

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR



Programa Operacional Ciência e Inovação 2010

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR

PROJECTOS DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA E DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO

RELATÓRIO FINAL

Relatório de Execução Material do Projecto

RESPIROMETRIA DA LIBERTAÇÃO DE ÁCIDOS E A UTILIZAÇÃO DE COBERTURAS CONSUMIDORAS DE OXIGÉNIO COMO MÉTODO DE PREVENIR EMISSÕES A PARTIR DE ARMAZENAMENTO DE RESÍDUOS MINERAIS

REFERÊNCIA DO PROJECTO Nº POCI/ECM/60438/2004

JULHO DE 2008

Participaram na realização deste projecto os seguintes investigadores

António Manuel Antunes Fiúza
Maria Cristina da Costa Vila
Aurora Magalhães Futuro da Silva
Alexandre Júlio Machado Leite
Joaquim Eduardo Sousa Góis
Cristina Maria Fernandes Delerue Alvim de Matos
Maria Aurora Soares da Silva
Maria Adelaide Alves Ferreira

e os seguintes alunos de Mestado

Maria del Rocio Martizes Lozano
Karol Latorre Galiano

Summary

This report is divided in six chapters. The first chapter is introductory and describes the main physical, chemical and biological phenomena involved on the generation of Acid Mine Drainage (AMD) from mining and ore processing wastes. It also refers the main type of tests that can be used to forecast both the capacity and the kinetics of acid drainage. The second chapter describes in detail the testing procedures that can be used to assess the AMD potential and describes its application to ore processing residues from the two most important Portuguese mines in activity (Neves Corvo and Panasqueira). Next chapter (3rd) describes experimental protocols to assess the accelerated dynamics of AMD and the results that were obtained with the same wastes. In the fourth part it is described how respirometry can be used to assess the relative importance and kinetics of sulphide oxidizing bacteria, using either continuous respirometry or soil bottle respirometers. The fifth chapter describes experiments conducted at pilote-scale, in an open-air experimental station conceived specially for this purpose. The measurements obtained in this installation with the wastes without cover, with a single cover and a multiple cover, are compared with the results obtained from laboratorial procedures. Finally, in the last chapter, models for diffusion of oxygen through the wastes, through an impermeable cover (clays) and through an organic cover, are presented as well an integrated model of diffusion through a multi-layer cover.

Índice

1. Introdução teórica	8
1.1. Conceitos gerais sobre previsão da drenagem ácida mineira	8
1.2. Oxidação dos Sulfuretos Metálicos	8
1.3. Fontes de Ácido e Factores Contribuintes	9
1.4. Previsão da geração de ácido	12
1.4.1. Amostragem	14
1.4.2. Testes Estáticos	15
1.4.2.1. Balanço Ácido - Base (ABA)	15
1.4.2.2. Balanço Ácido-Base Modificado	16
1.4.2.3. Teste Inicial de Investigação da Columbia Britânica (BC)	16
1.4.2.4. Razão Potencial de Produção Alcalina:Enxofre (APS:S)	16
1.4.2.5. Teste de Produção Líquida de Ácido	17
1.5. Testes Cinéticos	19
1.5.1. Teste da Célula Húmida	19
1.5.2. Teste de Extração Soxhlet	20
1.5.3. Testes de Coluna	22
1.5.4. Testes de Confirmação da BC	22
1.5.5. Teste em reactor descontínuo agitado	23
1.6. Testes no campo	23
1.7. Aplicação dos Resultados dos Testes em Análise Preditiva	27
1.8. Experiências com Testes Estáticos e com Testes Cinéticos	27
1.9. Modelização Matemática do Potencial de Geração de Ácido	28
1.10. Visão Geral dos Modelos Existentes	28
2. Testes estáticos de determinação do potencial de geração de ácido	31
2.1. Recolha das Amostras	31
2.2. Caracterização da composição química das amostras	31
2.2.1. Resíduos da Instalação de Tratamento de Minérios da Panasqueira	31
2.2.2. Resíduos da Instalação de Tratamento de Neves-Corvo	32
2.2.3. Granulometria das amostras	32
2.3. Realização de testes estáticos para determinação do potencial de geração de ácido	33
2.3.1. Balanço Ácido-Base (ABA)	33
2.3.2. Balanço Ácido-Base Modificado	34
2.3.3. Método da Produção Líquida de Ácido	35
2.3.4. Descrição dos equipamentos utilizados	36
2.3.5. Resultados obtidos	36
2.3.5.1. Resíduos da Panasqueira	36
2.3.5.2. Resíduos de Neves-Corvo	38
3. Realização de Ensaio dinâmico para determinação da cinética	40
3.1. Introdução	40
3.2. Procedimento para extração em colunas Soxhlet	40
3.3. Procedimento em coluna com ciclos alternados de humificação/secagem	41
3.4. Resultados dos ensaios dinâmicos	42

3.4.1. Método Soxhlet	42
3.4.1.1. Resíduos da Panasqueira	42
3.4.1.2. Resíduos de Neves-Corvo	44
3.4.2. Resultados dos Ensaios em Coluna	44
3.4.2.1. Resíduos da Panasqueira	44
3.4.2.2. Resíduos de Neves-Corvo	45
3.4.3. Análise da fase mineral antes e depois dos ensaios	47
3.4.3.1. Resíduos da Panasqueira	47
3.4.3.2. Resíduos de Neves-Corvo	48
3.5. Conclusões dos Ensaios Dinâmicos	49
3.5.1. Resíduos da Panasqueira	49
3.5.1. Resíduos de Neves-Corvo	50
4. Estudos Respirométricos	51
4.1. Fundamentação	51
4.2. Descrição do equipamento utilizado	51
4.2.1. Descrição geral	51
4.2.2. Descrição de cada componente	52
4.2.2.1. Coluna de Drierite	52
4.2.2.2. Segunda coluna de eliminação da humidade	53
4.2.2.3. Condensador	53
4.2.2.4. Bomba	53
4.2.2.5. Controlador de caudal	54
4.2.2.6. Reactores	54
4.2.2.7. Analisadores	54
4.3. Experiência preliminar	55
4.3.1. Resultados obtidos - oxigénio	56
4.3.2. Resultados obtidos – dióxido de carbono	56
4.3.3. Resultados obtidos – temperatura	57
4.4. Ensaios de respirometria em garrafas oxitop	58
4.4.1. Metodologia	58
4.4.2. Resultados	59
5. Testes à escala piloto no campo	61
5.1. Objectivo	61
5.2. Dados metereológicos	61
5.3. Procedimento Experimental	62
5.3.1. Recolha da Amostra	62
5.3.2. Preparação e Distribuição dos resíduos	62
5.3.3. Caracterização física da amostra	63
5.3.4. Caracterização química da amostra	63
5.3.5. Ensaios Estáticos	63
5.3.6. Ensaios dinâmicos em coluna	63
5.3.7. Testes piloto no campo	64
5.4. Resultados Obtidos	66
5.4.1. Caracterização Física	66
5.4.2. Caracterização química dos materiais	67
5.4.2.1. pH	67
5.4.2.3. Composição química da Matéria Orgânica	68
5.4.2.3. Composição química da Argila	69
5.4.3. Resultados dos ensaios estáticos	70

5.4.3.1. Comparação da evolução do pH	71
5.4.3.2. Comparação da evolução da condutividade	71
5.4.3.3. Comparação da evolução dos Sólidos Totais Dissolvidos (TDS)	72
5.4.4. Ensaio em contentores	73
5.4.4.1. Resultados Globais	73
5.4.4.2. Parâmetros de qualidade dos lixiviados	73
5.4.4.3. Comparação da evolução temporal do pH	75
5.4.4.4. Comparação da evolução temporal da condutividade	75
5.4.4.5. Comparação da evolução temporal da salinidade	76
5.4.5. Análise dos resíduos após a fase experimental	77
5.4.5.1. Resultados Globais	77
5.4.5.2. Percentagem de Extração por elemento	78
6. Modelos de difusão de oxigénio	80
6.1. Introdução	80
6.2. Previsão da Difusividade do oxigénio num meio poroso	80
6.2.1. Difusividade do oxigénio no ar	80
6.2.2. Difusividade do oxigénio no ar do solo	80
6.3. Modelo de difusão do oxigénio da atmosfera para os poros de um meio sólido poroso	80
6.4. Modelo com cinética de ordem zero	83
6.4.1. Desenvolvimento	83
6.4.2. Exemplo paradigmático 1 – Armazenamento de Resíduos	84
6.4.3. Exemplo paradigmático 2 – Cobertura argilosa	85
6.5. Modelo 1 para uma cobertura orgânica – Cinética de 1ª ordem	86
6.5.1. Desenvolvimento	86
6.5.2. Exemplo paradigmático – cobertura orgânica modelo 1	87
6.6. Modelo 2 para uma cobertura orgânica – Cinética simultaneas de ordem 0 e 1	88
6.6.1. Desenvolvimento	88
6.6.2. Exemplo paradigmático – cobertura orgânica modelo 2	89
6.7. Modelo Global com cobertura múltipla	90
7. Objectivos propostos e objectivos alcançados	94
BIBLIOGRAFIA	95
ANEXO - PROCESSO DA GERAÇÃO LÍQUIDA DE ÁCIDO	97

1. Introdução teórica

1.1. Conceitos gerais sobre previsão da drenagem ácida mineira

Os **resíduos** resultantes das actividades da exploração mineira de minérios metálicos têm o potencial de gerar ácido, quer sejam **leiras de lixiviação estática**, **armazenamento de resíduos** ou de **escombros**. Do mesmo modo, e apesar de não constituírem resíduos, as **paredes das cortas**, no caso das explorações a céu aberto, os **trabalhos associados a explorações subterrâneas** e as **pilhas ou enchimentos** com minério abaixo do teor de corte têm também o potencial de gerar ácidos.

Como a mineralogia e a granulometria são extremamente variáveis a capacidade da previsão da geração de ácidos é extremamente difícil. As pilhas de escombros e de minérios marginais, quando abandonadas no local, evidenciam diferenças notórias nas suas composições mineralógicas e granulométricas. Variações nestas variáveis têm uma influência marcante na composição dos derrames ácidos. As **partículas grosseiras** permitem a circulação do ar; em compensação, as **partículas mais finas** apresentam uma maior superfície específica de exposição à oxidação. Uma diferença notória entre os derrames originados em **escombros e em armazenamento de resíduos** reside no facto que os primeiros evidenciam flutuações notáveis, diurnas e sazonais, na qualidade dos derrames, enquanto que no segundo caso existe uma maior constância temporal devido a uma maior homogeneidade mineralógica e textural.

A tabela compara os factores que afectam a geração de ácido e o seu regime a partir do armazenamento de escombros e de resíduos. No exame desta tabela deve-se ter em conta que a difusão do oxigénio para a água é lenta e portanto a oxidação dos sulfuretos é inibida até o nível da água cair para valores inferiores, o que pode acontecer periodicamente ou sazonalmente consoante os casos.

Factores que afectam a geração de Ácido	Armazenamento de Escombros (Waste Rock)	Armazenamento de Resíduos (Tailings)
Fontes de sulfuretos	- Variáveis em concentração e localização - Condições variáveis de conc. elevadas em sulfuretos a básicas em distâncias curtas	Condições uniformes, muitas vezes com elevadas concentrações em sulfuretos
Granulometria	Calibre típico da exploração, normalmente maior que 20 cm, mas extremamente variável	Podem ser 100% inferiores a 0,2 mm
Variações de pH	Extremamente variáveis em distâncias curtas	Condições bastantes uniformes com algumas zonas horizontais preferenciais
Iniciação da Reacção de Oxidação	Geralmente após a deposição das primeiras rochas (locais detonadores)	Geralmente após a vida da mina quando a deposição cessou
Entrada de Oxigénio	- Ao longo de caminhos preferenciais - As variações sazonais nos percursos do fluxo originam picos de concentração	- Infiltração lenta e uniforme - Alterações de percurso escassas, bem assim como de lavagens
Libertações de DMA	- Grande infiltração e percolação para a água subterrânea - Libertação rápida após a geração, quer com efluentes ácidos, quer neutros	- Escorrimentos superficiais ácidos elevados - Infiltração reduzida - Transição gradual com variações do pH de neutro a baixo

1.2. Oxidação dos Sulfuretos Metálicos

O ácido é gerado em locais de actividade mineira devido à **oxidação dos sulfuretos**. Estes encontram-se presentes na maior parte das rochas encaixantes. Antes da mineração, a oxidação destes minerais e a formação de ácido sulfúrico é essencialmente uma função dos **processos de meteorização**. A oxidação de minérios não perturbados, seguidas de uma libertação de ácido e mobilização dos metais, é um

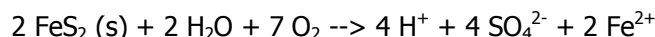
processo lento. A descarga a partir deste tipo de jazigos não põe em grande risco os eco-sistemas aquáticos receptores.

As operações de extracção e beneficiação associadas à actividade mineira **umentam a cinética** destas reacções químicas expondo largos volumes de sulfuretos, com **áreas específicas elevadas**, ao contacto directo com o ar e a água.

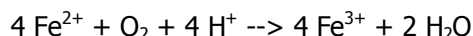
A oxidação dos sulfuretos metálicos consiste numa série de reacções. Cada sulfureto tem uma cinética própria. P.e. a marcassite e a pirite framboidal oxidam-se rapidamente enquanto que a pirite cristalina se oxida lentamente.

Mineral	Composição
Pirite	FeS ₂
Marcassite	FeS ₂
Calcopirite	CuFeS ₂
Calcocite	Cu ₂ S
Esfarelite	ZnS
Galena	PbS
Milerite	NiS
Pirrotite	Fe _{1-x} S (com 0<x<0.2)
Arsenopirite	FeAsS
Cinábrio	HgS

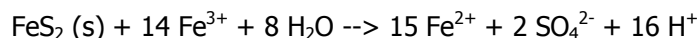
Num primeiro passo os sulfuretos são oxidados originando catiões hidrónio e sulfato que são os produtos da dissociação de ácido sulfúrico em solução.



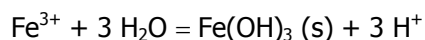
O Fe²⁺ formado pode continuar a reagir. A oxidação do ião ferrosos a férrico ocorre a valores do pH mais baixos:



A níveis de pH entre 3,5 e 4,5 a oxidação do ferro é catalizada por uma variedade de *Metallogenium*, uma bactéria filamentosa. A pH abaixo dos 3,5 a mesma reacção é catalizada pelo *thiobacillus ferrooxidans*. Na tabela indicam-se outras bactérias capazes de tal efeito. O catião Fe(III) em contacto coma a pirite origina a sua dissolução



Esta reacção gera mais ácido. A dissolução da pirite pelo ião férrico, em conjugção com a oxidação do ião ferroso, constitui o **ciclo de dissolução da pirite**. O ião férrico precipita na forma de hidróxido de ferro



facilmente identificável através da deposição de precipitados amorfos, amarelos, laranja ou vermelhos no fundo das correntes ("yellow boy")

1.3. Fontes de Ácido e Factores Contribuintes

A geração de ácido depende de inúmeros factores e é específica do local. Podem-se identificar factores primários, secundários e terciários construindo-se assim uma estrutura de análise e discussão. Os

factores primários envolvem a produção de ácido, tais como as **reações de oxidação**. Os **factores secundários** são aqueles que agem no sentido de **controlar as reações de oxidação**, tais como as reações com minerais que consomem ácido. Os **factores terciários** referem-se à **disposição física da unidade** de resíduos (paredes de cortas, escombreliras ou armazenamento de resíduos) que influenciam as reações de oxidação, de migração do ácido e do seu consumo. Outros factores a jusante podem alterar o carácter dos escorrimentos essencialmente por reações químicas ou por diluição. Estes factores não serão aqui analisados.

Os **factores primários** de geração de ácido incluem a presença de **minérios na forma de sulfuretos, água, oxigénio, ião férrico, bactérias que catalisam as reações de oxidação e o calor gerado**. Alguns **sulfuretos** são **facilmente oxidáveis** (p.e piritite frambóidal, marcassite e pirrotite) e portanto podem ter um elevado impacto no timing e na amplitude quando utilizados numa análise de predição de geração de ácido, relativamente aos outros sulfuretos. É também importante a **forma da ocorrência física** do mineral. Os minerais bem cristalizados (euédricos) têm áreas superficiais de exposição inferiores aos dos minerais disseminados.

Quer a **água**, quer o oxigénio, são necessários ao processo de geração de ácido. A água serve simultaneamente como **reagente e como meio para as bactérias** no processo de oxidação. É também o **meio de transporte** dos produtos da reacção. É igualmente necessário um fornecimento rápido de oxigénio atmosférico para conduzir as reações de oxidação. O **oxigénio** é particularmente importante para manter as oxidações rápidas catalisadas pelas bactérias a pH inferior a 3,5. A oxidação dos sulfuretos é significativamente reduzida quando a concentração de oxigénio nos poros se torna inferior a 1 ou 2%. Diferentes bactérias estão melhor adaptadas a diferentes níveis de pH e a outros factores edáficos (os factores edáficos referem-se às características físicas e químicas do ambiente do solo e da água). O tipo de bactéria e a sua população varia à medida que as suas condições de crescimento são optimizadas.

Microorganismo	pH	Temperatura, °C	Aerobia	Nutrição
<i>Thiobacillus Thioparus</i>	4.5 - 10	10 - 37	+	autotrofica
<i>T. Ferrooxidans</i>	0.5 - 6	15 - 25	+	autotrofica
<i>T. Thiooxidans</i>	0.5 - 6	10 - 37	+	autotrofica
<i>T. Neapolitanus</i>	3.0 - 8.5	8 - 37	+	autotrofica
<i>T. Denitrificans</i>	4.0 - 9.5	10 - 37	+ / -	autotrofica
<i>T. Novellus</i>	5.0 - 9.2	25 - 35	+	autotrofica
<i>T. Intermedius</i>	1.9 - 7.0	25 - 35	+	autotrofica
<i>T. Perometabolis</i>	2.8 - 6.8	25 - 35	+	autotrofica
<i>Sulfolobus acidocalderius</i>	2.0 - 5.0	55 - 85	+	autotrofica
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	5.0 - 9.0	10 - 45	-	heterotrofica

A **reação de oxidação é exotérmica** e tem um elevado potencial para gerar uma grande quantidade de calor, e portanto de gradientes térmicos dentro da unidade. O calor da reacção é dissipado por **condução térmica ou por convecção**. A investigação mostrou que o **fluxo térmico convectivo** pode ocorrer devido às elevadas porosidades do material. Formam-se células convectivas na rocha que originam influxos de ar e que tendem assim a prosseguir as reações de oxidação. Os fluxos convectivos de gás, devidos à oxidação dos sulfuretos, dependem da temperatura máxima no resíduo. Por sua vez, esta temperatura máxima depende da temperatura da atmosfera ambiente, da intensidade da fonte de calor e da natureza da fronteira superior. Se os sulfuretos estiverem concentrados num local, como no caso da encapsulação, a fonte de calor pode ser muito intensa.

Os **factores secundários** agem no sentido de **neutralizar o ácido gerado** pela oxidação dos sulfuretos ou de alterar as características dos efluentes **retendo parcialmente alguns dos iões metálicos** lixiviados pelo ácido residual. A neutralização do ácido pela alcalinidade libertada quando os

ácidos reagem com minerais carbonatados é um factor importante na moderação da produção de ácido. Os minerais neutralizadores mais comuns são a **calcite e a dolomite**. Os produtos da reacção de oxidação (catiões hidrónio, iões metálicos, etc) podem também reagir com outros constituintes não neutralizantes. As reacções possíveis incluem a **permuta iónica em partículas argilosas, precipitação pelo gesso e dissolução de outros minerais**. Esta última contribui para um **incremento na carga contaminante** das soluções libertadas. Alguns exemplos mais vulgares dos metais que ocorrem nos derrames são o Al, o Cu, o Pb e o Zn.

Alguns dos **factores terciários** que afectam os derrames são as características físicas do material, a forma como os materiais geradores de ácido e neutralizantes estão colocados e o regime hidrológico nas proximidades. A natureza física do material, tal como sua granulometria, a permeabilidade e características de meteoração física são importantes na definição do potencial de geração de ácido. A granulometria é uma preocupação fundamental uma vez que afecta a área superficial exposta à meteoração e à oxidação. A área superficial é inversamente proporcional ao calibre da partícula. Os materiais com grãos muito grossos, tais como os encontrados nos escombros, expõem uma área superficial inferior, mas permitem que o ar e a água penetrem mais profundamente na unidade, expondo maior volume de material à oxidação e eventualmente produzindo mais ácido. A **circulação do ar** nos materiais grosseiros é ajudada pelo **vento**, por alterações na **pressão barométrica** e possivelmente por **fluxos convectivos** de gás provocados pelo calor gerado pelas reacções de oxidação. Em oposição o material de fina granulometria pode retardar a circulação de ar e o material muito fino restringe a circulação de água; contudo, os grãos mais finos expõem uma **área superficial maior** à oxidação. As relações entre a granulometria, a área superficial e a oxidação desempenham um papel fundamental na previsão da geração de ácido. À medida que o material sofre a acção dos agentes erosivos, a granulometria reduz-se expondo uma área superficial maior e alterando as características físicas da unidade. Apesar de serem difíceis de ponderar, cada um destes factores afecta o potencial de geração de ácido e devem ser tidos em conta nas previsões a longo termo.

A **hidrologia da área** que circunda os trabalhos mineiros e a armazenagem de resíduos é igualmente importante na análise do potencial de geração de ácido. Se o material gerador de ácido ocorrer **inferiormente à toalha freática**, a lenta difusão do oxigénio na água retarda a produção de ácido. Isto é reflectido na parte das cortas ou de trabalhos subterrâneos localizados inferiormente ao nível freático. Quando as paredes da mina e os trabalhos mineiros se estendem para **cima do nível freático**, o fluxo de água e de oxigénio nas diaclases pode ser uma fonte de ácido. Uma relação semelhante é evidente com as barragens de estéreis, que têm tipicamente grãos finos e que são, hoje em dia, depositas em regime subaquático; a lenta difusão do oxigénio inibe a formação de ácido. Contudo, uma vez que as barragens são colocadas em planos elevados ou emparedadas em vales, ficam saturadas apenas durante um curto intervalo de tempo, ou seja, enquanto a mina está em operação. A seguir ao encerramento, a superfície livre da água na barragem baixa substancialmente, favorecendo as condições de geração de ácido.

A distribuição espacial dos resíduos mineiros em unidades, ou a **colocação dos estéreis**, afecta o potencial de geração de ácido. Por exemplo, a distribuição de resíduos geradores de ácido com resíduos neutralizantes pode ser controlada pela sequência de colocação. Os minerais calcários podem ser colocados ou misturados por cima dos resíduos sulfurosos para neutralizar a produção de ácido e para fornecer alcalinidade às soluções de infiltração antes de estas contactarem os resíduos geradores de ácido. Uma alternativa à deposição em camadas é a **encapsulação**. Esta técnica tenta isolar os resíduos geradores de ácido do oxigénio e da água, portanto reduzindo o seu potencial para gerar ácido. Não é muito claro se a encapsulação é viável a longo prazo.

Ciclos alternados de humidificação e de secagem em qualquer trabalho mineiro, ou nas unidades de armazenamento de resíduos, podem afectar o carácter dos derrames ácidos produzidos. Uma humidificação frequente tende a gerar um volume de ácido constante com outros contaminantes uma vez que a água vai lixiviando esses compostos lavando simultaneamente o material depositado. A acumulação

(*buil-up*) de contaminantes no sistema é proporcional à duração do período entre ciclos de humidificação. À medida que o período de duração dos ciclos secos aumenta, os produtos da oxidação tendem a acumular-se no sistema. Uma humidificação intensa tenderá a lavar e a retirar os contaminantes acumulados para fora do sistema. Esta relação é típica do **incremento da carga contaminante que é observada a seguir a precipitações intensas**.

1.4. Previsão da geração de ácido

Os objectivos dos testes preditivos são:

- Determinar se um volume discreto de resíduos mineiros gerará ácido;
- Prever a qualidade dos derrames com base na cinética da formação de ácido medida experimentalmente.

Há dois **factores fundamentais** a considerar quando se avalia o potencial de geração de ácido de um material rochoso. O primeiro é como **recolher amostras** de campo para utilizar em testes analíticos. O segundo é a **selecção do método** que deve ser utilizado. Ambos os pontos têm um impacto profundo na fiabilidade dos testes analíticos. Os resultados de qualquer estudo não são nunca mais fiáveis que as amostras utilizadas na sua obtenção. Uma vez escolhida a estratégia de amostragem, os métodos analíticos apropriados devem ser seleccionados. Estes métodos podem ser **estáticos** ou **cinéticos**. Factores que afectam a selecção do regime de amostragem e o método analítico pressupõem um conhecimento prévio de geologia, custos e tempo disponível para conduzir os estudos.

A seguinte lista de componentes descreve a composição da fase sólida e o ambiente de reacção dos minerais sulfurados. Os contaminantes potenciais são incluídos para indicar a sua importância no campo de acção da geração de ácido. Estes componentes devem ser considerados quando se avalia a informação e se infere o potencial de geração.

Os **componentes que afectam a capacidade total de geração de ácido** são caracterizados por

- Quantidade de minerais geradores de ácido (sulfuretos) presente.[Nota: deve-se assumir uma reacção total dos sulfuretos];
- Quantidade de minerais neutralizadores de ácido presentes;
- Quantidade e tipo de contaminantes potenciais presentes;

Os **componentes que afectam a cinética da geração de ácido** incluem:

- Tipo de sulfuretos presentes (incluindo a sua forma cristalina);
- Tipo de minerais carbonatados presentes (e de outros minerais neutralizantes, consoante apropriado);
- Área mineral superficial disponível para a reacção
 - Ocorrência dos grãos minerais no resíduo (i.e., disseminados, libertos)
 - Granulometria do resíduo.
- Água e oxigénio disponíveis;
- Bactérias

Os testes analíticos utilizados para determinar o potencial de geração de ácido podem ser de **natureza estática** ou **dinâmica**. Um teste estático determina, simultaneamente, a partir de uma amostra, a **capacidade total de geração de ácido** bem como o **potencial total de neutralização** desse ácido. A capacidade total de geração de ácido é determinada ou como a diferença entre estes valores ou como o seu quociente. Estes testes não determinam a cinética da geração de ácido mas apenas o potencial de produção. Os testes estáticos são conduzidos de forma expedita e apresentam custos pouco relevantes. Os **testes cinéticos** pretendem simular o que acontece nos locais mineiros, normalmente a uma

velocidade acelerada. Exigem um tempo de realização superior e custam mais caro. Os dados obtidos a partir destes testes podem ser utilizados para classificar os resíduos de acordo com o seu potencial de geração de ácido. Esta informação pode ser recolhida e avaliada durante o próprio estudo de viabilidade de um novo empreendimento mineiro. Neste fase esta informação permite desde logo projectar medidas de mitigação.

Convém referir as fontes de informação necessárias para avaliar o potencial de geração de ácido. A tabela seguinte refere alguns factores primários e secundários que afectam a capacidade de geração. As variáveis mencionadas não se referem apenas a resíduos mas também a cortas de céu aberto e a explorações subterrâneas.

TABELA – FONTES DE GERAÇÃO DE INFORMAÇÃO PARA AVALIAR O POTENCIAL DE GERAÇÃO DE ÁCIDO

Tipo de Informação	Nova Mina	Mina em Operação
Classificação da rocha	Exposição em Afloramentos Amostras de carotes de sondagens, logs Secções geológicas Análise de carotes	Exposições em afloramentos e escavações Carotes de sondagens Amostras da produção Análise carotes Amostragens específicas de áreas em actividade e pilhas
Distribuição das Rochas	Planeamento Mineiro	Planeamento Mineiro Registos de colocação do material escavado Planos de corta e subterrâneos e exposições Levantamento das pilhas Furação de pilhas e amostragem Pessoal Operacional
Potencial de Geração de Ácido e de Lixiviação	Testes Estáticos Extracções lixiviantes a curto prazo Mineralogia Comparação de locais	Observação de carotes antigas Amostragem no campo Testes estáticos de sub-unidades distintas de áreas em actividade
Qualidade da água	Testes Cinéticos Qualidade da água (Background)	Monitorização regular Levantamento das nascentes Testes Cinéticos Extracção por Lixiviação

Os **passos típicos na avaliação do potencial de geração de ácido** são os seguintes:

Definir as unidades geológicas (ou litológicas) que serão encontradas durante a mineração. Descrever a geologia e a mineralogia dessas unidades em detalhe;
Desenvolver um plano de amostragem baseada na compreensão da geologia (massa rochosas, etc.).
Recolher amostras que representem intervalos de variação composicional dentro de uma unidade rochosa;
Seleccionar testes estáticos ou dinâmicos e determinar o potencial de geração de ácido;
Desenvolver um modelo apropriado;
Baseado nesta investigação classificar as unidades geológicas (litológicas) como ácidas, não-ácidos ou duvidosas. Deve notar-se que o potencial de geração de ácido pode variar dentro de uma mesma unidade).

1.4.1 Amostragem

A selecção das amostras tem importantes implicações nos testes subsequentes. Relembremos que o objectivo dos testes é permitir a classificação e o planeamento da deposição do material com base na sua capacidade de geração de ácido. As amostras devem ser recolhidas por forma a permitir caracterizar simultaneamente o **tipo e o volume de materiais rochosos** que serão expostos durante a mineração. **A amostragem e os testes devem ser conduzidos ao mesmo tempo que a avaliação de recursos e o planeamento mineiro.** As técnicas de amostragem são idênticas às utilizadas na avaliação dos recursos. Nas operações mineiras em actividade nas quais não foram conduzidos previamente testes de geração de ácido, não é possível ter em conta este factor no planeamento mineiro; contudo mesmo assim podem recolher-se amostras nestas minas por forma a estabelecer o potencial de geração de ácido.

A recolha de amostras deve ter simultaneamente em conta **factores geológicos e factores ambientais**. O principal factor geológico na recolha das amostras é a compreensão de geologia do local. Quando disponível deve incluir informação obtida a partir da mina, logs das sondagens ou outras fontes existentes relativas à área. O geólogo mineiro é provavelmente a melhor fonte para compreender e descrever a geologia da exploração em detalhe. Os factores ambientais incluem a consideração dos contaminantes ambientais potenciais existentes na rocha, bem como a consideração das variáveis climáticas. Um programa de controlo da qualidade pode ser estabelecido e coordenado com o planeamento mineiro para recolha das amostras e da capacidade de geração de ácido.

Não existe uma opinião unânime relativamente ao **número de amostras** que deve ser recolhida. Alguns valores referidos na literatura **são 8 a 12 amostras por cada tipo de rocha significativo** ou o mínimo de **1 amostra por cada 1 milhão de toneladas** (Schafer, 1993). Entende-se por uma formação rochosa significativa aquela que apresenta pelo menos 1 a 2 por cento do volume total de rocha. Outras opiniões referem:

1. Uma amostra de 1500 g por cada 20 000 toneladas de resíduos, ou seja cerca de 50 amostras por cada milhão de toneladas;
2. Na *British Columbia (AMD Task Force)* o número mínimo de amostras é baseado no tamanho da unidade geológica. Recomenda-se 24 amostras para uma unidade geológica com 1 milhão de toneladas, ou seja uma amostra para cada 40 000 toneladas. À medida que o volume de resíduos aumenta o número de amostras diminui. Para uma unidade de 10 milhões de toneladas o número mínimo de amostras é 80, ou seja uma amostra para cada 125 000 toneladas.

