

Construção e monitoramento de lisímetros para avaliação de coberturas secas reativas

Rodrigo Pereira de Almeida
UFOP, Belo Horizonte, Brasil, rodrigo26@gmail.com

Adilson do Lago Leite
UFOP, Ouro Preto, Brasil, alleite@em.ufop.br

Anderson Borghetti Soares
UFC, Fortaleza, Brazil, borghetti2@yahoo.com.br

RESUMO: Os lisímetros foram empregados para análises de coberturas secas reativas. Os materiais sulfetados foram obtidos na Mina de Pirita em Ouro Preto. O caráter reativo foi obtido por meio de escórias de aciaria que liberam um lixiviado alcalino. Ensaios de difração de raios-X, composição química, determinação de pH e condutividade elétrica foram realizados para caracterização dos materiais. Um dos lisímetros foi empregado apenas com material sulfetado para comparação dos resultados com o outro lisímetro contendo a cobertura. A cobertura foi construída com uma mistura de material sulfetado e escória e uma camada no topo de escória de aciaria. O monitoramento foi realizado pela coleta dos lixiviados, medição dos volumes percolados e da concentração de oxigênio. As concentrações de oxigênio foram bastante reduzidas no lisímetro com cobertura. Além disso, a mistura de escória e material sulfetado mitigou a geração ácida, no entanto o material protegido reagiu com mais intensidade.

PALAVRAS-CHAVE: Cobertura seca, escória de aciaria, material sulfetado, drenagem ácida, fluxo de oxigênio.

1 INTRODUÇÃO

Coberturas secas são soluções para contenções de rejeitos e estéreis reativos. Ela se torna viável para situações em que a inundação da cava ou imersão dos rejeitos em água se torna impraticável. Isso ocorre devido ao grande volume de material a ser movimentado ou a contaminação dos corpos d'água. Dessa maneira, as coberturas secas têm sido cada vez mais empregadas e elas dependem dos materiais disponíveis no local, do clima e inclinação do terreno.

As etapas de prévias de construção de uma cobertura seca requerem estudos geotécnico e geoquímicos para caracterizar os materiais, análises numéricas empregando diferentes

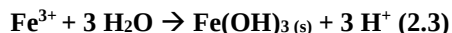
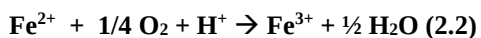
disposições de camadas e interagindo com o clima e, finalmente, uma unidade piloto.

Os lisímetros podem ser uma alternativa para a unidade piloto ou utilizadas em conjunto. As vantagens são a clara definição das condições de contorno e um monitoramento mais controlado.

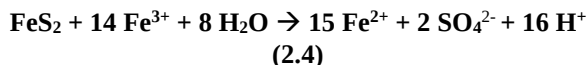
O fenômeno de DAR (Drenagem Ácida de Rocha) pode ser descrito por quatro reações básicas e classificadas em três etapas como apresentado nas reações 2.1 a 2.4 (Pastore e Mito, 2000). Resumidamente, as reações citadas a seguir oxidam a pirita e liberam ácido sulfúrico.

Estágios I e II:





Estágios III:



2 METODOLOGIA

2.1 Lisímetros

Dois lisímetros foram construídos utilizando estruturas em aço e canalizações em PVC para coletar os lixiviados e o escoamento superficial, ver Figura 01. O lisímetro L01 foi construído com material sulfetado nas dimensões de 1,80x0,60x1,00 metros. O lisímetro L02 foi construído com a mesma quantidade e geometria do lisímetro anterior, mas com dimensões maiores para receber um sistema de cobertura, 3,00x1,00x1,00 metros.

Sensores de oxigênio foram inseridos de maneira a obter suas as concentrações e, assim, obter o ingresso no material protegido. A concentração de oxigênio monitorada é a resultante do fluxo ingressante e do consumo nas reações de oxidação.

