboram com as fases mineralógicas identificadas nas amostras. A presença de minerais mais susceptíveis ao intemperismo, como os feldspatos calcosódicos, sugere que o material encontra-se em um grau de alteração menos avançado em relação às demais. A presença de goethita indica a oxidação do Fe(II) a Fe(III), sugerindo que as amostras onde foram identificados estas fases podem ter contribuído para a geração de drenagem ácida de rocha.

Devido à semelhança entre as amostras caracterizadas, aquelas que apresentaram maior (CV-03) e menor teor (BF4-16) de enxofre-sulfeto foram submetidas à análise via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por espectrômetro de raios-X dispersivo em energia (EDS). As amostras foram embutidas em formas cilíndricas com 30mm de diâmetro utilizando uma resina epóxi transparente. A resina e o endurecedor utilizados é da marca epoxiglass, referência 1.504 e o tempo necessário para a secagem foi de 24h. A espessura das amostras obtidas após o embutimento foi de aproximadamente 10mm. Na superfície da amostra embutida e devidamente polida foram selecionadas três áreas com o auxílio do MEV (figura 6.43)

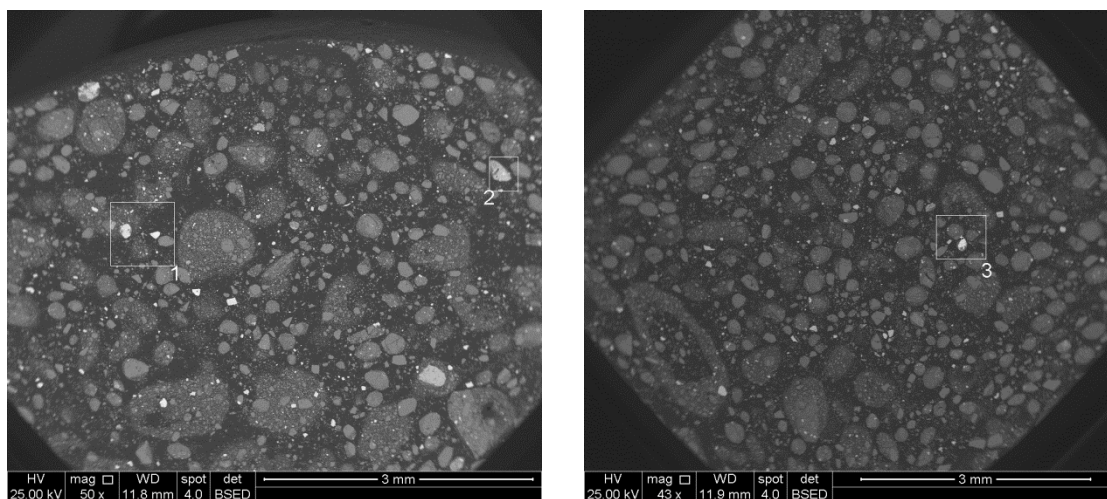


Figura 6.43 Fotomicrografia das áreas 1, 2 e 3 selecionadas para análise via MEV/EDS da amostra CV-03.

No geral, as partículas analisadas na amostra CV-03 apresentaram associações entre ferro e enxofre, sugerindo tratar-se do mineral sulfetado pirita, com indícios de intemperismo, podendo ocorrer associado ao Ti e O. Observa-se a ocorrência provável de zircão, devido à ocorrência associada dos elementos Zr, Si e O. Incrustado na fase

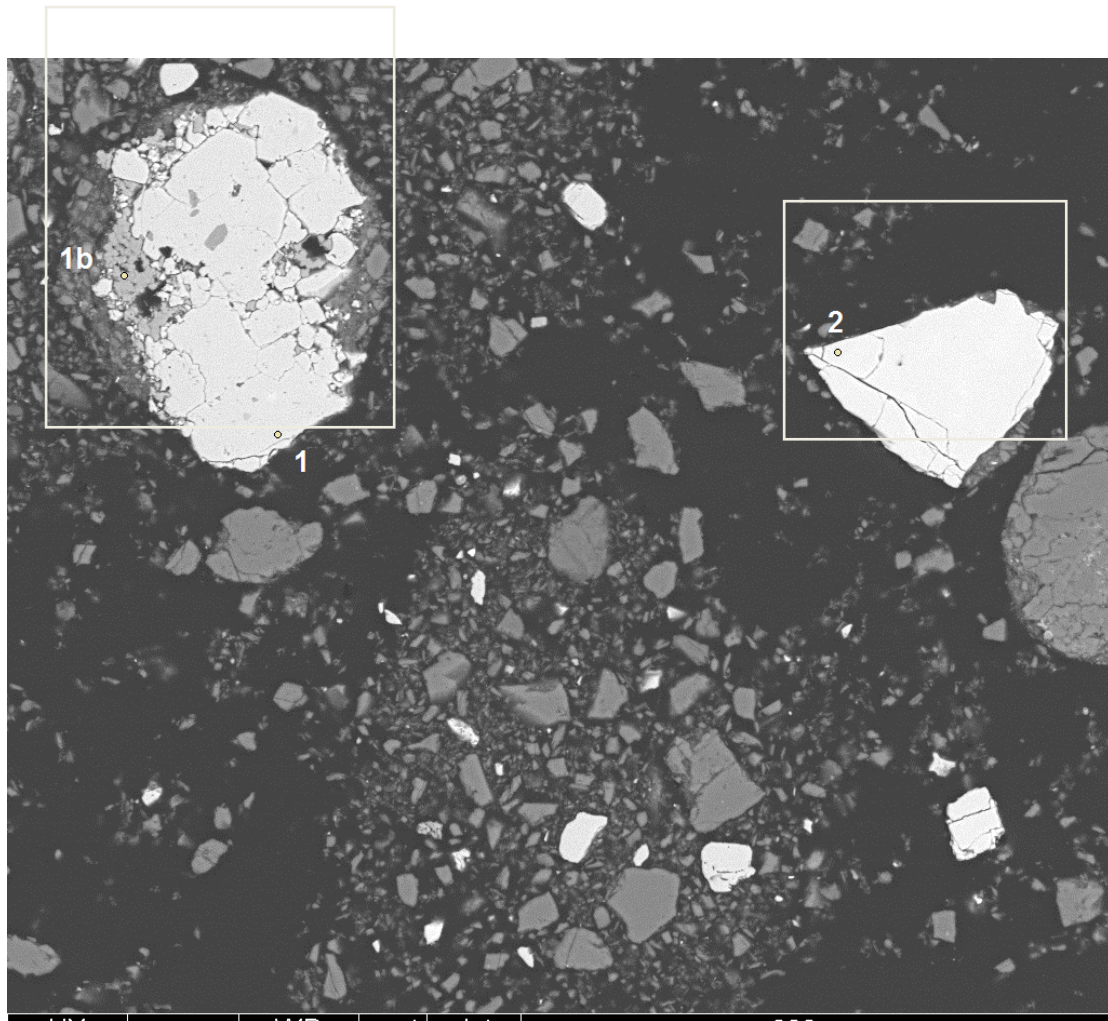


Figura 6.44 Fotomicrografia da área 1, da amostra CV-03, com aumento de 600 vezes, obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (BEI).

Na área 2 (figura 6.45), apenas uma partícula foi analisada, porém foi explorada as suas singularidades. A partícula é composta basicamente por óxido de ferro (Fe e O), com concentrações minoritárias de Al, Si, P e K. Na partícula 3b observa-se a associação de elementos terras-raras associada ao Fe, P e O. A partícula 3c é constituída principalmente por Al, Si e O, tratando-se possivelmente de alumino-silicato e a partícula 3d é constituída por Fe e S.

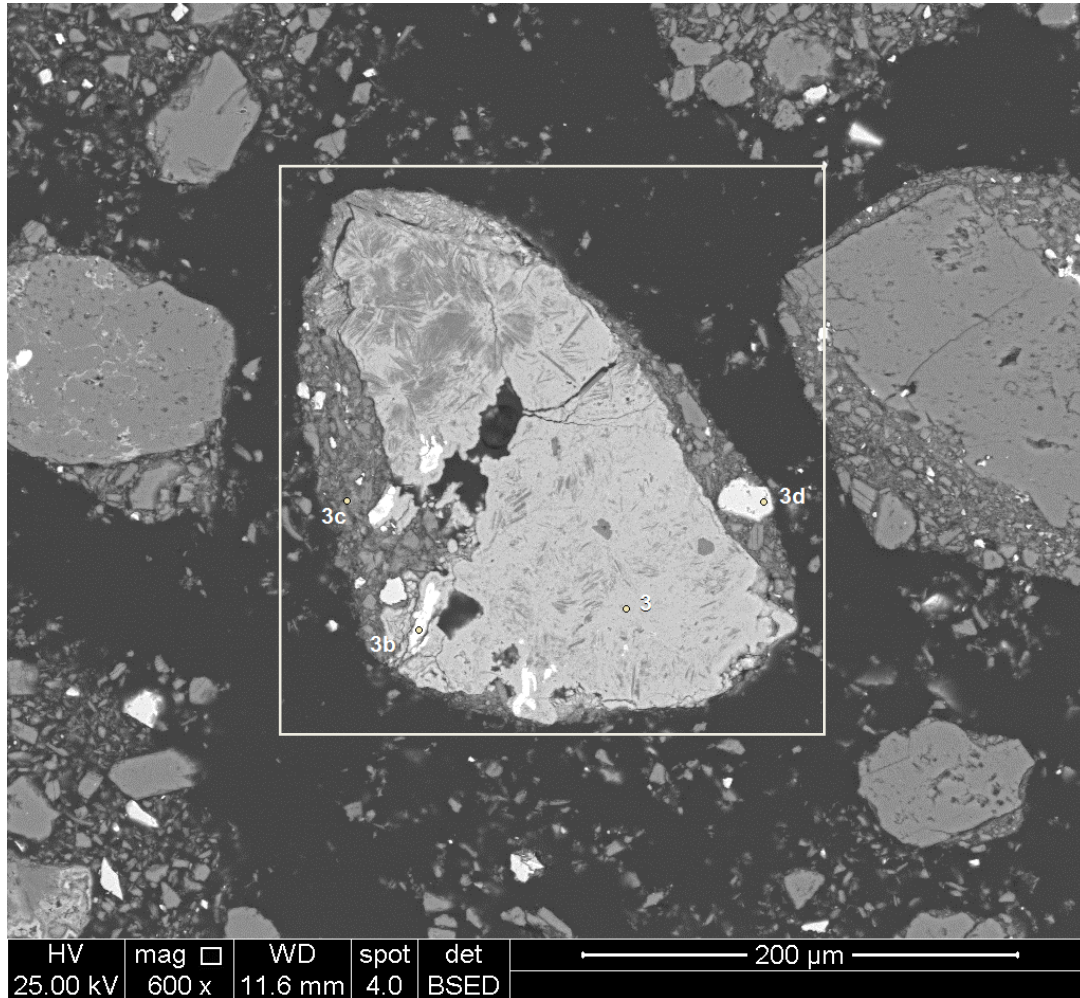


Figura 6.45 Fotomicrografia da área 2, da amostra CV-03, com aumento de 600 vezes, obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (BEI).