Alguns factores a considerar num programa de amostragem para minas existentes ou em planeamento incluem o **método de recolha da amostra, o tempo durante o qual as amostras devem ser armazenadas e o ambiente utilizado no armazenamento**. Qualquer um destes factores pode afectar as características físicas e químicas da amostra. As amostras recolhidas a partir das carotes e expostas ao ambiente podem estar física ou quimicamente alteradas. Também os lubrificantes utilizados na sondagem podem contaminar as carotes recolhidas. Nas minas em produção as amostras recolhidas a partir do armazenamento de resíduos do tratamento (tailings) devem ser recolhidas a várias profundidades para determinar se está a ocorrer a oxidação dos sulfuretos. A adição de cal no tratamento de minérios pode permitir manter condições alcalinas. O melhor método para recolher estas amostras é a partir da realização de sondagens.

Outro factor essencial é a representatividade da amostra. As *amostras compósitas* são vulgarmente utilizadas para grandes volumes de material. Tipicamente as amostras compósitas são obtidas a partir das carotes das sondagens nas áreas não exploradas, ou nos degraus das cortas antes de rebentamentos. As amostras são misturadas perdendo-se a informação relativa à variabilidade. A amostragem compósita de resíduos pode ser útil como uma visão inicial na sua caracterização. O **composicionamento tendo em**

conta a estratificação e a geologia pode ajudar a evitar os problemas inerentes a amostras compósitas simples.

1.4.2. Testes Estáticos

Os testes estáticos prevêm a qualidade comparando o potencial máximo de geração de ácido (AP) com o potencial máximo de neutralização (NP). O AP é determinado multiplicando a percentagem total de enxofre, ou de enxofre na forma de sulfureto (dependendo do teste), existente na amostra por um factor de conversão ($AP = 31,25 * \%S$). NP é a medida do material carbonatado disponível para neutralizar o ácido. O valor de NP pode ser determinado ou por adição de ácido à amostra seguido de titulação para determinar a quantidade de ácido consumido ou por titulação directa ácida da amostra. O pH terminal é normalmente 3,5. O potencial líquido (net) de neutralização (NNP), ou balanço ácido/base (ABA) pode ser determinado subtraindo o AP do NP

$$NNP = NP - AP$$

O quociente entre NP e AP também é utilizado. Um NNP de zero é equivalente a uma razão NP/AP de 1. As unidades dos testes estáticos (AP, NP e NNP) são tipicamente expressas em massa (kg, toneladas métricas, etc) de carbonato de Cálcio ($CaCO_3$) por tonelada métrica de rocha, ou partes por milhar.

Se o NNP for negativo existe potencial de geração de ácido. Se for positivo o risco será mínimo. A previsão do potencial de geração de ácido quando o NNP está entre -20 e + 20 é mais difícil. Quando se utilizam quocientes, e a razão entre o potencial de neutralização e o potencial de produção for superior a 3:1, a experiência indica que existe um baixo risco de se desenvolver produção de ácido (SD). Para razões entre 3:1 e 1:1, referida como **zona de incerteza**, é recomendado executar testes cinéticos adicionais. As razões inferiores a 1:1 representam sistemas onde existirá a geração de ácido. Um dos factores importantes nos testes estáticos é a **granulometria do material** e a sua diferença relativamente à do resíduo ou da unidade a ser caracterizada.

1.4.2.1. Balanço Ácido - Base (ABA)

O teste de balanço ácido-base foi desenvolvido em 1974 para avaliar resíduos da indústria dos carvões e foi modificado por Sobel em 1978. O potencial de produção de ácido é determinado a partir do enxofre total

$$AP = 31,25 \times \text{percentagem de S}$$

e admite que duas moles de ácido serão geradas por cada mol de enxofre. As unidades do AP são toneladas de acidez por tonelada de rocha. O **potencial de neutralização** é inicialmente determinado por um **teste simples de efervescência** (*fizz test*) para seleccionar a acidez do ácido a utilizar no passo seguinte. Baseada nesta informação adiciona-se HCl à amostra e ferve-se até que a reacção termine. A solução resultante é titulada a pH 7,0 com hidróxido de sódio para determinar a quantidade de ácido consumido na reacção entre o HCl e a amostra.

O NNP é determinado subtraindo o AP do NP e é uma medida da diferença entre os potenciais de neutralização e de geração de ácido. O valor de NNP pode ser positivo ou negativo. Os valores de NNP inferiores a 20 (kg $CaCO_3$ /ton rocha) são presumíveis geradores de ácido. Os valores superiores a 20 indicam uma capacidade de não gerar ácido. Para valores de NNP entre -20 e +20 é difícil prever o potencial.

Um dos **pressupostos** deste teste é que todo o **enxofre da amostra é reactivo**. Este pressuposto **não tem em conta a presença de gesso e de outros minerais de enxofre não-reactivos**. Esta

técnica sobreavalia o NP de várias formas: (1) a utilização de ácido concentrado pode dissolver minerais que de outra forma não reagiriam; (2) a utilização de HCl fervente origina uma sobre-avaliação do NP por reacção com os carbonatos de ferro e manganês, o que não aconteceria com a NP natural, exceptuando se existirem grandes quantidades destes carbonatos; (3) o NP pode ser sobre-estimado pela contribuição dos hidróxidos metálicos que precipitam durante a titulação com hidróxido de sódio.

1.4.2.2. Balanço Ácido-Base Modificado

Este método é semelhante ao anterior com algumas excepções. Calcula o AP com base no teor em enxofre na forma de sulfureto. Aqui difere do método ABA onde se utiliza o S total. A determinação do NP utiliza uma digestão ácida longa (24 horas), à temperatura ambiente, em vez de se ferver com HCl como no método ABA. Na titulação com NaOH para determinar o ácido consumido na digestão utiliza-se um ponto terminal de pH 8,3 em vez de 7.

Este método admite que nem todo o enxofre presente é produtor de ácido; pode conduzir a uma sub-avaliação do AP se existir jarosite ou outros minerais na forma de sulfato. A condução da digestão do ácido à temperatura ambiente pode reduzir a contribuição dos minerais carbonatados na determinação do NP.

1.4.2.3. Teste Inicial de Investigação da Columbia Britânica (BC)

O teste inicial BC é semelhante ao ABA no respeitante ao cálculo da AP baseada no enxofre total. Consequentemente as preocupações relativas ao valor do AP são idênticas. A capacidade de consumo de ácido NP é determinada **titulando a amostra com ácido sulfúrico 1,0 N até pH 3,5**. Isto exige um equipamento mais sofisticado que o processo ABA, nomeadamente um titulador automático, e demora mais tempo. As amostras são **moídas a menos 400 mesh**. Os dados para o NNP podem ser comparados por diferença ou por razão. Se uma amostra se apresenta como potencialmente geradora de ácido o teste cinético de confirmação BC pode ser utilizado. Este teste é apresentado na secção seguinte.

1.4.2.4. Razão Potencial de Produção Alcalina:Enxofre (APS:S)

O teste Razão Potencial de Produção Alcalina:Enxofre (APS:S) foi desenvolvido por Carruccio et al (1981) e modificado por Coastech (1989) para medir o potencial de formação de ácidos de resíduos da indústria carbonífera. Tal como o ABA e o teste inicial BC, o teste APPS:S utiliza o enxofre total para determinar capacidade de geração de ácido. Temos portanto os mesmos problemas que foram referidos anteriormente. O potencial de consumo de ácido (NP nos outros testes) é aqui referido como **Potencial de Produção Alcalina**. O valor é determinado moendo uma amostra de 500 mg a menos 23 micra e adicionando 20 mL de HCl 0,1 N e permitindo uma reacção durante 2 h à temperatura ambiente. A amostra e a solução são em seguida titulados a pH 5 para determinar o potencial de produção alcalina.

Recolhem-se amostras representativas da variabilidade geológica e determina-se o potencial de produção alcalina. Os resultados destes teste são **correlacionados graficamente com o teor total em enxofre para as mesmas amostras**. Amostras de várias razões APP:S são seleccionadas para testes cinéticos para determinar quais serão produtores de ácido. Com esta calibração, o potencial de produção de ácido de futuras amostras das várias unidades geológicas pode ser projectado com base na razão APP:S, em vez da utilização de testes cinéticos que exigem mais tempo.

Como estes utilizam o S total para determinar a produção de ácido, tal como o ABA, tendem a **sobre-estimar o potencial de produção de ácido** nas amostras em que existem minerais na forma de sulfato. Por outro lado a exposição mais curta a ácido menos concentrado utilizada na reacção de

digestão tende a **sub-estimar o Potencial de Produção Alcalina** e a impedir a reacção completa de todos os carbonatos tamponisadores presentes.

1.4.2.5. Teste de Produção Líquida de Ácido

Neste teste utiliza-se o peróxido de hidrogénio para acelerar a oxidação dos sulfuretos. No teste 5 g de material são oxidados por 100 mL de peróxido de hidrogénio a 15% para oxidar os sulfuretos metálicos. A reacção gera ácido que, por sua vez, reage com os minerais tamponisadores presentes na amostra. Permite-se que a reacção continue ainda durante mais 1 hora após todos os sinais visíveis de reacção terem cessado. O pH da solução é determinado e a solução é titulada a pH 7. Obtém-se assim um valor para o balanço líquido de ácido ou potencial neutralizador da amostra. Este teste é diferente de todos os outros testes estáticos na medida em que simula simultaneamente as reacções de geração e de neutralização, **obtendo-se um único valor o NNP**. Este teste apresenta o seguinte inconveniente: se a extensão da oxidação no campo for superior à do teste, este pode **sub-estimar a produção de ácido**, criando a possibilidade que alguns resíduos produtores de ácido sejam classificados como não produtores.

Balanco Ácido Base (ABA) (Sobeck et al, 1978)	Balanco Ácido Base Modificado (Coastech, 1989)	Investigação Inicial BC (Duncan e Bruynestyan, 1979)	Potencial de Produção Alcalina: Enxofre (Caruccio et al, 1981)	Produção Líquida de Ácido (Coastech, 1989)
DETERMINAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ÁCIDO				
Potencial de Determinação de Ácido = 31.25 * Total S	Potencial de Determinação de Ácido = 31.25 * Total S (Sulfureto)	Produção Total de Ácido = 31.25 * Total S	Enxofre Total como Indicador	100 mL de H ₂ O ₂ (15%) adicionados a 5 g de rocha para oxidar direct. os sulfuretos presentes
DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE NEUTRALIZAÇÃO				
Amostra a -60 mesh (0,24 mm) Adicional HCl, ferver 1 min e arrefecer Ponto final da titulação pH 7,0 Custo: 34 - 110	Amostra a -60 mesh (0,24 mm) Adicionar HCl, agitar 23 h, temp. ambiente Exigido um pH 1,4 - 2,0 depois de 6 h de agitação Ponto final da titulação pH 8,3 Custo: 34 - 110	Amostra a -400 mesh (0,038 mm) Titular a amostra a pH 3,4 com H ₂ SO ₄ 1N Ponto final da titul. não aplicável Custo: 65-170	Amostra a -0,023 mm 20 mL de HCl 0,1 N a 0,5 kg de sólido, 2 h, temp. Ambiente Ponto final da titulação pH 5,0 Custo: 34 - 110	Calibre não discriminado O ácido produzido pela oxidação da pirite dissolve os minerais tampão Ponto final da titulação pH 7,0 Custo: 25 - 68
VANTAGENS E INCONVENIENTES				
<p>Simple e tempo curto</p> <p>Equipamento vulgar</p> <p>Fácil interpretação</p> <p>Podem-se testar muitas amostras</p> <p>Não se relaciona com a cinética</p> <p>Admite geração e consumo de ácido em paralelo</p> <p>Se o APP e o NP são próximos é difícil interpretar</p> <p>Diferenças de calibre não são reflectidas</p>	<p>Simple</p> <p>Tempo Curto</p> <p>Equipamento vulgar</p> <p>Fácil interpretação</p> <p>Não se relaciona com a cinética</p> <p>Admite geração e consumo de ácido em paralelo</p> <p>Se o APP e o NP são próximos é difícil interpretar</p> <p>Diferenças de calibre não são reflectidas</p>	<p>Simple e Tempo Muito Curto</p> <p>Equipamento vulgar</p> <p>Fácil interpretação</p> <p>Pode-se testar muitas amostras</p> <p>Admite geração e consumo de ácido em paralelo</p> <p>Diferenças de calibre não são reflectidas</p> <p>Se o APP e o NP são próximos é difícil interpretar</p>	<p>Simple</p> <p>Tempo Curto</p> <p>Equipamento vulgar</p> <p>Interpretação moderada</p>	<p>Simple</p> <p>Tempo Curto</p> <p>Equipamento vulgar</p> <p>Fácil interpretação</p> <p>Reprodutibilidade limitada</p> <p>Incerteza: a oxidação dos sulfuretos pode não reproduzir a real</p>

1.5. Testes Cinéticos

Os testes cinéticos distinguem-se dos testes estáticos na medida em que tentam **simular as reacções de oxidação natural que ocorrem no campo**. Estes testes utilizam **grandes volumes de amostra** e **demoram bastante mais tempo** que os testes estáticos. Por outro lado fornecem informações relativas à **cinética da oxidação dos sulfuretos** e portanto da produção de ácido, bem assim como são **indicadores da qualidade da água de drenagem**. Existem diferentes testes cinéticos e nenhum deles é preferencial.

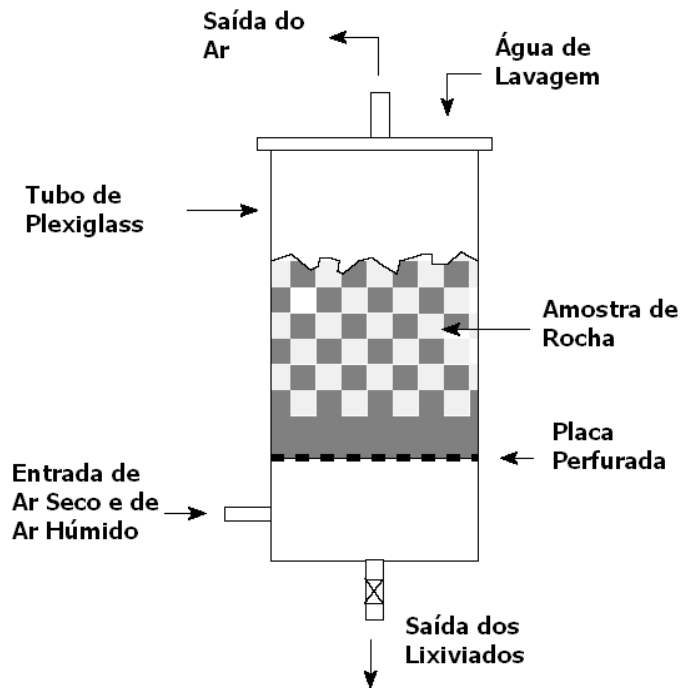
Os testes cinéticos podem ser utilizados para **avaliar o impacto de diferentes variáveis no potencial de geração de ácido**. Por exemplo, as amostras podem ser inoculadas com bactérias (uma exigência em alguns testes); a temperatura do ambiente da amostra pode ser controlado durante o teste. A maior parte dos testes exigem que a granulometria da amostra seja inferior a um determinado calibre (p.e., menos 200 mesh). Pode estimar a formação de ácido a partir de partículas mais grossas utilizando maiores volumes de amostra e equipamento de teste apropriado. Os **mecanismos de controlo da drenagem de ácido**, tais como o aumento da alcalinidade pela adição de cal, também podem ser estudados durante a realização dos testes.

Os testes podem ser completados com **informação adicional**, tais como a análise da superfície específica, da mineralogia e de metais. Esta informação pode afectar a **interpretação dos dados** dos testes e é importante quando se fazem comparações espaciais e temporais entre comportamentos de diferentes amostras. Tal como nos testes estáticos é importante considerar a granulometria da amostra testada, particularmente quando se comparam os resultados dos testes com os obtidos no campo.

1.5.1. Teste da Célula Húmida

O **Teste da Célula Húmida**, quer na versão de teste padrão, quer na versão modificada, podem ser utilizados para determinar a cinética da geração de ácido. Os testes padrão são realizados numa câmara idêntica a uma caixa com orifícios para entrada e para saída de ar. O teste modificado utiliza amostras britadas e o dispositivo experimental assemelha-se a uma coluna.

O teste da célula húmida, na versão de Sobek, lixivia 200 g de uma amostra fragmentada a menos 2,38 mm num contentor de plástico fechado. O teste é normalmente conduzido durante 10 semanas e segue-se a um ciclo inicial de 7 dias. A amostra pode ser inoculada com bactérias. Durante o ciclo de sete dias passa-se ar seco através do contentor onde está a amostra durante os primeiros três dias, e ar humidificado durante os três seguintes. No décimo dia a amostra é lavada com 200 mL de água destilada. A solução deve ser analisada para determinação do pH, acidez, alcalinidade e condutividade. Também podem ser determinados o potencial redox, sulfatos e metais dissolvidos. As outras versões são muito semelhantes a este de coluna que descrevemos.

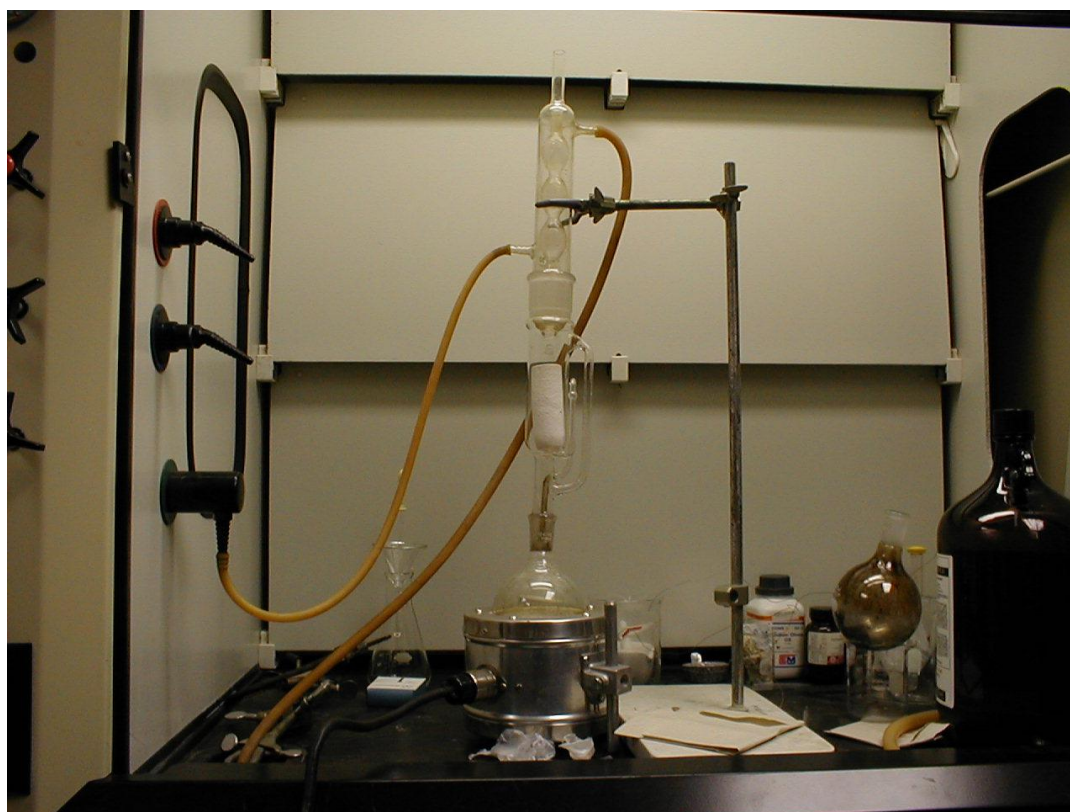
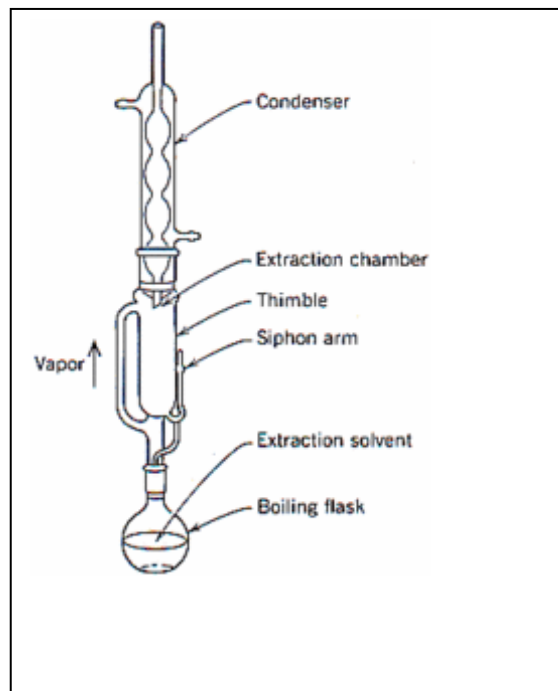


Dependendo da amostra, a duração do teste pode ser prolongada. A monitorização dos sulfatos e dos metais dissolvidos é importante para traçar as reacções de oxidação e a mobilidade dos metais. Dois pontos são relevantes quando se utilizam estes testes cinéticos: (1) se foi permitido que a **amostra reagisse antes do teste** ser iniciado (p.e., na armazenagem) poderá haver uma acumulação de produtos de oxidação na amostra – que serão removidos pela primeira passagem de água de lavagem e (2) a drenagem neutra pode conduzir a uma previsão incorrecta do potencial ácido se a **duração do período** de teste não for suficientemente longa.

1.5.2. Teste de Extracção Soxhlet

O teste simula a erosão geoquímica utilizando um aparelho de extracção soxhlet para recircular as soluções através da amostra. A amostra é colocada num casquilho dentro da unidade e a solução é circulada a partir de um reservatório. Utilizam-se duas versões – uma é o teste padrão descrito por Singleton e Lavkulich (1978); a outra é o teste modificado por Sobek et al (1978). No ensaio padrão a amostra é lixiviada utilizando ou uma solução de ácido acético a 70 °C ou água destilada durante um período de cerca de 6 semanas (a duração pode ser variável). O teste modificado apenas utiliza água destilada a 75 °C.

Coastech mostrou que a utilização do ácido acético conduz a **resultados irrealistas**. As condições do teste de extracção soxhlet são mais extremas do que nos outros testes cinéticos. Contudo, é um teste de curta duração que pode ser útil na previsão das tendências de erosão a longo prazo, utilizando um tempo relativamente curto. Os inconvenientes incluem o equipamento complexo exigido a própria natureza complexa do teste.



1.5.3. Testes de Coluna

Os testes de coluna são conduzidos colocando o material em colunas (cilindros) ou em dispositivos idênticos. Criam-se **ciclos de molhagem e secagem** adicionando água e permitindo a sua evaporação. Cada um dos ciclos pode ocorrer durante um período de alguns dias até uma semana ou mais, apesar de tipicamente a duração ser de 3 dias. Devem-se tomar precauções para evitar curtos circuitos ao longo das paredes da coluna. A água adicionada à coluna é recolhida e analisada para determinar a cinética da oxidação, a produção de sulfatos, a libertação de metais e outros parâmetros.

O equipamento para as colunas de teste, tal como para as células húmidas, é relativamente simples quando comparado com o equipamento soxhlet. **Pode ser facilmente modificado para testar opções de controlo**, tal como a adição de calcário, influência das bactérias e a saturação com água. Os resultados da investigação indicam que os testes em coluna de materiais retirados do armazenamento de estéreis com calibres superiores a 0,5 cm são bem **representativos das condições no campo**. O teste de estéreis e de escombros não está bem documentado. Algumas das **desvantagens** são o longo tempo exigido, os custos elevados e o potencial efeito de parede.



1.5.4. Testes de Confirmação da BC

Inicialmente desenvolvido por Duncan e Bruynesteyn (1979) este teste tinha por objectivo confirmar os resultados do Teste estático BC; especificamente pretende-se verificar se as bactérias podem catalizar reacções suficientes para satisfazer as suas necessidades ácidas. A amostra é constituída por 15 a 30 g de material moído a -400 mesh. Adiciona-se ácido sulfúrico à amostra até se atingir um pH entre 2,5 e 2,8, mantendo-se a polpa agitada durante 4 horas. A amostra é então inoculada com *Thiobacillus Tiooxidans* e o reactor é pesado. Este é envolvido em algodão e vai à incubadora a 35° C, sendo revolvido continuamente. O pH e os metais em solução são monitorizados durante os primeiros 3 dias e o pH é mantido abaixo de 2,8. Adiciona-se água para manter um peso constante. Quando o pH estaciona abaixo de 2,8, mede-se o pH e as concentrações metálicas cada 2 ou 3 dias até que a actividade biológica se extinga. Isto acontece quando o pH e as concentrações metálicas se mantêm constantes. Adiciona-se material da amostra ao reactor e agita-se durante 24 horas. Se o pH for então superior a 3,5 o teste terminou. Se for inferior adiciona-se mais amostra e agita-se mais 24 horas. Mede-se novamente o pH; se for superior a 4 ou inferior a 3,5 o teste terminou. Se estiver neste intervalo a amostra é agitada mais 48 horas e lê-se o pH final.

Se as bactérias são sustentáveis a partir da amostra existe uma elevada probabilidade que a drenagem ácida seja gerada a partir dos resíduos gerados. Se houver uma produção insuficiente de ácido, o pH da solução aproximar-se-á do pH natural (acima de 3,5) e a amostra é considerada como não produtora de ácido. Se o pH da solução permanecer abaixo de 3,5 existe uma forte probabilidade que a amostra seja um produtor de ácido.

A acidificação inicial da amostra apresenta condições significativamente diferentes das utilizadas num teste típico sobre resíduos. O teste não examina as reacções mineral/bactéria acima de um pH 2,5 (ou 2,8). No entanto as reacções acima destes nível de pH podem ter uma influência determinante na capacidade geradora de ácido. Outra desvantagem é que **o teste ignora o potencial de neutralização e a cinética de oxidação dos sulfuretos**.

1.5.5. Teste em reactor descontínuo agitado

Neste tipo de teste uma amostra do resíduo, ou do minério, é posta em suspensão com água e agitada. A solução é normalmente de água destilada devendo, no entanto, adicionar-se nutrientes. O tamanho da amostra e o volume da solução devem ser determinados pelo utilizador. Por exemplo, Coasteck (1989) conduziu testes com 250 g de amostra e 500 mL de água destilada. Os reactores são agitados continuamente durante o teste. As amostras de água são retiradas em intervalos regulares para determinar parâmetros de qualidade da água tais como o pH, sulfatos e iões em solução. A amostragem para determinar a qualidade da água durante testes muito longos exige a adição de novas quantidades de água para manter um volume aproximadamente constante. Este facto dificulta a interpretação dos dados. Os resultados são utilizados para **estimar a cinética da oxidação dos sulfuretos** minerais e a **libertação de contaminantes**, especialmente os iões metálicos.

O reactor descontínuo é relativamente simples e permite examinar múltiplos factores tais como o pH e a temperatura, que podem ser testados simultaneamente. A influencia das bactérias e outras variáveis de controlo podem ser testadas como parâmetros experimentais. A primeira dificuldade do método é que a **duração do teste pode ser inferior ao tempo necessário** para que haja formação do ácido (Lapakko, 1993). Outras críticas são que o **volume inicial de água pode inibir a formação de ácido** e as bactérias não se aclimataram a estas condições.

1.6. Testes no campo

Os testes no campo utilizam grandes volumes de material para construir células de teste nas condições ambientais reais, ou seja na área onde existem os resíduos. Os testes diferem muito dos laboratoriais pelo facto de não ocorrerem em condições controladas. O tamanho da amostra pode ser de mais de 1000 toneladas, dependendo do espaço disponível. A amostra não é normalmente fragmentada para se ter uma melhor aproximação às condições reais. A amostra é colocada por cima de um fundo impermeabilizado que permita a recolha das soluções existindo canais colectores para recolha dos lixiviados. Mede-se o volume de solução e determina-se o pH, os sulfatos, metais dissolvidos e outros parâmetros.

A consideração das **condições climatéricas** é importante na avaliação dos testes realizados no campo. Estes efeitos devem ser distinguidos da cinética de oxidação dos sulfuretos, da geração de ácido, da neutralização e da dissolução de metais determinados pela análise dos soluções de lixiviação. Isto é necessário porque os efeitos climáticos, especialmente a precipitação, determinam a relação de fases L/S existente mas não influenciam a cinética da reacção ou a composição química subsequente dos lixiviados. Lapakko demonstrou que os testes cinéticos laboratoriais podem ser extrapoladas para a escala do campo.

Os teste de campo têm a vantagem de serem conduzidos nas mesmas condições ambientais em que estarão os resíduos cujo comportamento pretendem simular. Também permitem verificar a influência das bactérias e de medidas de controlo. Um grande inconveniente é a sua longa duração. Ao contrário dos outros testes cinéticos as condições ambientais não são aceleradas. Consequentemente os testes de campo fornecerão uma informação sobre o potencial de geração de ácido para o tempo durante o qual decorreu a experiência. Em alguns casos este tempo de ser de mais de 10 anos.

CÉLULAS HÚMIDAS (Sobek et al., 1978)	EXTRACÇÃO SOXHELET (Singleton and Lavkulich, 1978; Sullivan and Sobek, 1982)	TESTES EM COLUNAS (Bruynesteyn and Hackl, 1982; Hood and Oertel, 1984)
SUMÁRIO DO MÉTODO		
Granulometria -2.38 mm 200g de rocha exposta a três dias de ar seco, três dias de ar húmido, e lavagem com 200 mL no sétimo dia Custo: 425-850 \$	Granulometria não referida T=70° C (Singleton and Lavkulich, 1978) T=25° C (Sullivan and Sobek, 1982) A água que passa através da amostra é destilada e recirculada Custo: 212-425 \$	Granulometria variável As colunas contendo resíduos mineiros são lixiviadas com volumes discretos ou com soluções recirculadas Custo: Dependente da escala
VANTAGENS E INCONVENIENTES		
Modela bem a AP e a NP modela humificação / secagem aproxima-se das condições do campo e da intensidade da acidez por unidade de amostra Utilização moderada, A obtenção de resultados é lenta Algum equipamento especial Facilidade moderada de interpretação Gera grandes conjuntos de dados	simples, resultados num tempo curto, e estimativa da interacção entre geração e e neutralização Utilização moderada Precisa equipamento especial interpretação moderada em estágio de desenvolvimento e relacionamento não claro com os processos naturais	Modeliza a AP e a NP, Modeliza efeito de diferentes tipos de rocha, Modeliza humificação / secagem, e modeliza diferentes granulometrias Interpretação difícil Não é prática para um número de amostras elevado Gera perda de dados Tempo longo de realização Problemas potenciais: lixiviações irregulares e canalização

(Fonte: Lapakko 1993b)

CONFIRMAÇÃO INVESTIGAÇÃO BC (Duncan and Walden, 1975)	REACTOR DESCONTÍNUO (Halbert et al., 1983)	TESTES DE CAMPO (Edger and Lapakko, 1985)
SUMÁRIO DO MÉTODO		
Granulometria -400 mesh	Granulometria -200 mesh	Partículas à escala do campo
Adiciona-se 15-30g a uma solução activa de bactérias a pH entre 2,2 e 2,5, T=35 °C Se o pH aumenta a amostra não produz ácido Se o pH diminui, 1/2 da massa original da amostra é adicionada em cada um dos dois incrementos Custo: 170-340	Polpa amostra/água agitada 200g/500 mL Custo: 425-850 \$	Pilhas de teste de 800 a 1300 toneladas sobre fundo impermeabilizado Boa qualidade dos dados Custos: construção inicial cara, custos posteriores comparáveis
VANTAGENS E INCONVENIENTES		
Utilização simples, custos baixos, determina o potencial da biolixiviação utilização moderada, exige um tempo longo, e é necessário algum equipamento especial difícil interpretação se as alterações de pH são pequenas Não modela o passo inicial de AP, e o pH demora tempo a estabilizar	Permite analisar muitas amostras simultaneamente e equipamento relativamente simples Sujeita a erros de amostragem grandes e falta de precisão	utiliza resíduos mineiros reais em condições ambientais Pode ser utilizado para determinar o volume de drenagem Os métodos de mitigação podem ser testados Construção inicial cara Tempo longo

(Fonte: Lapakko 1993b)

1.7. Aplicação dos Resultados dos Testes em Análise Preditiva

Os resultados dos testes estáticos e cinéticos são utilizados para classificar os resíduos mineiros na base do seu potencial para gerar ácido. Os testes estáticos fornecem informação sobre a capacidade da amostra gerar e neutralizar ácido. A diferença (ou quociente) entre estes valores torna-se a base da classificação. Como se verificou amostras com um NNP superior a 20 kg CaCO₃ / tonelada de resíduo (razão 3:1) o potencial para gerar ácido é baixo. Para valores de NNP entre -20 e + 20 /razões entre 1:1 e 3:1) o potencial de geração de ácido é incerto. É importante ter em conta que estes valores são genéricos e podem ser afectados pela disponibilidade de área superficial dos sulfuretos e dos carbonatos de Ca-Mg.