Os sensores de oxigênio são de origem australiana, da empresa ICT Internacional. O modelo é ICT02 e utiliza o princípio baseado na célula galvânica. As dimensões do sensor são de 35 mm de diâmetro e 65 mm de comprimento.

2.2 Materiais

A cobertura empregada foi uma mistura de escória de aciaria com material do próprio local da mina. Os materiais foram escolhidos buscando uma solução sustentável com materiais reciclados e materiais do próprio local. As proporções de escória foram definidas de forma a neutralizar o lixiviado, já que a escória possui caráter alcalino e o material sulfetado gera acidez ao serem oxidados.

As amostras de escória foram retiradas de pilhas de disposição de uma usina siderúrgica em Minas Gerais, conforme os procedimentos

indicados na norma NBR 5564 (ABNT, 2011). Devido à grande quantidade de material retirado, aproximadamente 22 toneladas, utilizou-se carregadeira e caminhão no transporte até a UFOP.

O material encaminhado para esse trabalho possui granulometria uniforme. Isso porque na siderúrgica existe o processo de separar a escória em faixas de granulometrias específicas. Assim, esse material pertence a uma faixa de granulométrica que passa pela peneira de 32 mm e fica retida na de 19 mm. Além disso, esse material já havia passado pelo processo conhecido como cura no qual se estabiliza volumetricamente.

As amostras de material sulfetado foram obtidas em uma antiga mina de pirita localizada no município de Ouro Preto MG. Atualmente, essa área se encontra com sérios problemas ambientais (voçorocamento e escoamento de drenagem ácida).

A mistura de material sulfetado com escória de aciaria foi utilizada em uma proporção que neutralizasse a geração ácida. A proporção adequada obtida em experimentos anteriores foi de 33%, assim, o material já misturado na proporção adequada foi chamado de M33 e foi empregado na cobertura proposta neste trabalho.

2.3 Ensaios

Os ensaios geoquímicos de caracterização foram:

- Difração de Raios-X
- Composição química por digestão total
- Determinação do pH e CE (Camargo et al., 2009)

2.4 Monitoramento

Os lixiviados dos lisímetros foram coletados periodicamente. Os volumes e a qualidade da água foram avaliados. Os volumes permitem estimar os fluxos de água pelos materiais e análises químicas da água mostram as concentrações de metais pesados gerados pela oxidação dos sulfetos.

