

MODELAGEM GEOQUÍMICA E ENSAIOS EXPERIMENTAIS PARA A DETERMINAÇÃO DOS POTENCIAIS DE GERAÇÃO E DE NEUTRALIZAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA: ESTUDO DE CASO DA MINA DE URÂNIO OSAMU UTSUMI (CALDAS-MG)

Data de submissão: 01/04/2024

Data de aceite: 02/05/2024

Augusto Estanislau

Instituto de Geociências / Unicamp
Campinas-SP
<http://lattes.cnpq.br/8144325426564899>

Ricardo Perobelli Borba

Instituto de Geociências / Unicamp
Campinas-SP
<http://lattes.cnpq.br/1543462300385756>

RESUMO: A geração da drenagem ácida de mina (DAM) ocorre a partir da oxidação de sulfetos em rochas mineralizadas, sendo a pirita o sulfeto mais comum nestas rochas. A DAM pode ter pH's variando de 1 a 6 e em virtude disto possui um elevado potencial de dissolução de minerais e de solubilização e transporte de elementos tóxicos (As, Cd, Cu, Ni, Pb, Cr, Hg, Zn) presentes rochas mineralizadas, contaminado solos, rios e aquíferos. No Brasil, as principais ocorrências de DAM descritas são a mina de urânio em Caldas, de cobre em Carajás e nas minas de carvão na região sul. A predição de geração e neutralização da DAM é feita por experimentos com os rejeitos de minérios e rochas estéreis associadas por meio de experimentos cinéticos e estáticos. A modelagem geoquímica é uma ferramenta

com potencial de utilização para a avaliação teórica da capacidade de geração e neutralização da DAM antes mesmo da realização de experimentos. Como estudo de caso foram realizados ensaios laboratoriais de geração e neutralização da DAM em estéreis da mina de urânio Osamu Utsumi: (i) potencial máximo de acidez, (ii) teste geração de acidez líquido de adição única e (iii) avaliação da neutralização da acidez - BC Research. Foi realizada a modelagem geoquímica com o software PHREEQC de todos os experimentos. Por meio da modelagem geoquímica foi possível reproduzir os ensaios laboratoriais e prever as capacidades de geração e neutralização da acidez. Além disto, por meio da modelagem geoquímica foi possível estimar a quantidade solubilizada de minerais, responsável pela baixa capacidade de neutralização das rochas. Desta forma, a modelagem geoquímica se mostrou eficaz na predição da geração e neutralização da DAM, podendo ser utilizada como ferramenta exploratória das condições ambientais antes mesmo da realização dos experimentos, a partir do conhecimento detalhado da mineralogia das rochas.

PALAVRAS-CHAVE: Drenagem ácida de mina, geração, neutralização, modelagem geoquímica, PHREEQC.

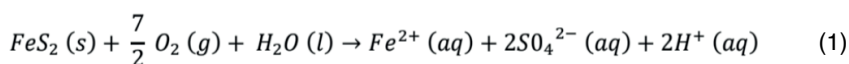
GEOCHEMICAL MODELING AND EXPERIMENTAL TESTS TO DETERMINE THE GENERATION AND NEUTRALIZATION POTENTIALS OF ACID MINE DRAINAGE: CASE STUDY OF THE OSAMU UTSUMI URANIUM MINE (CALDAS-MG)

ABSTRACT: The generation of acid mine drainage (AMD) occurs from the oxidation of sulfides in mineralized rocks, with pyrite being the most common sulfide in these rocks. AMD can have pH's ranging from 1 to 6 and as a result it has a high potential for dissolving minerals and solubilization and transport of toxic elements (As, Cd, Cu, Ni, Pb, Cr, Hg, Zn) present in mineralized rocks, contaminated soils, rivers and aquifers. In Brazil, the main occurrences of AMD described are the uranium mine in Caldas, the copper mine in Carajás and the coal mines in the southern region. The prediction of generation and neutralization of AMD is made by experiments with ore tailings and associated waste rocks through kinetic and static experiments. Geochemical modeling is a tool with potential use for the theoretical evaluation of the generation and neutralization capacity of AMD even before carrying out experiments. As a case study, laboratory tests were carried out on the generation and neutralization of AMD in waste from the Osamu Utsumi uranium mine: (i) maximum acidity potential, (ii) single-addition liquid acidity generation test and (iii) evaluation of the neutralization of acidity - BC Research. Geochemical modeling was carried out with the PHREEQC software for all experiments. Through geochemical modeling, it was possible to reproduce the laboratory tests and predict the acidity generation and neutralization capabilities. Furthermore, through geochemical modeling it was possible to estimate the solubilized quantity of minerals, responsible for the low neutralization capacity of the rocks. In this way, geochemical modeling proved to be effective in predicting the generation and neutralization of AMD, and can be used as an exploratory tool for environmental conditions even before carrying out the experiments, based on detailed knowledge of the mineralogy of the rocks.

KEYWORDS: Acid mine drainage, generation, neutralization, geochemical modeling, PHREEQC.

INTRODUÇÃO

A predição de drenagem ácida de mina (DAM) é um importante método para prevenir ou mitigar possíveis impactos ambientais causados pela oxidação de minerais sulfetados. A DAM ocorre a partir da oxidação dos sulfetos presentes na pilha de rejeitos, gerando ácido sulfúrico, reduzindo o pH da solução para valores entre 1 e 6 (INAP, 2009). Com a diminuição do pH do meio, elementos tóxicos como As, Cd, Cu, Ni, Pb, Cr, Hg, Zn, são dissolvidos e tem sua mobilidade magnificada, contaminando corpos hídricos, solos e podem ser incorporados na cadeia alimentar de plantas e animais, incluindo o homem (Figueiredo, 2000, Blowes et al., 2014). Lottermoser (2007) descreve a reação (1) de formação da DAM a partir da pirita (FeS_2).



