

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA  
CAMPUS CAÇAPAVA DO SUL  
BACHARELADO EM GEOLOGIA**

**CLARICE GALHARDI**

**APLICAÇÃO DE MÉTODO ESTÁTICO PARA PREDIÇÃO DE DRENAGEM  
ÁCIDA DE MINA: ESTUDO EM OCORRÊNCIA DE SULFETOS METÁLICOS NA  
BACIA DO CAMAQUÃ/ RS - BRASIL**

**Caçapava do Sul**

**2021**

**CLARICE GALHARDI**

**APLICAÇÃO DE MÉTODO ESTÁTICO PARA PREDIÇÃO DE DRENAGEM  
ÁCIDA DE MINA: ESTUDO EM OCORRÊNCIA DE SULFETOS METÁLICOS NA  
BACIA DO CAMAQUÃ/ RS - BRASIL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Curso de Geologia da Universidade Federal  
do Pampa, como requisito parcial para obtenção  
do Título de Bacharel em Geologia.

Orientadora: Dra. Cristiane Heredia Gomes

Coorientador: Dr. Adilson do Lago Leite

**Caçapava do Sul  
2021**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do  
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

G155a Galhardi, Clarice  
APLICAÇÃO DE MÉTODO ESTÁTICO PARA PREDIÇÃO DE DRENAGEM  
ÁCIDA DE MINA: ESTUDO EM OCORRÊNCIA DE SULFETOS METÁLICOS NA  
BACIA DO CAMAQUÃ/ RS - BRASIL / Clarice Galhardi.  
89 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade  
Federal do Pampa, GEOLOGIA, 2021.

"Orientação: Cristiane Heredia Gomes".

1. Drenagem Ácida de Mina. 2. Balanço de Ácido-Base. 3.  
Sulfetos Metálicos. I. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
Universidade Federal do Pampa

**CLARICE GALHARDI**

**APLICAÇÃO DE MÉTODO ESTÁTICO PARA PREDIÇÃO DE DRENAGEM  
ÁCIDA DE MINA: ESTUDO EM OCORRÊNCIA DE SULFETOS METÁLICOS NA  
BACIA DO CAMAQUÃ/RS - BRASIL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Curso de Geologia da Universidade Federal  
do Pampa, como requisito parcial para  
obtenção do Título de Bacharel em Geologia.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em:

07 de maio de 2021.

Banca examinadora:

---

Profa. Dra. Cristiane Heredia Gomes

Orientadora

UNIPAMPA

---

Prof. Dr. Adilson do Lago Leite

Coorientador  
UFOP

---

Prof. Ms. Luiz Delfino Albarnaz

UNIPAMPA

---

Samuel do Lago Leite

NEXA Resources



Assinado eletronicamente por **LUIZ DELFINO TEIXEIRA ALBARNAZ, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 12/05/2021, às 16:36, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **CRISTIANE HEREDIA GOMES, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 12/05/2021, às 16:56, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Samuel Bouças do Lago, Usuário Externo**, em 14/05/2021, às 10:19, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0524105** e o código CRC **8D162D7C**.

Universidade Federal do Pampa, Campus Caçapava do Sul

## AGRADECIMENTOS

Parafraseando a revolucionária artista Violeta Parra: “Gracias a la vida que me ha dado tanto”, inicio os agradecimentos pelo Universo e Planeta Terra pela possibilidade de experienciar a vida e a Natureza, e nesse sentido, agradeço a Geologia por tornar minha vida fascinante.

Agradeço a minha família pela construção de parte do que eu sou hoje.

Agradeço aos senhores Luiz Inácio Lula da Silva e Fernando Haddad por terem criado a Universidade na qual me formo e por possibilitarem o ingresso de pessoas de baixa renda como eu através dos programas de bolsas de permanência.

