

A EVOLUÇÃO DOS ENSAIOS PARA ESTUDO DE DRENAGEM ÁCIDA - DAM.

Da abordagem pela ABNT NBR 10.004 a abordagens mais amplas com base em normas EPA, ISO e ASTM

Fabiana Soares de A. Pedersoli. Coordenadora do Laboratório Ambiental





Resíduo O resíduo tem origem Não conhecida? Sim Consta nos Sim anexos A ou B? Tem características de: inflamabilidade, Resíduo perigoso Sim corrosividade. classe I reatividade. toxicidade ou patogenicidade? Residuo não perigoso classe II Possui constituintes Não que são solubilizados Resíduo inerte em concentrações classe II B superiores ao anexo G? Resíduo não-Inerte classe II A

ABNT NBR 10.004:2004

Definição:

3.1 **resíduos sólidos**: resíduos nos estados sólidos e semi-sólidos, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição.

Classifica os resíduos sólidos quanto aos seus potenciais riscos ao meio ambiente e à saúde pública.

- NBR10004 Resíduos Sólidos (Classificação)
- NBR10005 Lixiviação de resíduos (Procedimento)
- NBR10006 Solubilização (Procedimento)
- NBR10007 Amostragem resíduos (Procedimento)

Tem características de: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade? Não Resíduo não perigoso classe II

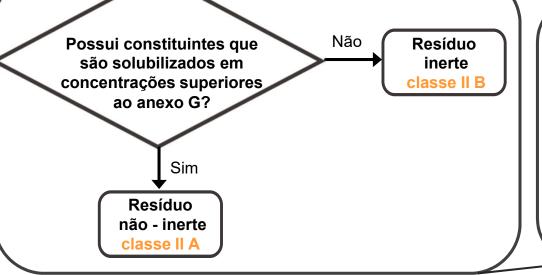
ABNT NBR 10.004:2004

4.2.1 Resíduo classe I – Perigosos

4.2.1.4 Toxicidade

Um resíduo é caracterizado como tóxico (...) quando apresentar uma das seguintes propriedades:

a) "Quando o **extrato lixiviado** obtido desta amostra, segundo a ABNT **NBR 10005**, contiver qualquer um dos contaminantes em concentrações superiores aos valores constantes no **anexo F**".



4.2.2 Resíduo classe II – Não Perigosos

4.2.2.2 Resíduos classe II B - Inertes

"Quaisquer resíduos que (...) submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores (...) anexo G".



NBR 10.005:2004 - LIXIVIAÇÃO



Colocar o
resíduos em
contato com a
solução
extratora na
proporção
1:20

Agitar por 18 +/- 2 horas – Se lixiviação de voláteis usar o ZHE Filtrar a
vácuo e
separar as
alíquotas
para ensaios
químicos





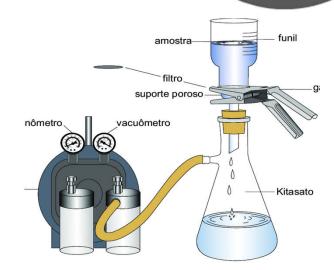


NBR 10.006:2004 - SOLUBILIZAÇÃO



Colocar o resíduos em contato com água deionizada na proporção 1:4 Manter em repouso por 7 dias a temperatura ambiente

Filtrar a vácuo e separar as alíquotas para ensaios químicos







LIMITAÇÕES NO USO DA 10.004 PARA A MINERAÇÃO

ABNT NBR 10004:2004

- As soluções extratoras na lixiviação utilizam acido acético e condições fixas de pH a 2,88 e 4,93.
- ✓ Os ensaios de lixiviação ocorrem sob condições fixas de razão sólido/líquido 1:20
- ✓ Limitação no escopo de parâmetros contemplados no anexo F e G.

MINERAÇÃO

- O que não necessariamente representa o ambiente natural no qual um "resíduo" de mineração deve/pode estar exposto.
- O que não representa as flutuações climáticas geradas no ambiente natural por períodos de seca e chuva.
- Os parâmetros contemplados podem não ser suficientes para identificar todos os possíveis contribuintes ambientais.

PREDIÇÃO

A **predição** é uma ferramenta importante para a identificação prematura de rejeitos estéreis ou de rejeitos que sejam potencialmente geradores de ácido causadores da DAM.