O processo de oxidação de materiais sulfetados e a formação de DAM envolvem processos químicos e biológicos e podem variar a depender das condições climáticas, geológicas e ambientais (INAP, 2009, Nordstrom & Alpers, 1999). A influência de bactérias do gênero *Thiobacillus* aumenta a taxa da reação significativamente em relação a taxa de reação sem a presença de microrganismo (Robertson & Broughton, 1992).

No Brasil, as principais ocorrências de drenagem ácida estão na mineração de urânio em Caldas – MG, cobre em Carajás – PA e nas minas de carvão na região sul do país (Borma, 2006). Em minas de urânio além da própria drenagem ácida há o agravante da presença dos elementos radioativos, em virtude disto, países como Austrália, Canadá, Estados Unidos e França têm desenvolvido exaustivos estudos de impactos da drenagem ácida de minas de urânio em operação e desativadas (Cipriani, 2002).

Métodos para avaliação de drenagem ácida de mina

Os métodos de avaliação e predição da drenagem ácida de mina são constituídos por experimentos de rejeitos de minérios e rochas estéreis associadas com o intuito de se avaliar o potencial de gerar ácido, o potencial de neutralização destas rochas. Estes métodos são denominados cinéticos e estáticos. Os métodos cinéticos predizem o potencial de geração de drenagem ácida em longo prazo, podendo ser analisado pH, Eh, acidez, alcalinidade, condutividade elétrica, metais dissolvidos, taxa de oxidação e produção de sulfato (U.S.EPA 1994). Esses métodos se aproximam das condições climáticas e dos processos encontrados na localização da mina, com uma taxa acelerada. (Farfan, 2004). Os métodos estáticos se baseiam em avaliar o equilíbrio entre a geração de ácido e a capacidade de neutralização da acidez, característico como equilíbrio ácido base, do inglês “*Acid Base Accounting*” (ABA).

A realização de diferentes ensaios para a avaliação de DAM permite uma comparação dos resultados alcançados, oferecendo uma maior confiabilidade dos dados obtidos, e a comparação dos resultados, custos e dificuldades de execução dos testes, ajuda na escolha de métodos mais objetivos para a predição, mitigação e remediação da DAM.

Além dos métodos experimentais a modelagem geoquímica tem sido utilizada com sucesso na predição e remediação da geração de DAM, na simulação de migração de plumas contaminantes e na avaliação da atenuação natural. A modelagem geoquímica pode prover *insights* em condições futuras; determinar quais variáveis são as mais importantes na determinação das condições futuras; avaliar os efeitos das abordagens alternativas para o gerenciamento da DAM; avaliar efeitos potenciais de parâmetros incertos; estabelecer objetivos e condições de teste para estudos de campo e laboratório e integrar as informações disponíveis (Martin et al., 2005; Blowes et al., 2014; Nordstrom & Campbell, 2014; Nordstrom & Nicholson 2017; Verburg et al., 2009).

O objetivo deste trabalho é comparar os ensaios experimentais de laboratório acerca da capacidade de geração e de neutralização da DAM e a predição destes experimentos pela modelagem geoquímica, tendo como estudo de caso os rejeitos do Bota Fora 4 da mina de urânio Osamu Utsumi.

A mina de Osamu Utsumi

A mina de Osamu Utsumi se situa sobre as rochas ígneas da região de Poços de Caldas. A caldeira de Poços de Caldas tem forma quase circular, com diâmetro de aproximadamente 30 km. Associadas a estas rochas ocorrem mineralizações de urânio, molibdênio, tório e terras raras (Holmes et al. 1992 e Fraenkel et al. 1985). Situado numa região de transição entre a Bacia Sedimentar do Paraná e a Serra da Mantiqueira, o Complexo Alcalino de Poços de Caldas é constituído por rochas sedimentares referida bacia, embasadas por rochas magmáticas e metamórficas do Complexo Pinhal (Wernick & Penalva 1980). O Complexo Alcalino de Poços de Caldas resulta de uma atividade ígnea policíclica, que inclui processos metassomáticos intensos e um forte intemperismo. Estes processos originaram vários litotipos e mineralizações de interesse econômico, como de minério urano-molibdenífero, zircão uranífero, zirconífero e as bauxitas (Fraenkel et al. 1985). As rochas ígneas alcalinas do Complexo Alcalino de Poços de Caldas pertencem ao grupo nefelina-sienitos e seus correspondentes afaníticos (tinguaítos e fonólitos). As rochas alcalinas hidrotermalizadas, encaixantes da mineralização uranífera, evidenciam empobrecimento em sílica e alumínio e um forte enriquecimento em potássio, sódio e cálcio. Destacam-se neste complexo alcalino rochas com altos teores de titânio, com minerais de molibdênio, zirconita, pirita e fluorita (Fraenkel et al. 1985). Na Jazida do Cercado, local onde foi lavrada a mina Osamu Utsumi, o urânio é encontrado sob forma de uraninita [UO₂] e coffinita [U(SiO₄)_{1-x}(OH)_{4x}]. A uraninita se encontra normalmente em brechas que contêm zirconita (ZrSiO₄), baddeleíta (ZrO₂), jordisita (MoS₂), pirita (FeS₂), esfalerita (ZnS), galena (PbS) e fluorita (CaF₂), sendo que argilas também podem estar associadas a uraninita maciça em fraturas (Oliveira 1974, in Tedeschi 2005).