Agradeço a Universidade Federal do Pampa por todo o acolhimento e suporte dados durante todo o curso, principalmente o pessoal do NuDE que nunca mediu esforços para auxílio tanto em questões financeiras quanto psicológicas. Agradeço Caçapava do Sul e todos os amigos caçapavanos que fiz e que tanto me ajudaram com sua amizade e compaixão.

Agradeço todos os meus professores e professoras da Graduação pelo conhecimento transmitido e pelas amizades feitas. Com certeza me lembrarei de vocês para sempre.

Agradeço o apoio e a confiança da minha orientadora Cristiane Heredia Gomes.

Agradeço, de coração, todo o auxílio dado pelo meu coorientador Adilson do Lago Leite que acreditou nessa pesquisa. Sem ele esse trabalho não teria sido concluído.

Agradeço ao geólogo Samuel Boucas do Lago e ao senhor Paul Cezanne Pinto pela concessão das amostras. Agradeço, em especial, o Samuel por ter participado da banca e dado a devida atenção ao contribuir com discussões essenciais para o trabalho.

Agradeço à Universidade Federal de Ouro Preto pela utilização dos laboratórios e equipamentos nas análises mineralógicas e pelo investimento que possibilitou a realização das análises químicas. Agradeço ao professor Victor de Andrade Alvarenga Oliveira pela generosidade e apoio. Agradeço ao professor Aníbal, a Paula e ao Matheus pelo auxílio nos procedimentos laboratoriais.

Agradeço ao professor Cesar Mendonça e a Fundação Gorceix pela pulverização das amostras e utilização dos equipamentos utilizados nas descrições visuais.

Agradeço ao querido amigo Maciel Jorge de Souza pelas contribuições, discussões e reflexões acerca do estudo. Agradeço aos amigos André Ramalho e John Goraski pelo recebimento e transporte das amostras.

Agradeço ao querido amigo Almiro Sant’ana Júnior pela minha vinda a Ouro Preto e pela agradável convivência que tive durante a realização desse trabalho.

Agradeço ao melhor amigo Diogo Gabriel Sperandio pelo amor e amizade desmedidos.

“Nem sempre é ouro aquilo que nos seduz”.

Liminha / Sérgio Dias

## RESUMO

Os depósitos minerais são recursos essenciais para o desenvolvimento da sociedade muito embora protagonizem grande contribuição para os impactos ambientais que prejudicam a qualidade do meio ambiente. As atividades de mineração promovem pilhas de rejeitos a partir de minas ativas, inativas e abandonadas, liberando no meio ambiente grandes concentrações de sulfatos e metais pesados que contaminam os solos, as águas superficiais e subterrâneas. Os metais (Pb, Zn, Cu, etc.) extraídos dos processos de mineração são muitas vezes tóxicos e sua mineração, pode, sob certas condições, liberar elementos nocivos que ativam, migram e se acumulam em vários meios-alvo, afetando direta ou indiretamente plantas, animais e seres humanos. Este processo ocorre a partir de uma solução aquosa denominada Drenagem Ácida de Mina (DAM) que percola nos rejeitos e estéreis das minas e possui um baixo pH, facilitando o armazenamento e transporte dos elementos tóxicos. No intuito de prever um impacto ambiental antes mesmo da mineração iniciar é necessário realizar um estudo de predição da DAM para verificar se ela pode ocorrer e quais serão as consequências em situações afirmativas. Este trabalho utiliza a aplicação de um teste estático chamado de Balanço de Ácido-Base para prever se rochas provenientes de uma ocorrência de sulfetos metálicos em Caçapava do Sul – RS são potencialmente formadoras de DAM ou não. Para a aplicação do teste foi realizada caracterização químico-mineralógica das amostras e ensaios químicos para obtenção dos parâmetros Potencial de Ácido e Potencial de Neutralização. As amostras de Pb-Zn resultaram em valores que as enquadram como material potencialmente não formador de DAM. As amostras de Cu resultaram em valores que as caracterizam como material potencialmente formador de DAM. Apesar de um estudo de predição de DAM completo requerer uma maior amostragem e a aplicação e comparação de mais de um teste estático, juntamente com a aplicação de testes cinéticos, uma única amostra com caráter potencialmente formador de DAM já denota que parte do material em questão irá formar DAM nas condições específicas.