Na área 3 (figura 6.46), duas partículas foram selecionadas, 4 e 5. A partícula 4 é composta predominantemente por elementos terras raras, fósforo e oxigênio, podendo tratar-se de uma monazita de La e Ce. Na superfície da partícula 4, podem ser observados veios acinzentados compostos por Fe. A partícula 5 trata-se de uma fase mineralógica composta por Fe e S, sendo possivelmente, o mineral pirita.

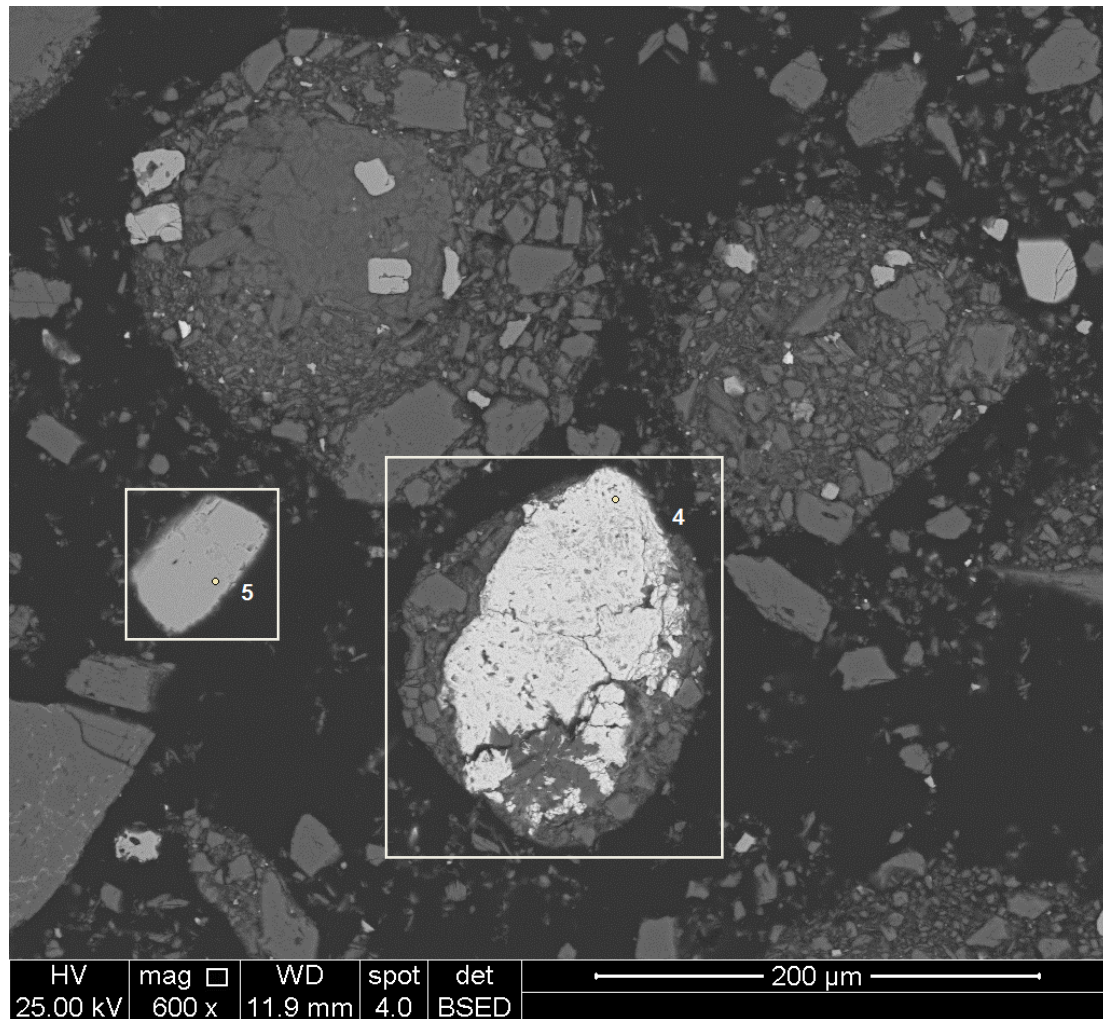


Figura 6.46 Fotomicrografia da área 3, da amostra CV-03, com aumento de 600 vezes, obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (BEI).

Para a amostra BF4-16, duas áreas foram selecionadas e detalhadas. Nesta amostra, observou-se a presença predominante de Fe, Si, Al, P, K e O. Observou-se uma menor frequência na ocorrência de fases contendo La, Ce e S, diferentemente do que foi observado na amostra CV-03. A tabelas VI.7 e VI.8 mostram os resultados das áreas 1 e 2, respectivamente, e a figura 6.47 as áreas selecionadas para a análise via MEV/EDS.

Na área 1 (figura 6.48), a partícula 1 apresenta-se de maneira destacada, diferenciando-se pela cor e formato. Esta partícula apresenta em sua composição Ba, S e O, indicando a possível ocorrência do mineral barita (BaSO_4). As partículas 2 e 3 apresentam-se heterogêneas e por isso foram caracterizadas em diversos pontos, de acordo com as variações de textura. A partícula denominada 2 apresenta cor clara e é composta por um óxido de Fe e quantidades menores de Al, Fe Si. A partícula 2b, por sua vez, apresenta

coloração mais escura que a anterior e é composta por Al, K, Si e O, podendo tratar-se de um silicato.

Tabela VI.7 Resultado da microanálise elementar semiquantitativa, obtida via EDS, das partículas selecionadas na área 1, da amostra de trincheira BF4-16.

Elemento (%)	Área 1										
	1	2	2b	2c	2d	2e	2f	3a	3b	3c	3d
S	15,96	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fe	ND	59,7	ND	1,29	2,94	ND	4,25	2,08	47,78	ND	1,45
O	17,68	26,4	33,57	47,92	35,57	28,93	26,86	23,75	23,45	34,35	36,69
Si	ND	4,32	39,16	5,94	16,98	13,26	15,78	0,96	5,96	38,21	11,73
Zr	ND	ND	ND	ND	27,77	ND	ND	ND	ND	ND	47,58
Al	ND	2,53	12,23	43,79	11,05	12,09	9,11	2,15	6,87	11,03	1,43
P	ND	ND	ND	ND	ND	11,72	10,47	16,03	4,64	ND	ND
K	ND	ND	15,03	1,05	1,98	3,25	5,43	ND	ND	16,41	ND
Ca	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,01	0,87	ND	1,12
La	ND	ND	ND	ND	ND	13,04	11,18	27,11	5,97	ND	ND
Ce	ND	ND	ND	ND	ND	17,71	16,92	25,93	4,45	ND	ND
Cd	ND	ND	ND	ND	3,72	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ba	66,37	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
F	ND	7,08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabela VI.8 Resultado da microanálise elementar semiquantitativa, obtida via EDS, das partículas selecionadas na área 2, da amostra de trincheira BF4-16.

Elemento (%)	Área 2				
	1	2	3a	3b	3c
S	1,11	ND	ND	0,86	0,43
Fe	49,99	11,4	ND	54,27	ND
O	33,84	19,7	24,91	34,84	39,18
Si	6,83	ND	18,96	5,38	34,57
Zr	ND	ND	56,13	ND	ND
Al	6,8	ND	ND	4,65	25,82
P	ND	13,4	ND	ND	ND
K	1,44	ND	ND	ND	ND
Ca	ND	2,35	ND	ND	ND
La	ND	20,9	ND	ND	ND
Ce	ND	32,2	ND	ND	ND
Total	100	100	100	100	100

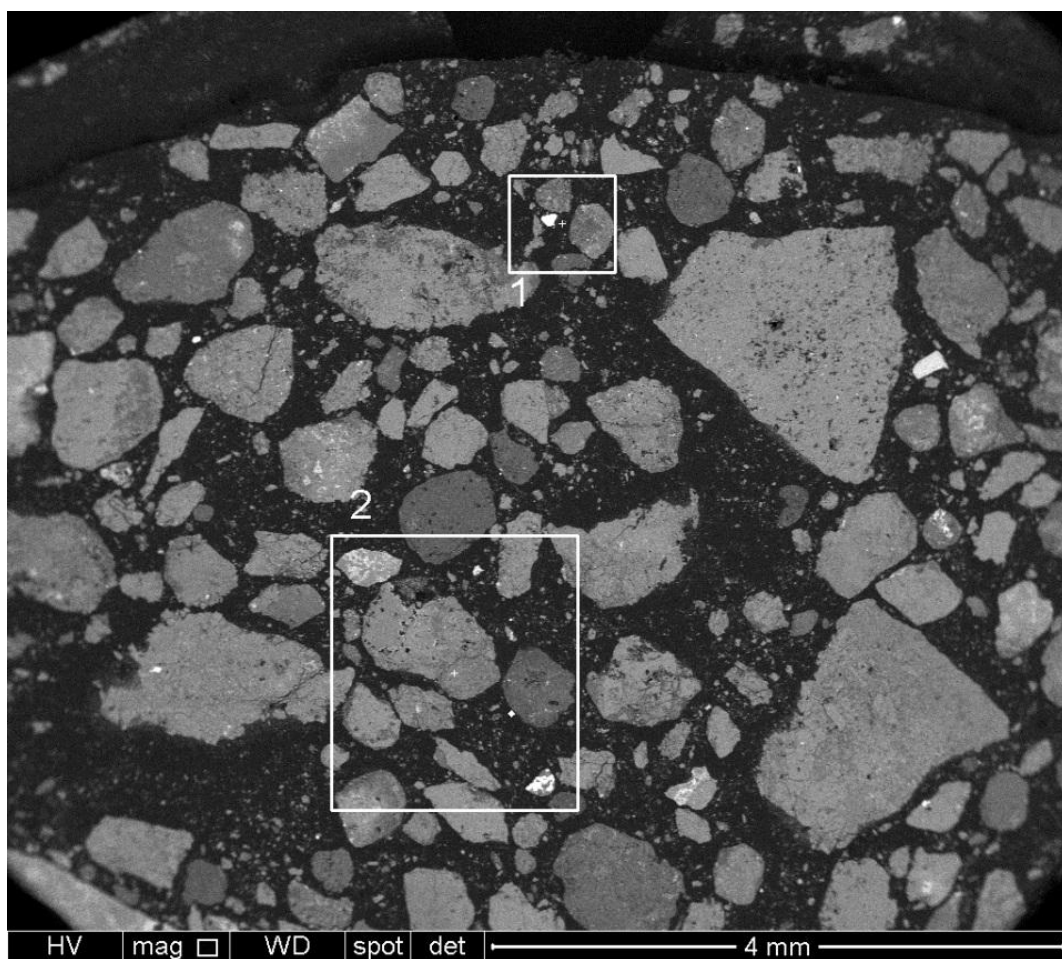


Figura 6.47 Fotomicrografia das áreas 1 e 2 selecionadas para análise via MEV/EDS da amostra BF4-16.