Passivo ambiental

A mina se manteve em atividade entre os anos 1982 e 1995 para extração de urânio. Após o término das atividades de extração, dentre os inúmeros passivos ambientais de responsabilidade das Indústrias Nucleares do Brasil (INB), a geração da DAM a partir de pilhas de estéril tem sido o de maior impacto. Este passivo é o que tem demandado maiores preocupações e tratamentos em virtude da possibilidade de contaminação de drenagens e águas subterrâneas que extrapolem a área da empresa, alcançando a população circundante (Alberti, 2017). O material estéril retirado da cava da mina foi depositado em pilhas a céu aberto denominadas bota-fora (BF) localizados no seu entorno (BF1, BF3,

BF4, BF7 e BF8) e no seu interior (BF cava). O material estéril com característica terrosa, removido das camadas superiores da área lavrada foi depositado dos bota-fora BF1, BF2, BF3 e BF7. Os materiais com característica rochosa, extraídos nas camadas inferiores, foram depositados nos bota-fora BF4, BF8 e BF cava. O BF 4 (Fig. 1) possui uma área de 56.4 ha e contém 12.4 mil m³ de estéril, e o BF8 tem uma área de 64.4 ha e 15.0 milhões m³ de estéril (Cipriane, 2002; Alberti, 2017). Os estéreis do BF4 e BF8 são constituídos por rochas tinguaiticas/ fenolíticas, onde minerais dominantes são o feldspato potássico e a sericita, e subordinadamente minerais associados ao hidrotermalismo como pirita, fluorita, minerais de urânio, molibdênio e zircônio (Cipriani 2002). A DAM gerada a partir da oxidação da pirita, é tratada por meio da adição de cal hidratada. Em virtude do tratamento há a precipitação de particulados em bacias de decantação. Esse material particulado é depositado na cava da mina e os efluentes são liberados no córrego do Cercado (Cipriani, 2002).

A DAM gerada no BF4 (Souza et al., 2016) possui pH 3.77 e Eh 457.9 mV, condições que elevam a concentração de metais na forma solúvel como o Al (122.3 mg L⁻¹), U (4.56 mg L⁻¹), Th (0.099 mg L⁻¹), além do metaloide As, na forma de H₃AsO₃ (0.90 mg L⁻¹). As águas oriundas da pilha de BF4 seguem para a Bacia Nestor Figueiredo, e então bombardeadas para a área de tratamento AA 440. (Freitas e Chapadeiro, 2012). A DAM gerada no BF8 apresenta pH 3.80 e C.E. 900 μS/cm, concentrações elevadas de Al (52.60 mg/L), Mn (39.8 mg/L), Pb (0.09 mg/L), Zn (4.33 mg/L), Fe (1.73 mg/L) F (24.1 mg/L) e U (1.05 mg/L). A bacia Ivan Antunes recebe as águas infiltradas do BF8, então segue para o tratamento na área AA 440. (Freitas e Chapadeiro, 2012).



Figura 1: Foto do BF4. A - Vista de cima do talude. B - Vista de baixo do talude.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem

Para a realização dos ensaios de geração e neutralização de acidez foram coletadas amostras de rochas e materiais sólidos em pelo menos 10 pontos do BF4, de modo a se ter uma representatividade e variabilidade espacial. Estas amostras foram caracterizadas mineralógicamente. Foram coletados cerca de 37 kg de blocos de rocha soltos no talude do BF4. As amostras, foram lacradas e identificadas em sacos plásticos e levadas para o laboratório.

No laboratório as amostras foram separadas e classificadas perante suas características macroscópicas, e com base no NAGRA (Waber, 1990; Schorscher, 1991) da mina. As rochas foram classificadas em dois grupos (Fig. 2): o grupo brechoide, composto por rochas de granulação fina com coloração cinza clara, correspondendo a 34.1 kg de amostra. O outro é grupo é denominado de Ferruginoso, com 3.1 kg, e composto por uma rocha fina com uma carapaça de rígida de óxido de ferro.

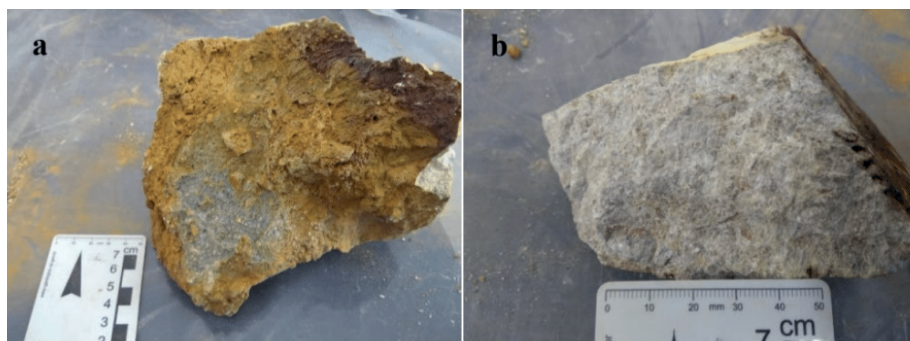


Figura 2: a - Amostra do grupo “Ferruginoso”. a - Amostra do grupo “Brechoide”.

Os grupos de rochas foram britados separadamente por um britador de mandíbulas e peneirados em diferentes tamanhos de malha. Foram obtidas as classes entre os intervalos do tamanho da malha, conforme a Tabela 1, em ABNT e milímetros. A classe “Total” é a junção das demais classes com composição proporcional a porcentagem obtida, conforme a Tabela 2.

ABNT	> 4	4 - 10	10 - 16	16 - 35	35 - 60	< 60	Total
mm	> 4,76	4.76 - 2.00	2.00 1.19	1.19- 0.50	0.50- 0.25	< 0,25	Total

Tabela 1: classes a partir do tamanho da malha da peneira.

CLASSES	BRECHOIDE (KG)	FERRUGINOSA (KG)	BRECHOIDE (%)	FERRUGINOSA (%)
> 4	7.2	0.6	21.2	18.4
4 – 10	10.5	1.0	30.7	31.5
10 – 16	3.3	0.3	9.7	10.3
16 – 35	5.5	0.5	16.0	15.2
35 – 60	2.8	0.2	8.1	7.7
< 60	4.9	0.5	14.3	16.9
TOTAL	34.1	3.1	100	100

Tabela 2: Massa e porcentagem das classes dos dois grupos de amostras

A escolha do tamanho da malha das peneiras foi devida a preparação das amostras descrita em *Method 1627: Kinetic Test Method for the Prediction of Mine Drainage Quality*.