Palavras-Chave: Drenagem Ácida de Mina; Sulfetos Metálicos, Balanço de Ácido-Base.



## ABSTRACT

Mineral deposits are essential resources for the development of society, although they make a major contribution to environmental impacts that harm the quality of the environment. Mining activities promote piles of tailings from active, inactive and abandoned mines, releasing large concentrations of sulphates and heavy metals into the environment that contaminate soils, surface and groundwater. Metals (Pb, Zn, Cu, etc.) extracted from mining processes are often toxic and their mining can, under certain conditions, release harmful elements that activate, migrate and accumulate in various target media, directly or indirectly affecting indirectly plants, animals and humans. This process occurs from an aqueous solution called Acid Mine Drainage (AMD) that percolates in the waste and sterile mines and has a low pH, facilitating the storage and transport of toxic elements. In order to predict an environmental impact even before mining starts, it is necessary to conduct a prediction study for AMD to see if it can occur and what the consequences will be in affirmative situations. This work uses the application of a static test called the Acid-Base Balance to predict whether rocks originating from an occurrence of metallic sulfides in Caçapava do Sul - RS are potentially forming AMD or not. For the application of the test, chemical-mineralogical characterization of the samples and chemical tests were carried out to obtain the parameters Acid Potential and Neutralization Potential. The Pb-Zn samples resulted in values that fit them as potentially non-DAM forming material. Cu samples resulted in values that characterize them as potentially forming AMD material. Although a complete DAM prediction study requires greater sampling and the application and comparison of more than one static test, together with the application of kinetic tests, a single sample with a potentially DAM-forming character already denotes that part of the material in question will form DAM under specific conditions.

Key words: Acid Mine Drainage; Metallic Sulphides, Acid-Base Balance.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo.....	24
Figura 2 - a) Mapa de localização das sub-bacias; b) Mapa geográfico das sub-bacias. ....	25
Figura 3 - a) Mapa geológico da Bacia do Camaquã; b) região das Minas do Camaquã. ....	26
Figura 4 - Mapa geológico da região das Minas do Camaquã. ....	29
Figura 5 - Descrição das unidades litoestratigráficas aflorantes na região das Minas do Camaquã. ....	31
Figura 6 - Abordagem da "Roda". ....	35
Figura 7 - Fluxograma para método da efervescência.....	46
Figura 8 - Amostras de Pb-Zn. ....	50
Figura 9 - Amostras de Cu.....	51
Figura 10 - Pastilhas confeccionadas para análise do MEV-EDS.....	53
Figura 11 - Amostra de Pb-Zn utilizada no teste de efervescência. ....	56
Figura 12 - Amostra de Cu utilizada no teste de efervescência.....	56
Figura 13 – Amostras de Pb-Zn e Cu em solução com HCl. ....	57
Figura 14 - Titulação com NaOH. ....	58
Figura 15 - Amostra de Pb-Zn com mineralizações massivas de galena e esfalerita e presença de minerais carbonáticos preenchendo as cavidades pré-existentes da rocha. ....	60
Figura 16 - Amostra de Pb-Zn com mineralizações massivas de galena e esfalerita e presença de concentrações de minerais carbonáticos. ....	61
Figura 17 - Difratograma da amostra de Pb-Zn.....	62
Figura 18 - Imagens dos minerais presentes na amostra de Pb-Zn. A) composição química dos minerais; B) minerais que possuem S; C) minerais que possuem Pb; D) minerais que possuem Cu; E) minerais que possuem Zn; F) minerais que possuem K; G) minerais que possuem Si. 63	
Figura 19- Imagens dos minerais presentes na amostra de Pb-Zn. A) composição química dos minerais; B) minerais que possuem S; C) minerais que possuem Cu; D) minerais que possuem Pb; E) minerais que possuem K; F) minerais que possuem Al; G) minerais que possuem Si. 64	
Figura 20 - Imagens dos minerais presentes na amostra de Pb-Zn. A) composição química dos minerais; B) minerais que possuem S; C) minerais que possuem Cu; D) minerais que possuem Pb; E) minerais que possuem K; F) minerais que possuem Al; G) minerais que possuem Si. 65	
Figura 21- Amostra de cobre indicando a presença de mineralizações e veios preenchidos por caulinita. ....	70