A determinação do AP com base nos teores em S da amostra, total ou reactivo, apresenta limitações evidentes. Quando se utiliza o enxofre total podem existir várias fontes de erro. Uma delas, extremamente relevante, é pretender-se inferir a partir de testes de curta duração reacções de oxidação que podem apresentar cinéticas bastante lentas.

Os testes de balanço ácido-base são úteis para estabelecer as fronteiras entre as várias unidades litológicas, o que também permite ir progressivamente melhorando a selecção das amostras.

Os testes cinéticos são conduzidos para confirmar os resultados dos testes estáticos e prever a velocidade a que os ácidos serão gerados. O teste fornece indicações sobre a cinética e sobre a qualidade da água potencialmente produzida e pode ser utilizado para avaliar processos de tratamento e medidas de controlo. Não existe um método padrão para avaliar os resultados obtidos. Os dados permitem traçar a evolução temporal dos parâmetros que tenham sido considerados. Os testes cinéticos tendem a acelerar a oxidação natural relativamente à observada no campo. Têm portanto a vantagem de condensar o tempo, fornecendo uma rápida previsão sobre a capacidade de geração de drenos ácidos.

Geralmente nos testes cinéticos avaliam-se as alterações no pH, nos sulfatos, na acidez e num conjunto de iões metálicos. Normalmente as amostras com pH inferior a 3,0 são consideradas fortemente ácidas; entre 3 e 5 a amostra é geradora de ácido ocorrendo uma certa neutralização. A valores de pH superiores a 5,0 a amostra não é significativamente ácida, ou uma fonte alcalina neutraliza o ácido gerado. Os sulfatos são um sub-produto da oxidação dos sulfuretos e podem ser utilizados como uma medida da cinética da oxidação e da quantidade de ácido gerada. Quando se avaliam os testes é importante analisar a produção cumulativa de ácido como indicador da oxidação. A quantidade de metais nas soluções geradas é uma medida da carga contaminante, mas não é um indicador do ácido gerado.

Com base nestes resultados podem-se tomar decisões relativas ao planeamento mineiro. De uma forma idêntica aos testes estáticos, os testes cinéticos podem ser melhorados para ter em conta a variabilidade da geologia. A informação recolhida a partir dos testes cinéticos, tais como a cinética da oxidação e a qualidade da água, são normalmente utilizados como inputs para modelos de simulação.

1.8. Experiências com Testes Estáticos e com Testes Cinéticos

Ferguson (U.S. EPA 1992) estimou que para cerca de 50% das minas é fácil determinar se a geração de ácido é ou não um problema, mas que a previsão para os restantes 50% é mais difícil. Quando os dados obtidos a partir de testes estáticos e de testes cinéticos são inconclusivos pode ser necessário extrapolar a partir de cinéticas de oxidação conhecidas e de outros factores para prever como a amostra reagirá. A solidez da extrapolação dependerá da representatividade da amostra, fiabilidade dos resultados experimentais e da interpretação dos dados.

Ferguson e Morin (1991) encontraram que para amostras com uma razão NP/AP inferior a 0,1 tendem a produzir ácido durante os ensaios laboratoriais. Pensam que se os testes laboratoriais forem conduzidos durante tempos mais longos a razão NP/AP poderá aproximar-se de valores à volta de 1. A capacidade de gerar ácido foi classificada em curta duração (menos de 1 ano), média (alguns anos) e de longo prazo (muitos anos). As projecções de curto prazo são baseadas em dados laboratoriais. As projecções de médio prazo exigem um conhecimento dos processos de neutralização, fundamentalmente do consumo de carbonatos. As extrapolações da geração de ácido a longo prazo exigem uma compreensão dos mecanismos de erosão e de difusão do oxigénio, bem como da libertação dos produtos da reacção. As projecções a longo prazo são extremamente difíceis.

Investigadores do BC examinaram os resultados de testes estáticos e cinéticos conduzidos em resíduos e em escombros. Os resultados eram baseados numa amostra de 20 minas activas e abandonadas na Columbia Britânica. A investigação mostrou, que para os resíduos do tratamento de minérios, apenas as amostras que tinham um NNP negativo produziam ácido. O método de teste não foi identificado e portanto não se podem discutir as limitações. Os testes estáticos para os escombros forneciam resultados muito limitados mas que traduzem a variabilidade esperada para estas unidades. Observaram que as amostras de escombros que tinham sido erodidas durante um mês (antes da recolha) necessitavam de ser passadas por água para remover produtos da oxidação.

Lapakko (1990) utilizou a caracterização da fase sólida da amostra em conjunto com os dados da geração de ácido, a respectiva cinética e dados de consumo fornecem bases suficientes para extrapolar para além do tempo de realização dos testes. A cinética de produção e de consumo de ácido foram baseadas em testes cinéticos com a duração de 20 semanas. O tempo requerido para consumir os minerais na forma de sulfuretos e de carbonatos foi determinado a partir dos testes cinéticos. Com base nestas observações o tempo exigido para consumir as pirites existentes era de 950 semanas e o tempo necessário para consumir os carbonatos era de 40 semanas. Esta previsão estava em acordo com uma queda no pH observada entre as semanas 36 e 56 de 8,7 para 6; depois de mais de 20 semanas o pH caiu baixo de 5. Esta investigação mostra que os testes devem durar, pelo menos, cerca de 20 semanas

1.9 Modelização Matemática do Potencial de Geração de Ácido

Para ultrapassar as incertezas inerentes aos testes de curta duração, bem como os custos proibitivos dos testes de longa duração, alguns investigadores desenvolveram modelos matemáticos para ajudar a prever os efeitos a longo prazo na qualidade da água drenada a partir de resíduos geradores de ácidos. Um dos objectivos dos modelos é fornecer ferramentas de previsão que permitam estimar o potencial de geração de ácido antes da sua ocorrência. Idealmente esta informação pode ser comparada para cenários que indiquem diferentes opções de gestão de modo a identificar as alternativas de projecto, de operação e de encerramento que melhor satisfaçam os objectivos económicos e ambientais. Os modelos existentes não permitem (ainda) atingir todos estes objectivos. No entanto, estes modelos fornecem uma informação valiosa para o planeamento e desempenham um importante papel na compreensão e na previsão.

1.10. Visão Geral dos Modelos Existentes

Todos os modelos tentam descrever a dependência temporal de uma ou mais variáveis de um sistema geoquímico de resíduos mineiros em termos de tendências de comportamento observadas (modelos empíricos) ou de processos físicos e/ou químicos que se acredita controlarem o DMA (modelos deterministas). Os modelos empíricos extrapolam os valores para as variáveis de saída desejadas (p.e., formação de ácido) a partir de dados laboratoriais ou de campo. Os modelos deterministas simulam as alterações no sistema em acordo com os mecanismos causais que relacionam cada elemento do sistema com os outros.

Os modelos empíricos geralmente não consideram explicitamente os mecanismos causais que provocam a oxidação dos sulfuretos e a correspondente neutralização. Em vez disso assumem que estes mecanismos estão representados nos dados obtidos na experimentação. Portanto a exactidão dos modelos empíricos em prever a geração de ácido depende da qualidade dos testes utilizados nos modelos. As principais fontes de incerteza incluem as variações nas distribuições granulométrica e espacial dos minerais sulfurados e alcalinos e que não são captados pelas amostras devido a uma insuficiente distribuição espacial destas. As alterações granulométricas dos resíduos, essencialmente motivadas pela erosão, não são capturadas pelos dados; e impossibilidade de calibrar o modelo para reflectir a quantidade e o tipo de materiais depositos.

É importante notar que os modelos empíricos, pela sua natureza, são específicos do local. Porque os modelos se baseiam em tendências observadas, e não em mecanismos genéricos causais, as melhores curvas de ajustamento para um local não são necessariamente as mesmas noutra local. Mais ainda, alterações significativas na composição dos resíduos, na geometria ou variáveis ambientais pode invalidar a representativa anterior do modelo empírico para o mesmo local. No entanto, os modelos empíricos fornecem uma estimativa económica e de fiabilidade razoável para prever evoluções futuras a curto prazo, desde que existe um número suficiente de dados espaciais e temporais.

1.10.1. Modelos Deterministas

Os modelos deterministas simulam a geração de ácido resolvendo um sistema de equações que representa os vários factores e reacções que afectam os resíduos. A simulação permite simular o potencial de oxidação dos sulfuretos, a respectiva cinética e a qualidade da água drenada durante períodos de algumas dezenas de anos a um futuro indeterminado de centenas de anos. Os primeiros modelos basearam-se nas libertações de ácido a partir de resíduos carboníferos bem como na qualidade dos lixiviados gerados em operações de lixiviação estática. Os modelos podem basear-se apenas em relações causais descritas pelas equações, ou podem incluir dados empíricos como motores exógenos (i.e., exteriores à estrutura do modelo) para resolver alguns aspectos do sistema. Os principais mecanismos causais – a difusão do oxigénio, as alterações granulométricas, as variações de temperatura devido às reacções exotérmicas – são incorporadas na estrutura do modelo.

Shumate (1971) foi o primeiro a reconhecer que a difusão do oxigénio no interior da rocha limita a cinética global de oxidação dos sulfuretos (Nicholson, 1992). Os primeiros modelos que incorporaram este processo utilizaram a cinética da geração de ácido para calcular a qualidade da água drenada. Rittchie (1977) incorporou no modelo a remoção dos sulfuretos oxidados. Outros modelos incorporaram o transporte de oxigénio por convecção para o interior das pilhas. A convecção pode ser alterada por variações na pressão barométrica ou pela libertação de calor resultante da reacção exotérmica de oxidação dos sulfuretos. Outros investigadores incorporaram modelos de feedback entre a temperatura e as cinéticas de oxidação biológica e química e notaram que o mecanismo apenas era significativo quando a permeabilidade era suficientemente elevada para permitir um transporte convectivo do oxigénio.

Os modelos mais recentes incorporam as condições hidrológicas e geoquímicas, bem como o transporte dos produtos da reacção, por forma a representar mais realisticamente a qualidade das libertações. Benett (1990) mostrou que o fluxo através das pilhas de armazenamento influencia a cinética de oxidação dos sulfuretos actuando como uma fonte de calor e removendo o calor gerado pela oxidação.

Jaynes et al (1986) e Schafer (1991) incorporaram relações de equilíbrio químico de complexidade variável para modelar a mobilização e a atenuação da oxidação, bem como a dissolução de produtos do armazenamento de resíduos. Estas relações determinam os tempos de residência de vários constituintes dentro de células misturadoras na matriz de resíduos, permitindo o consumo do ácido por materiais alcalinos, resultando em alterações na química do efluente à medida que a composição da matriz evolui.

O desenvolvimento de modelos contribui significativamente para a compreensão dos processos reguladores da drenagem ácida. Por exemplo, se a difusão de oxigénio for restringida, os processos rápidos tais como as oxidações catalisadas biologicamente deixam de ser relevantes na cinética global de oxidação. Do mesmo modo a consideração do fluxo hidrológico no interior do armazenamento de resíduos evidencia que a cinética da oxidação depende muito das características do fluxo no interior da pilha. Os modelos mais recentes mostram que a geometria do armazenamento é um factor importante porque condiciona a área superficial exposta e a velocidade de infiltração.

2. Testes estáticos de determinação do potencial de geração de ácido

2.1. Recolha das Amostras

Todo o estudo incidiu sobre amostras recolhidas em duas minas: Neves-Corvo e Panasqueira. Em qualquer dos casos tratava-se de resíduos do tratamento de minérios obtidos na linha de produção. As razões para a escolha destes resíduos são as seguintes:

- Eram resíduos frescos que não foram alterados por reacção com o oxigénio atmosférico, tal como aconteceria se as amostras fossem retiradas de barragens de armazenamento de resíduos;
- Os resíduos do tratamento têm concentrações em sulfuretos muito mais elevadas que os escombros e portanto o seu potencial de geração de ácido é muito mais elevado.

2.2. Caracterização da composição química das amostras

A análise química das amostras foi efectuada a partir de amostras de 50 g por fluorescência de raios X nos laboratórios de S. Mamede de Infesta do INETI. Foram analisados 22 elementos.

Descriminam-se-se os resultados obtidos.

2.2.1. Resíduos da Instalação de Tratamento de Minérios da Panasqueira

A composição química obtida foi a seguinte:

Elemento metálico	Símbolo	Concentração ppm
Rubídio	Rb	362
Estrôncio	Sr	58
Ítrio	Y	22
Zircónio	Zr	168
Nióbio	Nb	15
Bário	Ba	340
Tântalo	Ta	<5
Estanho	Sn	190
Volfrâmio	W	2 010
Tório	Th	7
Háfnio	Hf	7
Urânio	U	<4
Lantânio	La	21
Cério	Ce	32
Neodímio	Nd	26
Samário	Sm	8
Itérbio	Yb	<6
Níquel	Ni	56
Cobre	Cu	1 878
Zinco	Zn	1 880
Chumbo	Pb	91

Vanádio	V	113
Crômio	Cr	96
Cobalto	Co	14
Gálio	Ga	16
Germânio	Ge	17
Arsênio	As	4 183

2.2.2. Resíduos da Instalação de Tratamento de Neves-Corvo

A composição química obtida foi a seguinte:

Elemento metálico	Símbolo	Concentração ppm
Rubídio	Rb	32
Estrôncio	Sr	28
Ítrio	Y	17
Zircônio	Zr	49
Nióbio	Nb	<3
Bário	Ba	171
Tântalo	Ta	<5
Estanho	Sn	1 356
Volfrâmio	W	10
Tório	Th	<5
Háfnio	Hf	10
Urânio	U	<4
Lantânio	La	7
Cério	Ce	27
Neodímio	Nd	20
Samário	Sm	<3
Itérbio	Yb	<6
Níquel	Ni	22
Cobre	Cu	5 400
Zinco	Zn	7 285
Chumbo	Pb	2 673
Vanádio	V	48
Crômio	Cr	36
Cobalto	Co	256
Gálio	Ga	6
Arsênio	As	4 006

2.2.3. Granulometria das amostras

Foram feitas análises granulométricas das duas amostras. Vamos caracterizá-las por um único parâmetro o d_{50} , isto é o calibre para o qual existe 50% de infracrivo. Para os resíduos da Panasqueira o valor é de 47,56 μm , enquanto que para os resíduos de Neves-Corvo se obteve 12,58 μm . Os resíduos de Neves-

Corvo são portanto muito mais finos com superfícies específicas muito mais elevadas que no caso anterior.

2.3. Realização de testes estáticos para determinação do potencial de geração de ácido

Como se referiu na introdução teórica estes testes baseiam-se num balanço, efectado ou na forma de diferença ou na forma de razão entre os potenciais de geração de ácido e os potenciais de neutralização desse ácido. A capacidade de geração de ácido é essencialmente determinada pela concentração em sulfuretos, enquanto que a capacidade neutralizadora depende da quantidade de minerais consumidores (carbonatos, alumino-silicatos, argilas,...). Estes ensaios não determinam a cinética mas apenas o potencial de geração.

2.3.1. Balanço Ácido-Base (ABA)

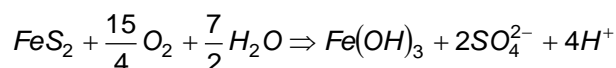
O potencial de geração de ácido (AP) é determinado a partir do teor total em enxofre existente na amostra, de acordo com a equação

$$AP = 31,25.\%S$$

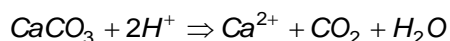
O valor de AP exprime-se em toneladas de acidez por tonelada de rocha.

O potencial de neutralização é inicialmente determinado por um ensaio simples de efervescência como se indica no respectivo procedimento.

Está implícito na concepção deste método que todo o enxofre está presente na forma de pirite e que esta se oxidará de acordo com a reacção



Portanto, cada mole de pirite produzirá 4 moles de catião hidrónio (H^+). A maior parte dos minerais que não são sulfuretos reagirá, em extensão variável, com o ácido gerado, provocando o seu consumo e portanto contribuindo para o potencial de neutralização o qual é quantificado pelo consumo de acidez originado pela calcite na reacção



Cada mole de $CaCO_3$ neutraliza 2 moles de H^+ ; portanto 1 mole de $CaCO_3$ é aproximadamente equivalente a 1 mol de enxofre, e razão entre as massa moleculares respectivas é de 100 para 31, ou seja $100/32=3,125$, ou ainda 1 g de enxofre é equivalente a 3,125 g de $CaCO_3$. Se o enxofre for analiticamente determinado em percentagem então o potencial de geração de ácido equivalente, expresso em $kg CaCO_3 ton^{-1}$, será de $31,25*\%S$.

O potencial líquido de neutralização (NNP), determina-se subtraindo do potencial de acidez (AP), o potencial de neutralização (NP), que é uma medida de diferença entre os dois potenciais. O resultado pode ser positivo ou negativo. Os valores inferiores a **20** ($kg CaCO_3/ton$ de rocha), são presumivelmente geradores de ácido. Os valores superiores a **20** indicam que os residuos não são potencialmente geradores de ácido.

Na tabela detalha-se o procedimento a seguir:

Tabela: Metodologia para determinação do Potencial de Geração de Ácido – Método ABA

Descrição	Reagentes	Material e equipamento
<ol style="list-style-type: none"> 1. Pesam-se 500 mg de amostra (resíduo) 2. Coloca-se o residuo numa matraz de 50 mL 3. Adiciona-se 20 mL de ácido clorídrico 1N. 4. Filtra-se a solução para retirar os sólidos presentes 5. Ao filtrado adicionam-se três gotas do indicador metil vermelho 6. Coloca-se a solução padrão de hidóxido de sódio numa bureta de 25 mL: 7. Titula-se a amostra até obter um pH de 7.0 (ponto de viragem) 8. Calcula-se a concentração de carbonato de cálcio utilizando a equação a seguir detalhada. 	<ol style="list-style-type: none"> a) Ácido clorídrico HCl 1N. b) Solução de Hidróxido de Sódio 1N. c) Indicador Vermelho de Metil a 5% 	<ol style="list-style-type: none"> a) Matraz de 100 mL b) Bureta de 25 mL c) Potenciómetro d) Condutivímetro.

2.2.2. Balanço Ácido-Base Modificado

O método de determinação do potencial de geração de ácido é idêntico ao anterior. A determinação do potencial de neutralização (NP) é diferente: faz-se uma digestão ácida com HCL 1 N durante 24 h, à temperatura ambiente. O consumo de ácido na digestão é determinado através de uma titulação com NaOH 1N até se obter um pH terminal de 8,3. A tabela seguinte mostra o procedimento adoptado

Tabela: Metodologia para determinação do Potencial de Geração de Ácido – Método ABA Modificado

Descrição	Reagentes	Material e equipamento
<ol style="list-style-type: none"> 1 Pesam-se 500 mg de amostra (resíduo) 2 Coloca-se o residuo numa matraz de 100 mL 3 Adiciona-se 20 mL de ácido clorídrico 1N. 4 Deixa-se em contacto durante 24 h. 5 Filtra-se a solução para retirar os sólidos presentes 6 Ao filtrado adicionam-se três gotas do indicador fenolftaleína 	<ol style="list-style-type: none"> a. Ácido clorídrico HCl 1N. b. Solução de Hidróxido de Sódio 1N. c. Indicador Fenolftaleína 	<ol style="list-style-type: none"> d. Matraz de 100 mL e. Bureta de 25 mL f. Potenciómetro g. Condutivímetro.

7	Coloca-se a solução padrão de hidróxido de sódio numa bureta de 25 mL:		
8	Titula-se a amostra até obter um pH de 8,2 (ponto de viragem)		
9	Calcula-se a concentração de carbonato de cálcio utilizando a equação a seguir detalhada.		

2.2.3. Método da Produção Líquida de Ácido

Neste ensaio utiliza-se peróxido de hidrogénio para acelerar a oxidação dos sulfuretos. Toma-se uma amostra de 5 g que se adiciona a uma matraz com 100 mL de uma solução de H₂O₂ preparada a 15% para oxidar os sulfuretos metálicos. Adopta-se um tempo de reacção de 2h, sendo o pH terminal de 7. Este método é diferente dos anteriores pois tem simultaneamente em consideração os potenciais de geração e de neutralização gerando um único valor – o potencial líquido de geração.

Tabela: Metodologia para o Método da Produção Líquida de Ácido

Descrição	Reagentes	Material e equipamento
1 Pesam-se 5 g de amostra (resíduo)	a. Solução de peróxido de hidrogénio a 15%.	d. Matraz de 100 mL
2 Coloca-se o residuo numa matraz de 100 mL	b. Solução de Hidróxido de Sodio 1N.	e. Bureta de 25 mL
3 Adiciona-se 100 mL de H ₂ O ₂ a 15%.	c. Indicador Vermelho de Metil a 5%	f. Potenciómetro
4 Deixa-se em contacto durante 2 horas.		g. Condutivímetro.
5 Filtra-se a solução para retirar os sólidos presentes		
6 Ao filtrado adicionam-se três gotas do indicador metil vermelho		
7 Coloca-se a solução padrão de hidróxido de sódio numa bureta de 25 mL:		
8 Titula-se a amostra até obter um pH de 7.0 (ponto de viragem)		
9 Calcula-se a concentração de carbonato de cálcio utilizando a equação a seguir detalhada.		

A quantificação do potencial de neutralização nos métodos ABA e ABA modificado é feita através da equação

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

onde:

C₁= Concentração de Carbonato de Cálcio em meq/ mL


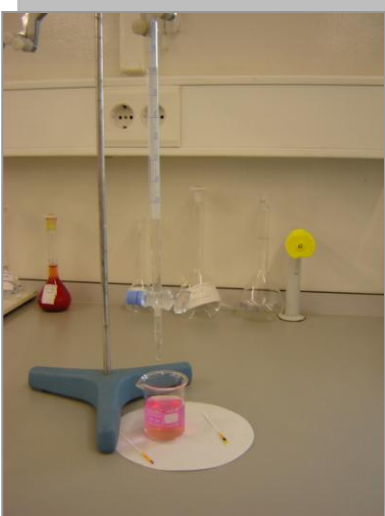

V₁ = Volume de Hidróxido de sodio gasto na titulação

C_2 = Concentração de Ácido clorídrico

V_1 = Volume de Ácido clorídrico

2.2.4. Descrição dos equipamentos utilizados

As fotografias ilustram o equipamento utilizado nos ensaios estáticos de produção de ácido.

MATERIAL E EQUIPAMENTO		
		
Balança analítica	Titulação	Medição do pH

A medição do pH foi efectuada com um potenciômetro da marca inoLab Level 1.

2.2.5. Resultados obtidos

2.2.5.1. Resíduos da Panasqueira

Resultados obtidos pelos métodos estáticos ABA e ABA modificado

Descrição	Método utilizado	Parâmetro	Resultado g CaCO ₃ /kg Resíduo	% Enxofre	PNN	Previsão do Potencial de Geração de DMA
Ensaio 1. Resíduo da mina da Panasqueira	ABA Tempo de reacção 2 h pH= 5.	Carbonato de Cálcio (CaCO ₃)	0.225	1.73	0.32	Gera acidez
Ensaio 2. Resíduo da mina da Panasqueira	ABA (Modificado) Tempo de reacção 24 h pH= 8.3.	Carbonato de Cálcio (CaCO ₃)	0.228	1.73	0.31	Gera acidez

* Utilizando ácido clorídrico al 1 N.

Tabela Resultados pelo métodos estático da produção líquida de acidez

Descrição	Método de análise	Parâmetro	Resultado (g CaCO ₃ /kg Resíduo)	Previsão do Potencial de Geração de DMA
Ensaio 2. Resíduo da mina da Panasqueira	Produção líquida de ácido, Tempo de reacção 2 h pH= 5.	Carbonato de Cálcio (CaCO ₃)	20	Difícil prever o potencial de geração de DMA

* Utilizando peróxido de hidrógeno a 15%.

2.2.5.2. Resíduos de Neves.Corvo

Tabela Resultados pelos métodos estáticos ABA y ABA 'Modificado'

Descrição	Método de análise	Parâmetro	Resultado (g CaCO ₃ /kg Resíduo)	% Enxofre	PNN	Previsão do Potencial de Geração de DMA
Ensaio 1. Resíduo da mina de Neves Corvo	ABA Tempo de reacção 2 h. pH= 5.	Carbonato de Cálcio (CaCO ₃)	0.218	28.8	8.81	Gera acidez
Ensaio 2. Resíduo da mina de Neves Corvo	ABA (Modificado) Tempo de reacção 24 hr. pH= 8.3.	Carbonato de Cálcio (CaCO ₃)	0.217	28.8	8.81	Gera acidez

* Utilizando ácido clorídrico al 1 N.

Tabela 1: Resultados pelo método estático da produção líquida de acidez

Descrição	Método de análise	Parâmetro	Resultado (gr CaCO ₃ /kg Resíduo)	Previsão do Potencial de Geração de DMA
Ensaio 2. Resíduo mina Neves Corvo	Produção líquida de ácido), Tempo de reacção 2 h pH= 5.	Carbonato de Cálcio (CaCO ₃)	6.316	É potencial gerador de drenagem ácida

* Utilizando peróxido de hidrogénio a 15%.

Os resultados obtidos mostram que todas as amostras são potencialmente geradoras de drenados mineiros ácidos. A figura representa um armazenamto de resíduos na mina da Panasqueira sendo bem visível a escorrência de lixiviados ácidos ("yellow boy").



3. Realização de Ensaios dinâmicos para determinação da cinética

3.1. Introdução

Dentro da gama de métodos disponíveis foram seleccionados dois métodos: o método soxhlet e os ensaios em coluna com ciclos alternados de humidificação e secagem.

3.2. Procedimento para extracção em colunas Soxhlet

Material e equipamento

Equipamento de extracção Soxhlet

Potenciómetro

Conductivímetro

Balança analítica

Balão de 500 mL.

Termómetro

Metodologia

- Colocar 300 mL de água destilada num balão volumétrico de 500 mL
- Colocar 150 g da amostra.
- Fixar o controlador de temperatura a 100° C.
- Consideram-se tempo de refluxo de 24 h.
- Extraem-se amostras para a medição de parâmetros como: pH, Conductividade, Sólidos Dissolvidos Totais, Salinidade e Temperatura.
- Deixa-se novamente em refluxo 24 horas, retira-se nova amostra e faz-se nova medição dos parâmetros.
- Registam-se os valores obtidos.



Ensaio cinético de Resíduos da Panasqueira



Ensaio cinético de Resíduos de Neves Corvo

3.3. Procedimento em coluna com ciclos alternados de humificação/secagem

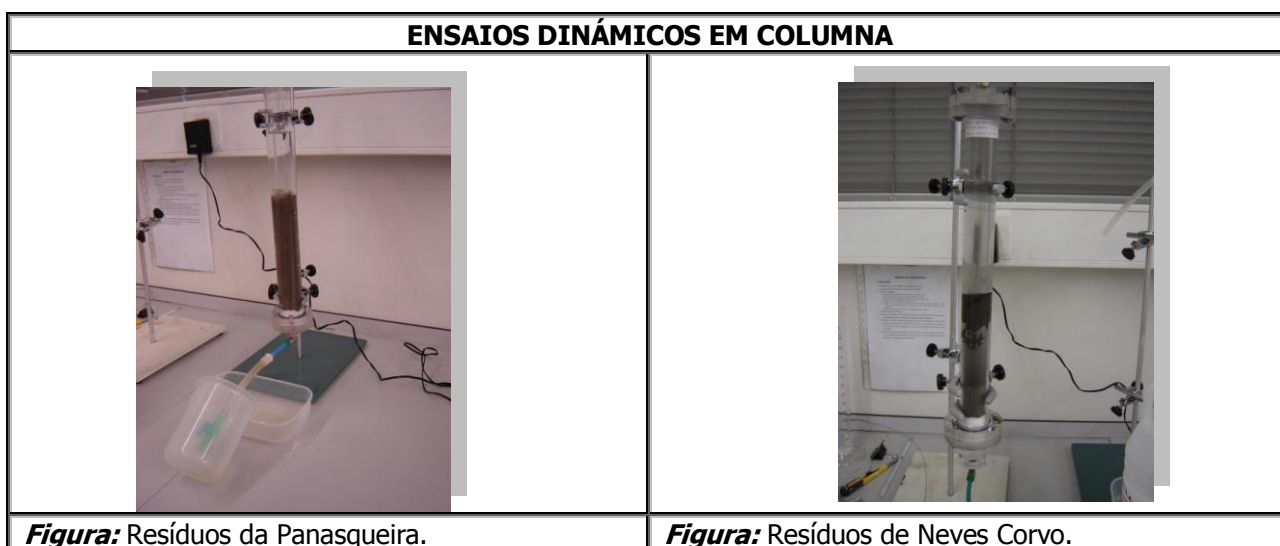
Neste tipo de ensaio a amostra é colocada numa coluna. Adiciona-se um determinado volume de água e deixa-se em contacto durante um lapso de tempo pré-estabelecido, após o qual se recolha a fracção líquida produzida. A amostra permanece na coluna sem água durante outro intervalo temporal pré-estabelecido após o qual se inicia novo ciclo de humificação e secagem. As fracções líquidas obtidas são analisadas.

O procedimento adoptado está pormenorizado na tabela seguinte:

Tabela - Descrição do procedimento de extracção em Colunas

Extracção em Coluna:	Material e equipamento
<ul style="list-style-type: none">• Coloca-se uma amostra de 150 gr numa coluna.• Adiciona-se 250 mL de água destilada• A água permanece na coluna durante um período de tempo de 3 dias• Em seguida recolhe-se toda a fracção líquida pelo fundo da coluna• Analisam-se os parâmetros relevantes na água: temperatura, pH, Sólidos dissolvidos totais, Conductividade e Salinidade• Uma vez extraída a água da coluna, o material permanece seco no seu interior durante três dias• Findo este período inicia-se um novo ciclo adicionando 250 mL de água destilada.• O processo é repetido até se obter uma situação estacionária nos parâmetros interessantes.	<ul style="list-style-type: none">• Coluna (Dimensões: Comprimento 40 cm e diâmetro de 3 cm)• Potenciómetro• Condutivímetro• Algodão ou material fibroso não-reactivo para suporte da amostra mineral

As fotografias seguintes representam instantâneos dos ensaios efectuados .