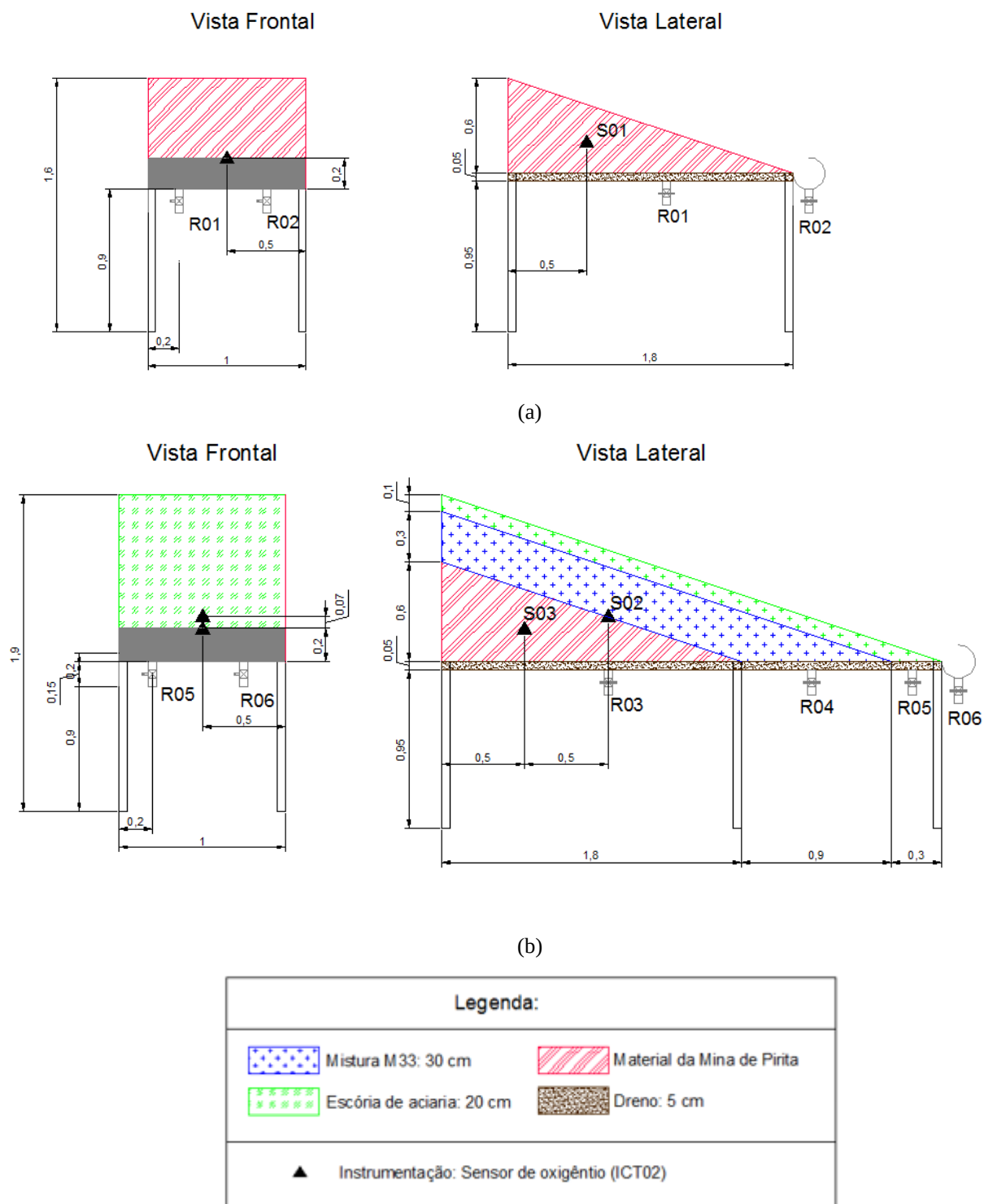


Figura 1. Esquema construtivo dos lisímetros, com vista frontal e lateral: (a) L01 e (b) L02.

Os fluxos de água devido à percolação das águas de chuva, já que o experimento foi realizado em área aberta. Os fluxos são obtidos em meio não saturado, a evaporação foi obtida por balanço de massas e a precipitação por estações meteorológicas. Entre as camadas, fluxos internos foram observados, mostrando que o sistema de cobertura possui a capacidade de drenar os fluxos lateralmente.

Os sensores de oxigênio foram programados para coletar dados entre 5:00 e 6:00 da manhã todos os dias, com três leituras espaçadas em 20 minutos. Inicialmente, as leituras foram realizadas continuamente durante todo o dia. No entanto, percebeu-se que as variações diárias são insignificantes.

Os reservatórios foram monitorados quinzenalmente. Mediu-se o volume coletado do lixiviado e do escoamento superficial, quando existente. Além disso, amostras para análise da qualidade da água foram retiradas. Os reservatórios foram numerados conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Reservatórios dos lisímetros com especificação da origem de cada lixiviado.

Reservatório	Lisímetro	Lixiviado
R01	L01	AM2
R02	L01	CALHA
R03	L02	AM2
R04	L02	M33
R05	L02	ES2
R06	L02	CALHA

Por meio de uma seringa de 50 ml, retirou-se as amostras que foram filtradas utilizando-se o suporte de filtração de 25 mm em policarbonato do fabricante Whatman e membranas em éster de celulose com 0,45µm de porosidade e 25 mm de diâmetro, na cor branca e lisa.