Figura 22 - Amostra de cobre evidenciando a classificação de arenito bem selecionado de textura fina a muito fina e coloração acinzentada. ....	70
Figura 23 - Mineralizações massivas de sulfetos de cobre e ferro disseminadas ao redor de estruturas como veios e fraturas. ....	71
Figura 24 - Veios grossos de sulfetos de Cu e Fe circundando veios de calcita. ....	71
Figura 25 - Amostra de cobre onde é possível notar as mineralizações de sulfetos de cobre e ferro (coloração amarelada) e alguns veios preenchidos por hematita (coloração avermelhada) presentes na rocha.....	72
Figura 26 - Difratoograma da amostra de cobre.....	73
Figura 27 - Imagens dos minerais presentes na amostra de Cu. A) composição química dos minerais; B) minerais que possuem S; C) minerais que possuem Fe; D) minerais que possuem Cu. ....	74
Figura 28 - Imagens dos minerais presentes na amostra de Cu. A) composição química dos minerais; B) minerais que possuem S; C) minerais que possuem Fe; D) minerais que possuem Cu; E) minerais que possuem Ca; F) minerais que possuem Al; G) minerais que possuem Si. ....	75
Figura 29 - Imagens dos minerais presentes na amostra de Cu. A) composição química dos minerais; B) minerais que possuem S; C) minerais que possuem Fe; D) minerais que possuem Cu; E) minerais que possuem O; F) minerais que possuem Al; G) minerais que possuem Si. ....	76
Figura 30 - Imagens dos minerais presentes na amostra de Cu. A) composição química dos minerais; B) minerais que possuem S; C) minerais que possuem Fe; D) minerais que possuem Si; E) minerais que possuem Al; F) minerais que possuem Cu; G) minerais que possuem Ca. ....	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Campos de paleostress da Bacia do Camaquã. ....	28
Tabela 2 - Mineralizações da Bacia do Camaquã.....	32
Tabela 3 - Fatores ambientais da DAM.....	34
Tabela 4 – Tamanhos da pulverização das amostras.....	51
Tabela 5 - Quantidades das amostras digeridas para análise ICP-OES.....	54
Tabela 6 - Amostras utilizadas na análise do AP. ....	55
Tabela 7 - Classificação de efervescência. ....	57
Tabela 8 - Resultados quantitativos obtidos pela análise ICP-OES.....	66
Tabela 9 – Valores utilizados no cálculo do NP.....	67
Tabela 10 - Resultados de enxofre total para as amostras de Pb-Zn. ....	68
Tabela 11 - Resultados quantitativos obtidos pela análise ICP-OES.....	78
Tabela 12 – Valores utilizados no cálculo NP.....	79
Tabela 13 - Resultados de enxofre total para as amostras de Cu. ....	80