Quando os ensaios foram concluídos determinou-se a humidade residual mássica da amostra sólida, que pode ser utilizada para fazer uma estimativa da porosidade. Na determinação da humidade mássica pesou-se a fracção sólida húmida retirada da coluna; em seguida secou-se a 105 °C durante 24 horas numa estufa, após o que se pesou novamente. A humidade mássica obtem-se por diferença entre a massa húmida e a massa seca dividida pela massa húmida. Os valores obtidos foram de 37,8 % para os resíduos da Panasqueira e de 42,71% para os resíduos de Neves-Corvo.

3.4. Resultados dos ensaios dinâmicos

3.4.1. Método Soxhlet

3.4.1.1. Resíduos da Panasqueira

Num primeiro ensaio exploratório utilizou-se uma amostra de 300 g que foi colocada no balão com 3000 ml de água destilada. A temperatura foi mantida a 100 °C durante as 73 horas de duração do ensaio.

Tabela Resultados da extracção Soxhlet de resíduos da Panasqueira

Dia	Descrição	pH	Condutividade (µS/cm)	TSD (mg/L)	Salinidade
0	Branco	6.805	2.2	2	0
1	Amostra 1.	6.934	1481	1484	0.6
2	Amostra 2.	7.402	1867	1857	0.8
3	Amostra 3.	7.429	3350	3340	10

Nota: Ensaio usando 300 g de amostra em 300 mL de água destilada. O Branco refere-se à água destilada utilizada.

Verificou-se que as condições operatórias seleccionadas não eram as melhores pelo que se seleccionaram outras.

O ensaio foi então repetido com 150 g de amostra e 200 mL de água destilada, à temperatura de 96 °C. Os resultados obtidos foram os seguintes:

Tabela – Extracção Soxhlet de Resíduos da Panasqueira

Tempo	Descrição	pH	Condutividade (µS/cm)	TSD (mg/L)	Salinidade
0	Branco	6.805	2.2	2	0
1	Amostra 1.	6.544	186.4	183	0.0
2	Amostra 2.	6.281	169.8	172	0.0
3	Amostra 3.	6.907	177.3	173	0.0
4	Amostra 4.	6.842	175.6	170	0.0
5	Amostra 5.	6,796	295	291	0.0
6	Amostra 6.	6,661	327	324	0.0
7	Amostra 7.	6,702	355	358	0.0
8	Amostra 8.	6,796	378	374	0.0

Nota: Ensaio usando 150 g de amostra em 300 mL de água destilada. Branco usando água destilada.

A evolução temporal da condutividade e dos sólidos totais dissolvidos está representada na figura seguinte:

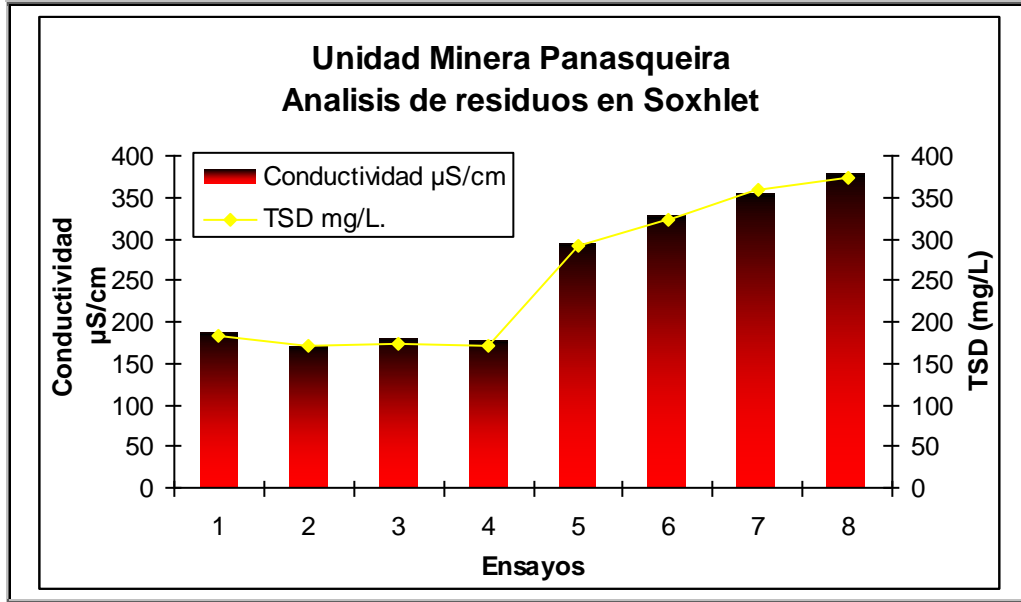
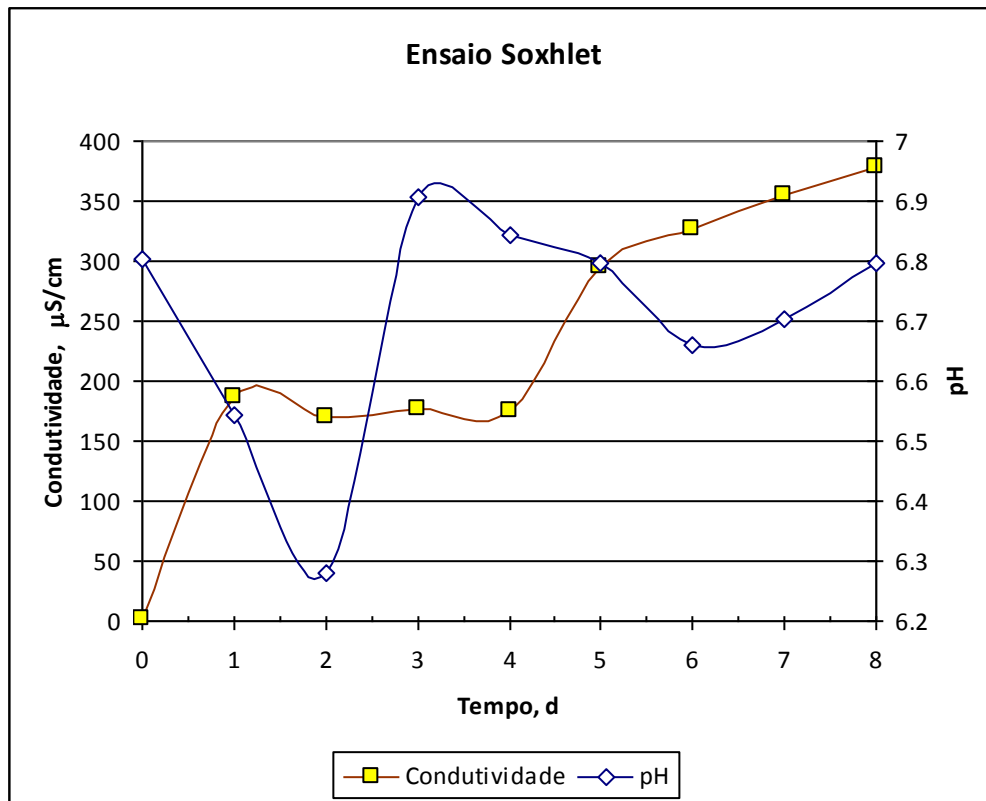


Grafico Medição de Parâmetros físicoquímicos



3.4.1.2. Resíduos de Neves-Corvo

Quando os resíduos de Neves-Corvo foram submetidos à extracção Soxhlet verificou-se que rapidamente se formavam quantidades elevadíssimas de precipitados de ferro que rapidamente aderiram às paredes do reactor. Os ensaios foram interrompidos. Pode-se concluir que existe um fortíssimo potencial de geração de drenados mineiros ácidos.

3.4.2. Resultados dos Ensaios em Coluna

3.4.2.1. Resíduos da Panasqueira

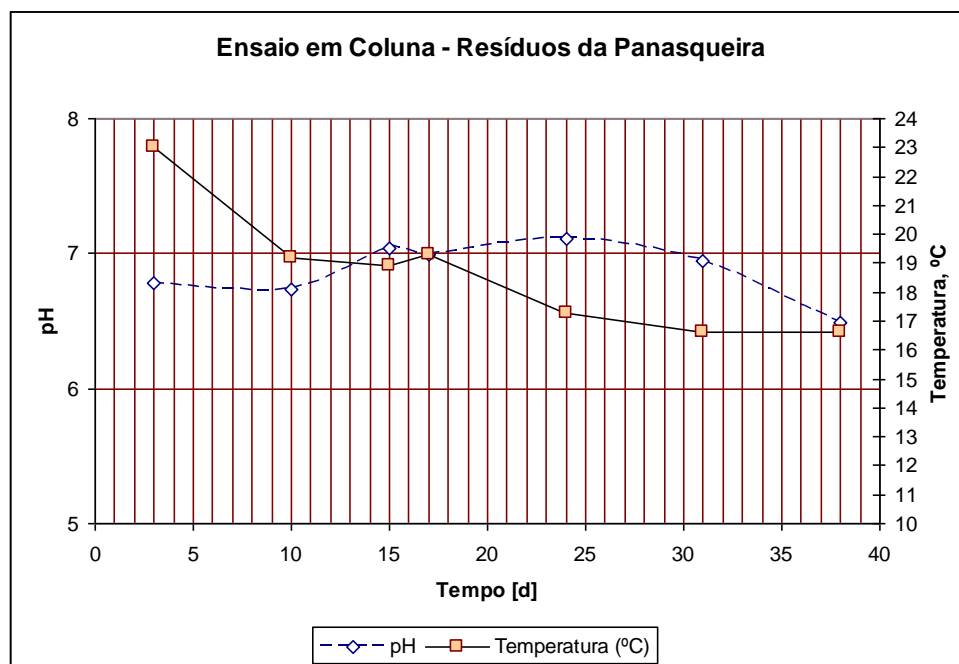
Os resultados obtidos são apresentados na tabela seguinte:

Tabela – Resultados dos Ensaios em coluna

Dia	Descrição	Recuperação H ₂ O mL	pH	Temperatura (°C)	Condutividade (µS/cm)	TSD (mg/L)	Salinidade
3	Amostra 01	150	6.780	23	1005	1012	0.3
10	Amostra 02	170	6.736	19.2	734	730	0.1
15	Amostra 03	170	7.042	18.9	461	463	0.0
17	Amostra 04	170	6.994	19.3	188.7	189	0.0
24	Amostra 05	170	7.114	17.3	257	258	0.0
31	Amostra 06	170	6.948	16.6	167.3	169	0.0
38	Amostra 07	170	6.486	16.6	100.7	102	0.0

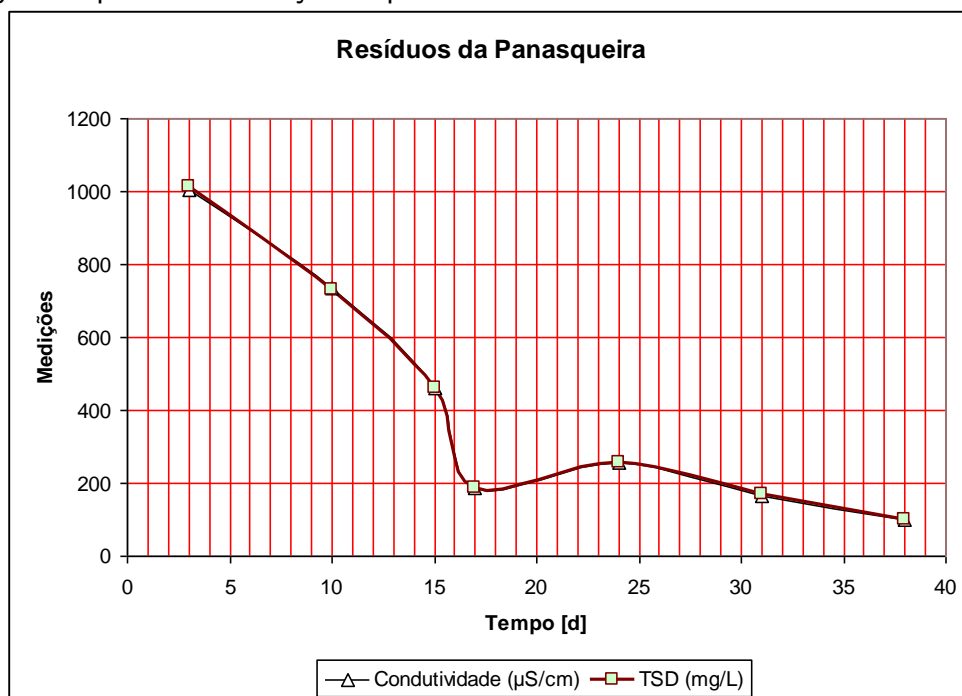
Nota: Ensaios usando 150 g de amostra em 250 mL de água destilada.

A figura seguinte representa a evolução temporal do pH e da temperatura.



Concluimos que o pH se mantém sempre próximo da neutralidade, num patamar, com tendência ténue para decrescer.

A figura seguinte representa a evolução temporal da condutividade e dos sólidos totais dissolvidos.



Concluimos que a evolução é coincidente. Há uma nítida tendência para o decréscimo o que pode ser interpretado da seguinte forma: no início são lixiviados os elementos muito fáceis de lixiviar – parte inicial da curva. Depois o declive diminui o que significa que esses elementos foram lixiviados e se iniciou a lixiviação de minerais mais difíceis de dissolver.

3.4.2.2. Resíduos de Neves-Corvo

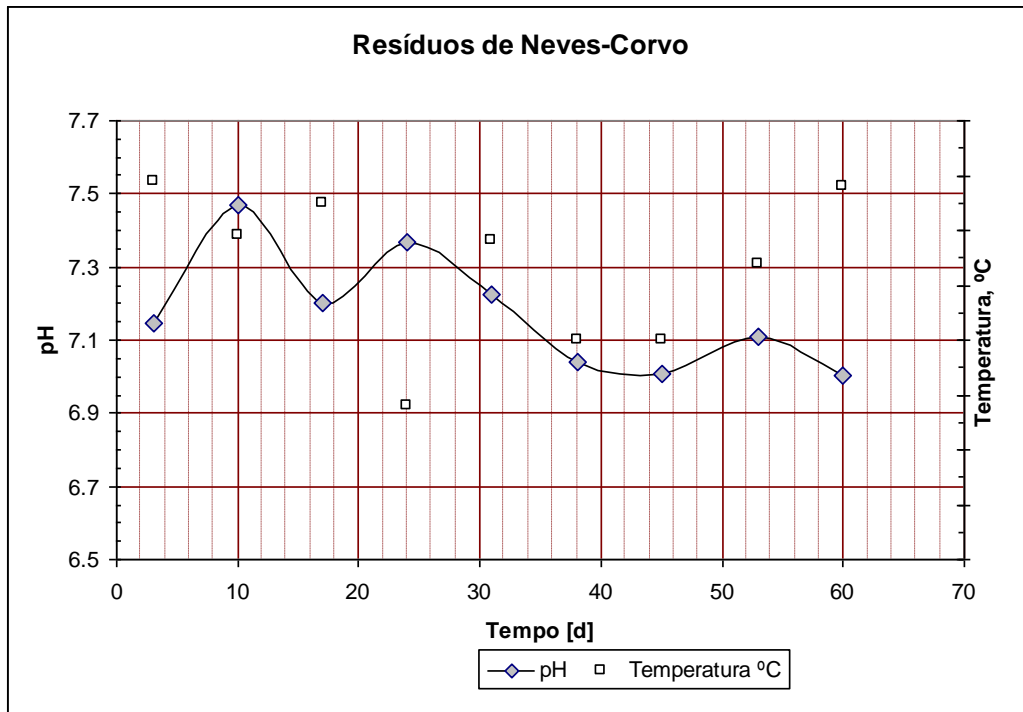
Os resultados obtidos são apresentados na tabela seguinte:

Tabela – Resultados dos Ensaios em coluna

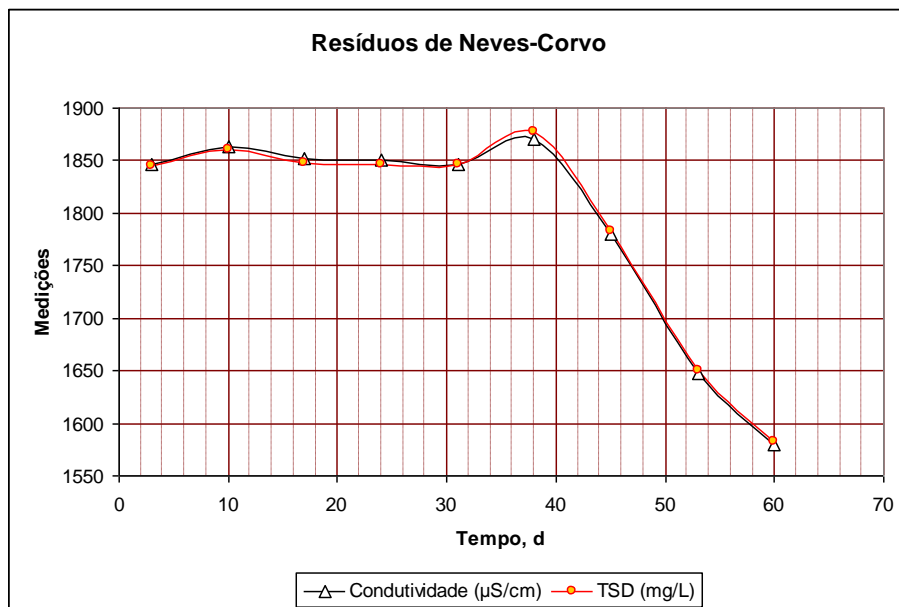
Dia	Descrição	Recuperação H ₂ O mL	pH	Temperatura (°C)	Condutividade (µS/cm)	TSD (mg/L)	Salinidade
3	Amostra01	190	7.144	18.9	1847	1845	2.1
10	Amostra 02	180	7.468	17.9	1864	1860	3.3
17	Amostra 03	180	7.201	18.5	1852	1848	1.1
24	Amostra 04	180	7.369	14.8	1850	1847	1.2
31	Amostra 05	192	7.225	17.8	1847	1846	1.1
38	Amostra 06	200	7.038	16	1870	1877	0.8
45	Amostra 07	200	7.006	16	1780	1783	0.8
53	Amostra 08	200	7.108	17.4	1648	1650	0.1
60	Amostra 09	200	7.003	18.8	1579	1582	0

Nota: Ensaio usando 150 gr de amostra em 250 mL de água destilada. Retenção de humidade de 3 dias.

A figura seguinte representa a evolução temporal do pH e da temperatura. Existe agora um decréscimo mais marcado do pH do que no caso anterior, apesar de existirem flutuações. Não se atingiram mesmo assim valores significativamente afastados da neutralidade.

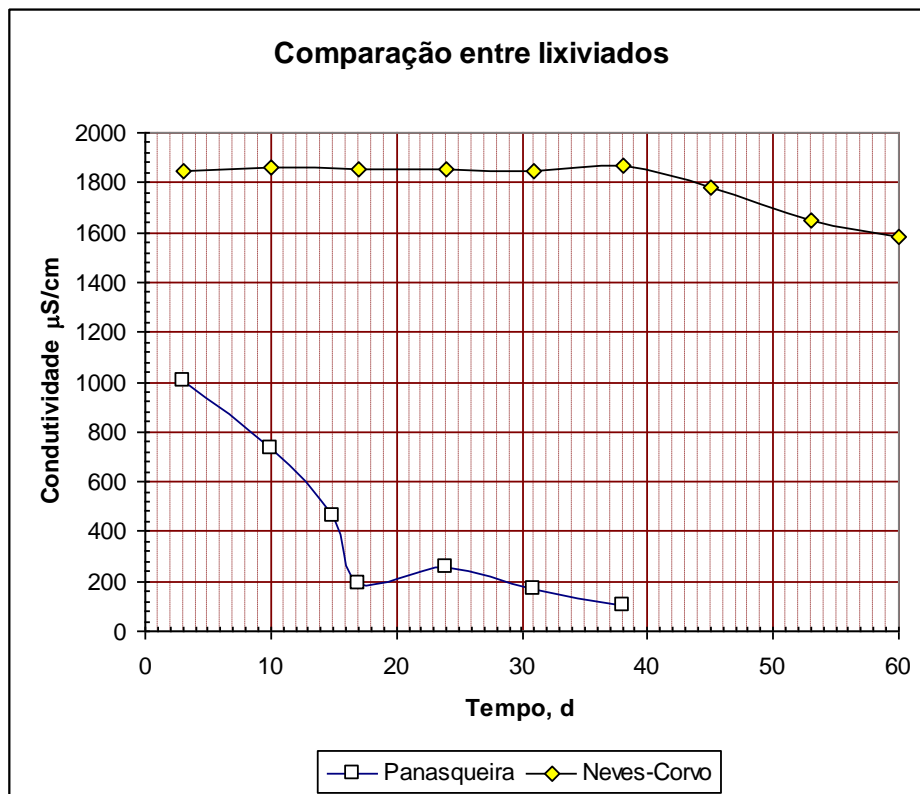


A figura seguinte ilustra a evolução temporal da condutividade e dos sólidos totais dissolvidos.



Se compararmos os dois resíduos entre si verificamos que a condutividade, ou alternativamente os TDS, é muito mais elevada para este resíduo, tal como seria de esperar. Com efeito, o potencial de libertação de elementos por dissolução para estes resíduos é muito mais elevado como se verificou nos testes anteriores, apesar de a geração de ácido não ter ainda sido iniciada.

Na figura seguinte apresentamos uma comparação entre as condutividades da água recolhida, em cada um dos resíduos, ao fim de cada ciclo de molhagem. É evidente que os resíduos de Neves Corvo são muito mais facilmente lixiviáveis (condutividades muito superiores). Podemos também concluir que nos resíduos da Panasqueira existe uma lixivação inicial rápida dos resíduos, correspondendo à dissolução de minerais facilmente lixiviáveis, após o que fica uma matriz relativamente difícil de solubilizar.

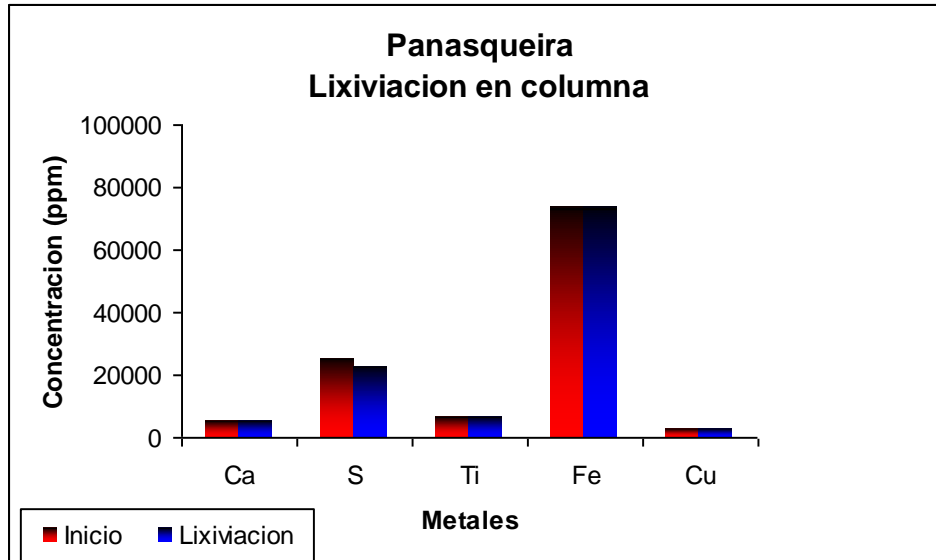


3.4.3. Análise da fase mineral antes e depois dos ensaios

Para se inferir os elementos que poderiam ter sido lixiviados fez-se uma análise dos resíduos por espectrofotometria de raios X de energia dispersiva antes e depois da realização dos ensaios em coluna.

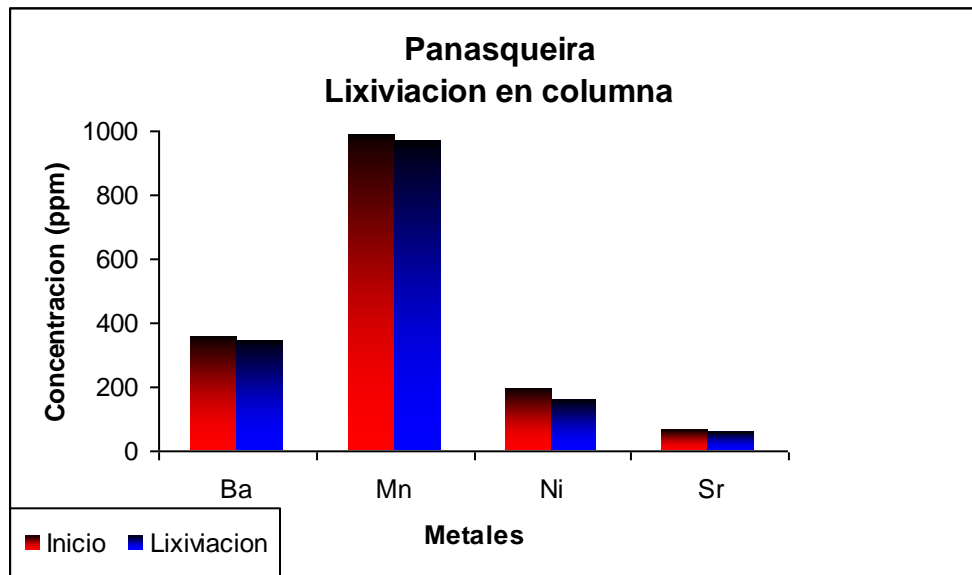
3.4.3.1. Resíduos da Panasqueira

No gráfico seguinte faz-se a comparação da composição química inicial e final dos resíduos para os elementos que existem em elevada concentração – Ca, S, Ti, Fe e Cu. A cor vermelha refere a composição inicial e a cor azul os resultados finais.



Inferese da figura que existiu uma oxidação do sulfuretos. As alterações nos outros elementos não são perceptíveis.

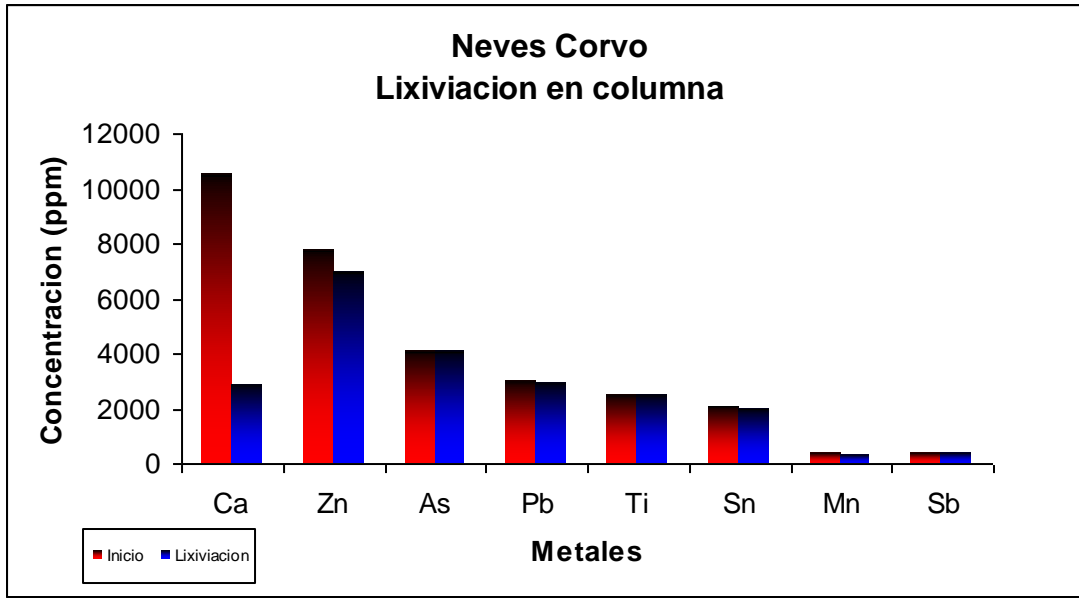
Na figura seguinte faz-se a mesma comparação para os elemntos com concentração inferior a 1000 ppm.



É notória a lixiviação dos metais pesados níquel e manganês.

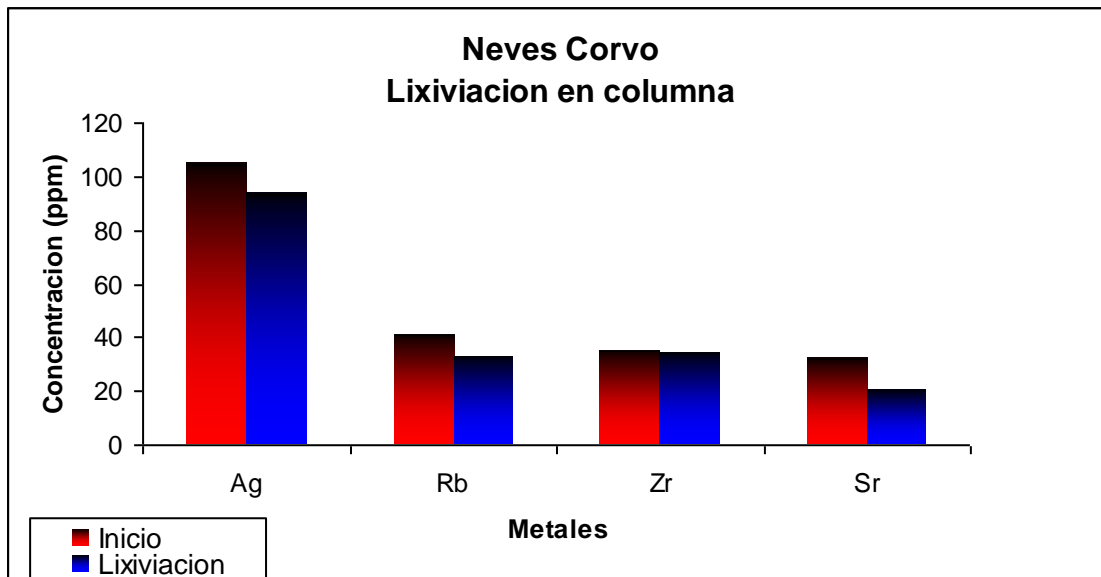
3.4.3.2. Resíduos de Neves-Corvo

Uma comparação idêntica foi feita para os resíduosde Neves-Corvo. A figura seguinte representa a comparação entre as concentrações em alguns elementos antes (vermelho) e depois (azul) do processo de extracção em coluna.



São notórias as lixiviações do Ca e do Zn. No entanto, não foi muito perceptível a oxidação dos sulfuretos (não representado na figura).

A figura seguinte mostra que ocorre também a lixiviação de alguns metais existentes em menor concentração.



3.5. Conclusões dos Ensaio Dinâmicos

3.5.1. Resíduos da Panasqueira

A amostra dos resíduos da Panasqueira evidenciou ser potencialmente geradora de Drenados Mineiros Ácidos (DMA) de acordo com os ensaios estáticos realizados. Existe mesmo assim uma capacidade importante de neutralização do ácido gerado.