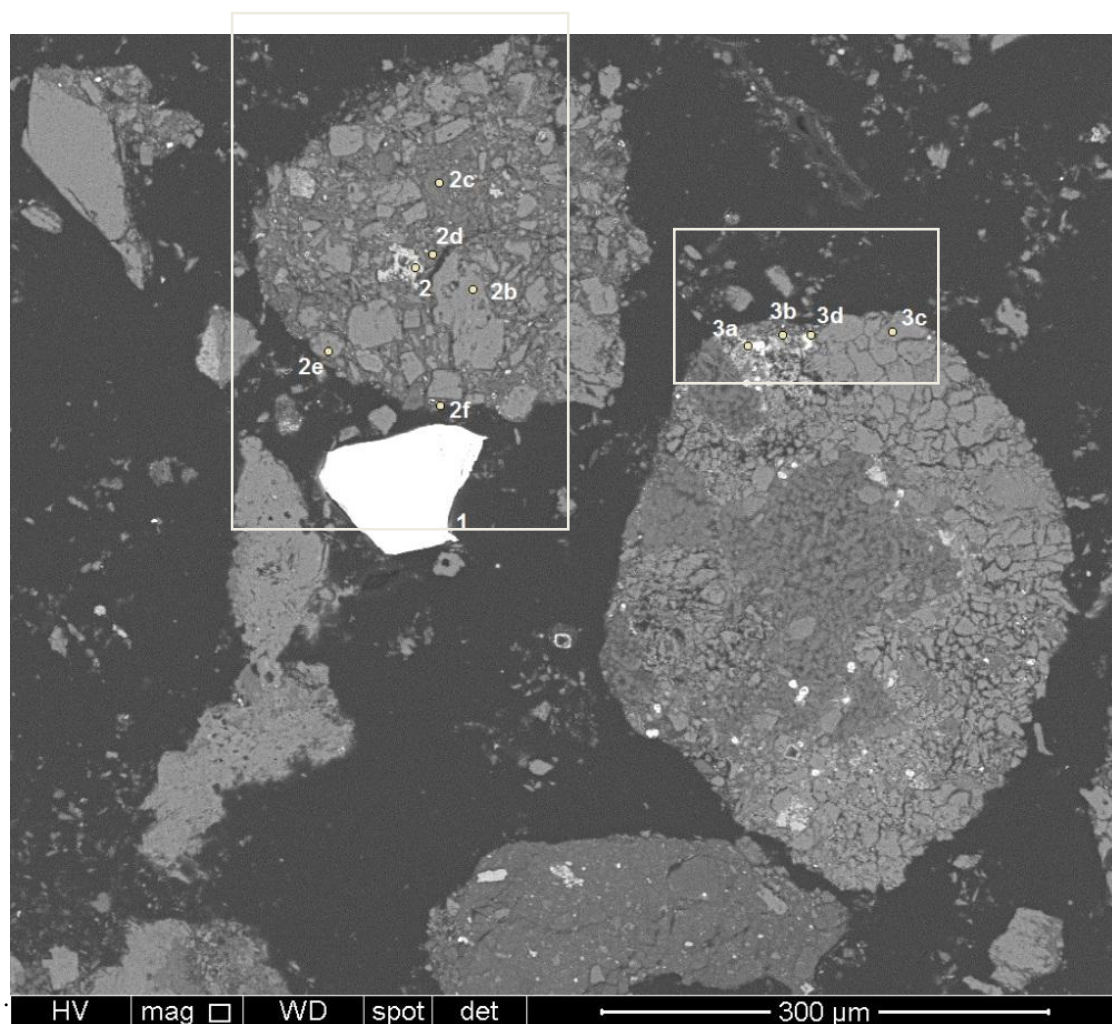


Figura 6.48 Fotomicrografia da área 1, da amostra BF4-16, com aumento de 400 vezes, obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (BEI).

Na figura 6.48, a região mais escura da partícula, denominada 2c, apresenta composição semelhante a região 2b, porém a diferença de coloração deve-se, provavelmente, aos teores de alumínio mais elevados. A partícula 2d é composta por Al, K, Fe, Si, Al, Zr e O. O Cd ocorre nesta partícula em concentração traço. A composição das partículas 2e e 2f são semelhantes, característica de silicatos devido a presença de Si, Al, P, K e O, com concentrações menores de La e Ce.

Na terceira partícula analisada quatro sub-regiões e/ou partículas foram caracterizadas. A partícula denominada 3a é composta basicamente por elementos terras-raras (La e Ce), P e O e outros em menores proporções. A região 3b caracteriza-se pela presença de óxido de Fe, elementos que compõe os silicatos (Al, Si, Fe, P, Ca) e teores traços de Ce e La. A partícula 3c apresenta em sua composição K, Al, Si e O, composição típica de

um feldspato potássico. A região 3d apresenta composição típica de um zircão (Zr, Si e O) e outros elementos em composição traço.

As partículas analisadas na área 2 (figura 6.49) são compostas principalmente por Fe, Al, Si e O (tabela VI.8). Na partícula 1, a microanálise sugere a ocorrência de óxido de ferro (Fe e O) e silicato (K, Si, Al). Há a ocorrência ainda de concentrações traços de S. A partícula 2 apresenta um óxido de Fe (cor mais escura) com intrusões (cor mais clara) contendo elementos terras-raras, P e O. Na partícula 3, a região 3a apresenta composição química elementar característica do mineral zircão (Zr, Si e O), a região 3b é constituída por um óxido de ferro e a região 3c é constituída por elementos que sugerem a ocorrência de um alumino-silicato (Al, Si, O) e traços de S.

Comparando a microanálises das duas amostras, CV-03 e BF4-16, observa-se a evolução dos processos intempéricos sobre o material do bota-fora 4. Por estar a 10m de profundidade, a amostra CV-03 apresentou-se de forma mais intacta que a amostra de superfície BF4-16. Na amostra CV-03 foi possível a identificação de associações de Fe e S, enquanto na amostra BF4-16, o Fe estava comumente associado ao oxigênio e concentrações traços de S, o que indica o processo de oxidação de fases sulfetadas. Pode-se observar também que o elemento Ti não foi identificado na amostra superficial e os teores de elementos terras raras foram reduzidos, indicando que as fases mineralógicas contendo estes elementos foram intemperizadas preferencialmente. Com isto, a fase predominante nas amostras superficiais são compostas frequentemente por alumino-silicato, confirmando os resultados obtidos via difração de raios-X.

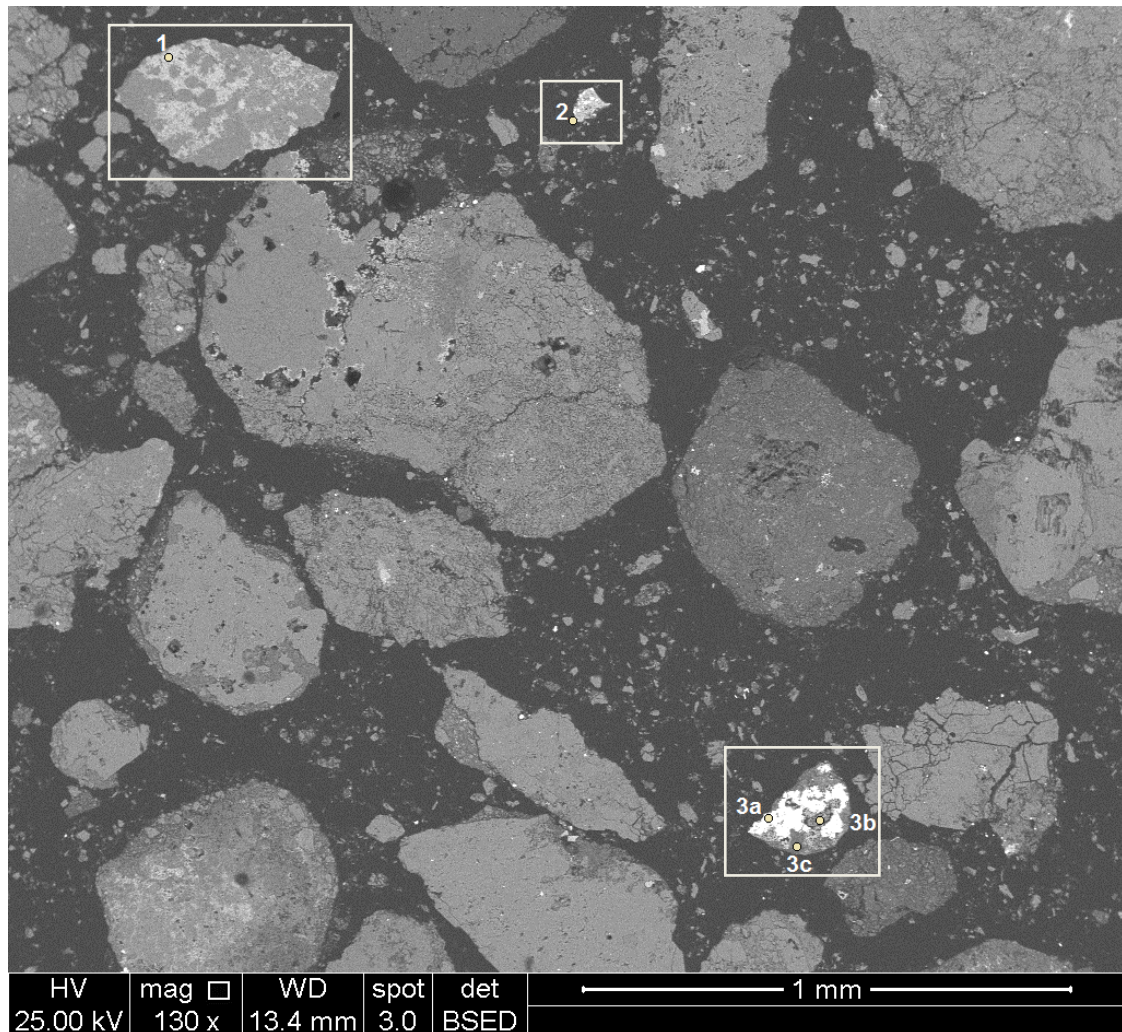


Figura 6.49 Fotomicrografia da área 2, da amostra BF4-16, com aumento de 130 vezes, obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (BEI).