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Oxidação da galena pelo $\text{Fe}^{3+}$ .....	34
Equação 2 - Oxidação da esfalerita pelo $\text{Fe}^{3+}$ .....	34
Equação 3 - Potencial de Neutralização Líquido.....	37
Equação 4 - Razão do Potencial de Neutralização.....	37
Equação 5 - Potencial de Ácido.....	39
Equação 6 - Oxidação da pirita.....	39
Equação 7 - Neutralização do ácido pelo $\text{CaCO}_3$ .....	40
Equação 8 - Cálculo do percentual de enxofre obtido através do ICP.....	41
Equação 9 - Neutralização do $\text{H}_2\text{SO}_4$ por um mol de $\text{CaCO}_3$ .....	43
Equação 10 - Neutralização do $\text{H}_2\text{SO}_4$ por dois moles de $\text{CaCO}_3$ .....	43
Equação 11 - Cálculo do Potencial de Ácido.....	54
Equação 12 - Cálculo do Potencial de Neutralização.....	58
Equação 13 - Potencial de Neutralização da amostra de Pb-Zn.....	67
Equação 14 - Potencial de Ácido da amostra de Pb-Zn.....	68
Equação 15 - Potencial de Neutralização Líquido da amostra de Pb-Zn.....	68
Equação 16 - Razão do Potencial de Neutralização da amostra de Pb-Zn.....	68
Equação 17 - Potencial de Neutralização da amostra de Cu.....	80
Equação 18 - Potencial de Ácido da amostra de Cu.....	81
Equação 19 - Potencial de Neutralização Líquido da amostra de Cu.....	81
Equação 20 - Razão do Potencial de Neutralização da amostra de Cu.....	81

## LISTA DE ABREVIATURAS

µm - micrômetros

Ag - Prata

Al - Alumínio

As - Arsênio

Ba - Bário

Br - Bromo

C - Celsius

Ca - Cálcio

Cd - Cádmio

Cl - Cloro

Cm - Centímetros

Co - Cobalto

Cu - Cobre

F - Flúor

Fe - Ferro

g - Gramas

g/t - Gramas por toneladas

H - Hidrogênio

Hg - Mercúrio

K - Potássio

kg - Quilos

km - Quilômetros

L - Leste

m - Metros

Ma - Milhões de anos

mE - Metros Leste

Mg - Magnésio

mg/L - Miligramas por litro

mm - Milímetros

Mn – Manganês

Mo - Molibdênio

mS - Metros Sul

N - Norte

Na - Sódio

NE - Nordeste

Ni - Níquel

NW - Noroeste

O - Oeste

O<sub>2</sub> - Oxigênio

P - Fósforo

p - página

Pb - chumbo

PbS - Galena

pH - Potencial Hidrogeniônico

S - Enxofre

Si - Sílica

S - Sul

Sb - Antimônio

Se - Selênio

SE - Sudeste

Sn - Estanho

SSW – Sul-Sudoeste

SW - Sudoeste

t - toneladas

vol - Volume

Zn - Zinco

## LISTA DE SIGLAS

ABA – *Acid Base Accounting*

AgNO<sub>3</sub> - Nitrato de Prata

AP – *Acid Potencial*

CaCO<sub>3</sub> - Carbonato de Cálcio

CBC - Companhia Brasileira de Cobre

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

DAM - Drenagem Ácida de Mina

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX - Difratômetro de Raio-X

EC - Condutividade Elétrica

Eh - Potencial Oxidativo

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Peróxido de Hidrogênio

HCl - Ácido Clorídrico

HF - Ácido Fluorídrico

HNO<sub>3</sub> - Ácido Nítrico

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICP-OES - Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

INAP - *International Network for Acid Prevention*

KI - Iodeto de Potássio

KIO<sub>3</sub> - Iodato de Potássio

MEV-EDS - Microscópio Eletrônico de Varredura-Espectrômetro de Energia Dispersiva