Por último foi realizada a moagem das amostras classificadas no peneiramento em um moinho de disco de ágata no laboratório de preparação de amostras do IG/UNICAMP. Aproximadamente 150 g do material de cada classe dos dois grupos foi homogeneizado, quarteado e por fim moído.

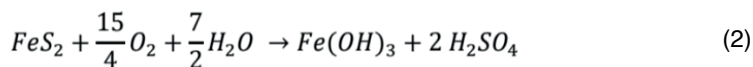
Caracterização mineralógica

As rochas dos dois grupos foram moídas em moinho de ágata até a granulometria inferior a 0.063 mm. Posteriormente as amostras foram analisadas por difração de raios X no Laboratório de Difração de Raios-X do IG/UNICAMP. Além da determinação dos minerais foi realizado sua quantificação por meio da modelagem Rietveld.

Avaliação da geração de drenagem ácida

POTENCIAL MÁXIMO DE ACIDEZ (AMIRA, 2002)

O potencial máximo de acidez (PMA) é definido pela quantidade de enxofre (S) na amostra. O cálculo assume que o enxofre quantificado ocorre como pirita (FeS_2), onde reage em condições oxidantes gerando ácido, conforme a reação 2.



De acordo com a reação 2, 1% de S como pirita é equivalente a 30.6 kg de H_2SO_4 por tonelada de material. O PMA pode ser calculado utilizando a equação (1) abaixo:

TESTE GERAÇÃO DE ACIDEZ LIQUIDO DE ADIÇÃO ÚNICA (AMIRA, 2002)

O teste NAG (do inglês “*Net Acid Generation*”) é realizado com a finalidade de se contabilizar o potencial líquido de geração ácida. Envolve a reação de uma amostra com peróxido de hidrogênio para oxidar rapidamente quaisquer minerais sulfetados contidos em uma amostra. As reações de geração de ácido e de neutralização de ácido podem ocorrer simultaneamente. Portanto, o resultado representa uma medida direta da quantidade líquida de ácido gerada pela amostra.

São oxidados 2.5 g de amostra pulverizada ($< 74 \mu\text{m}$) com uma solução de 15% peróxido de hidrogênio H_2O_2 (30% de H_2O_2 diluído 1:1 com água destilada). Deixa-se então, a reação ocorrer por aproximadamente 12 horas. A reação é então aquecida em uma placa quente até a efervescência parar ou num mínimo de duas horas. Após o resfriamento à temperatura ambiente é medido o pH da solução, nomeado de NAGpH, então as suspensões são tituladas até pH 4.5 com solução de NaOH 0.1 mol/L padronizada. O potencial de geração ácida é dado pela equação 2 abaixo.

$$NAG = \frac{(49 \times V \times M)}{m} \quad (2)$$

NAG = potencial de geração ácida (kg H_2SO_4 /tonelada)

V = volume de NaOH usado na titulação (ml)

M = concentração de NaOH usado na titulação (moles/litro)

m = massa da amostra reagida (g)

O resultado do NAG é interpretado a partir da Tabela 3 abaixo.

NAGpH	NAG (kg H_2SO_4 /t)	Potencial ácido da amostra
= 4.5	0	Não formação ácida
< 4.5	= 5	Potencial de formação ácida baixa capacidade
< 4.5	> 5	Potencial de formação ácida

Tabela 3: Interpretação dos resultados do teste NAG.

Avaliação da neutralização da acidez

B.C RESEARCH (DUNCAN & WALDEN 1975)

Esse método tem como objetivo mensurar a quantidade de bases presentes na amostra titulando uma suspensão da amostra com ácido sulfúrico a pH 3.5. Para isto, aproximadamente 10 g de amostra pulverizada são suspensas em 100 ml de água deionizada. As suspensões, então, são agitadas por 15 minutos. Posteriormente as suspensões são tituladas com solução padrão de H_2SO_4 0.0103 mol/L até pH 3.5, tomando-se o cuidado para que este valor não se altere ao longo de 4 horas. O potencial de neutralização é dado pela equação 3.

$$PN = \frac{C \times V \times M}{m} \quad (3)$$

PN = potencial de neutralização (kg H_2SO_4 /tonelada)

C = concentração de H_2SO_4 (mol/L)

V = volume de H_2SO_4 (ml)

M = massa molecular do H_2SO_4

m = massa da amostra reagida (g)

Modelagem geoquímica

A modelagem geoquímica foi realizada utilizando-se o software PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2013) com o banco de dados lnl.dat. Os minerais utilizados foram K-feldspar (como microclínio), illite (como fengita) e a pirita. Foram simulados todos os procedimentos experimentais de determinação de geração e neutralização de DAM.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização mineralógica

Os principais minerais identificados nas amostras por meio da difração de raios x foram microclínio, pirita e fengita. Para os experimentos e modelagem geoquímica, em virtude da homogeneidade mineralógica foi utilizada a classe Total do grupo Brechoide, por ser representativa de todo rejeito. Os teores dos minerais presentes na rocha, obtidos por modelagem Rietveld são apresentados na Tabela 4.

	% em massa	Mol	Mols em 1 kg de rocha
microclínio	82.4	278	2.9
fengita	14.1	389	0.3
pirita	3,4	120	0,3

Tabela 4: Composição mineralógica da rocha em % em massa obtida pela modelagem Rietveld.