A especificação do frasco para coleta é PET 30 ml GPP 28 mm cristal, com tampa lacre branca leitosa e vedante transparente de 28 mm, da fabricante Ambbar. Após retiradas, as amostras também foram acidificadas com ácido nítrico (HNO₃), com concentração de 65%, e resfriadas a 10°C. Em seguida, elas foram enviadas para o Laboratório de Geoquímica Ambiental (LGqA) do DEGEO/UFOP para análises da composição química. O

equipamento utilizado foi o Espectrômetro de Emissão Atômica com Fonte Plasma, marca Spectro, modelo Ciro CCD.

4 RESULTADOS

4.1 Ensaio geoquímicos

A composição mineralógica identificada nos ensaios de difração de raios-X é composta por calcita (CaCO₃), wustita (FeO), a srebrodolskita (Ca₂Fe₂O₅), carbonato de fluorapatita (Ca₅(CO₃)₃F) e a tridymita (SiO₂).

Os minerais contendo cálcio demonstram o potencial alcalino desse material, fato que justifica o caráter reativo alcalino e seu emprego como material de cobertura.

Conforme mostra a Tabela 2, a composição química da amostra 23,09% de sílica e 3,04% de enxofre. Essa quantidade de enxofre é significativa na geração da DAR.

Tabela 2. Composição química por digestão total da amostras AM2 e ES2.

Óxidos	AM2	ES2
Al ₂ O ₃	6,07	3,64
CaO	1,38	24,05
Fe ₂ O ₃	12,04	22,54
MgO	1,53	5,28
MnO	-	13,75
S	3,04	0,11
SiO ₂	23,09	4,25
TiO ₂	0,63	1,81

As seguintes composições foram identificados na amostra AM2: quartzo, pirita (FeS₂), muscovita e caulinita. A Tabela 2 mostra o teor de alumínio de 3,64% na composição química da escória.

Referente aos estudos de Souza (2007), a porcentagem de óxidos de cálcio (CaO) da amostra ES2 está quase 20% menor. Isso pode ser explicado pela diferenciação do processo de cura. Outro fator pode ser uma quantidade menor de calcário inserida no processo de aciaria.

Os valores de pH e CE da solução de ES2 foram, respectivamente, 10,05 e 245,3 µS/cm (Tabela 3). A alcalinidade do material foi

confirmada, esse valor está de acordo com a quantidade de óxidos de cálcio verificados na composição química.

Os valores de CE da amostra ES2 estão de acordo com resultados obtidos por Salviano et al. (2009) que foi 252,53 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A classificação do extrato aquoso, em relação a esse resultado, é levemente poluído segundo

critério proposto por Camargo et al. (2009).

Ainda na Tabela 2.c, verificam-se os valores do pH e CE da amostra de AM2: 2,45 e 15.728,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Confirma-se, novamente, a ocorrência da DAR em altas taxas.

4.2 Monitoramento

Tabela 3. Determinação de pH e CE.

Propriedades (c)	ES2	AM2	M33
pH	10,05	2,45	4,20
Condutividade elétrica - CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	245,3	15.728,0	10.406,1

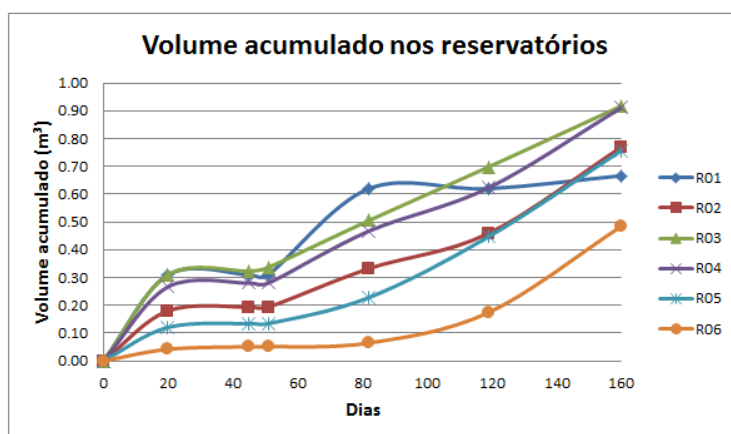


Figura 2: Gráfico do volume acumulado nos reservatórios.