6.4 Análise do conjuntos de dados

Após a avaliação individualizada, este subcapítulo tem por objetivo analisar o conjunto de dados levantados. A figura 6.50 apresenta alguns dos resultados obtidos por meio da caracterização da fase gasosa, aquosa e sólida da pilha. Por meio do resultados dos gases foi possível identificar as áreas onde o processo de oxidação está ocorrendo preferencialmente. Observa-se que as regiões oxidativas e não-oxidativas são delimitadas pela drenagem do córrego Consulta, que foi soterrada. A hipótese que se propõe para este comportamento é que a pilha foi construída em dois momentos diferentes e, por isso, características hidráulicas e hidrogeoquímicas distintas foram estabelecidas.

Estas variações estruturais e químicas da pilha afetam os processos geoquímicos ocorridos em seu interior, afetando o pH das águas que circulam por ela. Observa-se que o pH do piezômetro 03 (PM-03) apresenta-se ácido (3,88), enquanto o piezômetro 04 (PM-04) apresenta pH alcalino (6,04). Por meio dos diagramas geoquímicos apresentados (6.2.1) observa-se que as águas da cava da mina (TRINE), descarga de drenagem (BNF), poço 3, PM-03 e PM-40 são aquelas que apresentam as concentrações mais elevadas de sulfato, produto da oxidação de sulfetos. Por outro lado, as águas do poço 1, poço 4, PM-42 e PM-43 apresentam características alcalinas. Estes resultados corroboram com aqueles que foram obtidos a partir da caracterização da fase gasosa.

A caracterização das amostras do material da pilha mostrou que tanto as trincheiras, quanto as amostras dos poços com maior teor de enxofre e maior potencial de geração de drenagem ácida encontram-se a oeste da pilha. No entanto, como não foram obtidas amostras em profundidade da região não oxidante, a leste, inferências a respeito da reatividade do material, bem como de sua composição química não pode ser feita.

As plataformas superiores (PL3, PL4 e PL5) não apresentam informações suficientes a respeito da qualidade das águas que circulam nestas regiões e do material que as compõe. No entanto, os resultados obtidos da caracterização dos gases apresentaram correlações opostas as que foram observadas nas plataformas inferiores (PL1 e PL2), onde a ocorrência do processo de oxidação do material está ocorrendo. Os resultados obtidos por meio da caracterização dos gases associados às características físico-químicas das águas e do potencial de geração de drenagem ácida dos poços de monitoramento PM-42 e PM-43, levam a acreditar que as contribuições dadas pelas plataformas PL3, PL4 e PL5, no processo de geração de acidez, não são tão relevantes como as contribuições dadas pelas plataformas PL1 e PL2.

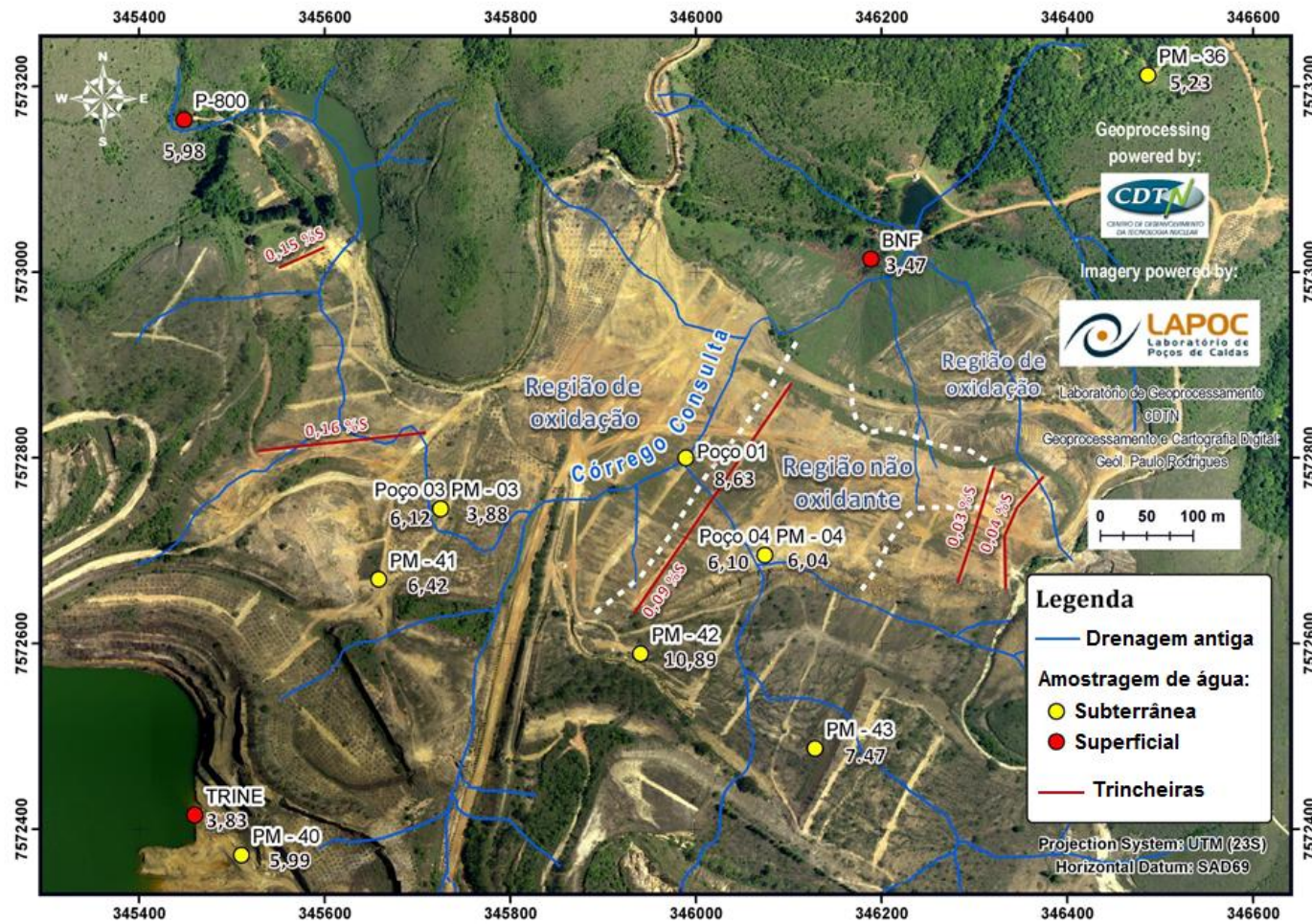


Figura 6.50 Avaliação comparativa entre os resultados das fases gasosa, aquosa e sólida. A figura indica as regiões, estabelecidas pelo estudo dos gases, onde o processo oxidativo está ocorrendo preferencialmente (linhas brancas tracejadas), o pH das águas subterrâneas e superficiais e o teor de enxofre total das amostras do material de superfície do bota-fora 4.

7 Conclusões

- O estudo do comportamento dos gases em uma pilha de estéril foi realizado utilizando-se uma metodologia simples, desenvolvida nas últimas décadas (Hinkle e Kilburn, 1979; Hinkle e Dilbert, 1984; Hinkle, 1995), que mostrou-se ser economicamente viável. Amostragem de gás, à 40cm de profundidade, no bota-fora 4 forneceu informações importantes a respeito do movimento da fase gasosa e a oxidação de sulfeto dentro da pilha. Os resultados permitiram identificar as regiões da pilha, perto da superfície (40cm), onde o ar está provavelmente entrando na pilha e regiões onde o ar está sendo descarregado. Espera-se que o entendimento do consumo espacial de O_2 , devido à oxidação de sulfeto, e os padrões de concentrações e distribuição de gases contribuam para o desenvolvimento e abordagens de medidas de remediação.
- A análise de gases a poucos centímetros abaixo da superfície foi favorecida pela presença da camada de argila que recobre a pilha, reduzindo a taxa de difusão gasosa e conseqüentemente o efeito da atmosfera sobre o sistema. A alteração da porosidade da superfície fez com que a correlação previamente existente entre a exalação de CO_2 e o fluxo de ar e consumo de O_2 na pilha fosse perdida. No entanto, os teores de exalação de CO_2 mantiveram-se praticamente inalterados. Os teores de H_2 não apresentaram correlação com o processo de acidez. Porém a estabilidade do gás em algumas regiões da pilha sugere que estes estejam relacionados à ocorrência de áreas com fluxo de água estagnado.
- Por meio do teor dos gases a 40cm de profundidade foi possível estabelecer regiões mais susceptíveis a geração de drenagem ácida de rocha. Os padrões de concentrações de gases sugerem que o ar entra na pilha ao longo do talude e que duas regiões, uma oxidante e outra redutora, foram formadas e são separadas pela drenagem soterrada do córrego Consulta. O ar, enriquecido com o O_2 , entra pelo talude, oxida os sulfetos ao longo do percurso. Posteriormente, o ar, empobrecido em O_2 , é descarregado na superfície da pilha, por meio de um fluxo gasoso ascendente. O ar descarregado na região oeste da pilha apresenta-se mais empobrecido em O_2 (em relação à região leste), indicando que a oxidação de minerais ocorre preferencialmente neste trecho.

- Por meio do método de otimização Quasi-Newton foi estabelecido um modelo matemático empírico para a exalação de CO_2 da pilha, em relação ao fluxo de ar, representado pelo gás N_2 , e consumo de O_2 devido à oxidação da pirita. O fluxo de ar explicou 48% da exalação de CO_2 da pilha devido à atividade bacteriana e consequente geração de águas ácidas para as plataformas PL1 e PL2. Outros parâmetros, tais como, teor de enxofre-sulfeto e diâmetro das partículas, saturação do meio poroso, condutividade hidráulica, taxa de difusão de O_2 no meio e na partícula, dentre outros, contribuem efetivamente para a geração de águas ácidas e não foram considerados na obtenção deste modelo.
- Os teores de gases obtidos para as plataformas superiores (PL3, PL4 e PL5) apresentaram uma menor amplitude nos resultados. As plataformas PL3, PL4 e PL5 apresentaram correlação de 85% entre CO_2 , O_2 , N_2 e H_2 . Porém não foi possível identificar um processo geoquímico que a justificasse. Por isso, acredita-se que a correlação obtida (85%) trata-se de uma regressão espúria.
- O baixo consumo de O_2 do ar sugere que o material presente nas plataformas 3, 4 e 5 possui menor reatividade em comparação às demais. O comportamento dos gases sugere que as plataformas 3, 4 e 5 não participam efetivamente do processo de geração de acidez, e que o processo geoquímico ocorrido nesta região trata-se do intemperismo, comum a todos os materiais expostos na superfície terrestre.
- O estudo dos gases que circulam pela pilha foi suportado pelo estudo realizado nas fases sólida e aquosa do sistema. O estudo hidroquímico e hidráulico da pilha forneceu informações importantes a respeito da qualidade e fluxo de águas pela pilha e áreas circunvizinhas. O estudo de qualidade das águas corroborou com o estudo realizado para a fase gasosa e apresentou a evolução da qualidade da água à medida que passa pelo sistema.
- A análise espectral dos dados de monitoramento do operador mostra que a pilha comporta-se como um meio poroso. Esta característica é evidenciada pela correlação de 70% entre a precipitação e descarga da pilha, e pelo tempo de resposta total a precipitação de 4,8 meses. O estudo transiente das descargas de Mn, U e sulfato na drenagem ácida da pilha apresentaram correlação positiva

com a vazão, indicando que estas espécies são precipitadas e/ou adsorvidas nos poros do meio durante os períodos de estiagem e possuem seu pico de descarga após o início do período chuvoso, indicando o processo de lixiviação. O pH, por sua vez, apresenta efeito prolongado por mais de 6 meses, o que justifica a ocorrência de drenagem ácida ao longo de todo ano hidrológico.