Premissa

As considerações anteriores podem levar conclusões а incompletas equivocadas mesmo quanto a interpretação do real comportamento dos resíduos do ponto vista de de seu potencial poluidor.

Uma predição mais ampla do potencial de lixiviação de metais (e demais compostos) bem como a geração de acidez pode ser realizada através da conjugação de ensaios químicos e geoquímicos de curta e/ou longa duração, estáticos e/ou cinéticos que permitam a caracterização prematura do potencial dos materiais geológicos em gerar águas contaminadas.

Por isso novos procedimentos, que utilizam variadas condições de ensaios na avaliação do comportamento dos resíduos, tem sido desenvolvidos.



MÉTODOS DE PREDIÇÃO

TESTES ESTÁTICOS

O Método Estático consiste em procedimentos capazes de determinar o **potencial gerador** de ácido das amostras.

LIXIVIAÇÃO DE METAIS

Processo para determinação da capacidade de **transferência de substâncias** orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução em um meio extrator.

TESTES CINÉTICOS

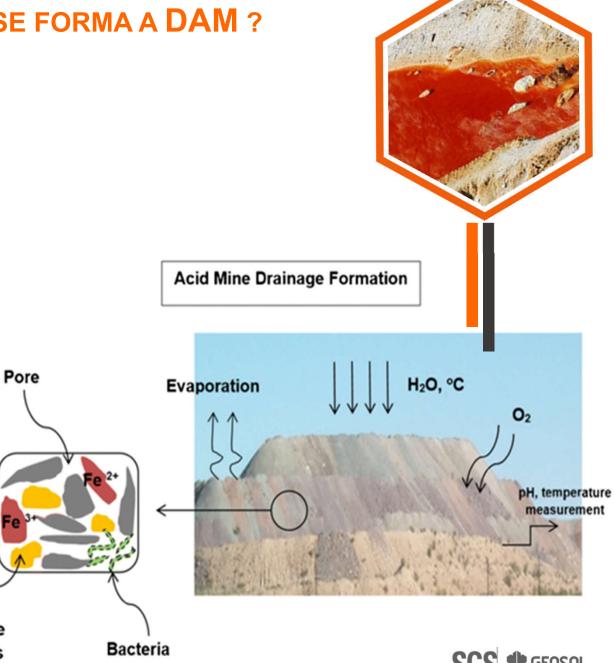
O Método Cinético consiste em procedimentos capazes determinar o comportamento da amostra nas **condições ambientais** e a velocidade com que ocorre o processo de formação de ácido.

COMO SE FORMA A DAM?

Sulphide

Minerals

Quando nos resíduos de mineração determinados minerais existem sulfetados, e na presença de água, oxigênio e microorganismo, esses minerais são oxidados e podem dar origem à solução aquosa ácida, denominada drenagem ácida de minas (DAM), que lixivia os minerais sulfetados presentes resíduo no produzindo um lixiviado rico em metais dissolvidos e ácido sulfúrico.



ABORDAGEM ALTERNATIVA

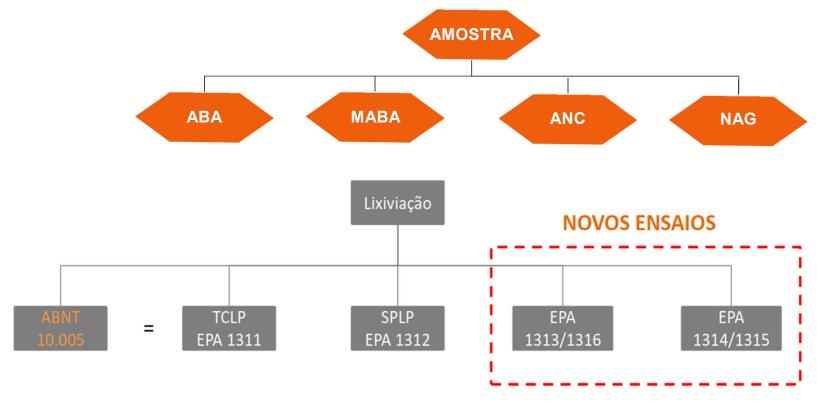
Química Global: 3050b, ISO 11466.3 (água regia), ISO 14869-1 (abertura total), S total Contexto Geológico Não Indicativo + Contexto Geológico Indicativo + S Total baixo teor de S Total **ABNT 10.004** / USEPA ABNT 10.004 MABA/ABA Ensaios NAG (1313/1316/ / USEPA estáticos ANC 1311/1312 (1313/1316/ 1311/1312) **ASTM FREE ENSAIOS DE CAMPO I FACH** 5744 Ensaios **ASTM** FREE **ENSAIOS DE** cinéticos ABORDAGEM COMPLEMENTAR PARA MELHORIA DAS **LEACH** 5744 **CAMPO** PREDIÇÕES (comportamento de longo prazo)