Potencial de geração ácida

POTENCIAL MÁXIMO DE ACIDEZ

O PMA é calculado a partir da quantidade de enxofre presente na amostra utilizando a equação (1). A quantidade de enxofre (%S), em porcentagem, é calculada a partir da proporção entre a porcentagem de pirita (3,4%), encontrada a partir da modelagem Rietveld no tópico acima, e a massa molecular da pirita (MMp) e 2 vezes a massa molecular do enxofre (MMS), a pirita (FeS_2) contém 2 átomos de enxofre (S). A equação (4) representa o cálculo feito para calcular a porcentagem de enxofre na amostra.

$$\%S = \frac{3,4 \% \times MMS}{MMp} \quad (4)$$

MMS = 64,120 (g/mol)

MMp = 119,975 (g/mol)

A porcentagem de enxofre na amostra encontrada é de 1.814%. Portanto para a equação (1) é calculado um PMA de 55.51 kg de H_2SO_4 / tonelada de amostra.

A modelagem geoquímica do Potencial Máximo de Acidez foi realizada levando em consideração a proporção dos minerais presentes em 1 kg de rocha em equilíbrio com água pura, num sistema aberto à atmosfera e sem permitir a precipitação de nenhum mineral. No equilíbrio químico houve a solubilização total da pirita e parcial da ilita, a concentração do microclínio não foi afetada. O pH final da solução foi de 2.8 e a produção de H_2SO_4 , calculada a partir do S(6) presente na solução, foi de 58.8 kg/ton de rocha.

Na Fig. 3 são apresentados o script do modelo de entrada (Fig. 3a) e parte do arquivo de saída da simulação (Fig. 3b) onde destacam-se a composição da solução final (*Solution composition e Description of solution*) e as solubilizações dos minerais do modelo (*Phase assemblage*). Na Tabela 5 é apresentada a distribuição das espécies do S(6).

<pre> TITLE POTENCIAL MÁXIMO DE ACIDEZ SOLUTION 1 temp 25 pH 7 pe 4 redox pe units mmol/kgw density 1 -water 1 # kg EQUILIBRIUM_PHASES 1 CO2(g) -3.5 10 Illite 0 0.3 K-Feldspar 0 2.9 O2(g) -0.7 10 Pyrite 0 0.3 SELECTED_OUTPUT 1 -file teste agosto.xls -reset true -totals O(0) -equilibrium_phases K-Feldspar Illite Pyrite kaolinite Fe(OH)3 Gibbsite O2(g) Jarosite Montmor-K Quartz O2(g) -gases END </pre> <p style="text-align: center;">a</p>	<pre> Reaction step 1. Using solution 1. Using pure phase assemblage 1. -----Phase assemblage----- Phase SI log IAP log K(T, P) Initial Final Delta CO2(g) -3.50 -11.33 -7.83 1.000e+01 1.000e+01 -7.112e-06 Illite 0.00 8.88 8.88 3.000e-01 1.830e-01 -1.170e-01 K-Feldspar -0.00 -0.38 -0.38 2.900e+00 2.970e+00 7.023e-02 O2(g) -0.70 -3.59 -2.89 1.000e+01 8.875e+00 -1.125e+00 Pyrite -221.81 -246.51 -24.70 3.000e-01 0 -3.000e-01 -----Solution composition----- Elements Molality Moles Al 1.992e-01 1.990e-01 C 7.121e-06 7.112e-06 Fe 3.000e-01 3.000e-01 K 3.776e-07 3.771e-07 Mg 2.930e-02 2.926e-02 S 6.007e-01 6.000e-01 Si 1.992e-01 1.990e-01 -----Description of solution----- pH = 2.852 Charge balance pe = 17.751 Adjusted to redox equilibrium Activity of water = 0.986 Ionic strength (mol/kgw) = 1.926e+00 Mass of water (kg) = 9.985e-01 Total alkalinity (eq/kg) = -2.449e-01 Total CO2 (mol/kg) = 7.121e-06 Temperature (°C) = 25.000 Electrical balance (eq) = 3.079e-09 Percent error, 100*(Cat- An)/(Cat+ An) = 0.00 Iterations = 39 Total H = 1.112847e+02 Total O = 5.861839e+01 </pre> <p style="text-align: center;">b</p>
--	--

Figura 3: Script de entrada da simulação (a) e da saída (b).

Concentração Total S(6)= 6.007e-01 mol			
Distribuição das Espécies	Molalidade	Atividade	Log γ
SO_4^{2-}	2.61e-01	3.09e-02	-0.926
$\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$	1.29e-01	8.65e-02	-0.172
AlSO_4^+	5.36e-02	3.61e-02	-0.172
MgSO_4	2.08e-02	2.08e-02	0
HSO_4^-	6.52e-03	4.39e-03	-0.172
FeSO_4^+	1.02e-03	6.86e-04	-0.172
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	5.33e-04	3.58e-04	-0.172
KSO_4^-	6.89e-08	4.63e-08	-0.172
FeSO_4	2.08e-08	2.08e-08	0
H_2SO_4	5.82e-09	5.82e-09	0
KHSO_4	5.74e-11	5.74e-11	0

Tabela 5: Distribuição das espécies na solução após ter sido alcançado o equilíbrio com a rocha na modelagem geoquímica.

TESTE NAG DE ADIÇÃO ÚNICA

O potencial de geração ácida da amostra do rejeito do BF4 foi calculado a partir do Teste NAG, proposto por Amira (2002). Resumidamente o teste tem como função a obtenção da estimativa da quantidade de ácido sulfúrico gerada em uma tonelada de amostra, a partir da reação de 2.5 g de amostra com peróxido de hidrogênio (15%) e sua titulação, até o pH 4.5, com uma solução de NaOH. Na Tabela 6 são apresentados os resultados obtidos.

Amostra	NAGpH	Volume de NaOH (ml)	mols de NaOH	NAG (kg H ₂ SO ₄ /t)
A1	2.59	7.10	0.00071	13.92
A2	2.59	7.95	0.00080	15.58
A3	2.61	7.10	0.00071	13.92

Tabela 6: Resultados obtidos do ensaio Teste NAG.