O ensaio dinâmico Soxhlet demonstrou que as reacções são catalizadas por aumentos de temperatura. À temperatura ambiente os elementos que são mais facilmente dissolvidos e incorporados nos lixiados são o enxofre, o manganês, o bário, o níquel e o estrôncio. Os elementos que não mostraram alterações de composição aparente foram o ferro, o titânio, o cálcio e o cobre. O facto de existir lixiviação do enxofre sem aparentemente a concentração em ferro ter sido alterada pode ser interpretada de duas formas distintas: (i) ou são lixiviados preferencialmente outros sulfuretos que não a pirite ou (ii) pré-existem no minério compostos oxidados de enxofre (politionatos, hidrogenosulfatos, sulfitos, etc) cuja solubilização é mais fácil; Não é possível concluir qual a possibilidade mais provável.

3.5.1. Resíduos de Neves-Corvo

Os resíduos de Neves-Corvo têm um potencial de alteração muito mais pronunciado que os anteriores. As liberações de ferro são notórias e o incremento da cinética por aumento de temperatura é muito mais elevado do que no caso anterior. Os elementos que aparentemente foram mais facilmente libertados foram a prata, o rubídio, o estrôncio, o cálcio, o zinco, o chumbo e o manganês. Os elementos que não foram dissolvidos nas condições dos testes foram o arsénio, o manganês e o estanho.

4. Estudos Respirométricos

4.1. Fundamentação

A respirometria é uma técnica baseada na determinação do consumo de oxigénio e na produção e/ou consumo de dióxido de carbono resultante da actividade biológica. As bactérias litotróficas aeróbicas oxidantes dos sulfuretos são aeróbias, e como tal consomem o oxigénio. Por outro lado para estas bactérias oxidantes dos sulfuretos, tipo thiobacillus thiooxidans e thiobacillus ferrooxidans, a fonte de carbono é constituída pelo CO₂ atmosférico e a fonte de energia são as reacções de oxidação dos sulfuretos.

Como se referiu na introdução teórica as reacções de oxidação dos sulfuretos podem ocorrer sem intervenção biológicas, apenas por oxidação pelo oxigénio atmosférico que se difunde através dos resíduos. No entanto a actividade biológica aumenta extraordinariamente a oxidação dos sulfuretos. Neste processo será consumido quer oxigénio, quer dióxido de carbono. Portanto medirmos em contínuo as concentrações de oxigénio e de dióxido de carbono à entrada de um reactor onde se colocaram resíduos minerais com sulfuretos, alimentado com ar atmosférico, e se medirmos as mesmas concentrações nos caudais de saída, os consumos serão um indicador da intensidade da actividade biológica das bactérias litotróficas.

Os resíduos no interior do reactor devem ser mantidos em condições de temperatura e de humidade (entre 12 e 30% em massa) que garantam a sustentabilidade da reacção. Deve portanto ser prevista a possibilidade de se injectar água e de se recolher eventualmente lixiviados.

A respirometria deve permitir assim inferir em detalhe a cinética da participação biológica no processo de oxidação dos sulfuretos e da produção de ácido.

4.2. Descrição do equipamento utilizado

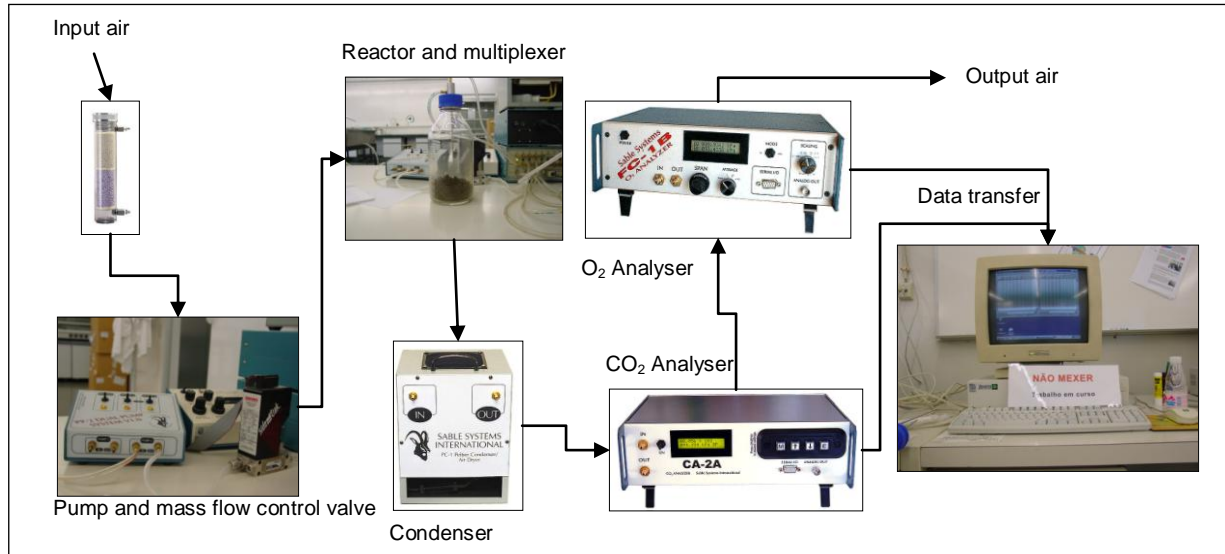
4.2.1. Descrição geral

O respirómetro utilizado foi o modelo TR-RM8 Respirometer Multiplexer da Sable Systems International. O sistema consiste numa série de instrumentos que capturam, dirigem e controlam um caudal contínuo de ar através de um conjunto de instrumentos por forma a analisar a composição do ar no reactor de biodegradação, comunicando a informação a um sistema de aquisição de dados em contínuo ligado a um computador.

O sistema está representado na figura seguinte. A alimentação de ar é captada cuidadosamente no laboratório numa zona não contaminada, passa através de uma coluna com drierite sendo captada por uma bomba com um controlador mássico, para assegurar uma alimentação com um caudal constante de ar. A corrente de ar podem em seguida alimentar entre 1 a 8 reactores, seleccionados num multiplexer. No caso mais simples teremos dois reactores um com os resíduos e outro totalmente vazio, e previamente esterilizado, e que servirá para medir as concentrações à entrada. O multiplexer faz passar a corrente de ar alternadamente em cada reactor activo. A corrente de ar de saída de cada reactor passa em seguida por um condensador e por uma nova coluna de drierite para remover qualquer eventual humidade remanescente criada no condensador. Em seguida è dirigida para o analisador de CO₂ onde é analisada. À saída passa através de uma coluna de ascarite para remover o CO₂ e é dirigida para o analisador de oxigénio, após o que é expelida para o exterior.

O sistema inicial vinha equipado com um conversor analógico/digital AD-201, com uma interface universal para registar e tratar os dados, utilizando software especialmente desenvolvido para estudos respirométricos.

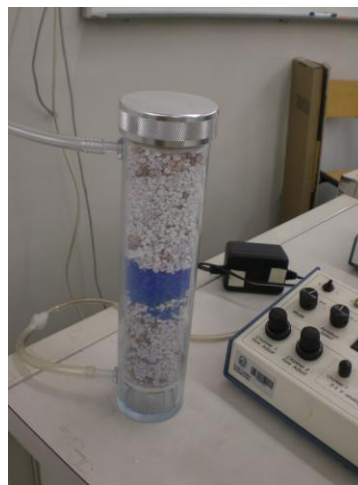
Este sistema foi por nós alterado: cada analisador passou a ficar directamente ligado ao computador de recolha de dados através de uma interface série multi-porta. Com a adopção deste sistema os dados são recolhidos directamente, evitando-se transformações de dados e alisamentos executados pelo software original. O computador recebe dois registos por segundo de cada analisador, o que origina uma quantidade ciclópica de informação. As amostras de resíduos onde deverão ocorrer as oxidações dos sulfuretos poderão ser periodicamente humidificadas e eventualmente alimentadas com nutrientes.



4.2.2. Descrição de cada componente

4.2.2.1. Coluna de Drierite

A coluna representada na figura tem as seguintes dimensões: comprimento 24,5 cm e diâmetro 7 cm. Coloca-se no seu interior drierite e gel de sílica com a finalidade de extrair a humidade que exista na corrente de ar.



Coluna con Drierite

4.2.2.2. Segunda coluna de eliminação da humidade

A figura representa uma segunda coluna cuja finalidade é também retirar a humidade e que contém o material desidratante Moisture-Gone™, ou ascarite. As dimensões da coluna são: comprimento 10 cm e diâmetro de 1 cm. Esta coluna elimina a humidade n fluxo de ar à saída do reactor e antes de entrar no condensador.



Coluna con Moisture-Gone™

4.2.2.3. Condensador

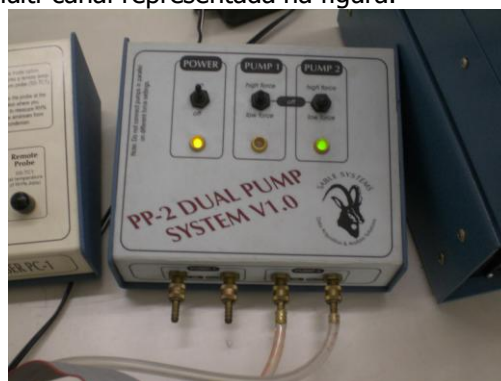
A fotografia representa o condensador SABLE SYSTEMS INTERNACIONAL cuja função é recolher a humidade residual que possa existir no fluxo de ar conduzido ao analisador de dióxido de carbono. Como exemplo, no período de análise de 1 mês obteve-se um volume de água no condensador de 42 ml.



Condensador

4.2.2.4. Bomba

O sistema utiliza uma bomba multi-canal representada na figura.



Bomba multi-canal, modelo PP-2

4.2.2.5. Controlador de caudal

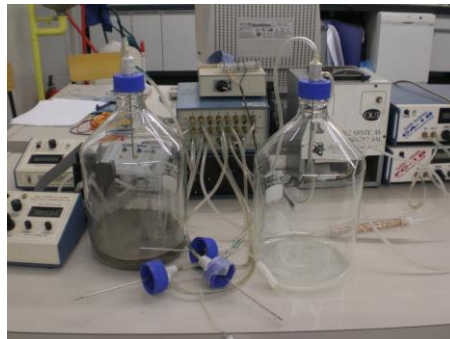
Os caudais de admissão de ar são mantidos constantes através de um controlador mássico de fluxo da SABLE SYSTEMS INTERNACIONAL.



Controlador mássico de caudal

4.2.2.6. Reactores

O sistema pode utilizar reactores de várias capacidades de 0,5 a 5 L. A fotografia representa dois reactores: um onde está a ocorrer a degradação e outro onde é obtida a composição do ar atmosférico.



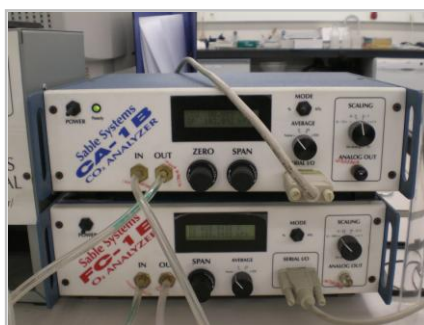
Reactores utilizados

4.2.2.7. Analisadores

A tabela seguinte pormenoriza as especificações técnicas dos sensores de oxigénio e de dióxido de carbono.

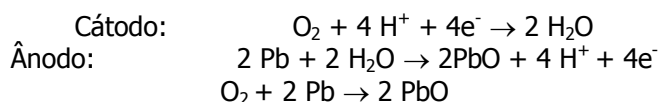
Especificações técnicas dos equipamentos de medida de oxigénio e de dióxido de carbono.

Descrição	Analizador de Oxigénio	Analizador de Dióxido de Carbono
Especificações técnicas	Intervalo de medida: 0.02 a 20.9 % Caudal de Ar: 10 a 1000 mL/min Resolução: 0.001% Tempo de resposta da leitura: 12 segundo de 0 a 90%. Temperatura ambiente de trabalho: 10-40 °C. Voltagem na saída: 0-5 volts	Intervalo de medição: 0.5 a 10% Intervalo em fluxo de ar: 20 a 200 ml/min. Resolução: 0.005% Tempo de resposta da leitura: 120 milisegundos de 0 a 90%. Temperatura ambiente de trabalho: 10-40 °C. Voltagem na saída: 0-5 volts



Analizadores de oxigénio e de dióxido de carbono

O analisador de oxigénio FC-1B utiliza um dispositivo composto por uma célula electrolítica; o cátodo contém um electrólito ácido e o ânodo é constituído por um metal pesado (chumbo). O oxigénio penetra na membrana contida na célula electrolítica para entrar em contacto com o electrólito ácido o qual se hidrolisa de acordo com a reacção química a seguir referenciada. No ânodo ocorre uma oxidação, ou libertação de electrões (ver equação seguinte). Como a pressão parcial do oxigénio adjacente ao ânodo é nula, e a intensidade do fluxo molar na membrana é linearmente proporcional à pressão parcial de oxigénio no ambiente, esta diferença gera uma corrente eléctrica que é directamente proporcional à pressão parcial do oxigénio na superfície externa da membrana. Esta corrente é transduzida em voltagem por um transdutor.

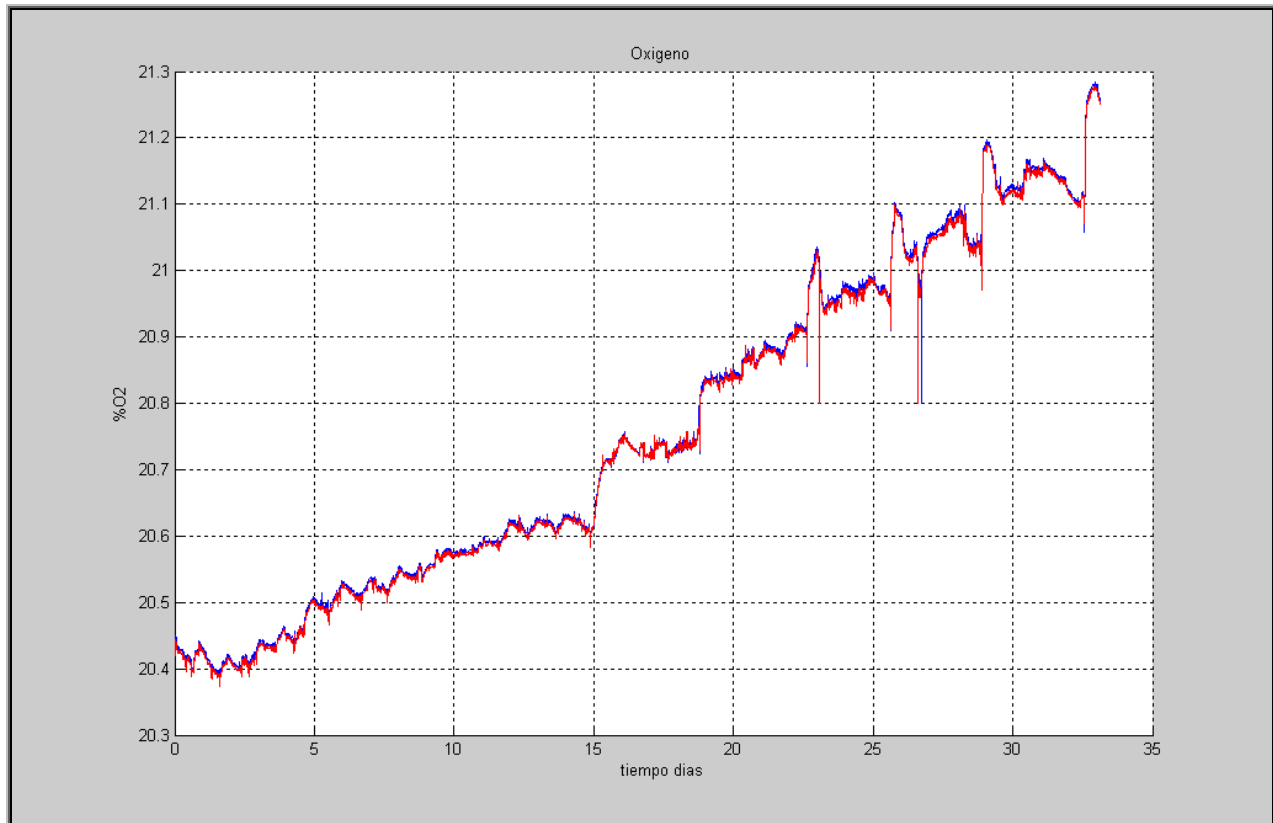


4.3. Experiência preliminar

Fez-se uma experiência preliminar para estudar a adaptabilidade da técnica a este tipo de resíduos utilizando 300 g de resíduos do tratamento de minérios da Panasqueira. Foi seleccionado um caudal de ar constante de 150 mL/min. A experimentação durou 35 dias.

4.3.1. Resultados obtidos - oxigénio

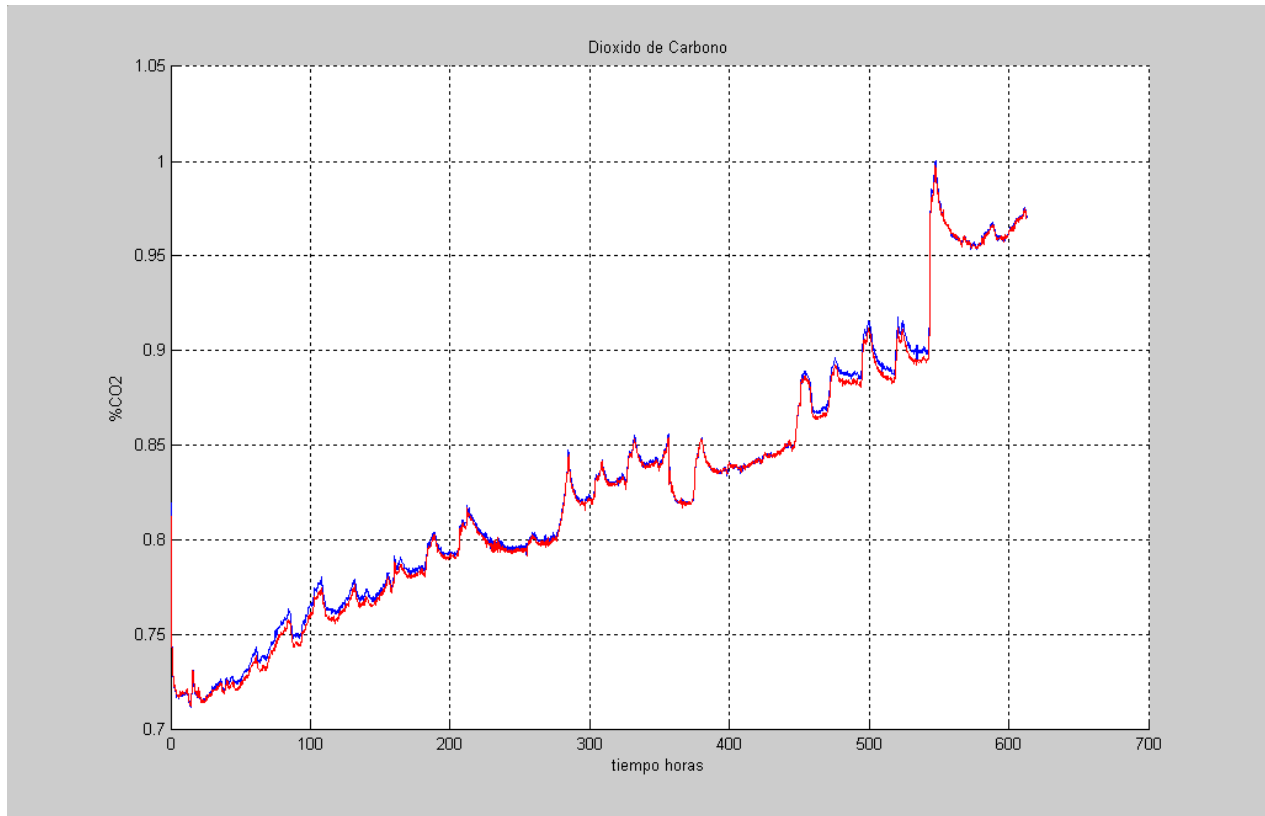
A figura representa na forma gráfica os resultados obtidos para as concentrações em oxigénio. A curva a azul representa as concentrações à entrada e a curva a vermelho as concentrações à saída. Nota-se que existe um pequeno consumo de oxigénio mas que este se mantém constante ao longo do período. Sob o ponto de vista de tratamento da informação não se conclui que existisse uma diferença significativa entre as duas curvas pelo que se pode concluir que a actividade biológica não existiu. Duas razões são possíveis: (i) os resíduos não contém os microorganismos apropriados ou (ii) a cinética é muito lenta e um período de 35 dias é insuficiente para o registar.



Evolução da Concentração em oxigénio

4.3.2. Resultados obtidos – dióxido de carbono

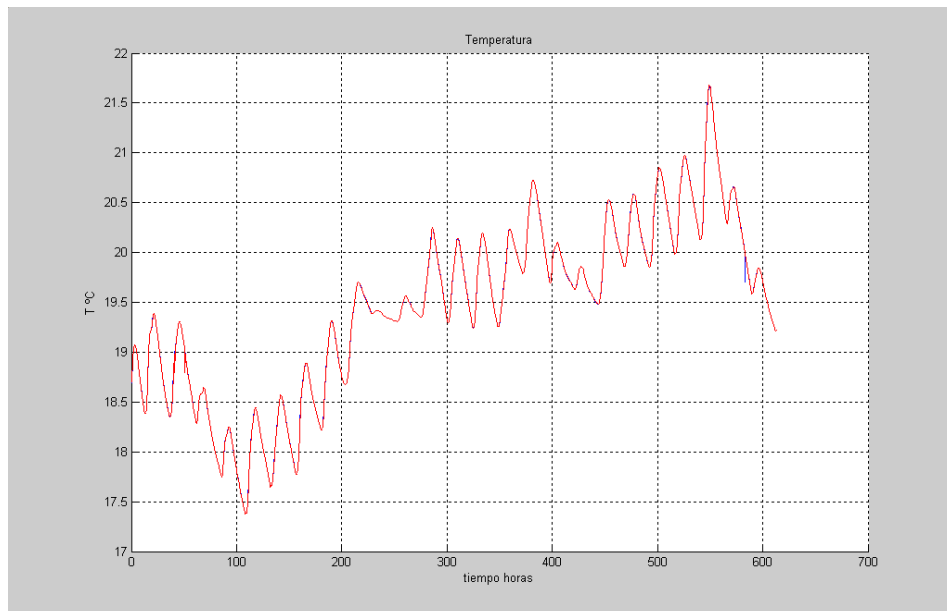
Os resultados da análise do dióxido de carbono estão representados na figura seguinte. As convenções de sinal são as mesmas que no caso anterior. Da mesma forma não foi possível concluir a existência de biodegradação.



Concentração de dióxido de carbono

4.3.3. Resultados obtidos – temperatura

O gráfico seguinte representa a evolução temporal da temperatura durante a experiência.



Notam-se ciclos sinusoidais diários típicos da variação da temperatura ao longo do dia.

4.4. Ensaio de respirometria em garrafas oxitop

4.4.1. Metodologia

Os ensaios de respirometria com os resíduos da Panasqueira foram repetidos num recentemente adquirido equipamento de determinação de BOD em sólidos.

Este equipamento difere do anteriormente descrito nos seguintes parâmetros:

- volume da amostra: o volume dos reactores é de 0.950 litros em vez de 5.0 litros do Sable;
- número máximo de registos: cada ensaio não pode exceder a duração máxima de 99 dias e qualquer que seja a duração o número de amostras é sempre fixo em 360, enquanto que o Sable permite a recolha de 2 amostras por segundo sem limitações para a duração do ensaio;
- detecta variações de pressão a partir de 1 mbar , enquanto o Sable garante uma exactidão de 0.1 mbar (isto reafirma a necessidade de substituir as "fuel cells" dos analisadores da Sable) .



Testes de Respirometria utilizando equipamento Oxi-top

Fizeram-se três ensaios de acordo com a tabela:

Nome do ensaio	Data de início	Duração do ensaio	V. amostra	Observ.
080411-04	11Abr2008	80 dias	150 ml	C/ inóculo Thiobacillus ferrooxidans
080411-05	11Abr2008	80 dias	150 ml	S/ inoculo
080424-01	24Abr2008	60 dias	150 ml	C/ inóculo microrganismos autóctones de Neves Corvo

Os resultados obtidos em pressão podem ser convertidos em concentração de oxigênio através da expressão:

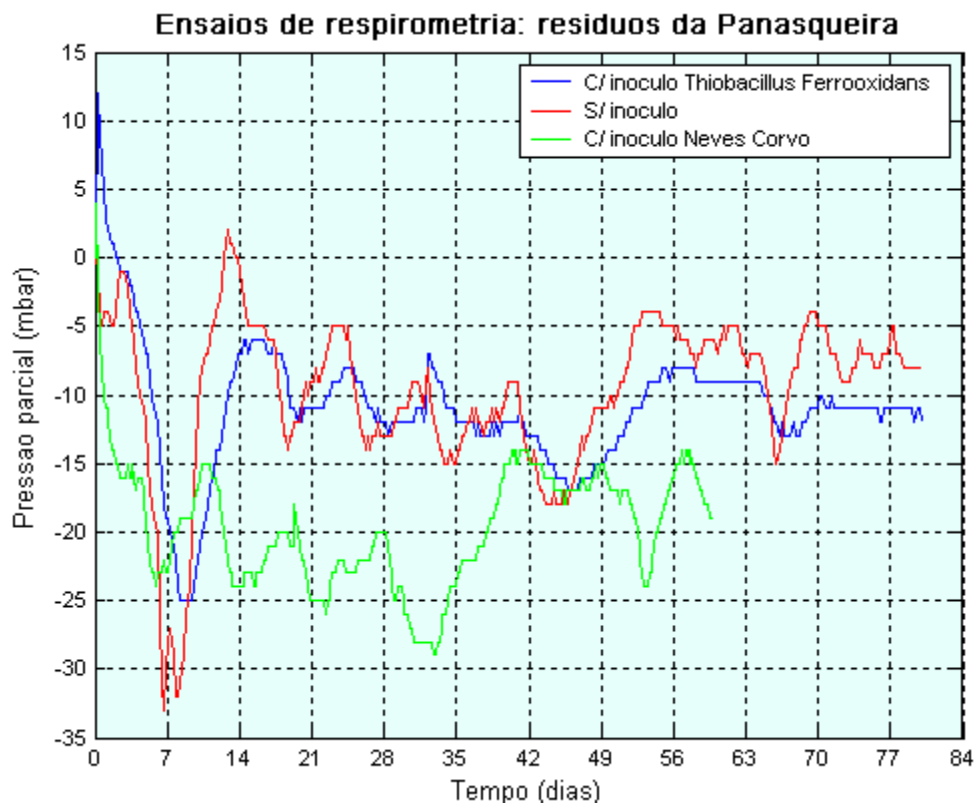
$$BOD = \frac{M(O_2)}{RT_m} \cdot \left(\frac{V_t - V_l}{V_t} + \alpha \frac{T_m}{T_0} \right) \cdot \Delta p(O_2)$$

sendo:

- M(O₂) a massa molecular (32000 mg/mol);
- R a constante dos gases (83144 l mbar/mol °K);
- T₀ a temperatura de referência (273 °K);
- T_m a temperatura medida (273 + 26 nas condições dos nossos ensaios – porque estiveram na câmara termostática junto com as culturas);
- V_t – Volume da garrafa (950 ml);
- V_l – Volume da amostra (150 ml);
- Δp(O₂) – diferença da pressão parcial do oxigênio (mbar).

4.4.2. Resultados

Os resultados obtidos estão representados no gráfico seguinte. Nota-se a existência de uma componente sazonal com o ciclo aproximado de uma semana.



Nota-se que a carência de oxigênio é inferior nos resíduos sem inóculo. Nos resíduos com inóculo de bactérias *Thiobacillus thiooxidans* o defeito de oxigênio é ligeiramente superior. No caso da inoculação com inóculo retirado dos resíduos de Neves-Corvo o defeito de oxigênio é notável o que realça a

existência de uma elevada actividade biológica nesses resíduos que utilizam a oxidação dos sulfuretos como fonte de energia.

5. Testes à escala piloto no campo

5.1. Objectivo

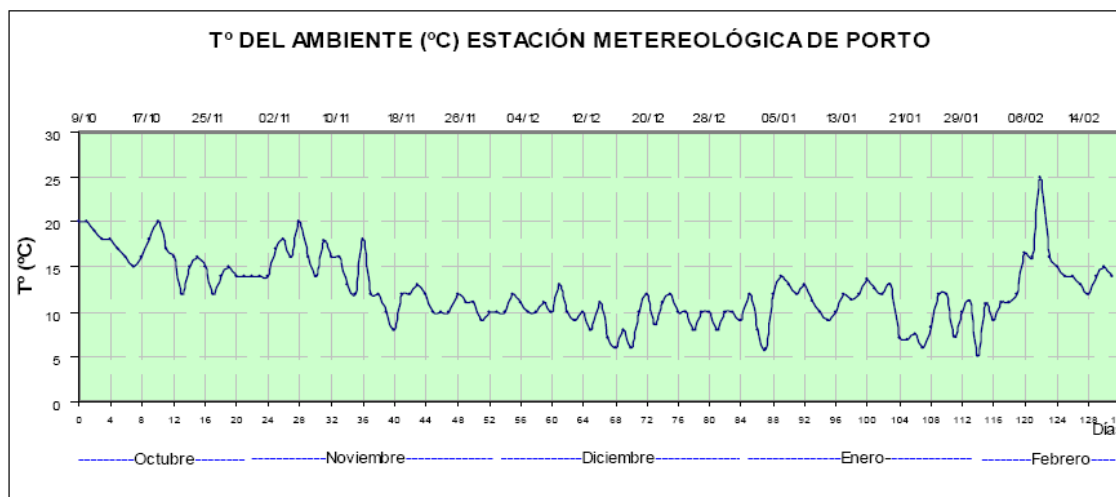
Para se estudar o comportamento dos resíduos em condições de exposição aos agentes atmosféricos naturais montou-se uma instalação nos terrenos do antigo Laboratório do Instituto Geológico-Mineiro, em S. Mamede de Infesta.

Pretenda-se comparar o comportamento dos resíduos tal-qual, com o dos mesmos resíduos com uma cobertura relativamente impermeável, impedindo a difusão de oxigénio para o interior, e ainda com uma cobertura dupla constituída por argilas e por uma camada orgânica onde se esperava que as bactérias heterotróficas aeróbias consumissem o pouco oxigénio que se difunde através da camada impermeável.