- A caracterização da matriz sólida da pilha mostrou que a pilha encontra-se em um estágio avançado de oxidação. A presença significativa de enxofre, segundo o critério de corte, superior a 1%, foi identificada em regiões de maior profundidade dentro da cava (PM-40) e na região próxima ao divisor de águas entre o bota-fora e a cava da mina (PM-41). Estas amostras apresentam-se levemente intemperizadas. Este comportamento deve-se, principalmente, à localização das amostras em ambiente redutor. No processo de descomissionamento da pilha é importante que uma maior atenção e cuidado volte-se para estas áreas, a fim de evitar que elas passem a contribuir com o processo de geração de drenagem ácida de rocha.
- Os íons metálicos hidrolisados têm influenciado o processo de geração de acidez de forma relevante. Amostras que apresentaram teor de enxofre-sulfeto abaixo do critério de corte (1%) apresentaram-se como incertas ou potencialmente geradoras de ácido. Conclui-se que apesar do material oxidado não apresentar enxofre-sulfeto superior a 1%, o baixo potencial de neutralização faz com que este desempenhe um papel importante no processo de geração de acidez.

8 Considerações finais

Para o descomissionamento de empreendimentos mineratórios, fica o empreendedor responsável a apresentar um plano de encerramento de atividades a ser aprovado pelo órgão ambiental competente. Os resultados obtidos nesta pesquisa têm por objetivo auxiliar empreendedores e órgãos ambientais neste processo. O estudo hidrogeoquímico da fase gasosa em uma pilha de estéril visando caracterizar as áreas com maior susceptibilidade a oxidação mostrou-se efetivo ao estabelecê-las de forma qualitativa. Desta forma, espera-se auxiliar empreendedores na tomada de decisão e a estabelecer as áreas prioritárias para a execução do plano de descomissionamento. Os resultados obtidos neste trabalho contribuem para um melhor entendimento do fluxo de gases em pilhas de estéreis e como esta fase pode fornecer informações a respeito de processos hidrogeoquímicos.

O estudo hidrogeoquímico de gases apresenta ampla aplicação nas Ciências da Terra. Os gases apresentam propriedades físico-químicas interessantes sob o ponto de vista da caracterização de ambientes subterrâneos. A sensibilidade a mudanças de temperatura e pressão, e forças intermoleculares permite com que os gases se expandam com facilidade, ocupando espaços vazios, por meio do processo difusivo e convectivo. Estas características foram fundamentais para o estabelecimento da metodologia apresentada nesta tese.

As amostras de gases coletadas a 40cm de profundidade permitiram avaliação do fluxo interno de gases devido à presença de uma camada superficial de argila impermeabilizante e estanque. A presença desta camada permitiu que gases oriundos do interior da pilha fossem transportados por correntes convectivas e se acumulassem próximo à superfície ao longo do tempo. Os resultados permitiram observar as correlações existentes entre gases, principalmente N_2 , O_2 e CO_2 , em áreas onde o processo de geração de drenagem ácida de rocha está ocorrendo.

No entanto, medidas de gás a 40cm é quase uma medida superficial, considerando-se que a pilha estudada apresenta elevado grau de heterogeneidade e em algumas áreas

chegam a atingir 90m de profundidade. Por isso, o método empregado apresenta limitações e incertezas.

De acordo com o modelo hidrogeológico apresentado por Golder (2012), a pilha apresenta uma camada interna, próxima à superfície, composta por material argiloso, que dá origem a aquíferos suspensos. Especula-se a existência de várias camadas, não apenas uma, uma vez que o método construtivo (ponta-de-aterro) classificou o material de forma gravimétrica durante o período de deposição e construção das plataformas.

A existência de múltiplas camadas no interior da pilha podem efetivamente influenciar o fluxo gasoso, desviando a fase formada em uma região para outra. A presença de camadas argilosas dificultaria o fluxo gasoso por meio do processo difusivo e convectivo. Da mesma forma, estas camadas poderiam afetar o fluxo de água, gerando caminhos preferenciais dentro da pilha, afetando o transporte advectivo. Assim, sugere-se a coleta de amostras em profundidades superiores, de forma a diminuir a dependência da ocorrência da cobertura pela camada de argila, e a construção de perfis em profundidades distintas.

Em relação às análises químicas das amostras, embora o método de armazenamento utilizado neste trabalho tenha se mostrado efetivo, aconselha-se que esta ocorra o quanto breve possível. Desta forma, espera-se evitar variações de temperatura e pressão que possam provocar escapes ou o influxo de gases do tubo. No caso de análise química *ex-situ*, um cuidado maior deve ser tomado nas etapas de transporte e armazenamento das amostras. É necessário identificar e selecionar um laboratório que esteja apto a recebê-las, realizar as análises em um período inferior a 20 dias após a coleta e que apresente rigor na obtenção de padrões para análise. O ideal seria a análise de gases *in-situ*. Para isso é necessário estabelecer uma metodologia que possibilite sua aplicação em áreas remotas e que atenda as exigências relacionadas à obtenção de padrões e apresente a precisão necessária a projetos desta natureza.

9 Sugestões para trabalhos futuros

Esta tese apresenta informações relevantes para construção de um modelo conceitual e, por conseguinte, a implementação de um modelo matemático que acople o transporte de massa e o fluxo de água. Neste sentido, recomenda-se:

- a modelagem geoquímica dos processos ocorridos no interior da pilha, considerando as condições a que o meio está submetido;
- uma vez que a pilha de estéreis estudada trata-se de um meio heterogêneo e anisotrópico, a sondagem geofísica contribuiria para o conhecimento da configuração de disposição do material, bem como suas características físico-químicas;
- a perfuração de novos poços e sua instrumentação para fins de avaliação da qualidade da água, bem como de gases, forneceria informações importantes para implementação do modelo matemático acoplado;
- a identificação dos fluxos de entrada e saída de água da pilha não foram estabelecidos e quantificados, portanto, estabelecer o balanço hídrico da pilha de estéreis é fundamental para o entendimento do aumento da vazão de drenagem ácida.

Apêndice I

Funções matemáticas para a análise transiente de dados ambientais (adaptado de Sahu *et al.*, 2009)

Uma curta introdução matemática a cerca das funções de autocorrelação e correlação cruzada é apresentada. A teoria completa está contida em textos desenvolvidos por Jenkins e Watt (1968), Box e Jenkins (1976), Chatfield (1982), Kendall (1990) e Warner (1998).

Função de autocorrelação (ρ_k)

Considerando duas séries temporais, onde: $x_{1t} = \{x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1n}\}$ é a série de entrada para precipitação e $x_{2t} = \{x_{21}, x_{22}, \dots, x_{2n}\}$ é a série de saída para descarga ou nível de água; onde n é o número de pontos de dados. A função de autocorrelação é uma análise de correlação simples onde apenas uma série de dados é utilizada. A autocorrelação (ρ_k) entre x_t e x_{t+k} é:

$$\rho_k = \text{corr}(x_t, x_{t+k}) = \frac{\text{cov}(x_t, x_{t+k})}{\{\text{var}(x_t)\text{var}(x_{t+k})\}^{1/2}} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{t=1}^{n-k} (x_t - \bar{x})(x_{t+k} - \bar{x})}{\frac{1}{n} \sum_{t=1}^n (x_t - \bar{x})^2} = \frac{\gamma_k}{\gamma_0} \quad (\text{I.1})$$

onde γ_k é a função de autocorrelação em relação a um determinado retardo k ($k = 1, 2, \dots, m$), m é o ponto de parada, N é o número de amostras como uma média \bar{x} e γ_0 é a função de autocovariância sem nenhum retardo. A função de autocorrelação é independente da escalade tempo da série temporal e apresenta uma variação de -1 a 1.

Função de correlação cruzada $(\rho_{12}(k))$

A análise de correlação é usada para identificar a relação entre uma série temporal de entrada (x_1) e uma série temporal de saída (x_2). A função de correlação cruzada $(\rho_{12}(k))$ é definida como:

$$\rho_{12}(k) = \frac{\gamma_{12}(k)}{\sigma_1 \sigma_2} \quad (\text{I.2})$$

onde:

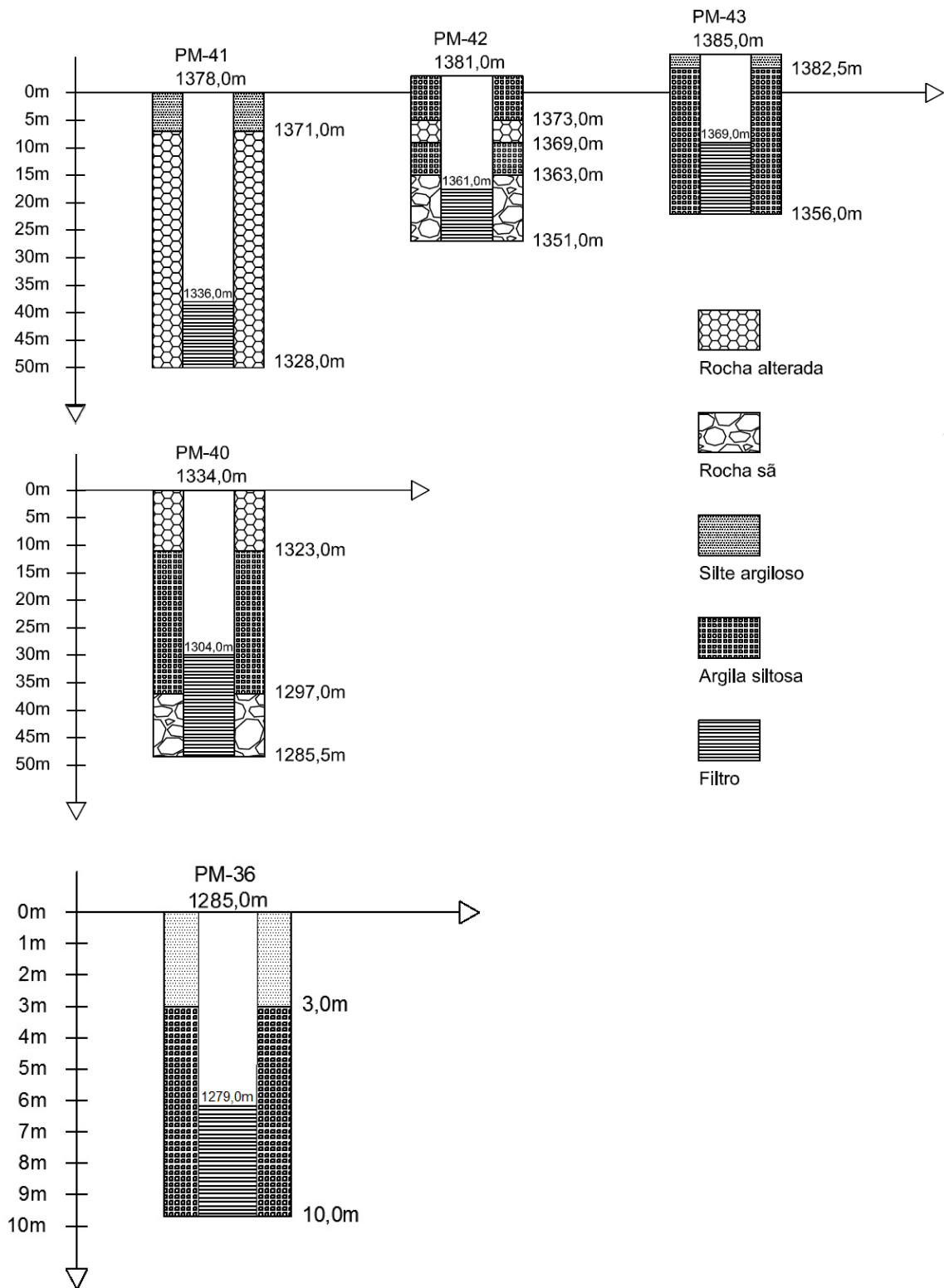
$$\sigma_1 = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n (x_{1t} - \bar{x}_1)^2 \quad (\text{I.3})$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n (x_{2t} - \bar{x}_2)^2 \quad (\text{I.4})$$

$$\gamma_{12}(k) = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^{n-k} (x_{1t} - \bar{x}_1)(x_{2t+k} - \bar{x}_2) \quad (\text{I.5})$$

onde k é o retardo entre a série temporal de entrada x_1 e a série de saída x_2 . Os parâmetros σ_1 e σ_2 são os desvios padrão das séries x_1 e x_2 , respectivamente. A correlação cruzada entre x_1 e x_2 pode ser calculada também para um tempo de retardo positivo (*i.e.* a correlação de x_{2t+k} com x_1) ou para um retardo negativo (*i.e.* x_{2t-k} com x_1) (Warner, 1998). O tempo de retardo, que é o intervalo de tempo entre $k=0$ e $\gamma_{12}(k)$ máximo dá o tempo de resposta de pico de impulso de sistema (Padilla e Pulido-Bosch, 1995).

Apêndice II



Apêndice II Perfil construtivo dos poços de monitoramento: PM-36, PM-40, PM-41, PM-42 e PM-43 (adaptado de Golder, 2012)

Apêndice III

Apêndice III Teores médios obtidos para as amostras de água subterrânea e superficial.

Pontos de amostragem	Parâmetros (mg/L)						
	Na	K	Mg	Ca	F	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Poço 1	4,25	10,34	0,63	9,21	3,07	40,85	690,00
Poço 3	10,54	23,53	19,11	256,67	9,68	29,14	2895,00
Poço 4	4,17	12,08	0,35	5,47	1,35	46,09	463,85
PM-03	20,00	24,34	59,09	496,38	ND	3,86	18285,33
PM-04	2,00	4,21	0,45	6,98	0,19	39,82	366,92
BNF	1,88	8,26	7,55	104,62	147,56	0,00	1432,62
PM-40	0,78	26,30	3,43	53,77	1,45	1,79	966,00
PM-36	0,30	4,01	0,06	0,00	0,11	4,41	900,00
PM-41	35,42	10,93	3,79	17,22	10,70	130,33	756,00
PM-42	29,05	78,78	0,16	6,77	-	81,97	1296,00
PM-43	12,40	4,66	0,31	3,05	0,15	45,49	2064,00
TRINE	1,12	10,32	13,23	428,18	8,04	0,00	3300,00
P-800	0,17	1,99	0,08	0,00	0,26	0,00	990,00

Apêndice IV

Apêndice IV Valores de pH de pasta das amostras do material do bota-fora 4

Origem	Amostra	pH pasta
PM-40	CV-01	5,05
	CV-02	3,07
	CV-03	2,89
	CV-04	3,76
	CV-05	6,15
	CV-06	6,27
	CV-07	6,14
PM-41	BF-01	4,88
	BF-02	5,66
	BF-03	5,54
	BF-04	5,82
	BF-05	6,14
	BF-06	5,45
PM-42	BF-07	5,05
	BF-08	5,10
	BF-09	5,28
	BF-10	6,01
	BF-11	6,00
	BF-12	6,03
PM-43	BF-13	4,99
	BF-14	5,25
	BF-15	4,53
	BF-16	4,48
	BF-17	4,90
Trincheiras	BF-18	5,88
	BF4-01	5,30
	BF4-02	5,20
	BF4-10	4,90
	BF4-12	4,20

Referências bibliográficas

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1987. **NBR 9898; Preservação e técnicas de amostragem de afluentes líquidos e corpos receptores - Procedimento**. Rio de Janeiro, 22p.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1995. **NBR 6502; Rochas e solos**. Rio de Janeiro, 18p.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1996. **NBR 13736; Água – Determinação de alcalinidade – Métodos potenciométrico e titulométrico**. Rio de Janeiro, 8p.
- Amalfi, J. 2010. Gerência de manutenção. Indústrias Nucleares do Brasil – INB. **Comunicação pessoal**. <jefersonamalfi@inb.gov.br>.
- Amaral, E.C.S.; Godoy, J.M.; Rochedo, E.R.R.; Vasconcellos, L.M.H. & Pires do Rio, M.A. 1988. **The Environmental Impact of the Uranium Industry: Is the Waste Rock a Significant Contributor?** Radiation Protection Dosimetry, v.22, n.3, p165-171.
- ANL - Argonne National Laboratory. 2005. **Human Health Fact Sheet**. Chicago, EUA. Disponível em: <<http://www.ead.anl.gov/pub/doc/potassium.pdf>>. Acessado em: 13 jul. 2011.
- Auer, L.H.; Rosenberg, N.D.; Birdsell, K.H. & Whitney, E.M. 1996. **The effect of barometric pumping on contaminant transport**. Journal of Contaminant Hydrology, v. 24, p145-166.
- Barbiéro, L.; Neto, J. P. Q.; Ciornei, G.; Sakamoto, A. Y.; Capellari, B.; Fernandes, E.; Valles, V. 2002. **Geochemistry of water and ground water in the nhicolândia, pantanal of mato grosso, brazil: variability and associated processes**. Wetlands, v. 22, n. 3.
- Birkham, T.K.; Hendry, M.J.; Wassenaar; L.I., Mendoza, C.A.; Lee, E.S. 2003. **Characterizing Geochemical Reactions in Unsaturated Mine Waste-Rock Piles Using Gaseous O₂, CO₂, ¹²CO₂, and ¹³CO₂**. Environ. Sci. Technol. v. 37, p496-501.
- Box, G.E.P.; Jenkins, G.M. 1976. **Time Series Analysis: Forecasting and Control**. San Francisco, USA: Holden Day, 575p.
- Braun, R.L.; Lewis, A.E.; Wadsworth, M.E. 1974. **In-place leaching of primary sulfide ores: laboratory leaching data and kinetics model**. Met. Trans., v. 5, p1717-1726
- Bussière, B.; Aubertin, M.; Chapuis, R.P. 2003. **The behavior of inclined covers used as oxygen barriers**. Can. Geotech. J. v. 40, p512-535.

- Cathles, L.M.; Apps, J.A. 1975. **A model of the dump leaching process that incorporates oxygen balance, heat balance, and air convection.** Metallurgical Transactions B, v.6B, p617-624.
- CEL Scientific Corporation. 2006. **Bag of Tedlar® Film.** Santa Fe, E.U.A. Disponível em <http://www.celscientific.com/TedlarBag.html?gclid=CN_C4v-QsLICFQsGnQod-kQAUQ>. Acesso em: 19 set. 2012.
- Chagas, E.G.L.; Abreu, C.B.; Dias, D.C.S.; Lopez, D.; Guerrero, E.T.Z.; Alberti, H.L.C.; Braz, M.L.; Silva, N.C.; Branco, O.; Fleming, P.M. 2012. **O Rn-222 como traçador natural no estudo de transporte de gases no interior de pilhas de estêreis de mineração.** In. I Seminário sobre radônio no Brasil: normatização e a importância para a saúde. Natal, RN, Brasil. 25 a 28 setembro. 5p.
- Chatfield, C. 1982. **The analysis of time series: theory and practice.** 2.ed., London, UK: Chapman and Hall, 263p.
- Ching-Chou, F.; Tsanyao, F.Y.; Vivek, W.; Cheng-Hong, C. 2005. **Reconnaissance of soil gas composition over the buried fault and fracture zone in southern Taiwan.** Geochemical Journal, v. 39, n. 5, p427-439
- Cipriani, M. **Mitigação dos impactos sociais e ambientais decorrentes do fechamento definitivo de minas de urânio.** 2002. Campinas: Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 332p. (Tese, Doutorado em Administração e Política de Recursos Minerais).
- Collin, M. 1987. **Mathematical modeling of water and oxygen transport in layered soil covers for deposits of pyritic mine tailings.** Licenciante Treatise, Department of Chemical Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- Columbia Analytical Service. 2008. **Canister Sampling Instructions.** Simi valley, USA. Disponível em: http://www.caslab.com/Forms-Downloads/Flyers/Canister_Sampling_Instructions_Flyer.pdf . Acesso em: 13 set. 2012.
- Crank, J. 1956. **The Mathematics of Diffusion.** Oxford University Press: 2ed.
- Cross, M.; Bennett, C.R.; Croft, T.N.; McBride, D; Gebhardt, J.E. 2006. **Computational Modeling of reactive multi-phase flows in porous media: Applications to metals extraction and environmental recovery processes.** Minerals Engineering, n.19, p1098–1108.
- Crundwell, F.K. 2003. **How do bacteria interact with minerals?.** Hydrometallurgy, v.71, n.1-2, p75-81.
- Cussler, E.L. 1984. **Diffusion - mass transfer in fluid systems.** Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom.
- Da Silva, J.C.; Vargas Jr., E.A.; Sracek, O. 2009. **Modeling Multiphase Reactive Transport in a Waste Rock Pile with Convective Oxygen Supply.** Vadose Zone Journal, v.8, n.4, p1038-1050.