Legislação brasileira considera para classificação de resíduos sólidos a norma NBR 10004:2004



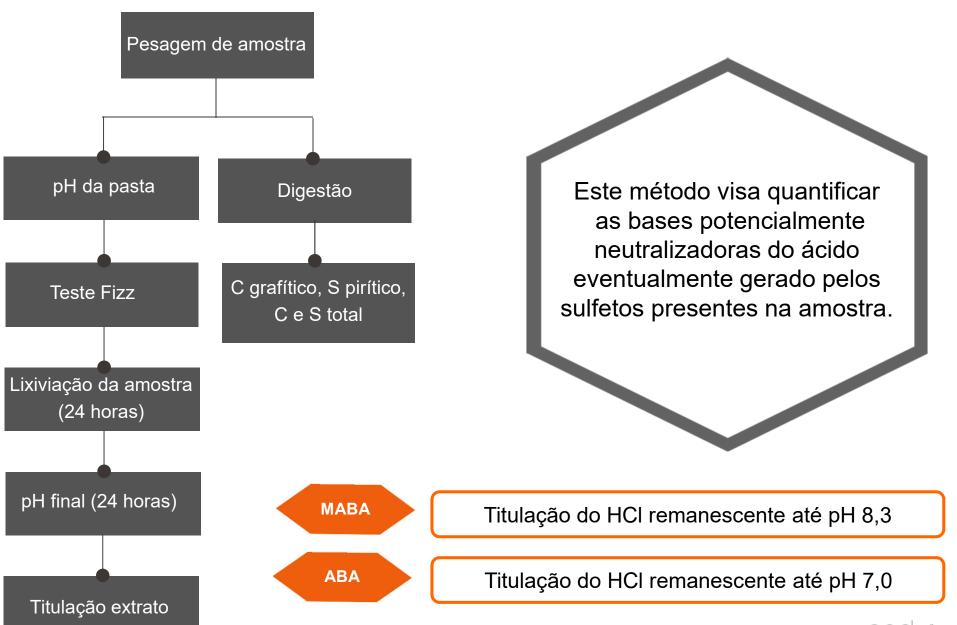
ENSAIOS ESTÁTICOS

Os métodos consistem em ensaios de curta duração para determinar o potencial gerador de ácido das amostras. Esse método consiste na determinação do balanço ou contabilização ácido-base dos minerais potencialmente geradores de acidez e dos minerais potencialmente consumidores de acidez de uma amostra.





MABA / ABA - Modified Acid-Base Accounting





MABA / ABA - INTERPRETAÇÃO

Critério	Potencial Gerador de Ácido
Se NNP=PN-PA < 0	Potencialmente Geradora de Ácido
Se NNP=PN-PA > 0	Potencialmente Neutralizante de Ácido.
Se NNP= - 20 a + 20 kg /tCaCO3	pode tornar-se ácida ou permanecer neutra "Incerteza"
Se NNP < -20 kg / tCaCO3	Amostra é Potencialmente Geradora de ácido.
Se NNP > 20 kg / tCaCO3	Amostra Não Geradora de ácido.