As amostras de rejeito do BF4 possuem um NAGpH menor que 4.5 e NAG maior que 5. Assim, conforme a Tabela 3, os rejeitos são classificados como “Potencial de Formação de Ácido”.

Os mesmos resultados foram alcançados por meio da modelagem geoquímica. Utilizando os 2.5 g de rocha inicialmente em contato com uma solução aquosa na qual foi adicionado 0.05 mol de O₂, o que levou à solubilização completa da pirita e gerou uma solução com pH 3.89. Nessa solução foram adicionados 0.0007 mols de NaOH para que o pH alcançasse o valor de 4.53 (Figs. 4 e 5). Na modelagem vários minerais apresentaram índice de saturação superior a 1, indicando tendência à sua precipitação. Porém, nos experimentos não foi observada a precipitação de nenhuma fase sólida. Por essa razão na modelagem também não foi permitida a precipitação de minerais.

<pre> TITLE TESTE NAG DE ADIÇÃO ÚNICA fase 1 SOLUTION 2 temp 25 pH 7 pe 4 redox pe units mmol/kgw density 1 -water 1 # kg EQUILIBRIUM PHASES 1 CO2 (g) -3.5 10 Illite 0 0.00073 K-Feldspar 0 0.0073 O2 (g) -0.7 0 Pyrite 0 0.00073 REACTION 2 O2 (g) 1 0.05 moles in 1 steps SAVE solution 3 END TITLE TESTE NAG DE ADIÇÃO ÚNICA - fase 2 USE solution 3 REACTION 3 NaOH 1 0.01 moles in 100 steps END </pre> <p style="text-align: center;">a</p>	<pre> Reaction 2. 5.000e-02 moles of the following reaction have been added: Reactant Relative moles O2 (g) 1.00000 Element Relative moles O 2.00000 -----Phase assemblage----- Phase SI log IAP log K(T, P) Initial Final Delta CO2 (g) -3.50 -11.33 -7.83 1.000e+01 1.000e+01 -1.091e-05 Illite -0.00 8.88 8.88 7.300e-04 6.874e-04 -4.259e-05 K-Feldspar 0.00 -0.38 -0.38 7.300e-03 6.932e-03 -3.477e-04 O2 (g) -0.70 -3.59 -2.89 0.000e+00 4.701e-02 4.701e-02 Pyrite -227.74 -252.43 -24.70 7.300e-04 0 -7.300e-04 -----Solution composition----- Elements Molality Moles Al 4.656e-04 4.656e-04 C 1.091e-05 1.091e-05 Fe 7.300e-04 7.300e-04 K 3.932e-04 3.932e-04 Mg 1.065e-05 1.065e-05 S 1.860e-03 1.860e-03 Si 1.252e-03 1.252e-03 -----Description of solution----- pH = 3.89 Charge balance pe = 16.703 Adjusted to redox equilibrium Activity of water = 1.000 Ionic strength (mol/kgw) = 4.957e-03 Mass of water (kg) = 1.000e+00 Total Alkalinity (eq/kg) = -2.786e-04 Total CO2 (mol/kg) = 1.051e-05 Temperature (°C) = 25.00 Electrical balance (eq) = 2.654e-09 Percent error, 100*(Cat-[Ani])/(Cat+[Ani]) = 0.00 Iterations = 32 Total H = 1.110507e+02 Total O = 5.553479e+01 </pre> <p style="text-align: center;">b</p>
--	--

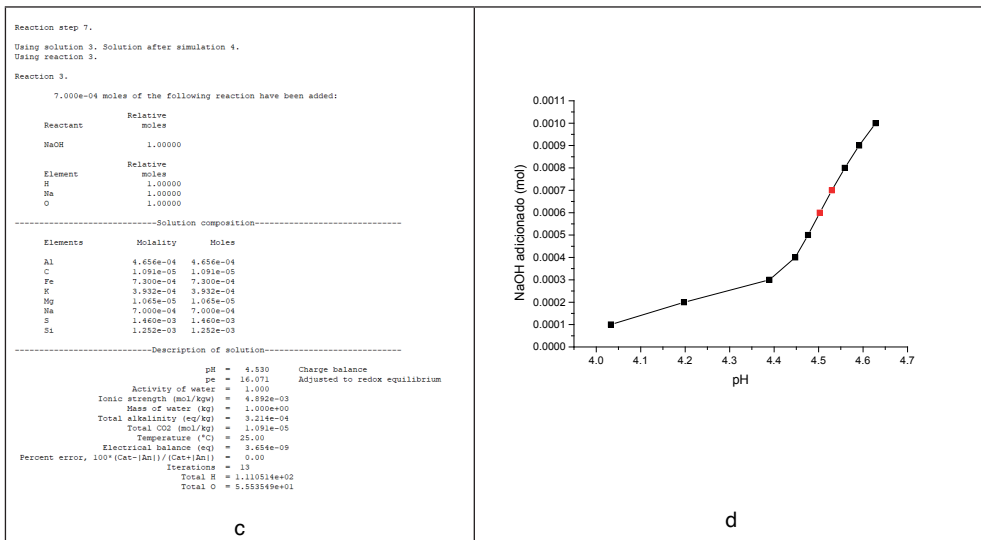


Figura 4: Scripts de entrada de dados para a modelagem geoquímica fases 1 e 2 (a) e seus respectivos arquivos de saída (b) e (c) . Em (d) é apresentada a variação do pH em função da adição do NaOH, obtida pela modelagem geoquímica.

Neutralização ácida

B. C. RESEARCH

O potencial de neutralização ácida da amostra do rejeito do BF₄ foi calculado a partir do teste B. C. Research (Duncan & Walden 1975). O teste consiste em uma titulação direta de 10 g de amostra diluída com 100 ml de água deionizada por titulação de uma solução padrão de H₂SO₄ até que seja alcançado o pH 3.5. Na Tabela 7 são apresentados os resultados experimentais.