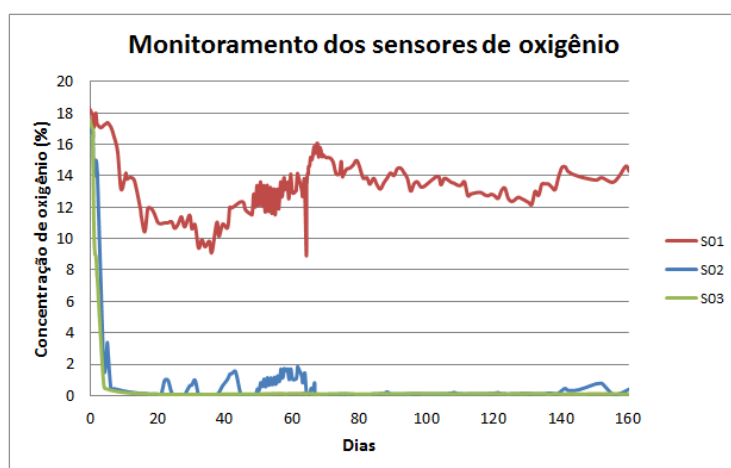


Figura 3: Concentrações de oxigênio em função do tempo nos sensores.

Tabela 3: Média das concentrações dos lixiviados por reservatório coletado e comparações com o reservatório R01 (L01-“branco”).

Identificação	R01	R03	R04	R05	R03/R01	R04/R01	R05/R01
pH	2,12	2,95	4,79	8,71	-	-	-
CE	16395,4	18830,2	10565,8	320,4	1,15	0,64	0,02
As	0,25	0,87	0,00	0,00	3,47	0,00	0,00
Co	0,94	3,29	0,92	0,24	3,52	0,99	0,25
Cr	0,18	0,48	0,2	0,05	2,75	1,12	0,31
Cu	0,93	3,21	0,69	0,2	3,47	0,75	0,22
Li	0,15	0,73	0,1	0,00	4,97	0,68	0,00
Ni	2,42	9,46	2,6	0,7	3,91	1,07	0,29
Sc	0,12	0,26	0,04	0,00	2,22	0,33	0,00
Sr	0,46	1,04	2,13	1,64	2,28	4,66	3,57
Th	0,65	1,04	0,25	0,00	1,61	0,38	0,00
Y	0,27	0,38	0,11	0,04	1,41	0,4	0,14
Zn	15,39	4,95	3,93	4,18	0,32	0,26	0,27
Mn	10,68	55,42	26,17	8,24	5,19	2,45	0,77
Al	192,01	734,81	113,31	6,68	3,83	0,59	0,03
Fe	1248,07	4657,35	539,04	42,32	3,73	0,43	0,03
Ca	195,53	445,14	457,34	377,56	2,28	2,34	1,93
Mg	15,38	131,65	96,92	40,52	8,56	6,3	2,63
Na	1,11	5,9	3,69	1,48	5,33	3,34	1,34
S	1111,56	3508,41	896,39	446,19	3,16	0,81	0,4

Relembrando a disposição dos reservatórios apresentada na Tabela 1, os reservatórios R01 e R02 pertenceram ao lisímetro L01, sendo o restante pertencente ao lisímetro L02.

O volume acumulado do lixiviado é apresentado na Figura 02 em relação ao tempo do monitoramento que foi de 160 dias. Destaca-se que o reservatório R01 apresentou problemas no registro após 82 dias de ensaio devido à acidez do lixiviado, que afetou o sistema de vedação.

Ao se comparar o volume acumulado no reservatório R01 com o R03 (material AM2), verifica-se uma diferença de aproximadamente 27% a menos para o primeiro. Isso significa que o sistema de cobertura do L02 não reduziu a infiltração.