- Doe, C.F.; Lopez, D.L.; Stuart, B.J. 2008. **Water flow, soil temperature, and carbon dioxide concentrations in a burning coal refuse pile**. Proceedings 2008 U.S. EPA/NGWA Remediation of Abandoned Mine Lands Conference, October 2-3, Denver, Colorado, NGWA, Ground Water On-line, p220-234.
- Ellert, R. 1959. **Contribuição á geologia do maciço alcalino de Poços de Caldas**. Bol. Fac. Fil. Ciênc. Letras, Univ. São Paulo (Geologia 18), 237, p5-63.
- Fala, O.; Molson, J.W.; Aubertin, M.; Bussière, B. 2005. **Numerical modelling of flow and capillary barrier effects in unsaturated waste rock piles**. Mine Water and the Environment, v.24, n.4, p172-185.
- Fala, O; Aubertin, M.; Molson, J.; Bussière, B.; Wilson, G.W.; Chapuis, R.; Martin, V. 2003. **Numerical modelling of unsaturated flow in uniform and heterogeneous waste rock piles**. In 6th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), 12-18 July 2003, Cairns, Australia, Published by The AusIMM, Carlton South, VIC, Australia, p895-902
- Feitosa, F.A.C; Manoel Filho, J. 2007. **Hidrogeologia conceitos e aplicações**. Fortaleza: CPRM; LABHID-UFPE, 3ªed. 412 p.
- Fernandes, H.M.; Franklin, M.R. 2001. **Assessment of acid rock drainage pollutants release in the uranium mining site of Poços de Caldas – Brazil**. Journal of Environmental Radioactivity, v.54, p5-25.
- Ferreira, V.V.M.; Fleming, P.M.; Carvalho Filho, C.A.; Rodrigues, P.C.H.; Leite, C.T.; Abreu, C.B.; Melo, V.P.; Branco, O.E.A.; Lopez, D.L. 2011. **Radiometric survey in the waste pile rock number 4 at INB Caldas site**. International Nuclear Atlantic Conference – INAC: Belo Horizonte, MG, Brazil. 24 a 28 outubro. 7p.
- Fleming, P.M. 2010. SEMAM - Serviço de Meio Ambiente. Centro do Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN. **Comunicação pessoal**. <pmf@cdtn.br>.
- Fraenkel, M.O.; Santos, R.C.; Lourenço, F.E.V.L.; Muniz, W.S. 1985. **Jazida de urânio no planalto de Poços de Caldas, Minas Gerais**. In: Principais Depósitos Minerais do Brasil. DNPM, v.1, Cap.5, p.89-103.
- 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 Caldas – MG**. Rio de Janeiro: COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 337p. (Tese, Doutorado em Engenharia Civil).
- Freedman, R.W. 1975, **Report of invetifations 7999: use o vacotainers for collection for air atmosphere samples**. United States Department of Interior, 10p.
- Garcia Jr., O. 1989. **Estudos da biolixiviação de minérios de urânio por *Thiobacillus ferrooxidans***. Campinas: Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 276p. (Tese, Doutorado em Ciências - Genética).

- Geiß, S; Einax, J. 1996. **Multivariate correlation analysis - a method for the analysis of multidimensional time series in environmental studies**. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, n.32, p57-65.
- Gerência da Mina de Caldas. 1988. **Síntese dos trabalhos**, Relatório Interno. Industrias Nucleares do Brasil.
- Golder – Golder Associates do Brasil Consultoria e Projetos LTDA. 2012. **Plano de recuperação de áreas degradadas – INB UTM Caldas**. Documento pertencente à INB, de circulação restrita e não ostensiva. 561p.
- Goldich, S.S. 1938. **A study of rock weathering**. J. Geol., v. 46, p17-58.
- Google Earth. 2007. **Imagem de satélite do Planalto de Poços de Caldas (MG), Brasil**. Acesso em: abr. 2009.
- Gregory, R.G.; Durrance, E.M. 1985. **Helium, carbon dioxide and oxygen soil gases: Small-scale variations over fractured ground**. Journal of Geochemical Exploration, v. 24, n. 1, p29-49.
- Gregory, R.G.; Durrance, E.M. 1987. **Helium in soil gas: a method of mapping groundwater circulation systems in fractured plutonic rock**. Applied Geochemistry v. 2, n. 1, p11-23.
- Han, P.; Bartels, D.M. 1996. **Temperature dependence of oxygen diffusion in H₂O and D₂O**. J. Phys. Chem. v. 100, p5597-5602.
- Hartely, J.N.; Freeman, H.D. 1986. **Radon flux measurements on gardenier and royster phosphogypsum piles near Tampa and Mulberry, Florida**. Pacific Richland, WA: Northwest Laboratory. (USEPA/520/5--85-029).
- Hidropoços – Poços Artesianos. 2010. **Orçamento para a perfuração, construção e desenvolvimento de poços**. Documento emitido em: Set. 2010.
- Hinkle, M.E. 1994 **Environmental conditions affecting concentrations of He, CO₂, O₂ and N₂ in soil gases**. Applied Geochemistry, v.9, n.1, p53-63.
- Hinkle, M.E. 1995. **Concentration of N₂, O₂, CO₂ and He in soil gases collected over and near the dixie valley known geothermal resource area Northern Dixie Valley, Nevada**. U.S. Geological Survey Open-File Report Open-File Report 95-80, 26p.
- Hinkle, M.E.; Dilbert, C.A. 1984. **Gases and trace elements in soil at the North Silver Bell deposit, Pima County, Arizona**. Journal of Geochemical Exploration, v. 20, n. 1, p323-336.
- Hinkle, M.E.; Kilburn, J.E. 1979. **The use of vacutainer tubes for collection of soil samples for helium analysis**. U.S. Geological Survey Open-File Report 79-1441, 23p.

- Holmes, D.C.; Pitty, A.E. & Noy, D.J. 1990. **Geomorphological and hydrogeological features of the Poços de Caldas caldera and Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Brazil**. Technical Report TR 90-14, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., 55p.
- Hussain, N.; Church, T.M.; Kim, G. 1999. **Use of ^{222}Rn and ^{226}Ra to trace groundwater discharge into the Chesapeake Bay**. *Marine Chemistry*, v. 65, p127–134.
- INB – Indústrias nucleares do Brasil. 1996. **Relatório das condições atuais do CIPC – administração e operação**. Poços de Caldas: (relatório).
- INB – Industrias Nucleares do Brasil. 2007. **Memorando “Respostas ao Sr. Antônio Carlos Costa Soares – Avplan”** elaborado por Walter Scassioti Filho (INB) e Jeferson Amalfi (INB) em 14/02/2007.
- INB – Indústrias Nucleares do Brasil. 2009. **Dados de descarga na bacia D6 e precipitação**. Não publicado.
- INB – Indústrias Nucleares do Brasil. 2010. **Dados do monitoramento ambiental**. Não publicado.
- INB – Indústrias Nucleares do Brasil. SD. **Construção do bota-fora 4**. Arquivo INB. Não publicado.
- Jenkins, G.M.; Watts, D.G. 1968. **Spectral analysis and its applications**. San Francisco, CA, USA: Holden Day, 525p.
- Jenks, G.F.; Caspall, F.C. 1971. **Error on choroplethic maps: definition, measurement, reduction**. *Annals of the Association of American Geographers*, v. 61, n. 2, pp. 217-244
- Kabwe, L.K.; Wilson, G.W.; Hendry, J.M. 2006. **Field measurements of surface gas fluxes and surface-water conditions for mine waste rock management**. In 7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), 26-30 March 2006, St. Louis, United States of America, Published by the American Society of Mining and Reclamation (ASMR), 3134 Montavesta Road, Lexington, KY 40502, p866-884.
- Kendall, M.G. 1990. **Time series**, 3.ed. New York, USA: Oxford Univ Press, 296p.
- Kuo, E.Y.; Ritchie A.I.M. 1999. **The impact of convection on the overall oxidation rates in sulfidic waste rock dumps**. In Proceedings of Conference: Sudbury '99-Mining and the Environment. Paper AD2, vol. 1, p9-18.
- Lahmira, B.; Lefebvre, R.; Aubertin, M.; Bussière, B. 2007. **Modeling the influence of heterogeneity and anisotropy on physical processes in acid-producing waste rock piles**. *OttawaGeo2007*. p1486-1493.

- Lange, T.; Graf, T.; Sauter, M. 2011. **Parameter sensitivities for helium-4 accumulation in groundwater due to in-situ production in dual porosity aquifers**. Geophysical Research Abstracts, v. 13, EGU2011-14035.
- Larocque, M.; Mangin, A.; Razack, M.; Banton, O. 1998. **Contribution of correlation and spectral analyses to the regional study of a large karst aquifer (Charente, France)**. J Hydrol, n.205, p217-231.
- Lawrence, R.W.; 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
- Leahy, M.J.; Davidson, M.R.; Schwarz, M.P. 2005. **A two-dimensional CFD for heap bioleaching of chalcocite**. ANZIAM Journal, n.46, pC439-C457.
- Ledoux, H.; Gold, C. 2005. **Natural Neighbour Interpolation for Geoscientific Modelling**. Department of Land Surveying and Geo-Informatics The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, p97-108.
- Lefebvre, R. 1995. **Modeling acid mine drainage in waste rock dumps**. Proceedings of TOUGH Workshop 1995, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California, March 20–22, p239-244.
- Lefebvre, R.; Hockley, D.; Smolensky, J.; Lamontagne, A. 2001. **Multiphase transfer processes in waste rock piles producing acid mine drainage 2. Applications of numerical simulation**. Journal of Contaminant Hydrology, v. 52, p165–186.
- Lerman, A., 1979. **Geochemical Processes**. Water and Sediment Environments. Wiley, New York.
- Lombardi, S.; Voltattorni, N. 2010. **Rn, He and CO₂ soil gas geochemistry for the study of active and inactive faults**. Applied Geochemistry, v. 25, n. 8, p1206-1220.
- Lopez, D.L.; Smith, L. 1995. Fluid flow in fault zones: **Analysis of the interplay of convective circulation and topographically driven groundwater flow**. Water Resources Research. v.31, n.6, p1489-1503.
- Lopez, D.L.; Stoertz, M.W. 2001. **Chemical and physical controls on waters discharged from abandoned underground coal mines**. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis. n.1, v. 1, p51-60.
- Macacini, J.F. 2008. **Desenvolvimento de método para a quantificação de taxa de exalação de ²²²Rn em bacia de rejeitos radioativos e estudo de solo como material mitigador**. Tese de Doutorado apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.
- Mbonimpa, M.; Aubertin, M.; Aachib, M.; Bussière B. 2003. **Diffusion and consumption of oxygen in unsaturated cover materials**. Can. Geotech. J. v. 40, p916–932