A principal **limitação** deste teste é que ele mede somente a capacidade de produção e consumo de ácido, não considera as diferenças entre as respectivas taxas de dissolução de minerais produtores de ácido e neutralizadores. **O que poderia ser observado em testes Cinéticos ou Lixiviação.**

Relatório da análise de MABA						
SGS & GEOSOL		Amostra				
		22/06/2021				
PARAMETRO	UNIDADE	Rejeito de beneficiamento de Ouro				
Adiçao de HCl Total no final de 24h	mL	20,0				
Carbonato	%C	<0,07				
Enxofre Total	%S	1,34				
HCI (FC)	-	0,99				
HCI (N)	N	0,1				
HCI Consumido	mL	0,55				
HCI Inicial	mL	20,0				
NaOH (FC)	-	0,97				
NaOH (N)	N	0,1				
Peso da amostra	g	2,0				
pH 1:1 Peso e volume	-	8,62				
pH após 24h (após 24 horas)	-	<2				
Potencial de Geração de Acidez	tCaCO3/milt	40,63				
Potencial de Neutralização de Acidez	tCaCO3/milt	13,71				
Potencial de Neutralização Líquido	tCaCO3/milt	-26,92				
Razão do Potencial de Neutralização	tCaCO3/milt	0,34				
Sulfato	%S	0,04				
Sulfeto	%S	1,30				
Taxa Efervescência 1-4	-	1				
Volume gasto de NaOH até pH 8,3	mL	14,7				



Pesagem de amostra NAG – Net Acid Generation

Este método visa determinam o equilíbrio entre os componentes produtores e consumidores de ácido das amostras, após oxidação da por peróxido de hidrogênio, seguida de titulação do H⁺ remanescente.

Titulação da amostra (Ph 4,5 e 7,0)

Digestão com

peróxido

Medição

de

NAG_Ph



NAG - INTERPRETAÇÃO

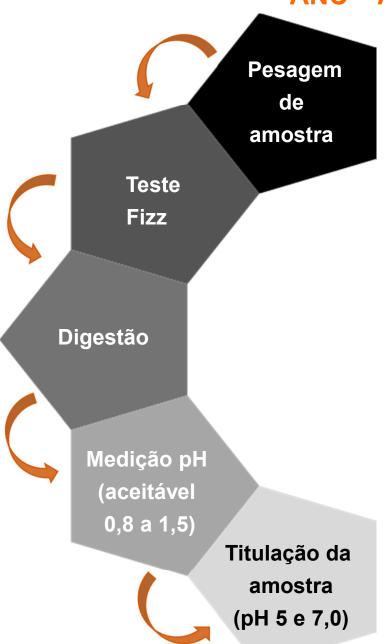
Relatório de amostra de NAG				
SGS . GEOSOL	Amostra			
	01/07/2021			
PARAMETRO	UNIDADE	Rejeito		
NAG	119,07			
NAGpH	2,28			

NAGpH	NAG	Potencial ácido da amostra
≥ 4,5	0	Não formadora de ácido
< 4,5	≤ 5 *	Potencial formadora de ácidos – baixa capacidade (PAF-LC)
< 4,5	> 5 *	Potencialmente formadora de ácido (PAF)

A principal **limitação** deste teste é que a forte oxidação por peróxido pode superestimar a quantidade de enxofre, isso porque formas menos reativas presentes na amostra também são oxidadas.



ANC – Acid Neutralising Capacity



Este método visa determinar capacidade de **tamponamento** ou habilidade neutralizante inerente de um material (geralmente devido à presença de carbonatos minerais, e alguns silicatos).



ANC - INTERPRETAÇÃO

Relatório de ANC						
SGS & GEOSOL		Amostras				
		22/03/2021	22/03/2021 22/03/2021 22/03/2021 22			
PARAMETRO	UNIDADE	REJ Cianeto	REJ FLOTAÇÃO A	REJ FLOTAÇÃO B	REJ FLOTAÇÃO C	
ANC (CaCO3)	tCaCO3/mil	5,07	1,52	7,33	4,12	
ANC (H2SO4)	KgH2SO4/t	49,7	14,9	71,8	40,4	
Molaridade do HCI	М	0,5	0,5	0,5	0,5	
Molaridade do NaOH	М	0,5	0,1	0,5	0,5	
Peso	g	2,0	2,0	2,0	2,0	
PH Após Fervura	-	<2	<2	<2	<2	
pH Após Titulação até 7	-	7,09	7,08	7,06	7,08	
Taxa Efervescência 0-5	-	2	1	2	2	
Volume de NaOH até pH 7 (Amostra	mL	17,2	34,9	15,3	18,0	
Volume de NaOH até pH 7 (Branco)	mL	21,5	41,0	21,5	21,5	
Volume do HCI Inicial na Amostra	mL	20,0	8,0	20,0	20,0	
Volume do HCI Inicial no Branco	mL	20,0	8,0	20,0	20,0	

Faixas recomendadas de ANC (em Kg H2SO4/t) para cada taxa Fizz

Taxa Fizz	0	1	2	3	4	5
ANC Limite Inferior	-	10	40	100	200	400
ANC Limite Superior	10	40	100	200	400	-

Quanto **maior** a capacidade neutralizante, **menor** a probabilidade de problemas com a geração ácida.