Mesmo que a área do Lisímetro L01 seja menor, correspondente a 60% do L02, o volume percolado foi 52% do volume percolado no L02, considerando também o sistema de cobertura, isto é R03, R04 e R05. Esta última

análise foi feita aos 82 dias do experimento.

Por outro lado, ao se comparar o volume de escoamento superficial que é retido pelas calhas (R02-L01 e R06-L02), percebe-se que o R01 apresentou um escoamento muito superior, quase o dobro.

Isso pode ser explicado porque a superfície do L02 foi construída com escória (amostra ES2). Trata-se de material granular com alta permeabilidade, conforme apresentado por Pereira de Almeida (2015). Isso proporcionou maior infiltração, reduzindo o escoamento superficial. Já o material que compôs a superfície do lisímetro L01 foi o mesmo da amostra AM2, que possui finos e menor permeabilidade, resultando na diminuição da infiltração e aumento do escoamento.

Uma trinca surgiu na base do registro R03 com quase 5 mm de abertura, o que demonstra um processo intenso de oxidação. Isso significa que no lisímetro L02 a geração da DAR foi muito intensa, até mesmo superior à DAR

ocorrida no L01. Além disso, os volumes medidos são inferiores ao volume real, já que parte do lixiviado vazou pela trinca.

Apesar da corrosão não ter ocorrido no registro R01 do L01, houve problemas na vedação do reservatório. Provavelmente, o sistema de vedação não suportou a acidez do lixiviado. No entanto, pode também ter ocorrido problemas de montagem e até mesmo defeito da peça.

Ao verificar as relações de R03 sobre R01 na Tabela 3, as concentrações no lisímetro L02 foram realmente superiores, elas variam em média 3,5 vezes para cada elemento. Os principais elementos envolvidos na DAR como o ferro variou 3,73; alumínio 3,83 e manganês 5,19. A concentração de enxofre também aumentou de 3,16 vezes comparando o R03 com R01.

A relação R04/R01 mostra o abatimento causado pela mistura da escória de aciaria no material sulfetado (M33). Esse dado está de acordo com as medidas de CE da M33 apresentada na caracterização geoquímica que também mostrou redução em relação à amostra AM2. A concentração de cálcio aumentou 2,34 vezes, isto era esperado para neutralizar a DAR. No entanto, outros elementos também se elevaram como magnésio, manganês e estrôncio.

Em relação ao R05, que é uma camada de escória (ES2), verificam-se concentrações altas apenas de magnésio, sódio, estrôncio e cálcio (Tabela 3). Mesmo assim, concentrações desses elementos podem ser consideradas aceitáveis, já que não existem limites definidos para efluentes na Resolução 430 do CONAMA (2011).

Pode-se acrescentar que o lixiviado da escória de aciaria (ES2) é bem menos poluído que o material da Mina de Pirita (AM2) ao comparar os lixiviados do R05 com R01.

Ao final desse tópico, pode-se afirmar que em geral as concentrações metálicas no R03, que possui sistema de cobertura, foram superiores às concentrações no R01 do lisímetro em branco, L01. Consequentemente, as reações da DAR estão ocorrendo de forma mais intensa no lisímetro L02 com cobertura. Isso pode ser contraditório quando se observam concentrações de oxigênio muito baixas obtidas

pelos sensores no L02 (Figura 3).

As baixas concentrações de oxigênio levam a acreditar que o sistema de cobertura foi eficiente e bloqueou seu ingresso. No entanto, as concentrações podem ser reduzidas se a quantidade de oxigênio ingressante for inferior ao consumido pelas reações da DAR.

A contradição acima pode ser esclarecida pela análise do ambiente gerado no L02, com cobertura. Isto porque, em um ambiente próximo de neutro, a dinâmica das reações de oxidação do íon ferroso (Fe^{2+}) podem acelerar. Segundo Apello e Postma (1994), a velocidade da reação de oxidação do Fe^{2+} aumenta rapidamente com o aumento do pH para valores maiores que 4.