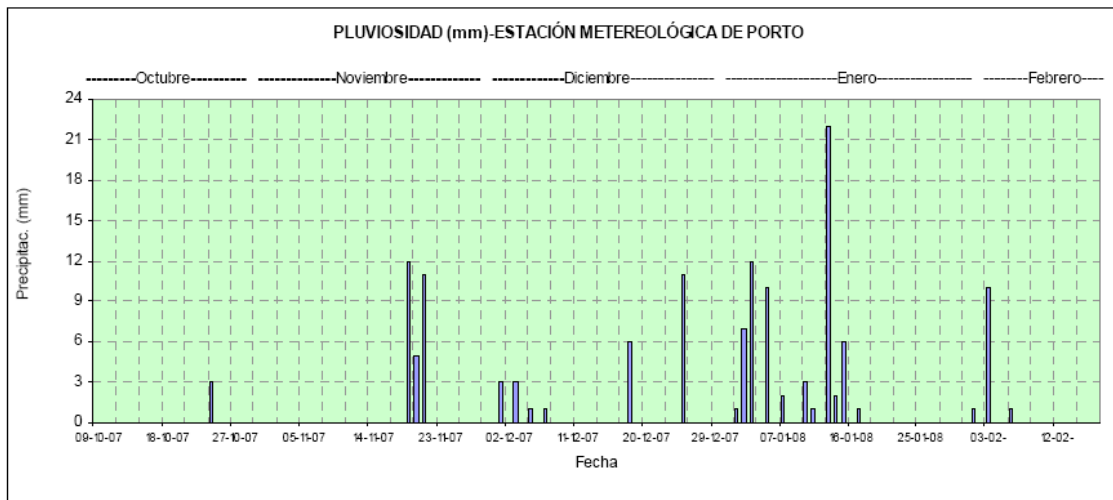
5.2. Dados meteorológicos

Os parâmetros meteorológicos mais importantes foram a precipitação e a temperatura, dada a sua elevada influência no processo de geração de DMA.

A experiência demorou cinco meses, no Outono de 2007 e início do Inverno de 2008. As temperaturas registadas foram elevadas para esta época do ano relativamente às médias dos últimos decénios, especialmente em Fevereiro.



Relativamente à pluviosidade tratou-se de uma época totalmente anómala, em que praticamente não choveu nos meses de Outubro e Novembro. Praticamente apenas choveu no mês de Janeiro e nos primeiros dias do mês de Fevereiro.



5.3. Procedimento Experimental

5.3.1. Recolha da Amostra

A amostra foi recolhida cerca de 2 meses antes do início da realização dos ensaios. A amostra provém dos resíduos da operação de flutuação da instalação de tratamento de minérios da Panasqueira, que normalmente são conduzidos para o respectivo armazenamento. A amostra é significativa da composição média dos resíduos sulfuretados nas perspectivas granulométrica, mineralógica e química. Os resíduos sulfuretados constituem cerca de 4%(cerca de 117 ton/dia) dos resíduos totais gerados naquela mina (entre 3500 a 3700 tons/dia).

O processo de recolha foi o seguinte: amostrou-se uma quantidade entre 10 a 15 kg de resíduos por dia que foram acumulados até perfazer um total de cerca de 650 kg de amostra. Os resíduos foram armazenados em bidões de 60 kg, que foram fechados por forma a minimizar a difusão do oxigénio.



Bidão de Resíduos

5.3.2. Preparação e Distribuição dos resíduos

As amostras foram secas em condições ambientais durante 48 h. Distribuiu-se cerca de 1/3 por cada uma das pilhas experimentais, portanto cerca de 200 kg por pilha. Retiraram-se amostras de centenas de gramas (300 g) para ensaios complementares em coluna.

5.3.3. Caracterização física da amostra

Os parâmetros medidos foram os seguintes:

- Granulometria uma vez que condiciona a superfície disponível para as reacções de oxidação;
- Humidade dada a importância deste parâmetro na actividade biológica: um excesso restringe a difusão do oxigénio e cria condições anaeróbias, um défice não permite o desenvolvimento das colónias;
- Permeabilidade uma vez que este parâmetro caracteriza a facilidade com que o oxigénio se difunde através dos resíduos;
- Porosidade que caracteriza os espaços vazios disponíveis quer para o ar, quer para a água.

5.3.4. Caracterização química da amostra

Efectuaram-se análises químicas por fluorescência de raios X de energia dispersiva, quer dos resíduos, quer das argilas utilizadas como material de cobertura, quer ainda do substracto orgânico utilizado como cobertura complementar.

Durante a experiência, e quando as condições atmosféricas anómalas o permitiu, foram recolhidas amostras dos lixiviados produzidos. Foram determinados o pH, a temperatura, a condutividade e a salinidade.

5.3.5. Ensaios Estáticos

Realizaram-se simultaneamente sobre a mesma amostra ensaios estáticos para determinação do potencial de geração de ácido do resíduo. Foram realizados três tipos de teste:

- Método ABA (Balanço Ácido-Base)
- Método ABA Modificado (Balanço Ácido-Base Modificado)
- Método da produção líquida de Acidez.

A metodologia destes testes foi explicada anteriormente.

5.3.6. Ensaios dinâmicos em coluna

Foram realizados 11 ensaios. A metodologia para os resíduos tal qual foi descrita anteriormente: em colunas colocaram-se amostras de resíduos (150 g) que foram submetidos a ciclos alternados de humidificação e secagem. Em cada experiência foi ainda analisada a fase sólida inicial e final. Nos lixiviados produzidos mediram-se os habituais parâmetros de qualidade da água.

Foi agora feita uma inovação: a quantificação dos mesmos parâmetros introduzindo uma cobertura de matéria orgânica na coluna. A metodologia foi a seguinte:

- Na base da coluna colocou-se um filtro e algodão em fibra para reter a amostra sólida;
- Pesaram-se 150 g da amostra de resíduos;
- Estes foram cobertos por uma camada de cerca de 3 cm de espessura de matéria orgânica (cerca de 30 g);
- Adicionou-se 200 mL de água destilada que ficou em contacto com os resíduos durante 7 dias, após o qual se drenou a coluna e se analisou a fase líquida;
- Inicia-se então um período de secagem de 7 dias;
- O ciclo de molhagem é repetido.



Testes em coluna

5.3.7. Testes piloto no campo

As amostras de 200 kg foram colocadas em contentores com as seguintes características: comprimento 1,10 m, largura 0,90 m e profundidade 0,60 m. As paredes laterais e a base foram forradas com um material plástico. Na base foi ainda colocado um filtro para filtrar partículas sólidas em suspensão. A metodologia foi a seguinte:

- Colocou-se inicialmente o filtro na base e nas paredes internas;



Filtro utilizado

- Depois revestiu-se o fundo e as paredes laterais com plástico;



Revestimento interno da pilha

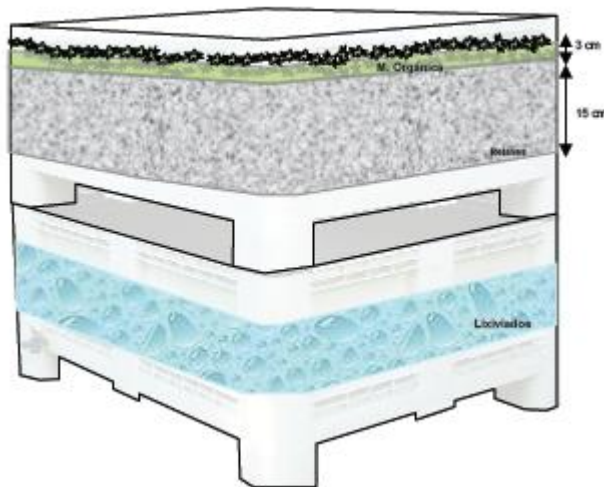
- Na pilha sem cobertura – contentor 1 - colocaram-se 200 kg de resíduos. A altura alcançada foi de cerca de 15 cm;
- No contentor 2 colocou-se também cerca de 200 kg de resíduos (4 bidões) e uma cobertura de composto orgânica constituída por cerca de 10 kg de material, perfazendo uma espessura de 3 cm;
- No contentor 3 os resíduos tiveram uma cobertura múltipla com a seguinte composição da base para o topo: resíduos (cerca de 200 kg – 15 cm), composto (10 kg – 3 cm) e argila (0,75 cm de espessura);
- Cada contentor assentou sobre outro contentor idêntico.



Contentores onde decorreu a experiência



Transporte dos contentores



Processo de colocação dos contentores utilizados

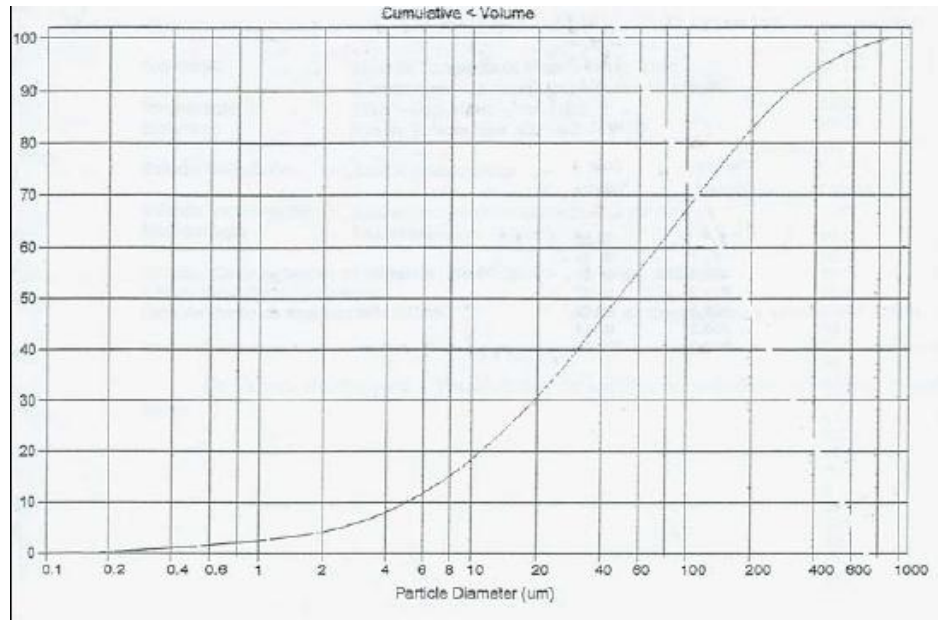
5.4. Resultados Obtidos

5.4.1. Caracterização Física

Os valores obtidos para os principais parâmetros físicos dos materiais estão indicados na tabela seguinte.

Material	Granulometria Média (μm)	Humidade Mássica	Condutividade Hidráulica (cm s^{-1})	Porosidade
Resíduos	47.56	37.80%	10^{-9}	49.0%
Argilas	< 2	32.00%	10^{-10}	44.5%
Matéria Orgânica	≈ 20	26.75%	10^{-6}	55.0%

A título de exemplo apresenta-se na figura seguinte a distribuição granulométrica dos resíduos.



5.4.2. Caracterização química dos materiais

5.4.2.1. pH

Foi determinado o pH de cada um dos materiais utilizados na experimentação tendo-se obtido os seguintes valores:

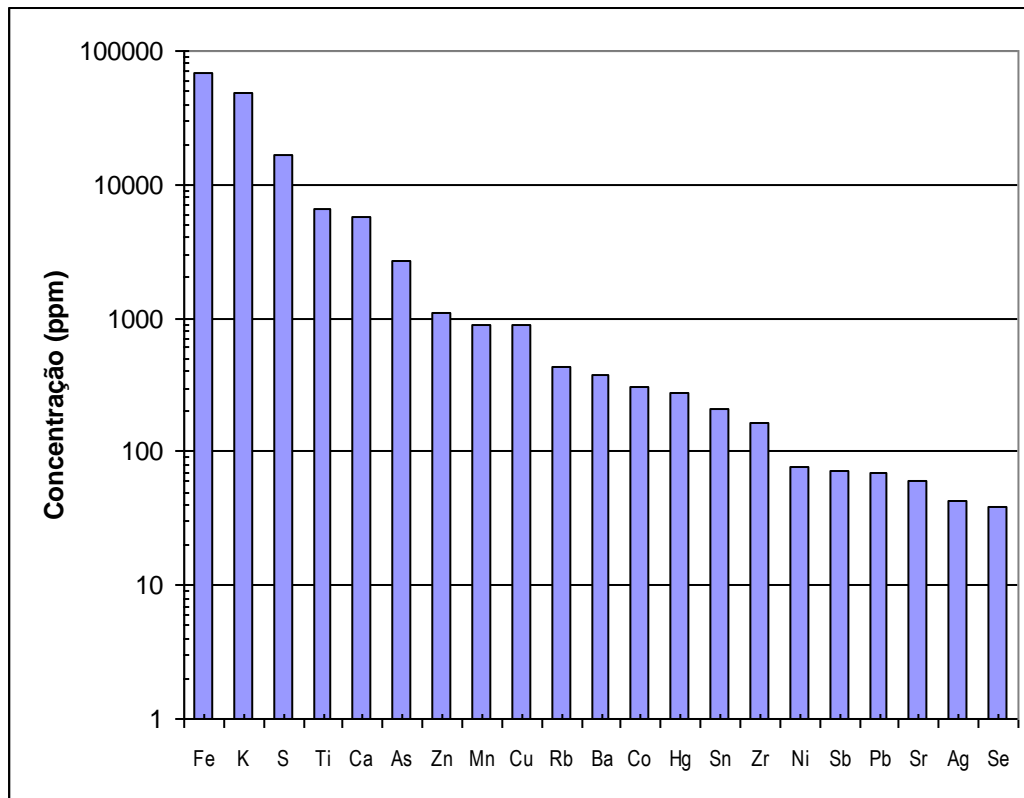
- Resíduos: 5,92;
- Argilas: 6,3;
- Composto: 5,9.

5.4.2.2. Composição inicial média dos resíduos

Foi determinada a composição média inicial dos resíduos por fluorescência de raios X de energia dispersiva. Os resultados obtidos foram os seguintes:

Elementos	Concentração (ppm)
Fe	67865.0
K	47754.6
S	16734.4
Ti	6503.2
Ca	5711.0
As	2636.1
Zn	1088.7
Mn	894.6
Cu	881.4
Rb	430.1
Ba	371.0
Co	309.0

Hg	272.4
Sn	206.6
Zr	166.7
Ni	76.9
Sb	72.0
Pb	69.4
Sr	61.1
Ag	42.2
Se	39.0



5.4.2.3. Composição química da Matéria Orgânica

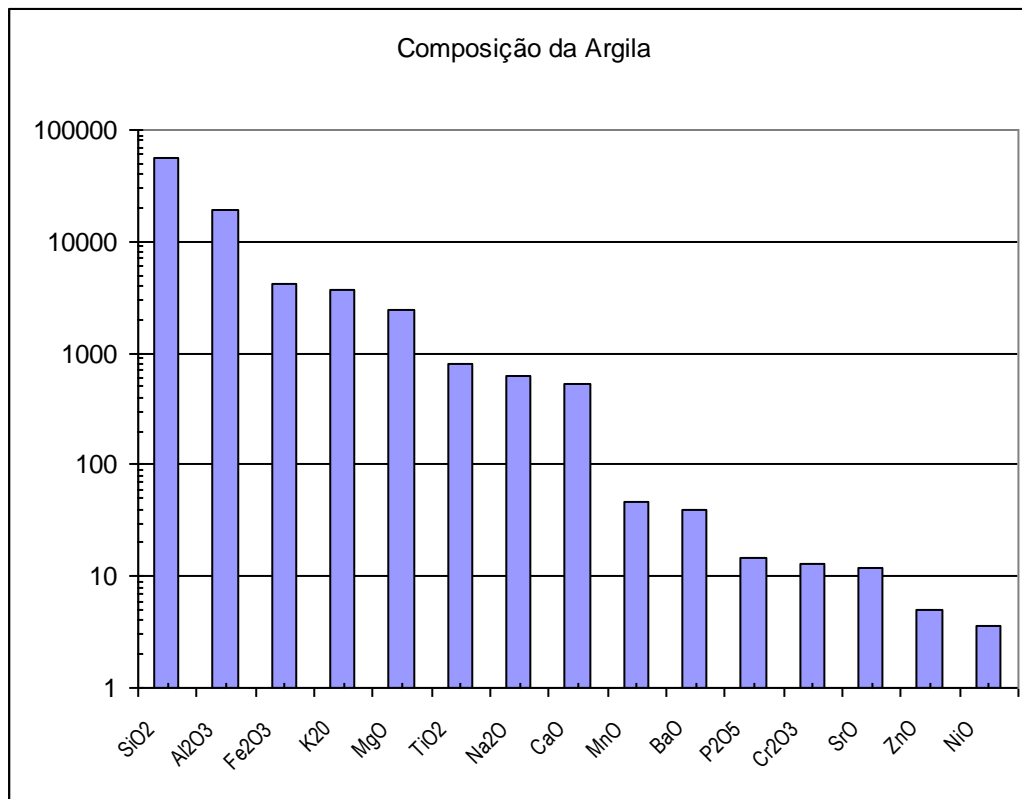
Foi determinada a composição química da matéria orgânica. Os valores obtidos foram os seguintes

Elemento	Concentração (ppm)
Matéria Orgânica	690 000
S total	16 000
Fósforo	15 000
Potássio	2 900
Magnésio	2 900
Sódio	700

5.4.2.3. Composição química da Argila

A composição inicial da argila utilizada na experimentação foi a seguinte:

Elementos	Concentração (ppm)
SiO ₂	56300.0
Al ₂ O ₃	19480.0
Fe ₂ O ₃	4144.0
K ₂ O	3661.0
MgO	2473.0
TiO ₂	791.4
Na ₂ O	625.0
CaO	519.0
MnO	46.8
BaO	40.1
P ₂ O ₅	14.9
Cr ₂ O ₃	13.1
SrO	12.1
ZnO	5.0
NiO	3.6



5.4.3. Resultados dos ensaios estáticos

Como se referiu utilizaram-se duas colunas

- Coluna 1 – apenas com resíduos
- Coluna 2 – com resíduos e uma cobertura de matéria orgânica

Os resultados obtidos são apresentados na tabela seguinte:

Tabela – Parâmetros medidos na Coluna 1

Dias	pH	Temperatura, °C	Condutividade $\mu\text{S/cm}$	TDS, mg/L	Salinidade	Água Recuperada (mL)
5	7.06	21	777	0	4.2	162
19	7.06	20	719	916	0.2	160
33	7.04	15	542	743	0	165
47	7.01	17	368	153	0	163
61	6.52	16	318	134	0	158
75	6.52	17	310	130	0	160
94	6.38	18	286	120	0	176
103	5.68	17	317	135	0	162
117	5.75	17	300	122	0	160
131	5.90	17	301	123	0	165

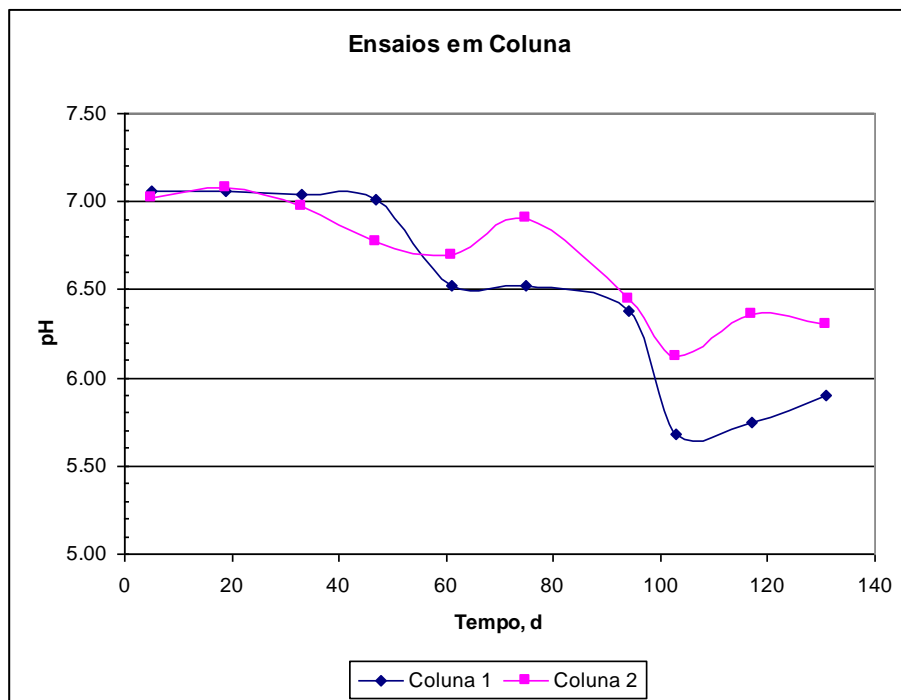
Os resultados obtidos na coluna 2 são os seguintes

Tabela – Parâmetros medidos na Coluna 2

Dias	pH	Temperatura, °C	Condutividade mS/cm	TDS, mg/L	Salinidade	Água Recuperada (mL)
5	7.02	21	7.77	0	4.2	158
19	7.08	20	738	735	0	162
33	6.97	15	369	368	0	172
47	6.77	18	398	167	0	155
61	6.7	16	372	156	0	160
75	6.91	16	291	122	0	164
93	6.45	18	300	126	0	174
102	6.12	17	332	139	0	172
117	6.36	17	310	130	0	160
131	6.3	17	310	129	0	158

5.4.3.1. Comparação da evolução do pH

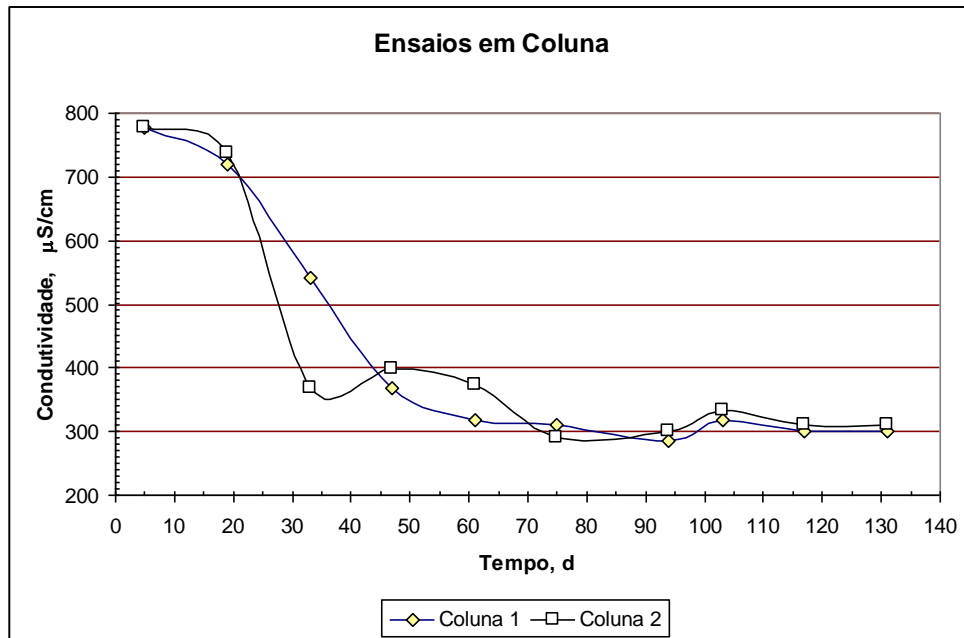
A evolução comparativa é representada na figura 2. Como se pode observar existe um decaimento do pH ao longo do tempo permanecendo no entanto os valores da coluna com cobertura orgânica superiores.



Existe portanto um efeito de atenuação na geração de ácido.

5.4.3.2. Comparação da evolução da condutividade

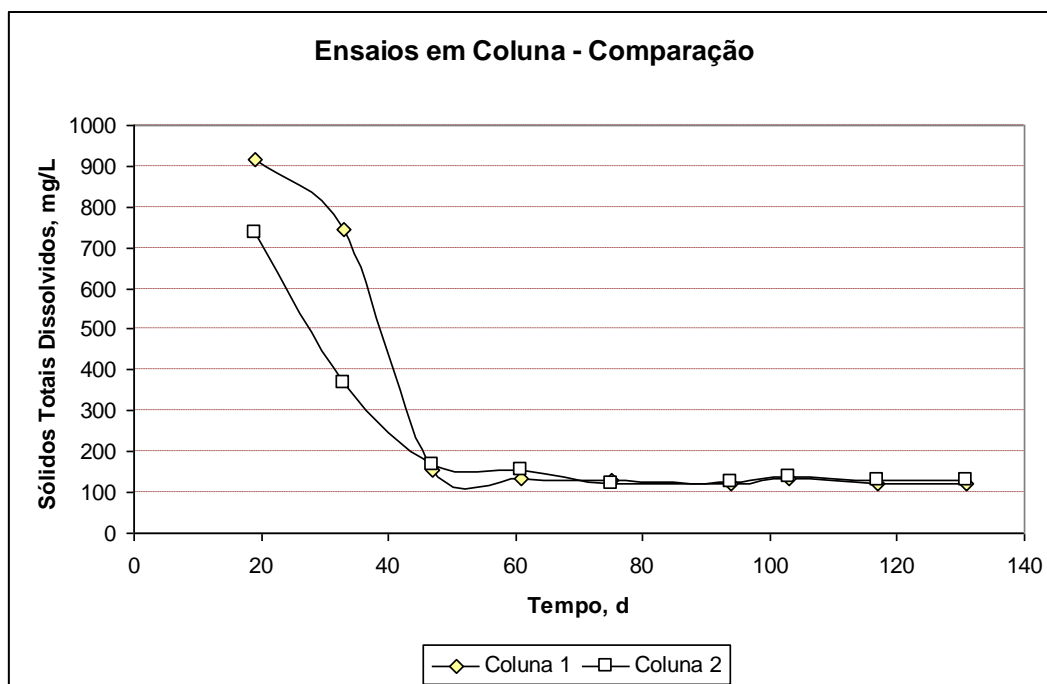
Os valores comparativos da evolução da condutividade estão representados na figura seguinte. Passada um fase inicial longa de alternância de valores mais elevados da condutividade, os resultados tendem para um mesmo valor estacionário final.



5.4.3.3. Comparação da evolução dos Sólidos Totais Dissolvidos (TDS)

A figura seguinte representa a comparação da evolução temporal dos Sólidos Totais Dissolvidos (TDS) nas duas colunas. Pode-se inferir que existem duas fases de evolução:

- Uma fase inicial em que os lixiviados da coluna 1 apresentam uma maior quantidade de sais dissolvidos,
- Uma fase estacionária, com TDS temporalmente constantes e iguais nas duas colunas.



Podemos concluir que o efeito da matéria orgânica é retardar a lixiviação, mas não evitá-la.

5.4.4. Ensaio em contentores

5.4.4.1. Resultados Globais

Como se referiu anteriormente utilizaram-se três contentores:

- Contentor 1, só com resíduos, sem qualquer cobertura;
- Contentor 2, com uma cobertura de matéria orgânica;
- Contentor 3 com uma cobertura múltipla de composto e de argila.

Como metodologia fez-se uma análise química global dos resíduos antes e depois da experimentação e determinou-se a evolução temporal de parâmetros de qualidade da água nos lixiviados produzidos.

Mais uma vez se refere que apesar de a experiência ter decorrido no Outono de 2007 e parte do Inverno de 2008 as condições atmosféricas anormais, com muito pouca pluviosidade, concentrada em períodos muito curtos, restringiu a quantidade e representatividade da informação obtida uma vez que os lixiviados apenas eram produzidos a seguir a períodos de chuva.

5.4.4.2. Parâmetros de qualidade dos lixiviados

A evolução temporal dos parâmetros de qualidade dos lixiviados é apresentada na tabela seguinte.

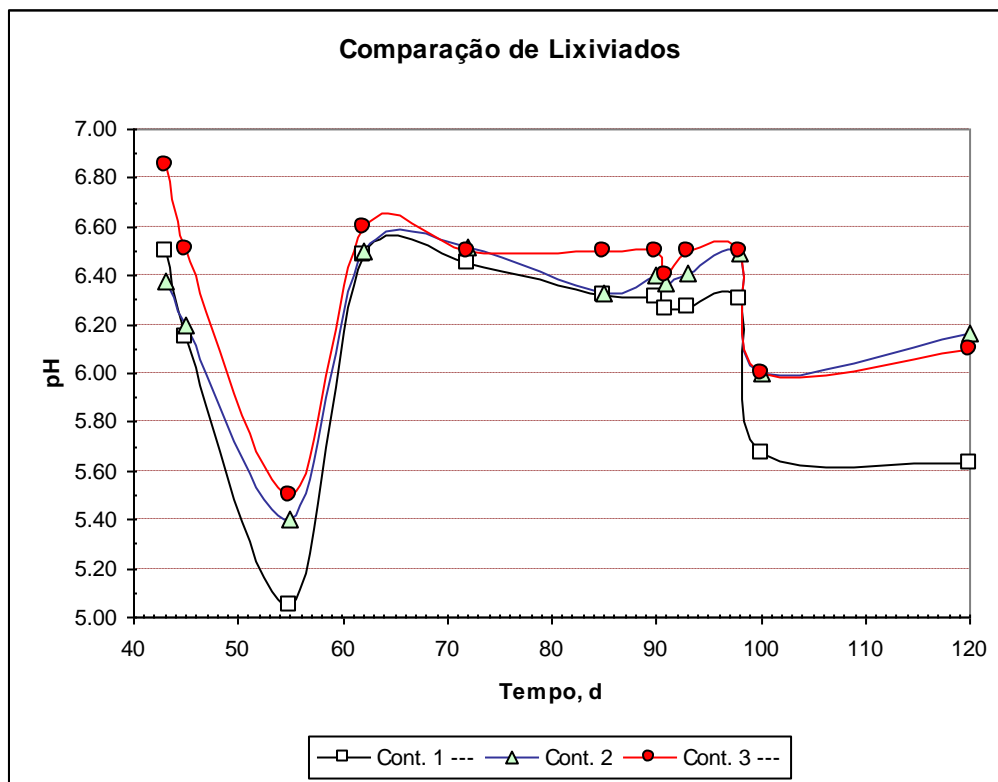
Tabela – Comparação entre Lixiviados produzidos nos contentores

Tempo, dias	Temp. Ambiente, °C	Contentor 1					Contentor 2					Contentor 3				
		pH	Temp. Lixiviado °C	Cond. mS/cm	Sal	TDS, mg/L	pH	Temp. Lixiviado °C	Cond. mS/cm	Sal	TDS, mg/L	pH	Temp. Lixiviado °C	Cond. mS/cm	Sal	TDS, mg/L
42	12	---	---	---	---	---	6.40	17.4	877	4.9	ofl	---	---	---	---	---
43	13	6.50	17.9	17120	10	ofl	6.38	16.9	1234	7.1	ofl	6.85	18.3	17290	10.2	ofl
45	10	6.15	18.8	12830	7.4	ofl	6.20	19.0	1201	6.9	ofl	6.51	18.7	13190	7.6	ofl
55	12	5.05	17.0	13530	7.8	ofl	5.40	17.1	1284	7.4	ofl	5.50	16.9	12990	7.5	ofl
62	10	6.48	15.6	9720	5.4	ofl	6.50	15.3	9400	5.2	ofl	6.60	14.6	9150	5.1	ofl
72	12	6.45	15.9	10930	6.2	ofl	6.52	15.8	11090	6.3	ofl	6.50	15.8	3620	5.4	ofl
85	12	6.32	16.6	6700	3.6	ofl	6.33	16.7	8150	4.5	ofl	6.50	16.8	6480	3.5	ofl
90	13	6.31	15.8	5150	2.7	ofl	6.40	16.0	5820	3.1	ofl	6.50	16.1	5310	2.8	ofl
91	12	6.26	15.0	5090	2.7	ofl	6.37	15.0	5820	3.1	ofl	6.40	15.2	5310	2.8	ofl
93	11.2	6.27	14.7	4670	2.4	1967	6.41	14.5	5350	2.8	ofl	6.50	14.4	5210	2.7	ofl
98	11.4	6.30	13.0	3630	1.8	1527	6.49	13.0	3918	2	1647	6.50	13.3	4735	2.4	1992
100	13.6	5.67	15.5	2880	1.4	1211	6.00	14.9	3002	1.4	1268	6.00	14.7	4320	2.2	1814
120	16.5	5.63	20.0	3430	1.7	1439	6.16	21.0	2760	1.3	1158	6.10	20.0	4560	2.4	1916

NOTA: ofl significa "off-limit", ou seja um valor mais elevado que a capacidade de detecção do equipamento utilizado.