AMOSTRA	VOLUME DE H ₂ SO ₄ (ML)	MOLS DE H ₂ SO ₄ ADICIONADOS	PN (KG H ₂ SO ₄ /TON)
A1	3.14	0.000409268	0.4
A2	2.42	0.000315423	0.3
A3	3.08	0.000401447	0.4
MÉDIA	2.88	0.000375379	0.4
MODELAGEM GEOQUÍMICA		0.000361	0.4

Tabela 7: Resultado obtidos no ensaio B.C. Research e na modelagem geoquímica

O PN apresenta uma baixa quantidade de ácido sulfúrico que pode ser neutralizada por tonelada da amostra de rejeito. Esse valor deve ocorrer em virtude da ausência de minerais capazes de neutralizar o ácido da formação na DAM, como carbonatos e hidróxidos, que neutralizam.

A baixa capacidade de neutralização é fruto do pequeno consumo de prótons, consequência da baixa reatividade das rochas. Em 10 g de amostra há $3 \cdot 10^{-2}$ mol de microclínio, $3 \cdot 10^{-3}$ mol de illita e de pirita. Na modelagem geoquímica da neutralização ácida até o pH 3.5 por meio da adição do H_2SO_4 (Fig. 5), replicando os experimentos, houve a solubilização de $1,5 \cdot 10^{-5}$ mol de illita e pirita e de $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol de microclínio (Fig. 5). Vale destacar que essas rochas já produzem DAM na mina Osamu Utsumi, e em virtude disso, sua reatividade com soluções ácidas é baixa por causa dos minerais já consumidos pela lixiviação prévia.

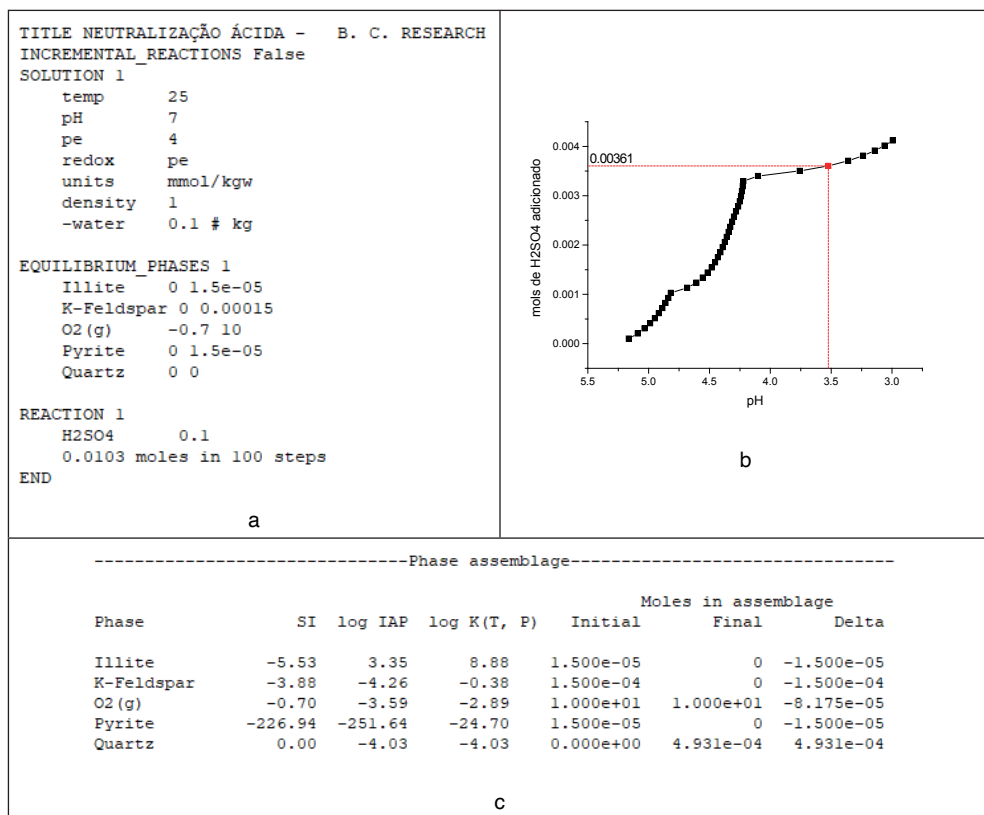


Figura 5: Script de entrada do modelo geoquímico (a) e a solubilização dos minerais para alcançar o pH 3.5 (c). Em (b) é apresentada a alteração do pH da solução em função da adição do H_2SO_4 0,0103 M.

CONCLUSÕES

Os métodos de avaliação de geração e neutralização ácida permitem uma simples avaliação sobre a drenagem ácida de mina. O potencial máximo de acidez (PMA) obteve um valor 55.51 kg de H_2SO_4 /ton de amostra e se mostrou eficiente na quantificação do total de ácido gerado na DAM. O teste NAG quantificou 14.47 kg de H_2SO_4 /ton de amostra. Esse valor é menor que o PMA devido ao tempo de ensaio não ser suficiente para toda amostra reagir.

A falta de minerais capazes de consumirem prótons em suas solubilizações, conforme resultados dos testes do método B.C. Research, comprova o baixo potencial de neutralização destas rochas do BF4 da mina de Osamu Utsumi.

Por meio da modelagem geoquímica foi possível reproduzir os ensaios laboratoriais e prever as capacidades de geração e neutralização da acidez. Além disso, por meio da modelagem foi possível estimar a quantidade solubilizada de minerais, responsável pela baixa capacidade de neutralização das rochas.

Desta forma, a partir da determinação mineralógica com quantificação por modelagem Rietveld, é possível se estimar as capacidades de geração e de neutralização de DAM antes mesmo de se realizar os experimentos utilizando-se a modelagem geoquímica.