- MDGEO – Serviços em Hidrogeologia Ltda. 2000. **Projeto conceitual da drenagem subterrânea do Bota-Fora 4 na mina Osamu Utsumi - Poços de Caldas (MG)**. Indústrias Nucleares Brasileiras - INB, Poços de Caldas, 22p.
- MEND/CANMET – Mining and Mineral Science Laboratory. 2009. **Prediction manual for drainage chemistry from sulphidic geologic materials**. MEND Report 1.20.1.
- Meruane, G.; Vargas, T. 2003. **Bacterial oxidation of ferrous iron by *Acidithiobacillus ferrooxidans* in the pH range 2.5–7.0**. doi:10.1016/S0304-386X(03)00151-8.
- Molson, J.W.; Fala, O.; Aubertin, M.; Bussière, B. 2005. **Numerical simulations of pyrite oxidation and acid mine drainage in unsaturated waste rock piles**. Journal of Contaminant Hydrology n. 78, p343–37.
- Nachshon, U.; Weisbrod, N.; Dragila, M.I.; Ganot, Y. 2011. **The importance of advective fluxes to gas transport across the earth-atmosphere interface: the role of thermal convection**. Planet Earth 2011 – Global Warming Challenges and Opportunities for Policy and Practice, p353-372.
- Nimer, E. 1979. **Climatologia do Brasil**. Rio de Janeiro, RJ: Instituto Brasileiro de Geografia Estatística – IBGE.
- Nordstrom, D.K.; Puigdomènech, I.; McNutt, R.H. 1990. **Geochemical modelling of water-rock interactions at the Osamu Utsumi mine and Morro de Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Brazil**. Technical Report TR 90-23, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., 53p.
- Padilla, A.; Pulido-Bosch, A. 1995. **Study of hydrographs of karstic aquifers by means of correlation and cross-spectral analysis**. J Hydrol, n.168, p73-89.
- Pandey, G.N.; Rasintek, M.; Katz, D.L. 1974, **Diffusion of fluids through porous media with implication in petroleum geology**. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, v. 58, p291–303.
- Pantelis, G.; Ritchie, A.I.M.; Stepanyants, Y.A. 2002. **A conceptual model for the description of oxidation and transport processes in sulphidic waste rock dumps**. Applied Mathematical Modelling, n.26, p751–770.
- Perkin Elmer. 2008. **Clarus 500 - Gas Chromatograph**. Shelton, USA: Perkin Elmer Inc., 6p.
- Pierres, K.M.; Gal, F.; Brach, M.; Guignat, S. 2010. **Radon, helium and CO₂ measurements on soils overlying a former exploited oilfield, Pechelbronn ditriect, Bas-Rhin, France**. Journal of Environmental Radioactivity, v. 101, p835-846.
- Prado, V.; Fernandes, H.M.; Veiga, L.H.S.; Freitas, P. & Amaral, E.C.S.; Bidone, E. 1993. **Risk management in environmental pollution: a case study of the**

- uranium mining and milling facilities at Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil.** In: Symposium on nuclear energy and environmental – Latin America Section of the America Nuclear Society. Reference Number: 2.6.
- Price, W.A. 1997. **British Columbia Ministry of Employment and Investment, Energy and Minerals Division.** Smithers, BC, (April), 143p.
- Price, W.A.; Kwong, Y.T.J. 1997. **Waste Rock Weathering, Sampling and Analysis: Observations from the British Columbia Ministry of Employment and Investment Database.** Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, p31-45.
- Quiros, Y.B.; Gonzalez-Díaz, O.; Saavedra, P.; Arbelo, M.; Sierra, E.; Sacchini, S.; Jepson, P.D.; Mazzariol, S.; Di Guardo, G.; Fernandez, A. 2011. **Methodology for in situ gas sampling, transport and laboratory analysis of gases from stranded cetaceans.** Scientific Reports 1, 193. DOI: 10.1038/srep00193.
- Rocourt, X.; Mélani, L.; Jallais, S. 2008. **Flammability limits of hydrogen mixtures diffusing in air.** In 31st Meeting on Combustion - Italian Section of the Combustion Institute: Torino, 17-20 June. P.XII-4,1–XII-4,6.
- Rodrigues, J.A. 2001. **Drenagem Ácida do Bota-Fora 4 (mina de urânio de Caldas - MG): aspectos hidroquímicos e hidrogeológicos.** Departamento de Geologia, Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais, Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Ouro Preto - MG. 194p.
- Sahu, P.; Lopez, D.L.; Stoertz, M.W. 2009. **Using time series analysis of coal mine hydrographs to estimate mine storage, retention time, and mine-pool interconnection,** Mine Waters and the Environment. v.28, n.3, p194-205.
- Schorscher, H.D.; Shea, M.E. 1991. **The regional geology, mineralogy and geochemistry of the Poços de Caldas alkaline caldera complex, Minas Gerais, Brazil.** Technical Report TR 90-10, Swedish Nuclear Fuel and Waste Co., 36p.
- Sheng-hua, Y.; Ai-Xiang, W.; Shao-Yong, W.; Hong-Jiang, W. 2010. **Simulation of solute transportation within porous particles during the bioleaching process.** International Journal of Minerals, Metallurgy and Material, v. 17, n. 4, p389-397.
- Sibson, R. 1981. **A brief description of natural neighbour interpolation.** In V Barnett, editor, Interpreting Multivariate Data. Wiley, New York: USA. p21–36.
- Sidborn, M.; Casas, J. M.; Martínez, J.; Moreno, L. 2003. **Two-dimensional dynamic model of a copper sulfide ore beds.** Hydrometallurgy, v.71, n.1-2, p.67-74.
- Silverman, M.P.; Ehrlich, H.L. 1964. **Microbial formation and degradation of minerals.** Advances in applied microbiology 6. p153-206.
- SKC. 2004. **How Sorbent Tube Sampling Works.** Pittsburg, USA. Disponível em <<http://www.skcinc.com/abosor.asp>>. Acesso em: 13 set. 2012.

- Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A. 2002. **Princípios de análise instrumental**. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 836p.
- Smith, L.; Lopez, D.L.; Beckie, R.; Morin, K.; Dawson, R.; Price, W. 1995. **Hydrogeology of waste rock dumps: final report to department of natural resources canada**. MEND Secretariat CANMET, Ottawa, Ontario. MEND Associate Project PA-1. 125p.
- Smolensky, J.; Lefebvre, R.; Paul, M. 1999. **Oxygen transport process in the Nordhalde of the Ronnenburg Mining District, Germany**. In Proceedings of Conference: Sudbury '99-Mining and the Environment. Paper AD2, vol. 1, p271-280.
- Sobek, A. A.; Schüller, W.A.; Freeman, J.R.; Smith, R. M. 1978. **Field and laboratory methods applicable to overburden minesoils**. EPA 600/2-78-054, 203p.
- Souza, V.P. 1995. **Drenagens ácidas do estéril piritoso da mina de urânio de Poços de Caldas: interpretações e implicações ambientais**. Dissertação de mestrado apresentada a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, departamento de Engenharia de Minas. 141p.
- Stuyfzand, P.J.; Stuurman, R.J. 2006. **Origin, distribution and chemical mass balances of non-anthropogenic, brackish and (hyper)saline groundwaters in the Netherlands**. In Proceedings 1st SWIM-SWICA Joint Saltwater Intrusion Conference, Cagliari-Chia Laguna, Italy, September 24-29, p151-164.
- Tadeschi, L.R. 2005. **Hidrogeoquímica e hidrologia do reservatório na cava da mina Osamu Utsumi do Complexo Mínero-Industrial do Planalto de Poços de Caldas, Calda, MG**. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 186p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Ambiental).
- Tauhata, L.; Salati, I.P.A.; Di Prinzio, R.; Di Prinzio, A. 2003. **Radioproteção e dosimetria: fundamentos**. Rio de Janeiro: Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN). 254p.
- Testo AG. 2011. **Flue gas analyzer for industry**. Lenzkirch, Germany: Testo AG, 12p.
- Vandenbohede, A.; Lebbe, L. 2012. **Groundwater chemistry patterns in the phreatic aquifer of the central Belgian coastal plain**. Applied Geochemistry, n. 27, p22-36.
- Warner R.M. 1998. **Spectral analysis of time-series data**. New York, USA: Guilford Press, 225p.
- Weast, R.C. 1980. **Handbook of chemistry and physics**. Cleveland, OH: CRC Press, 6th ed.
- Wei-Li, H.; Tsanyao, F.Y.; Walia, V.; Shih-Jung, L.; Ching-Chou, F.; Yue-Gau, C. Yuji, S.; Cheng-Hong, C.; Kuo-Liang, W. 2010. **Nitrogen as the carrier gas for**

- helium emission along an active fault in NW Taiwan.** Applied geochemistry, v. 25, p593–601.
- Weisbrod, N.; Dragila, M.; Nachshon, U.; Pillersdorf, M. 2009. **Falling through the cracks: The role of fractures in Earth-atmosphere gas exchange.** Geophysical research letters, v. 36, L02401, doi:10.1029/2008GL036096.
- Weisbrod, N.; Pillersdorf, M.; Dragila, M.; Graham, C.; Cassidy, J. & Cooper, C.A. 2005. **Evaporation from fractures exposed at the land surface: Impact of gas-phase convection on salt accumulation, in Dynamics of Fluids and Transport in Fractured Rock,** Geophys. Monogr. Ser., vol. 162, edited by B. Faybishenko, P. A. Witherspoon, and J. Gale, p.151– 164, AGU, Washington, D. C.
- Wels, C.; Lefebvre, R.; Robertson, A.M. 2003. **An Overview of prediction and control of air flow in acid-generation Waste rock dumps.** In 6th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), 12-18 July 2003, Cairns, Australia, Published by The AusIMM, Carlton South, VIC, Australia, p639-650.
- Welty, J.R., Wicks, C.E.; Wilson, R.E. 1984. **Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer.** New York, USA: John Wiley & Sons. 3rd ed. 803p.
- Wiikmann, L.O. 1998. **Caracterização química e radiológica dos estéreis provenientes da mineração de urânio do planalto de Poços de Caldas.** Universidade de São Paulo – USP, 98p.
- Xu Yongchang; Wenhui, L.; Ping, S.; Mingxin, T. 1996. **Geochemistry of noble gases in natural gases (A series of solid earth sciences research in China).** Beijing, China: Science Press, 273p.