5.4.4.3. Comparação da evolução temporal do pH

A evolução temporal do pH nos lixiviados produzidos em cada contentor está representada na figura seguinte.



Pode-se concluir que os lixiviados produzidos no contentor sem qualquer cobertura são mais ácidos. Existe portanto um efeito de redução na acidez produzida, quer utilizando a cobertura simples, quer a cobertura compósita. Nota-se ainda que a acidez gerada nos resíduos com cobertura múltipla é inferior à gerada pelos resíduos com cobertura simples.

5.4.4.4. Comparação da evolução temporal do condutividade

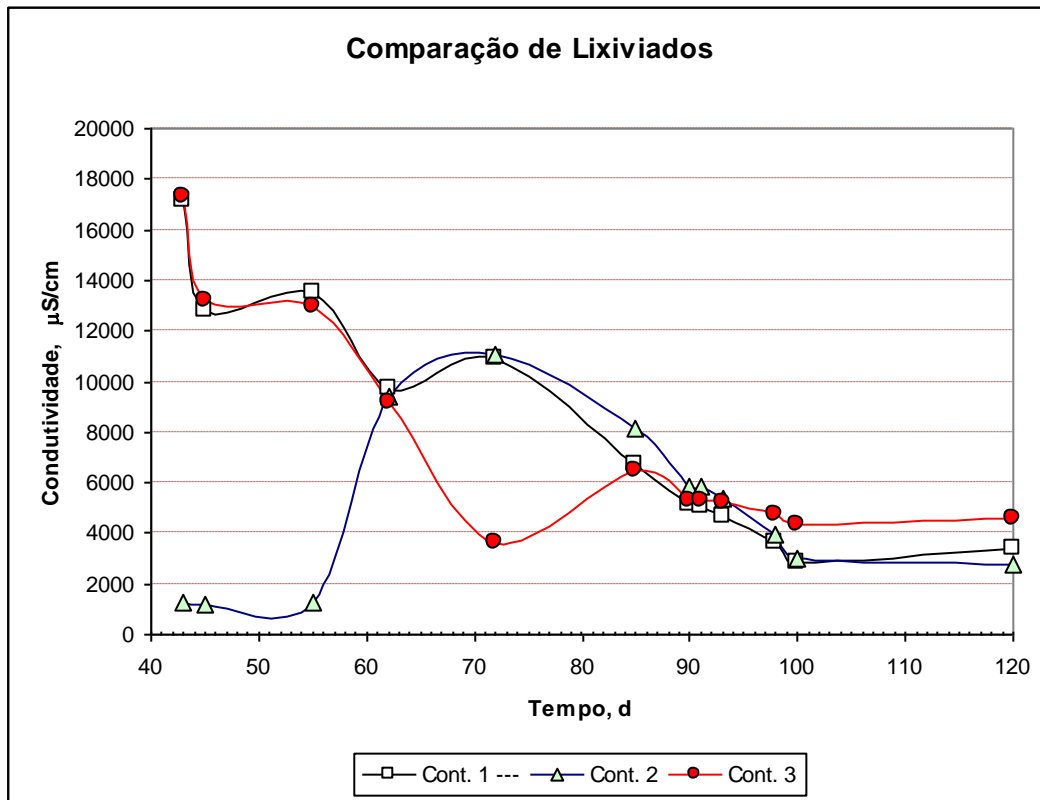
A evolução temporal da condutividade nos lixiviados produzidos em cada contentor está representada na figura seguinte.

Podemos distinguir 3 fases:

- Fase 1 entre o início e o dia 62 em que os lixiviados dos contentores 1 e 3 tem uma evolução idêntica, com diminuição temporal, enquanto que os lixiviados do contentor 2 apresentam valores muito mais baixos e aumentam temporalmente;
- Fase 2, entre os dias 62 e 90 em que a condutividade dos lixiviados dos contentores 1 e 2 é idêntica e os lixiviados do contentor 3 apresentam valores inferiores;
- Finalmente uma terceira fase em que todos os lixiviados apresentam uma condutividade semelhante.

Podemos interpretar os resultados afirmando que no caso da cobertura dupla existe uma redução contínua da condutividade, exceptuando uma leitura anómala. Esta redução deverá provavelmente ser

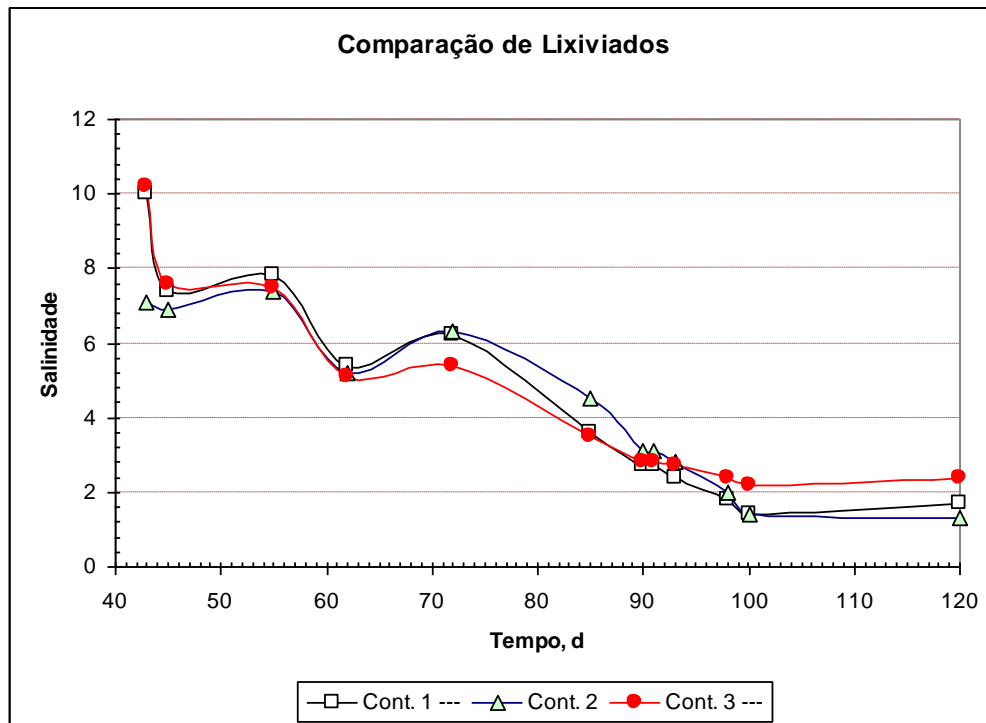
atribuída ao efeito da redução da porosidade efectiva das argilas em que os poros foram sendo progressivamente preenchidos por água da chuva, restringindo a difusão do oxigénio.



5.4.4.5. Comparação da evolução temporal da salinidade

A evolução temporal da salinidade produzida nos 3 contêntores apresenta valores idênticos. No entanto, mesmo assim os lixiviados do contêntor 3 começam por apresentar valores inferiores até ao dia 93, tomando valores ligeiramente superiores posteriormente.

Podemos interpretar esta conclusão admitindo que existe um atraso temporal da formação de lixiviados no contêntor com dupla cobertura.



5.4.5. Análise dos resíduos após a fase experimental

5.4.5.1. Resultados Globais

Terminada a fase experimental procedeu-se à análise dos resíduos existentes em cada contentor por espectrofotometria de fluorescência de raios X de energia dispersiva. Naturalmente que este método de quantificar os elementos lixiviados apresenta um inconveniente; a representatividade das amostras recolhidas, dada a análise incidir sobre volumes extremamente reduzidos de amostra. Na ausência de melhor alternativa optou-se então por este método.

A tabela seguinte representa a composição dos resíduos em 21 elementos antes e depois da experiência. Os valores das concentrações estão expressos em mg/kg.

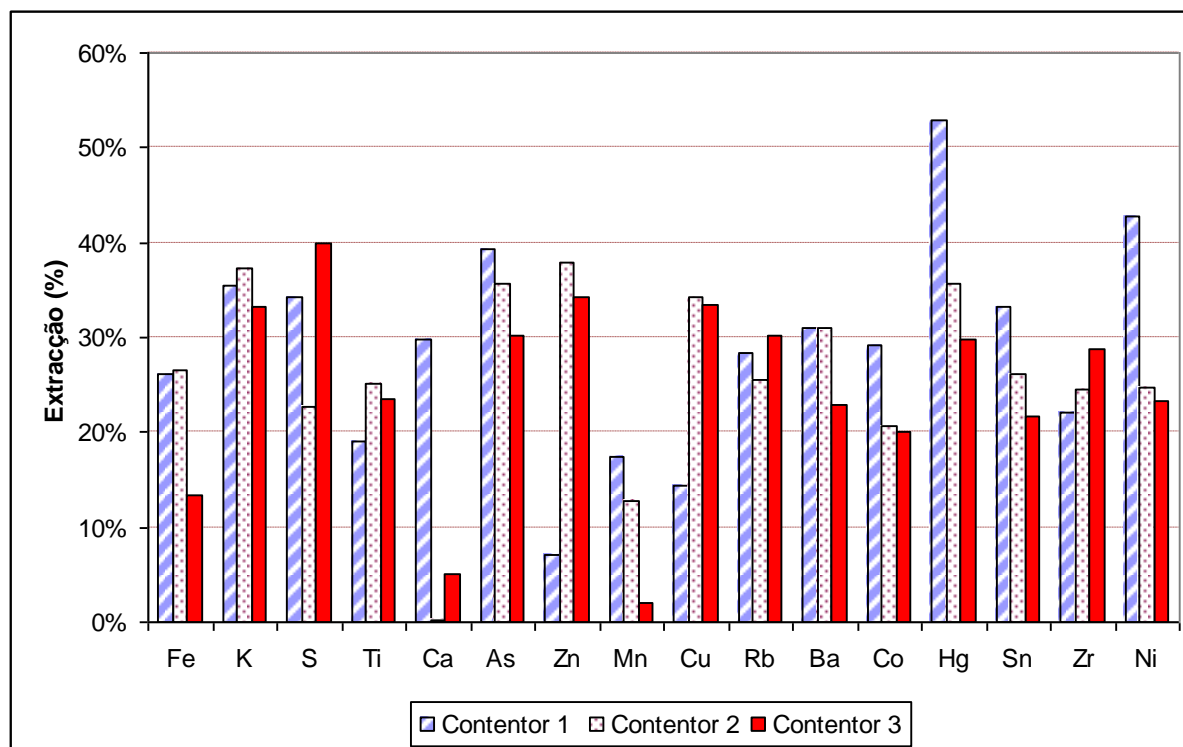
Evolução da Composição dos Resíduos (ppm)				
	Comp. Inicial	Contentor 1	Contentor 2	Contentor 3
Fe	67865	50117	49887	58797
K	47755	30774	29989	31853
S	16734	11002	12933	10065
Ti	6503	5263	4867	4972
Ca	5711	4007	5700	5420
As	2636	1597	1696	1840
Zn	1089	1011	677	715
Mn	895	739	781	876
Cu	881	754	579	586
Rb	430	308	320	300
Ba	371	256	256	286
Co	309	219	245	247
Hg	272	128	175	191
Sn	207	138	153	162
Zr	167	130	126	119
Ni	77	44	58	59
Sb	72	0	0	0
Pb	69	48	62	45
Sr	61	45	49	48
Ag	42	0	0	
Se	39	27	29	28
Total	152185	106607	108582	116609

5.4.5.2. Percentagem de Extracção por elemento

Calculou-se em seguida a percentagem de extracção por elemento

	Porcentagem de Extração		
	Contentor 1	Contentor 2	Contentor 3
Fe	26.15%	26.49%	13.36%
K	35.56%	37.20%	33.30%
S	34.25%	22.71%	39.85%
Ti	19.07%	25.16%	23.54%
Ca	29.84%	0.19%	5.10%
As	39.42%	35.66%	30.20%
Zn	7.16%	37.83%	34.34%
Mn	17.43%	12.74%	2.12%
Cu	14.42%	34.28%	33.48%
Rb	28.37%	25.58%	30.23%
Ba	31.00%	31.00%	22.91%
Co	29.13%	20.71%	20.06%
Hg	52.94%	35.66%	29.78%
Sn	33.33%	26.09%	21.74%
Zr	22.16%	24.55%	28.74%
Ni	42.86%	24.68%	23.38%
Sb	100.00%	100.00%	100.00%
Pb	30.43%	10.14%	34.78%
Sr	26.23%	19.67%	21.31%
Ag	100.00%	100.00%	100.00%
Se	30.77%	25.64%	28.21%
Total	29.95%	28.65%	23.38%

A gráfico seguinte apresenta uma comparação dos valores.



Podemos tirar as seguintes conclusões:

- No contentor com dupla cobertura houve uma lixiviação muito inferior de todos os elementos à excepção do S e zircónio;
- Existem elevadas percentagens de extracção de metais pesados em qualquer das situações;
- Algumas situações anómalas apenas podem ser explicadas em termos de desvios introduzidos pela amostragem.

6. Modelos de difusão de oxigénio

6.1. Introdução

Dado que o agente fundamental da oxidação dos sulfuretos, quer exista, quer não exista actividade biológica, é a presença do oxigénio, será mais importante modelizar matematicamente e simular a sua penetração nos resíduos e nas coberturas do que qualquer outro factor. Optou-se assim por construir modelos de simulação da penetração de oxigénio através de resíduos e das respectivas coberturas, bem como um modelo agregado de penetração através de um sistema multi-camada.

6.2. Previsão da Difusividade do oxigénio num meio poroso

6.2.1. Difusividade do oxigénio no ar

A difusividade do oxigénio no ar é cerca de $0,214 \text{ cm}^2/\text{s}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, para uma humidade relativa superior a 50%. Vamos adoptar este valor – $2,14 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ – nas previsões subsequentes.

6.2.2. Difusividade do oxigénio no ar do solo

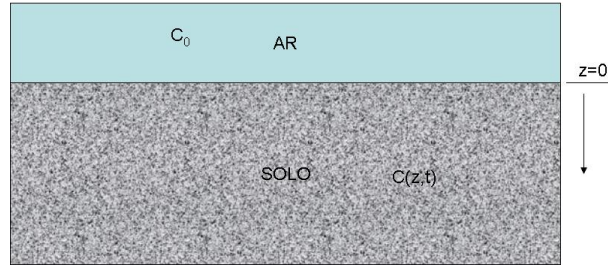
Para estimar a difusividade do oxigénio no ar do solo (D) vamos adoptar o modelo de Millington e Quirk

$$D = \frac{a^{10/3} D_{O_2}^{ar}}{\varepsilon^2}$$

onde a é a fracção da porosidade preenchida por ar, $D_{O_2}^{ar}$ a difusividade do oxigénio na atmosfera, e ε a porosidade total. Se a humidade volumétrica for θ teremos $a = \varepsilon - \theta$. Ao factor $a^{10/3} / \varepsilon^2$ vamos chamar factor correctivo.

6.3. Modelo de difusão do oxigénio da atmosfera para os poros de um meio sólido poroso

Vamos considerar a difusão do oxigénio a partir do ar atmosférico para um meio sólido poroso (solo ou armazenamento de resíduos)



Vamos considerar que a concentração de oxigênio na atmosfera exterior é constante – cerca de 0,209 % em volume, ou seja, cerca de 300 g/m³. Consideremos um sistema de eixos coordenados z que mede a profundidade; portanto na interface solo-ar teremos z=0. Seja C(z,t) a concentração de oxigênio no ar do solo. Vamos supor que inicialmente o solo (ou resíduos sólidos) não tem oxigênio. Teremos devido à existência de um gradiente de concentração uma difusão de oxigênio do ar atmosférico para o ar do solo. Trata-se de um processo difusivo que será modelado pela seguinte equação às derivadas parciais:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

representando D a difusividade do oxigênio no ar do solo, calculado tal como anteriormente referido. As condições fronteira são as seguintes

$$C(0,t) = C_0$$

$$C(z,0) = 0$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} C(z,t) = 0$$

A primeira condição fronteira significa que na interface solo-atmosfera a concentração do oxigênio é a concentração C₀ do oxigênio na atmosfera; a segunda condição fronteira significa que inicialmente não existe oxigênio do ar do solo e a terceira condição significa que a concentração do oxigênio a profundidades elevadas tende para zero.

Podemos resolver esta equação às derivadas parciais aplicando transformadas de Laplace. Teremos então

$$sC(z,s) - C(z,0) = D \frac{d^2 C(z,s)}{dz^2}$$

ou seja

$$D \frac{d^2 C(z,s)}{dz^2} - sC(z,s) = 0$$

uma vez que C(z,0) é igual a zero.

Resolvendo esta equação diferencial ordinária, teremos

$$C(z,s) = C_1 e^{-\sqrt{s/D} \cdot z} + C_2 e^{+\sqrt{s/D} \cdot z}$$

As constantes de integração C₁ e C₂ são definidas pelas condições fronteira. Para que C seja finito quando z → ∞, é necessário que C₂=0. Então teremos

$$C(z,s) = C_1 e^{-\sqrt{s/D} \cdot z}$$

Se fizermos z=0 teremos

$$C(0,s) = C_1$$

donde

$$C(z, s) = C(0, s) \cdot e^{-\sqrt{s/D} \cdot z}$$

Mas a concentração na fronteira é constante e vale C_0 cuja transformada é $\frac{C_0}{s}$. Logo

$$C(z, s) = \frac{C_0 \cdot e^{-\sqrt{s/D} \cdot z}}{s}$$

A transformada de $\frac{1}{s} e^{-k\sqrt{s}}$ é $\text{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{t}}\right)$. Logo teremos

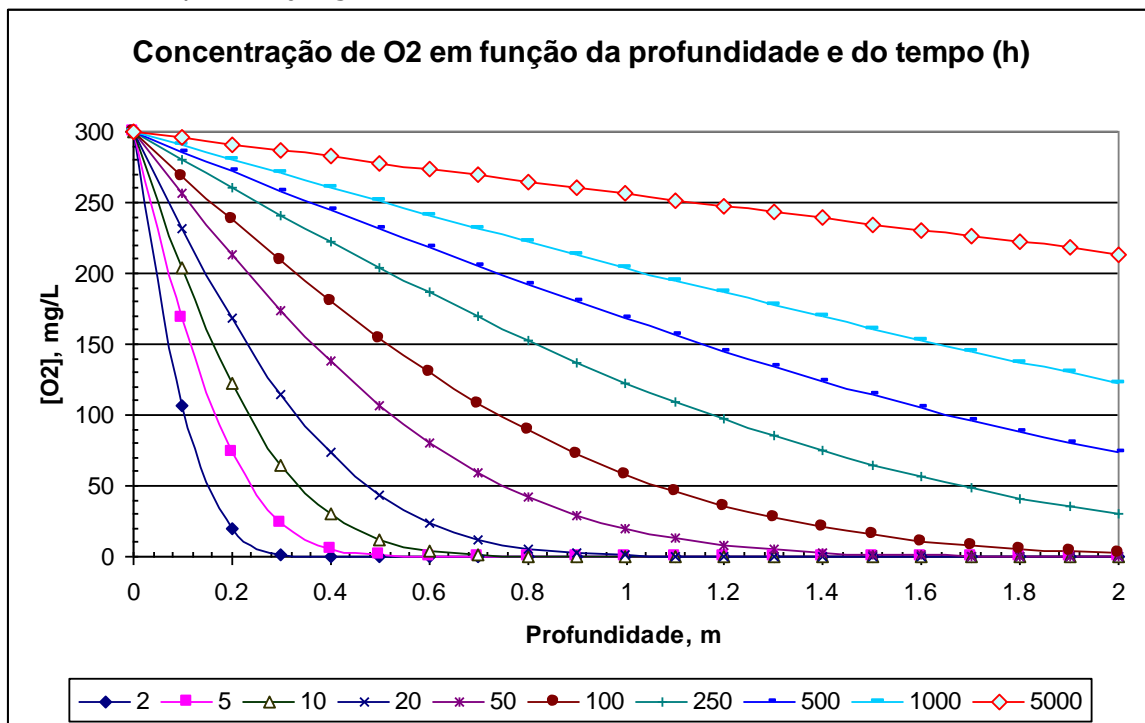
$$C(z, t) = C_0 \cdot \text{erfc}\left(\frac{z}{\sqrt{4Dt}}\right)$$

De acordo com este modelo vai-se simular a penetração de oxigénio no solo (ou resíduos) a partir da superfície.

Vamos adoptar os seguintes valores como paradigmáticos: porosidade do solo - 0,35, humidade volumétrica - 0,15. Podemos então estimar a difusividade do oxigénio no ar do solo :

Oxygen Concentration, mg/L	300
Diffusivity O ₂ in air, cm ² /s	0.214
Diffusivity O ₂ in air, m ² /s	2.140E-05
Porosity	0.35
Volumetric Moisture	0.15
Corrective factor	0.0382
Diffusivity O ₂ in the air of the soil, m ² /s	8.173E-07

Se fizermos uma representação gráfica, teremos

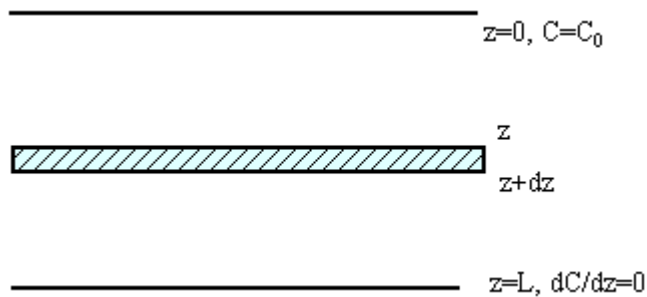


Neste modelo não foi admitido nenhum consumo de oxigénio. Nestas circunstâncias a concentração de oxigénio no ar do solo aumenta até atingir o mesmo valor que a concentração atmosférica. Mas naturalmente que este pressuposto não é realista: o oxigénio é consumido pela actividade biológica das bactérias existentes no solo. Vamos então considerar outros modelos.

6.4. Modelo com cinética de ordem zero

6.4.1. Desenvolvimento

A profundidade a que o oxigénio pode penetrar no solo, devido apenas à difusão pode ser estimado a partir de um simples balanço de massas. Vamos admitir que a porosidade e a humidade volumétrica são uniformes. Vamos também admitir que a cinética de utilização do oxigénio no solo é de ordem zero. Teremos as seguintes condições fronteira: na superfície a concentração do oxigénio no ar do solo é igual à concentração na atmosfera (300 g/m^3). A uma determinada distância L o fluxo de oxigénio para profundidades superiores é nulo ($dC/dz=0$).



A equação da difusão será então a seguinte:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - r$$

Apenas nos interessa o estado estacionário; no estado estacionário teremos

$$\frac{d^2 C}{dz^2} = \frac{r}{D}$$

Vamos resolver esta EDO. Teremos

$$\frac{dC}{dz} = \frac{r}{D} z + k_1$$

sendo k_1 uma constante de integração.

Atendendo à condição fronteira $dC/dz=0$ para $z=L$, terei

$$0 = \frac{r}{D} L + k_1 \Rightarrow k_1 = -\frac{r}{D} L$$

Substituindo terei

$$\frac{dC}{dz} = \frac{r}{D} (z - L)$$

Integrando novamente terei

$$C = \frac{r}{D} \frac{z^2}{2} - \frac{rL}{D} z + k_2$$

sendo k_2 a constante de integração.

Da condição que para $z=0$, $C=C_0$ retiro o valor de k_2 . Terei então

$$C = C_0 + \frac{rz}{D} \left(\frac{z}{2} - L \right)$$

Por outro lado sei que para $z=L$ a concentração $C=0$, donde resulta

$$0 = C_0 + \frac{rL}{D} \left(\frac{L}{2} - L \right)$$

Posso agora calcular a distância a que se difunde o oxigénio

$$L = \sqrt{\frac{2DC_0}{r}}$$

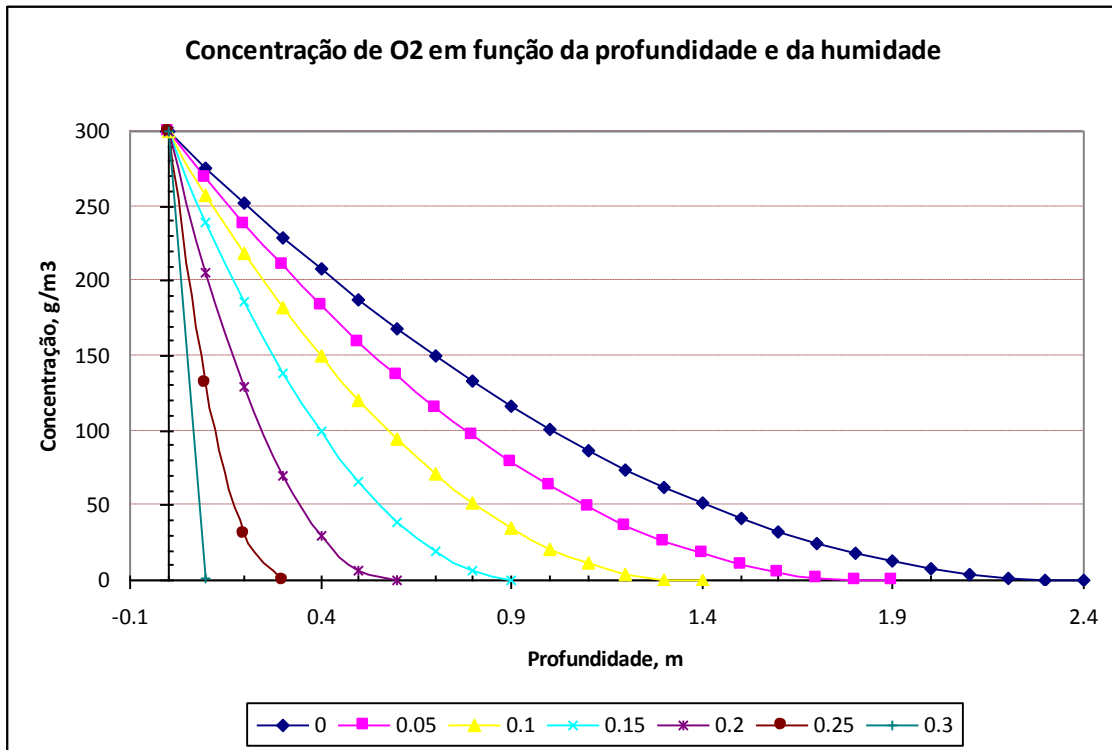
6.4.2. Exemplo paradigmático 1 – Armazenamento de Resíduos

Vamos considerar um armazenamento de resíduos com porosidade efectiva de 0,35. Vamos fazer variar a humidade volumétrica entre 0,05 e 0,30. A constante cinética pode tomar valores muito variáveis: num solo agrícola saudável pode atingir valores até 150 g/(m³.h). No entanto vamos admitir um valor baixo para a constante cinética de utilização do oxigénio, apenas 2 g/(m³.h), atendendo a que os resíduos mineiros, devido à sua elevada concentração em metais pesados, são tóxicos para muitos microorganismos. Podemos agora calcular a difusividade do oxigénio no solo para estas diferentes condições físicas, bem como as diferentes profundidades L para as quais as concentrações se tornam nulas.

Oxygen Concentration, g/m ³	300					
Diffusivity O ₂ in air, cm ² /s	0.214					
Diffusivity O ₂ in air, m ² /s	2.14E-05					
Effective Porosity	0.35					
Volumetric Moisture	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3
Correction Factor	0.1475	0.0804	0.0382	0.0146	0.0038	0.0004
Diffusivity O ₂ in the air of the soil, m ² /s	3.16E-06	1.72E-06	8.17E-07	3.13E-07	8.11E-08	8.04E-09
r, g/(m ³ h)	2					
r, g/(m ³ s)	0.000556					
L, m	1.847	1.363	0.940	0.582	0.296	0.093

Vemos que as profundidades para as quais a concentração de oxigénio se torna nula variam entre 2,39 m para um solo totalmente seco (não mostrado na tabela) até 9,3 cm para um solo quase saturado (30% de humidade volumétrica).

A figura seguinte representa neste caso-exemplo as concentrações em função da profundidade utilizando a humidade volumétrica como parâmetro.



Naturalmente que para consumos de oxigénio superiores, a profundidade máxima a que penetra o oxigénio reduz-se. Existem razões teóricas para considerar um consumo de oxigénio de ordem zero: trata-se da utilização natural do oxigénio pelas bactérias aeróbias independentemente de existir qualquer outra actividade biológica específica.

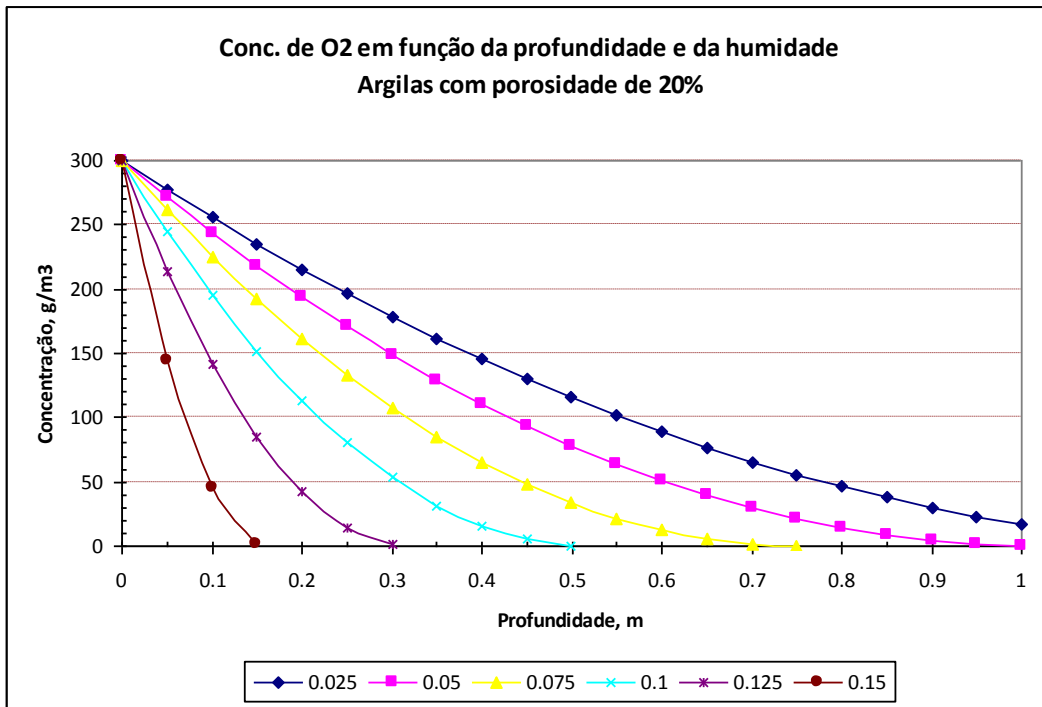
6.4.3. Exemplo paradigmático 2 – Cobertura argilosa

O mesmo modelo pode ser utilizado para simular a penetração do oxigénio através de uma camada argilosa. Apenas agora a porosidade efectiva é muito inferior. Vamos adoptar um valor de 20% e simular a penetração do oxigénio através da camada.