Na Tabela 2.c, observa-se que o pH do material AM2 é bem mais ácido que a amostra ES2 e M33. Conforme o pH do lixiviado do reservatório R01, as reações ocorrem em um ambiente com pH abaixo de 3,5 que é característico do estágio mais avançado da DAR.

Dependendo do estágio de desenvolvimento da DAR, existem dois possíveis agentes oxidantes da pirita que é o oxigênio (O_2) e o íon férrico (Fe^{3+}). O oxigênio é o agente principal nos estágios anteriores. O íon férrico se torna o agente oxidante principal substituindo o oxigênio no estágio mais avançado.

Já que o pH obtido no R01 é menor que 3,5, ou seja, ácido; as reações no L01 estão se desenvolvendo no estágio avançado. Por isso, o consumo de oxigênio no L01 não é tão intenso, pois o agente oxidante principal nesse estágio é o íon férrico.

No outro lisímetro (L02), como o sistema de cobertura contém escória de aciaria, o meio está mais neutro e as reações se desenvolvem, predominantemente, nos estágios iniciais. Dessa forma, o agente oxidante que predomina no L02 é o oxigênio.

Segundo Salviano (2010), a reação de oxidação do íon ferroso é significativamente mais lenta que a reação gerada pelo íon férrico. Assim, a reação de oxidação do íon ferroso controla a cinética de todo o processo de geração ácida. Na Tabela 3, pode-se verificar que o pH do lixiviado obtido no R04 é 4,79.

Já em relação ao L01, sem cobertura, o pH é

menor, ou seja, mais ácido. Segundo Apello e Postma (1994), a velocidade de oxidação do íon ferroso (Fe^{2+}) torna-se mais lenta para valores de pH menores do que 4,5. Nessa condição, o agente oxidante principal pode ser considerado o íon férrico (Fe^{3+}) em substituição ao oxigênio. Dessa forma, o consumo de oxigênio é menor no L01, sem cobertura, que no L02.

5. CONCLUSÕES

A concentração de oxigênio baixou significativamente no lisímetro com cobertura. A cobertura se mostra adequada para o bloqueio de oxigênio. Por outro lado, o caracter reativo gerou condições ideais para geração ácida que se intensificou no material protegido. Mesmo assim, a mistura de escória e material sulfetado mitigou os efeitos da DAR.

Os lisímetros se mostraram eficientes para avaliar o desempenho de um sistema de coberturas. Por meio desse experimento, pode-se calibrar um modelo numérico e calcular com mais precisão as espessuras das camadas de cobertura.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à CAPES e à FAPEMIG pelo apoio financeiro ao projeto APQ 02502/12.

REFERÊNCIAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (2011). Via férrea – Lastro ferroviário – Requisitos e métodos de ensaio. NBR 5564.
- Apello, C.A.J. e Postma, D. (1994). Geochemistry. Groundwater and Pollution A. A. Balkers. Rotterdam. Brookfield. Netherlands.
- Camargo, A.C.; Moniz, J. A.; Jorge, J. M.; Jorge, A. S. (2009). Métodos de Análise Química. Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas. Boletim Técnico. 106.
- CONAMA – Conselho Nacional De Meio-Ambiente. Resolução nº 430 de 16 de maio de 2011. 8p. Brasília - DF.
- Pastore, E.L. e Mioto, J.A. (2000). Impactos Ambientais em Mineração com ênfase na Drenagem Mineira ácida e Transporte de Contaminantes. Revista Solos e Rochas. v. 23. (1): p. 33-53. São Paulo-SP.

- Pereira de Almeida, R. P. ; Leite, A. D. L. ; Borghetti Soares, A. (2015). Reduction of acid rock drainage using steel slag in cover systems over sulfide rock waste piles. Waste Management and Research, v. 33, p. 353-362.
- Salviano, A. B. (2010). Avaliações de escória de aciaria para controle e abatimento de Drenagem Ácida de Mina. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto. 187p. Ouro Preto – MG.