LIXIVIAÇÃO DE METAIS



	EPA 1311	EPA1312	EPA 1313	EPA 1314	EPA 1315**	EPA 1316
Razão(S/L)	1:20	1:20	1:10	Coluna	Corpo de prova	(1:1) (1:2) (1:3) (1:4) (1:10)(1:20)
Tempo (Hs)	18	18	(24) (48) (72)		(2)(23)(48)	(24)(48)(72)
Dias	± 1	± 1	(1 a 3)	7	(7)(14)(28)(42)(49)(63)	-
Eluente	Ácido acético, NaOH	H2SO4/HNO3	(HNO3)(H2O) (KOH)	Água deionizada*	Água ultrapura	Água ultrapura
Faixa de Ph	2,88 e 4,93	4,20	2 a 12	In natura	In natura	In natura
Extratos gerados	1	1	9	9	9	6
Massa Total (g)	50	50	360	± 4000	± 1500	1375

Possibilidade de Customização dos ensaios:

EPA1314

*Adequando às condições naturais do ambiente e disposição do material, pode ser usado em solução da própria barragem, água natural de rios ou córregos, etc.

EPA1315

**Inertização do material. Ex.: utilizando cimento.

Aproximação as condições dos testes às condições naturais em que a amostra está submetida.



ENSAIOS CINÉTICOS

Através do ensaio cinético (célula úmida, free leach, coluna submersa) pode-se identificar formas de prevenção de acidificação do meio, gerando banco de dados de longo prazo sobre como o material irá se comportar ao longo do tempo quando exposto aos diversos intemperismos, complementando os resultados dos ensaios estáticos.

Simulam as condições reais de campo, em escala de laboratório. Geralmente necessitam de maior tempo de execução e deveriam seguir os ensaios estáticos ainda que estes não indiquem potencial gerador de ácido.

Por serem testes de longa duração (até 6 meses), usualmente os custos associados são mais altos que para os ensaios estáticos. Levando muitas vezes ao encerramento prematuro do estudo.

SGS & GEOSOL

COLUNA SUBMERSA

Tem como princípio a passagem de um eluente, em fluxo ascendente, através de uma coluna contendo o material granular (objeto do estudo) moderadamente empacotado.

Colunas submersas permitem simular o intemperismo sofrido por rejeitos inundados (bacia de rejeitos).



Permite simular as condições naturais do ambiente e disposição do material, porém de forma acelerada.

Permite customizações da água ou solução utilizada, introdução de gases como N₂, a depender do objetivo do estudo.

CÉLULA ÚMIDA - ASTM

▼ Tem como princípio o contato do material com fluxos alternados e controlados de ar seco e úmido, lixiviando o mesmo.



Teste usado para estudos de intemperismo acelerado e também para avaliação de potencial de geração ácida de determinado material.



FREE LEACH

Tem como princípio o escoamento livre de água através da amostra, aplicando ciclos semanais com períodos controlados de incidência e ausência de luz (controlado por software - SCAD) e de adição de água.





Teste usado para estudos de intemperismo acelerado e também para avaliação de potencial de geração ácida do material

Muito solicitado nos estudos de DAM dos estéreis (deposito de rejeitos e pilhas de estéreis).