Teremos como cálculos preliminares

Oxygen Concentration, g/m ³	300							
Diffusivity O ₂ in air, cm ² /s	0.214							
Diffusivity O ₂ in air, m ² /s	2.14E-05							
Effective Porosity	0.2							
Volumetric Moisture	0.025	0.05	0.075	0.1	0.125	0.15	0.175	
Corrective Factor	0.0749	0.0448	0.0244	0.0116	0.0044	0.0012	0.0001	
Diffusivity O ₂ in the air of the soil, m ² /s	1.6E-06	9.59E-07	5.22E-07	2.48E-07	9.52E-08	2.46E-08	2.44E-09	
r, g/(m ³ h)	2							
r, g/(m ³ s)	0.000556							
L, m	1.316	1.018	0.751	0.518	0.321	0.163	0.051	

Pode-se agora calcular a evolução da concentração em função da profundidade para várias humidades. O resultados estão representados no gráfico seguinte



Nota-se que a penetração do oxigénio é nitidamente inferior.

6.5. Modelo 1 para uma cobertura orgânica – Cinética de 1ª ordem

6.5.1. Desenvolvimento

Vamos agora considerar um modelo de difusão do oxigénio para uma cobertura com uma componente orgânica. Esta é introduzida para que as bactérias heterotróficas aeróbias consumam o oxigénio, impedindo-o de penetrar a profundidades superiores. Vamos admitir que o oxigénio é consumido pelas bactérias heterotróficas aeróbias com uma cinética de ordem 1. Teremos a seguinte equação

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - k.C$$

sendo k a constante cinética de utilização do oxigénio (dimensão T^{-1}).

Apenas nos interessa estudar o estado estacionário. Teremos

$$D \frac{d^2 C}{dz^2} - kC = 0$$

que é uma equação diferencial ordinária homogénea de 2ª ordem. Aplicando o operador derivada δ , teremos

$$(D\delta^2 - k)C = 0$$

donde resulta

$$\delta = \pm \sqrt{\frac{k}{D}}$$

A solução da equação diferencial é então

$$C(z) = C_1 \cdot e^{-\sqrt{k/D} \cdot z} + C_2 \cdot e^{+\sqrt{k/D} \cdot z}$$

Para que $C(z)$ seja finito quando a profundidade aumenta $C_2=0$. Logo

$$C(z) = C_1 \cdot e^{-\sqrt{k/D} \cdot z}$$

Sabemos que $C(0) = C_0$ (concentração do oxigênio na atmosfera). Logo $C_1=C_0$ e teremos

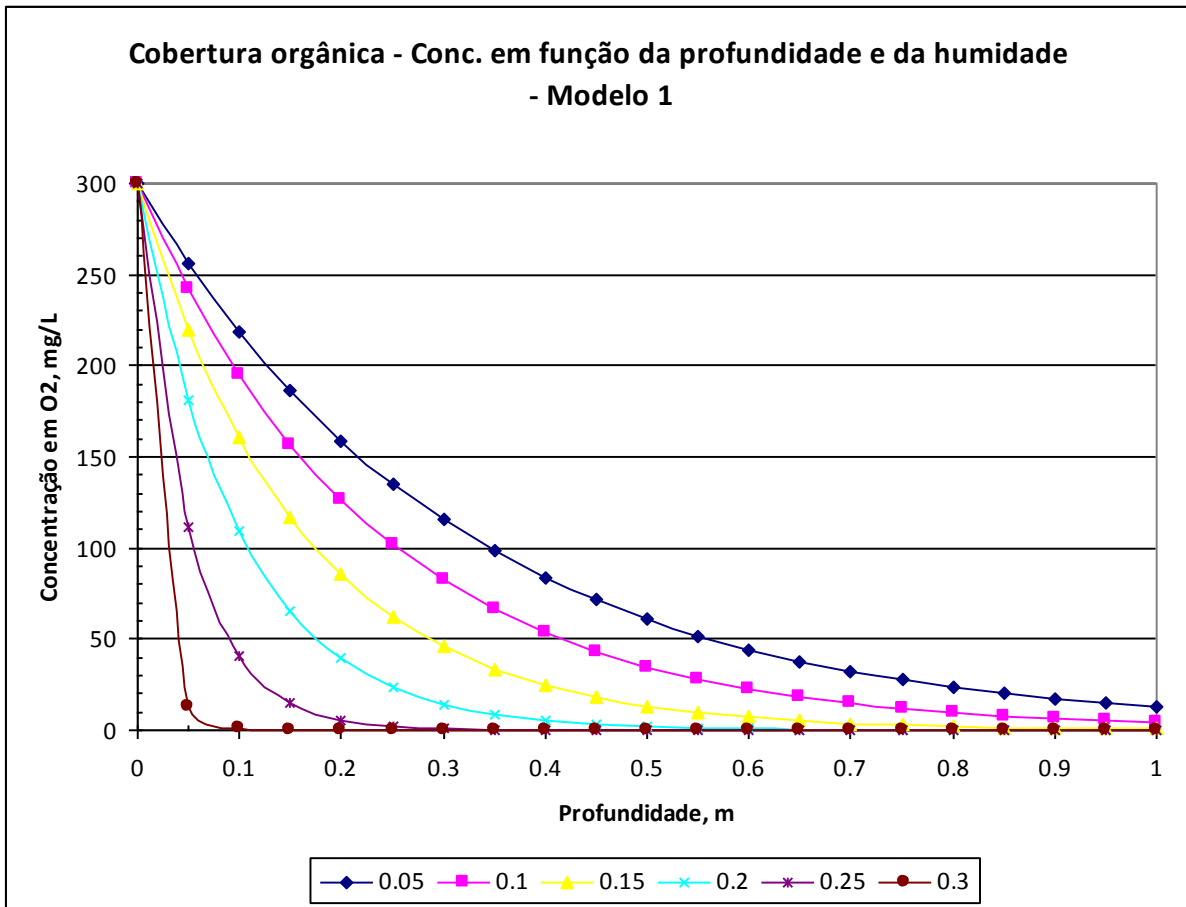
$$C(z) = C_0 \cdot e^{-\sqrt{k/D} \cdot z}$$

6.5.2. Exemplo paradigmático – cobertura orgânica modelo 1

Vamos simular o comportamento expresso por esta equação diferencial. Vamos considerar uma cobertura orgânica com uma porosidade elevada de 30%. Vamos fazer variar a humidade entre 0 e 30%. Adoptamos os seguintes valores para o parâmetro cinético – semi-vida 0,25 dia. O valor deste parâmetro é extremamente variável consoante a natureza da cobertura orgânica e deverá ser determinado experimentalmente para cada tipo de cobertura.

Oxygen Concentration, g/m ³	300
Diffusivity O ₂ in air, cm ² /s	0.214
Diffusivity O ₂ in air, m ² /s	2.14E-05
Effective Porosity	0.35
Volumetric Moisture	0.05
Corrective Factor	0.1475
Diffusivity O ₂ in the air of the soil, m ² /s	3.16E-06
Half-life, d	0.25
Half-life, s	21600
Kinetic Rate, s ⁻¹	3.21E-05

Os resultados da simulação são apresentados na figura seguinte.



6.6. Modelo 2 para uma cobertura orgânica – Cinética simultâneas de ordem 0 e 1

6.6.1. Desenvolvimento

Vamos agora considerar um modelo diferente de difusão do oxigénio para uma cobertura com uma componente orgânica. Esta é introduzida para que as bactérias heterotróficas aeróbias consumam o oxigénio, impedindo-o de penetrar a profundidades superiores. Vamos admitir que existem dois consumos distintos de oxigénio: um consumo genérico típico do material com cinética de ordem zero e um consumo específico pelas bactérias heterotróficas aeróbias com uma cinética de primeira ordem. Teremos a seguinte equação

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - k \cdot C - r$$

sendo k a constante cinética de utilização do oxigénio (dimensão T^{-1}) e r a constante cinética de ordem zero ($M L^{-3} T^{-1}$).

Apenas nos interessa estudar o estado estacionário. Teremos

$$D \frac{d^2 C}{dz^2} - kC = r$$

que é uma equação diferencial ordinária de 2ª ordem não homogénea. Para a resolver vamos calcular o integral geral da equação homogénea (IGEH) e um integral particular da equação completa (IPEC). O integral geral da equação completa (IGEC) será então

$$IGEC = IGEH + IPEC$$

Considerando a equação homogénea

$$D \frac{d^2 C}{dt^2} - kC = 0$$

Aplicando o operador derivada δ , teremos

$$(D\delta^2 - k)C = 0$$

donde resulta

$$\delta = \pm \sqrt{\frac{k}{D}}$$

A solução geral da equação diferencial homogénea é então

$$IGEH = C_1 \cdot e^{-\sqrt{k/D} \cdot z} + C_2 \cdot e^{+\sqrt{k/D} \cdot z}$$

Para que $C(z)$ seja finito quando a profundidade aumenta, $C_2=0$. Logo

$$IGEH = C_1 \cdot e^{-\sqrt{k/D} \cdot z}$$

Vamos agora calcular o IPEC. O segundo membro é uma constante. Logo o integral particular é também uma constante P . Esta constante deverá verificar a equação diferencial completa, ou seja

$$-kP = r \Rightarrow P = IPEC = -\frac{r}{k}$$

Então o IGEC será agora

$$IGEC = C_1 \cdot e^{-\sqrt{k/D} \cdot z} - \frac{r}{k}$$

Falta agora apenas calcular a constante de integração C_1 . Sabe-se que $C(0)=C_0$, logo teremos

$$C_1 - \frac{r}{k} = C_0$$

Donde resulta $C_1 = C_0 + \frac{r}{k}$.

Substituindo no IGEC temos

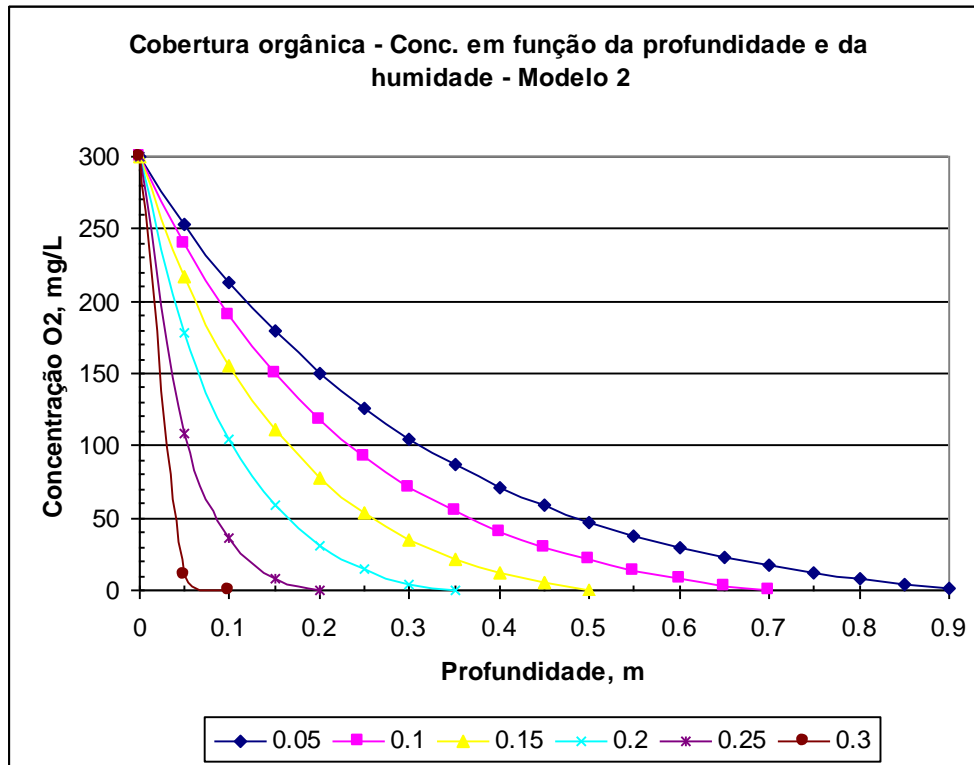
$$C(z) = \left(C_0 + \frac{r}{k} \right) \cdot e^{-\sqrt{k/D} \cdot z} - \frac{r}{k} = C_0 \cdot e^{-\sqrt{k/D} \cdot z} + \frac{r}{k} \left(e^{-\sqrt{k/D} \cdot z} - 1 \right)$$

6.6.2. Exemplo paradigmático – cobertura orgânica modelo 2

Vamos simular o comportamento expresso por esta equação diferencial. Vamos considerar uma cobertura orgânica com uma porosidade elevada de 30%. Vamos fazer variar a humidade entre 0 e 30%. Adoptamos os seguintes valores para os parâmetros cinéticos – semi-vida 0,25 dia e $r=2 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$. Para estes valores dos parâmetros temos os seguintes cálculos preliminares

Oxygen Concentration, g/m ³	300					
Diffusivity O ₂ in air, cm ² /s	0.214					
Diffusivity O ₂ in air, m ² /s	0.0000214					
Effective Porosity	0.35					
Volumetric Moisture	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3
Corrective factor	0.1475	0.0804	0.0382	0.0146	0.0038	0.0004
Diffusivity O ₂ in the air of the soil, m ² /s	3.158E-06	1.72E-06	8.17E-07	3.13E-07	8.11E-08	8.04E-09
r, g/(m ³ h)	2					
r, g/(m ³ s)	0.000555556					
Half-life, d	0.25					
Half-life, s	21600					
Kinetic Rate, s	3.20901E-05					

Os resultados da simulação são apresentados na figura seguinte.



6.7. Modelo Global com cobertura múltipla

Vamos agora considerar um modelo global constituído por duas camadas protectoras dos resíduos: uma primeira camada superior "impermeável" constituída por 40 cm de argila e uma camada inferior constituída por 20 cm de matéria orgânica. Inferiormente a estas camadas estão colocados os resíduos. Poderemos então efectuar os seguintes cálculos preliminares.

Oxygen Concentration, g/m ³	300
Diffusivity O ₂ in air, cm ² /s	0.214
Diffusivity O ₂ in air, m ² /s	0.0000214
LAYER 1 – CLAY	
Thickness, m	0.4
Effective Porosity	0.25
Volumetric Moisture	0.1
Corrective factor	0.0287
Diffusivity O ₂ in the air of the pores, m ² /s	6.140E-07
r, g/(m ³ h)	2
r, g/(m ³ s)	0.000555556
L, m	0.8143
Oxygen Concentration at the bottom, g/m ³	77.662
LAYER 2 - ORGANIC MATTER	
Half-life, d	0.25
Half-life, s	21600
Kinetic rate, s ⁻¹	3.20901E-05
Thickness, m	0.2
Effective Porosity	0.35
Volumetric Moisture	0.15
Corrective factor	0.0382
Diffusivity O ₂ in the air of the cover, m ² /s	8.173E-07
Oxygen Concentration at the bottom, g/m ³	9.811
LAYER 3 - SOIL	
Effective Porosity	0.35
Volumetric Moisture	0.15
Corrective factor	0.0382
Diffusivity O ₂ in the air of the pores, m ² /s	8.173E-07
L, m	0.1699

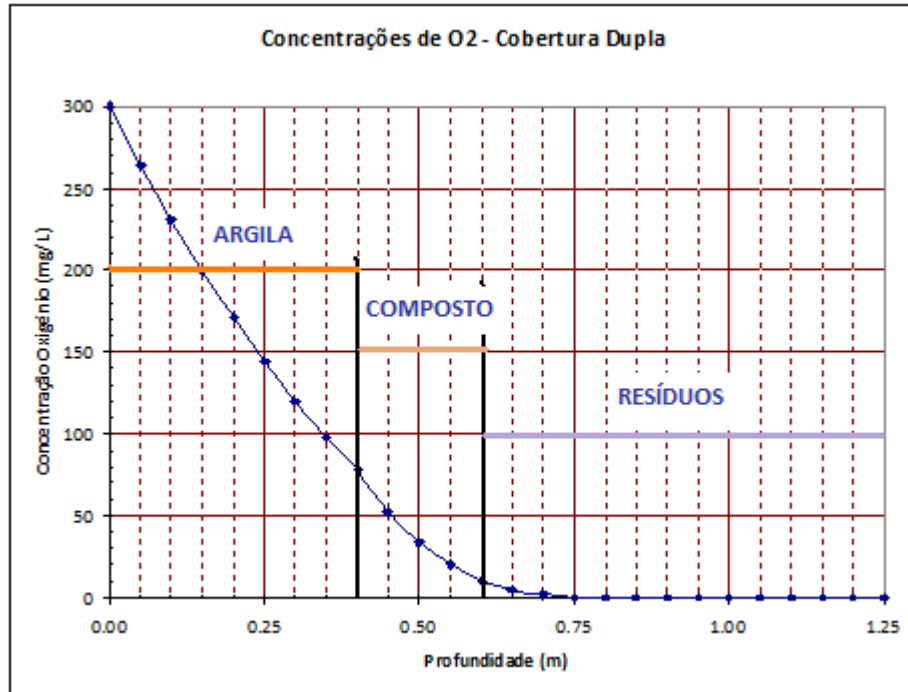
A partir destes valores aplica-se à camada 1 o modelo desenvolvido para as coberturas argilosas, para a camada 2 o segundo modelo desenvolvido para as coberturas orgânicos e para os resíduos também se aplica o correspondente modelo.

Efectuando os cálculos obtemos os seguintes valores:

Tabela – Concentrações de oxigênio num armazenamento de resíduos com Cobertura múltipla

	Profundidade (m)	Concentração O ₂ , mg/L
ARGILA	0.00	300.00
	0.05	264.29
	0.10	230.84
	0.15	199.66
	0.20	170.73
	0.25	144.07
	0.30	119.67
	0.35	97.54
	0.40	77.66
COMPOSTO	0.45	52.12
	0.50	33.44
	0.55	19.79
	0.60	9.81
RESÍDUOS	0.65	4.89
	0.70	1.66
	0.75	0.13
	0.80	0.00
	0.85	0.00
	0.90	0.00
	0.95	0.00
	1.00	0.00
	1.05	0.00
	1.10	0.00
	1.15	0.00
	1.20	0.00
1.25	0.00	

Fazendo uma representação gráfica teremos:



7. Objectivos propostos e objectivos alcançados

O projecto proponha os seguintes objectivos:

1. Determinação da cinética de geração de ácido;
2. Comparação entre valores laboratoriais e valores locais;
3. Verificar o efeito da introdução de coberturas de baixa permeabilidade, saturadas em água e com material consumidor de oxigénio através da respirometria e da composição dos lixiviados.
4. Comparar o comportamento da cobertura em laboratório e no local.
5. Estudo detalhado da relação entre a actividade bacteriana das bactérias oxidantes dos sulfuretos (tipo *thiobacillus ferrooxidans* e *thiobacillus thiooxidans*) com as variações na composição da atmosfera imediata em O₂ e em CO₂, utilizando a respirometria;
6. Relacionar a actividade biológica com a geração e composição dos lixiviados;

O primeiro objectivo foi plenamente alcançado: foram desenvolvidos protocolos experimentais não só para avaliar o potencial de geração de ácido, bem como a sua cinética, quer em reacções aceleradas no laboratório, quer através da realização de experiências de campo. Esta variação na escala dos ensaios, do ensaio laboratorial expedito, ao ensaio cinético laboratorial com duração de semanas, ao ensaio de campo, com a duração de meses, permitiu verificar a consistência dos diferentes procedimentos, satisfazendo assim o segundo objectivo. O efeito da introdução de coberturas, de baixa permeabilidade e / ou com material consumidor de oxigénio foi testado simultaneamente às escala laboratorial e piloto permitindo alcançar os objectivos 3 e 4.

A acção desempenhada pelas bactérias acidófilas litotróficas, autotróficas e aeróbias na geração de drenados mineiros ácidos foi estudada por respirometria utilizando dois tipos de equipamento. Um equipamento já existente, da Sable, que permite medidas em contínuo que são transmitidas a um sistema de aquisição de dados e armazenadas em computador e um novo equipamento, adquirido para este propósito, que mede a carência bioquímica do oxigénio na atmosfera imediatamente vizinha dos resíduos armazenados na memória interna um número restrito de medidas. Este segundo sistema, bastante mais simples que o primeiro, apenas permite o referido número restrito de medidas e de tempo de registo, o que constitui a sua principal limitação. Como a cinética da geração de ácido se mostrou bastante lenta tentou-se acelerar as reacções e aumentar a participação das bactérias inoculando inicialmente *thiobacillus thiooxidans* e posteriormente *thiobacillus ferrooxidans* bem como inóculo criado por nós, no laboratório, a partir dos resíduos da mina de Neves-Corvo. A primeira inóculo bacteriano fracassou, mas a utilização do inóculo de Neves-Corvo mostrou-se eficiente na aceleração da cinética das reacções. Também o *thiobacillus ferrooxidans* cumpriu a sua missão, mas de forma um pouco menos eficiente que o inóculo de Neves-Corvo. Podemos dizer que o quinto objectivo foi alcançado, mas que o sexto só parcialmente foi satisfeito dado que só no final do projecto foi encontrado o método que acabámos de referir para incrementar a participação biológica na geração de ácido.

São ainda propostos modelos de difusão do oxigénio através de resíduos e de coberturas impermeáveis e ou consumidoras de oxigénio, o que não estava inicialmente previsto e que constitui uma realização adicional.

Não se conseguiu realizar nenhuma tese de Doutoramento através da investigação realizada pelo facto que a bolsa de investigação atribuída ao projecto nunca ter sido concretizada; simultaneamente houve várias tentativas de se obterem em concursos da FCT bolsas de Doutoramento relacionadas com este projecto e que não foram sucedidas.

BIBLIOGRAFIA

British Columbia AMD Task Force, December 1989. Acid Rock Drainage Draft Technical Guide, Volumes I and II. Report 66002/2. Prepared for the British Columbia AMD Task Force by SRK, Inc.

Blowes D.W., Ptacek C.J., Weisener C.G. , 2005, The Geochemistry of Acid Mine Drainage, in Environmental Geochemistry. Edited by Barbara Wherwood Lollar, Treatise on Geochemistry, Vol 9, Elsevier.

Brodie, M.J., L.M. Broughton, and Dr. A. MacG. Robertson, 1991. A Conceptual Rock Classification System for Waste Management and a Laboratory Method for ARD Prediction From Rock Piles. In Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage. Conference Proceedings, Volumes 1 - 4, September 16, 17, and 18, 1991, Montreal, Canada.

Bruce Choy, Danny Reible, "Diffusion Models of Environmental Transport", Lewis Publishers, 2000

Coastech Research Inc. 1989. Investigation of Prediction techniques for Acid Mine Drainage. MEND Project 1.16.1a. Canada Center for Mineral and Energy Technology, Energy, Mines, and Resources Canada. 61 pages

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

Fiúza António, Cristina Vila, Rocio Martinez, "Métodos de Previsão da Geração de Ácido A Partir de Resíduos Mineiros"; 5º Congresso Luso-Moçambicano de Engenharia, Setembro de 2008

Fiúza A, Vila Cristina, "An insight into soil bioremediation through respirometry" Environment International, Volume 31, Issue 2, February 2005, Pages 179-183, Recent Advances in Bioremediation,2005

Galiano, Karol Latorre, "Contribución y Prevención en el Estudio de Formación de Drenaje Ácido de Mina en Residuos Mineros Metalúrgicos", Tese de Mestrado. Mestrado internacional em "Aproveitamento sustentável de recursos minerais", rede internacional europeia e ibero-americana Désir.

Lapakko, K. 1988. Prediction of Acid Mine Drainage From Duluth Complex Mining Wastes In Northeastern Minnesota. In: Mine Drainage and Surface Mine Reclamation. Volume I: Mine Water and Mine Waste. U.S. Department of Interior, Bureau of Mines Information Circular 9183. p.180-191.

Lapakko, K. 1990a. Regulatory Mine Waste Characterization: A Parallel to Economic Resource Evaluation. In: Mining and Mineral Processing Wastes. Proceedings of the Western Regional Symposium on Mining and Mineral Processing Wastes, May 30 - June 1, 1990, Berkley, California p.31-39. Edited by Fiona Doyle, Published by the Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, CO.

Lapakko, K. 1990b. Solid Phase Characterization in Conjunction with Dissolution Experiments for Prediction of Drainage Quality. In: Mining and Mineral Processing Wastes. Proceedings of the Western Regional Symposium on Mining and Mineral Processing Wastes, May 30 - June 1, 1990, Berkley, California p.31-39. Edited by Fiona Doyle, Published by the Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, CO.

Martinez Lozano, Maria del rocio, "Estudio de Componentes Biologicos de la Fenomenologia de Generacion de Drenaje Acido de Minas, Utilizando la Tecnica de Respirometria", Master thesis. The master concerns the Sustainable Recovery of Mineral Resources and is managed by an international net Desir

Nicholson, Ronald V., 1992. A Review of Models to Predict Acid Generation Rates in Sulphide Waste Rock at Mine Sites. Presented to the International Workshop on Waste Rock Modelling, sponsored by the Mine Environment Neutral Drainage Program, September 29 - October 1, 1992 in Toronto, Canada.

Schafer, Dr. William M. 1993. Design of Geochemical Sampling Programs. In Mine Operation and Closure Short Course. Sponsored by EPA and others April 27 - 29, 1993. Helena, MT.

Singleton, G.A. and L.M. Lavkulich, 1978. Adaption of the Soxhlet Extractor for Pedologic Studies. Soil Science Society of America Journal, Vol. 42, p. 984-986.

Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R. Smith, R.M. 1978. Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minesoils. EPA 600/2-78-054.

Steffen, Robertson and Kirsten, Inc. (B.C.), in association with Norecol Environment Consultants and Gormely Process Engineering, 1989. Draft Acid Rock Drainage Technical Guide. Volumes I and II. Prepared for British Columbia Acid Mine Drainage Task Force.

Sugarek, R., 1993, Personal communication between Rick Sugarek, Remedial Project Manager for Iron Mountain Mine, EPA Region 9, and Chris Lewicki, Science Applications International, April 5, 1993.

Taylor, G., 1993, Personal communication between Gene Taylor, Remedial Project Manager for Eagle Mine, EPA Region 8, and Chris Lewicki, Science Applications International, April 5 and May 6, 1993. Univ. of California, Berkley 1988. Mining Waste Study: Final Report. Prepared for the California State Legislature.

USDA Forest Service 1993. Acid Mine Drainage From Mines on the National Forests, A Management Challenge. Program Aid 1505, p.12.

U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Acid Mine Drainage Prediction, Dezembro 1994.

U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, July 1992b. Mine Site Visit: Newmont Gold Company, Rain Facility. Draft of July 1992 prepared by the Office of Solid Waste, Washington, D.C.

U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, June 1992d. Mine Site Visit: LTV Steel Mining Company (LTV SMC.) Hoyt Lakes, Dunka, and Taconite Harbor Facilities. Draft of June 1992 prepared by the Office of Solid Waste, Washington, D.C.

U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, 1991 (June 21). Mining Sites on the National Priorities List. Final Draft. NPL Site Summary Reports Volumes I-V. NTIS - PB 92-124767, PB 92-124775, PB 92-124783, PB 92-124791, PB 92-124809.

Vila M. Cristina, J. Soeiro de Carvalho, A. Futuro da Silva, A. Fiúza, "Preventing acid mine drainage from mine tailings", Waste Management and the Environment IV, Pgs. 729 to 738, Editors: M. Zamorano, C.A. Brebbia, A.G. Kongolos, V.Popov & H. Itoh, WIT Transactions in Ecology and the Environment, Volume 109, WIT Press, 2008.

Vila Cristina, António Fiúza, "Signal Treatment Applied To Environmental Biological Systems", 9th International FZK / TNO Conference on Contaminated Soil CONSOIL, Bordeaux, France. Pg. 2231-2400; 2005

Vila, M. Cristina; Fiúza, António M.; Futuro, Aurora; Carvalho, J. M. Soeiro, "The Use of Biosolids in the Attenuation of Acid Mine Drainage", 4th European Bioremediation Conference, Chania, Crete, Greece, September 2008.

ANEXO - PROCESSO DA GERAÇÃO LÍQUIDA DE ÁCIDO

Preparação da Amostra

As amostras devem ser previamente fragmentadas a – 4 mm e novamente submetidas a amostragem. As sub-amostras devem ser moídas a -200 mesh (<75 µm).

Reagentes

Reagente 1: H₂O₂ – a 30% w/v (100 V): diluir com água desionizada 1:1 de modo a obter H₂O a 15%. (Ver Nota 1).

Reagente 2: NaOH -0.50 M Solução padronizada

Reagente 3: NaOH - 0.10 M Solução padronizada

Método

1. Adicionar 250 ml do Reagente 1 (15 % H₂O₂) a 2,5 g da amostra moída num recipiente cônico pirex de 500 ml ou equivalente. Cobrir com um vidro de relógio e colocar na hotte ou num local bem ventilado.
2. Adicionar 250 ml do Reagente 1 (15 % H₂O₂) a 2,5 g da amostra moída num recipiente cônico de 500 ml, ou equivalente. Cobrir com um vidro de relógio e colocar numa hotte ou num local bem ventilado (ver nota 2). O H₂O₂ deve estar à temperatura ambiente antes de o teste se iniciar.
3. Deixar a amostra reagir até que a efervescência pare. Aquecer a amostra numa placa de aquecimento até fervura leve e deixar até a efervescência parar, ou alternativamente durante um período mínimo de 2 horas. Não deixar que a amostra fique seca. Se necessário adicionar água destilada.
4. Deixar a solução arrefecer até à temperatura ambiente e registar o PH final.
5. Limpar a amostra que aderir às paredes do recipiente utilizando um esguicho com água destilada. Adicionar água destilada ate obter um volume final de 250 ml.
6. Titular até pH 4,5, agitando simultaneamente. Com a solução de NaOH de concentração apropriada baseada no pH anteriormente medido de acordo com a seguinte tabela.

Tabela : Concentração de NaOH necessária para a titulação

pH da SOLUÇÃO	REAGENTE	CONCENTRAÇÃO NaOH
>2	3	0.10 M
<2	2	0.50 M

4. Cálculos

Capacidade Líquida de Geração de Ácido (NAG)

$$NAG = 49 \times V \times M/W$$

onde:

NAG = capacidade líquida de geração de ácido (kg H₂SO₄/tonelada)

V = volume da base NaOH titulada (ml)

M = molaridade da base NaOH (moles/l)

W = massa da amostra utilizada (g)

NOTA: Se o NAG exceder 25 kg H₂SO₄ per tonelada, repetir o teste utilizando amostras de 1,00 gramas.

Notas e Precauções

1. O pH do H₂O₂ utilizado no teste deve estar entre 4 e 7. Se o pH for inferior a 4 deve-se adicionar NaOH diluído (utilizar uma solução obtida adicionando 1 g de NaOH a 100 ml de água destilada até o pH ser superior a 4 (o objectivo é que esteja entre 4 e 6). O objective é garantir que o ácido fosfórico que muitas vezes é utilizado em algumas marcas comerciais para estabilizar o H₂O₂ esteja estabilizado).
2. A reacção é vigorosa e algumas amostras podem "ferver" com temperaturas até 120 °C. É por esta razão que as amostras devem ser colocadas na hotte.

Referências

Miller, S., Robertson, A. and Donahue, T. (1997), *Advances in Acid Drainage Prediction using the Net Acid Generation (NAG) Test*, Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, 0533-549.

Lawrence, R.W., Jaffe, S. and Broughton, L.M. (1988), *In-House Development of the Net Acid Production Test Method*, Coastech Research.