AGRADECIMENTOS

A INB (Indústrias Nucleares do Brasil) pelo acesso à mina, pela cessão de amostras e da DAM.

REFERÊNCIAS

Alberti, H.L.C. 2017. **Estudo Hidroquímico E Isotópico Das Águas Subterrâneas Impactadas Pela Drenagem Ácida Da Mina De Urânio - Osamu Utsumi, Planalto De Poços De Caldas (Mg)**. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 194 p.

AMIRA Internationa. 2002. ARD Test Handbook. Project P387 **A Prediction & Kinetic Control of Acid Mine Drainage**, Ian W ark Research Institute and Environmental Geochemistry International Pty Ltd.

Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L., Weisener, C.G., Paktunc, D., Gould, W.D., Johnson, D.B. 2014. **The geochemistry of acid mine drainage**. In: Lollar, B.S., Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry, vol. 9, second ed. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp 132-190.

Borma, L.S. 2006. **A drenagem ácida de minas e o uso de barreiras capilares na interface depósito de resíduos-atmosfera**. Disponível em: <http://www.abms.com.br/links/bibliotecavirtual/llgeojvm2006/2006-simone borma.pdf> >. Acesso em: 01 nov. 2016.

Cipriani, M. 2002. **Mitigação dos impactos sociais e ambientais decorrentes do fechamento definitivo de minas de urânio**. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 334 p.

Duncan, D.W., Walden, C.C. 1975. **Prediction of Acid Generation Potential: Report to Water Pollution Control Directorate, Environmental Protection Service**, Environment Canada.

Farfan, J. R. J. Z.; Barbosa Filho, O.; Souza, V. P. De. 2004. **Avaliação do potencial de drenagem ácida de rejeitos da indústria mineral**. Rio de Janeiro: CETEM: MCT, 2004. 58 p. il. (Série tecnologia ambiental, 29).

Figueiredo, B.F. 2000. **Minérios e Ambiente**. Campinas, São Paulo. Editora da Unicamp.

- Fraenkel M. O., Santos R.C., Loureiro F.E.V.L., Muniz W.S. 1985. **Jazida de Urânio do Planalto Poços de Caldas – Minas Gerais**. In: Departamento Nacional de Produção Mineral. Principais Depósitos Minerais do Brasil: Recursos Minerais Energéticos. Brasília: DNPM. v.1, cap.5, p.89-103.
- Freitas, A. H., Chapadeiro E. 2012. **Plano de Recuperação de Áreas Degradadas** - INB UTM Caldas. Golder Associates Brasil Consultoria e Projetos LTDA.
- Holmes D.C., Pitty A.E., Noy D.J. 1992. **Geomorphological and hydrogeological features of the Poços de Caldas caldera analogue study sites**. Journal of Geochemical Exploration, v.45, p.215-247.
- International Network for Acid Prevention (INAP). 2009. **The Global Acid Rock Drainage Guide**. <http://www.gardguide.com>
- Lottermoser, B. G. 2007. **Mine Wastes: Characterization, Treatment, Environmental Impacts**. 2ª Ed. Springer: New York.
- Martin, J., Wiatzka, G., Scharer, J., and B. Halbert, 2005. **Case Studies that Illustrate the Benefits, Limitations and Information Requirements of ecochemical Modelling**. In: Proceeding<; of the 12th Annual British Cohnnbia- MEND ARD/MI. Workshop, November 30 and December 1, Vancouver, BC.
- Nordstrom, D. K., & Nicholson, A. (Eds.). 2017. **Geochemical modeling for mine site characterization and remediation** (Vol. 4). Society for Mining, Metallurgy & Exploration.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. 2013. **Description of input and examples for PHREEQC version 3—a computer program for speciation batch-reaction one-dimensional transport and inverse geochemical calculations**. US Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap A43, p 497.
- Robertson, A. M., and L. M. Broughton, 1992. **Realibility of Acid Rock Dranaige Testing. Workshop on U.S. EPA Specifications for Test to Predict Acid Generation from Non-Coal Mining Wastes**, July 30-31, Las Vegas, NV.
- Schorscher H.D., Shea M. E. 1991. **The regional geology, mineralogy and geochemistry of the Poços de Caldas alkaline caldera complex, Minas Gerais, Brazil. Poços de Caldas Report No. 1**. NAGRA NTB 90-19, SKB TR 90-10, UK DOE WR 90-041. Series, No. 3 NAGRA NTB 90-21, SKB TR 90-12, UK DOE WR 90-043
- Souza, C.C.; Coscione, A.R.; Borba, R.P. 2016. **Avaliação dos biocarvões de casca de eucalipto e bagaço de cana na remediação da drenagem ácida de mina**. In: XIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Fortaleza, 2016.
- Tedeschi L.R. 2005. **Hidrogeoquímica e Hidrologia do Reservatório na Cava da Mina Osamu Utsumi do Complexo Minerio-Industrial do Planalto de Poços de Caldas, Caldas/MG**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Área de Concentração em Recursos Hídricos. Universidade Federal de Ouro Preto, 193p.
- U. S. EPA. 2009. **“Method 1627: Kinetic Method for the Prediction of Mine Drainage Quality”**. Technical Document, EPA 821-R09-002, p. 1-40
- U.S. EPA. 1994. **Acid Mine Drainage Prediction**, EPA 530-R-94-036.
- Verburg, R., Bezuidenhout, N., Chatwin, T., & Ferguson, K. 2009. **The global acid rock drainage guide (GARD Guide)**. *Mine Water and the Environment*, 28, 305-310.

Waber, N., 1990. **Mineralogy, petrology and geochemistry of the Polos de Caldas analogue study sites, Minas Gerais, Brazil. Part II: Morro do Ferro. Poços de Caldas Technical Reports**

Wernick E., Penalva F. 1980. **Contribuição à Geologia do Grupo Pinhal (SP e MG)**. Revista Brasileira de Geociências, v.10, no 1, p.43-62.