COMPARANDO OS TESTES CINÉTICOS

	Célula úmida	Free leach	lisímetro	Coluna submersa *
Massa (g)	2000	2000	250000	4000
Granulometria	6,5 mm	4 mm	natural	6,5 mm
Tempo resposta	20 semanas	20 semanas	1 ano	20 semanas
Tempo para gerar extrato	7 dias	30 dias	1 a 7 meses	7 dias
qualificação	Ácido ou básico	Ácido ou básico	Ácido ou básico	Ácido ou básico
Ensaios químicos	Ânions, cátions, pH, eH, Cond. OD	Ânions, cátions, pH, eH, Cond. OD	Ânions, cátions, pH, eH, Cond. OD	Ânions, cátions, pH, eH, Cond. OD

Possibilidade de Customização dos ensaios:

Adequando o teste às condições naturais do ambiente e disposição do material, podendo ser utilizado solução da própria barragem, água natural de rios ou córregos, soluções com componentes orgânicos, inorgânicos ou carga microbiológica, alterações de ph, proporção, etc.



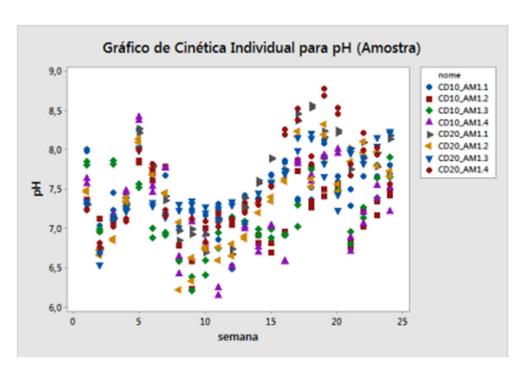
RESULTADOS

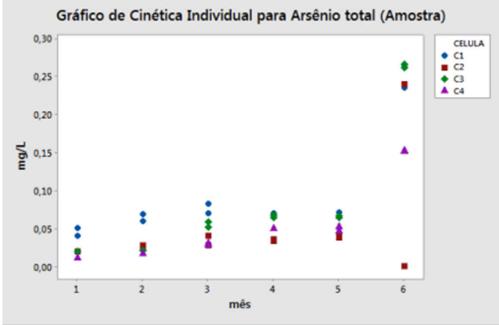
Gráfico de cinética de pH em Célula Úmida

Exemplifica a variação do comportamento das amostras em relação ao pH ao longo das semanas.

Gráfico de cinética de desprendimento de As em Free Leach

Observa-se que no 6° mês de teste ocorre uma elevação no desprendimento de As nas amostras estudadas.







CONCLUSÕES

Os critérios para a escolha de qual tipo de teste empregar devem se basear na informação sobre a capacidade que o teste possui de reproduzir as reais condições de campo em um tempo relativamente mais curto que na natureza. Depende também de quais resposta se pretende buscar, e do tipo de material que está sendo estudado.

Os ensaios **Estáticos** dão um indicativo da capacidade de geração e neutralização de ácidos do material. Enquanto que os **Cinéticos** auxiliam no **entendimento da geração de DAM ao longo do tempo**, bem como podem prever a qualidade da água lixiviada.

Os ensaios Cinéticos podem e devem ser usados para fins de monitoramento continuo e não somente para classificação e qualificação do material. Isso porque o comportamento do material pode mudar com o tempo, criando a necessidade de constante caracterização.

Porém a demanda por ensaios Cinéticos não tem acompanhado a crescente demanda por ensaios Estáticos dos últimos meses. Isso demonstra que o processo de monitoramento contínuo de DAM no Brasil ainda está em amadurecimento e há muito que ser desenvolvido.



CONCLUSÕES

Conclusões precipitadas considerando apenas um pequeno número de ensaios ou testes que não estão alinhados com o tipo de material e/ou objetivos do estudo, podem prejudicar a predição e levar a conclusões equivocadas e com isso gerar riscos e passivos ambientais!





Fabiana Pedersoli

E-mail: fabiana.pedersoli@sgsgeosol.com.br (31) 3045-0206 (31) 99223-0438

Matriz

Rodovia MG010, Km 24,5, Bairro Angicos CEP: 33206-240 – Vespasiano/MG (31) 3045-0200

Filial Parauapebas Filial Brasília Unidade Ouro Preto Filial Goiânia

Acesso ao escopo de acreditação INMETRO CRL386:

 $www.inmetro.gov.br/laboratorios/rble/lista_laboratorios.asp?sigLab=\&codLab=0386\&tituloLab=\&uf=\&pais=\&classe_ensaio=\&area_atividade=\&descr_escopo=\&Submit2=Buscar$