MEND - *Mining Environmental Nature Drainage*

MnO<sub>2</sub> - Dióxido de Manganês

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Carbonato de Sódio

NAF - Potencialmente não formador de ácido

NAG - *Net Acid Generation*

NaOH - Hidróxido de Sódio

NNP - Potencial de Neutralização Líquido

NP – *Neutralization Potencial*

NPR - Razão do Potencial de Neutralização



PAF - Potencialmente formador de ácido

UTM - *Universal Transversa de Mercator*

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1 Objetivos gerais .....</b>	<b>21</b>
<b>2.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>22</b>
<b>3 JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>22</b>
<b>4 ÁREA DE ESTUDO.....</b>	<b>23</b>
<b>4.1 Localização .....</b>	<b>23</b>
<b>4.2 Contexto Geológico.....</b>	<b>24</b>
<b>4.2.1 Geologia Regional.....</b>	<b>24</b>
<b>4.2.2 Geologia Local .....</b>	<b>28</b>
<b>4.2.3 Mineralizações .....</b>	<b>31</b>
<b>5 ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>32</b>
<b>5.1 Drenagem Ácida de Mina (DAM) .....</b>	<b>33</b>
<b>5.1.1 Trabalhos anteriores .....</b>	<b>36</b>
<b>5.2 Testes Estáticos .....</b>	<b>38</b>
<b>5.2.1 Balanço de Ácido-Base (Acid Base Accounting – ABA).....</b>	<b>38</b>
<b>5.2.2 Geração de Ácido Líquido (Net Acid Generation – NAG) .....</b>	<b>47</b>
<b>6 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>49</b>
<b>6.1 Amostragem e Preparação.....</b>	<b>49</b>
<b>6.2 Descrição Visual.....</b>	<b>51</b>
<b>6.3 Análises Mineralógicas.....</b>	<b>52</b>
<b>6.3.1 Difração de Raios-X.....</b>	<b>52</b>
<b>6.3.2 Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectrômetro de Energia         Dispersiva (MEV-EDS) .....</b>	<b>52</b>
<b>6.4 Análises Químicas.....</b>	<b>54</b>
<b>6.5 Balanço de Ácido-Base (ABA) .....</b>	<b>54</b>

6.5.1 Potencial de Ácido (AP) .....	54
6.5.2 Potencial de Neutralização (NP).....	55
<b>7 RESULTADOS .....</b>	<b>59</b>
7.1 Amostras de Chumbo-Zinco.....	59
7.1.1 Balanço de Ácido-Base .....	67
7.2 Amostras de Cobre .....	69
7.2.1 Balanço de Ácido-Base .....	79
<b>8 DISCUSSÕES .....</b>	<b>80</b>
<b>9 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>82</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>83</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As atividades minerárias sempre estiveram presente na vida das civilizações primitivas e modernas por fornecerem recursos minerais importantes para o bem-estar da sociedade. No entanto, apesar da dependência da sociedade de minérios como chumbo, cobre, zinco, prata, ferro, entre outros, há uma grande problemática ambiental envolvida na sua extração. Globalmente, estima-se que o processamento de minério de chumbo tenha liberado cerca de 300 milhões de toneladas do elemento no meio ambiente (SINGH & LI, 2013) e que seu beneficiamento, de maneira geral, libera grandes quantidades de cádmio e chumbo no meio ambiente (DUDKA & ADRIANO, 1997).

Na medida em que os minerais são extraídos, pilhas e barragens de rejeitos resultantes do beneficiamento dos minérios e estéreis com baixos teores são expostos ao intemperismo, liberando grandes concentrações de acidez, sulfato e metais pesados nas águas superficiais, subterrâneas e nos solos (NORDSTROM & ALPERS, 1999). A mineração também libera metais pesados que podem migrar e se acumular em vários meios-alvo, afetando plantas, animais e seres humanos (SINGH & LI, 2013) e produzindo contaminação multi-elementar e toxicidade.

Todas essas situações tornam fundamentais medidas de identificação e controle desses elementos tóxicos. Já que as concentrações de chumbo e outros elementos são liberadas no meio físico a partir de uma solução aquosa denominada Drenagem Ácida de Mina (DAM), é a partir do estudo de predição dessa solução que é possível identificar a ocorrência e projetar a mitigação das contaminações. A DAM se inicia quando rochas contendo minerais sulfetados são retiradas da terra pelas atividades de mineração e, quando dispostas na superfície terrestre, oxidam-se por reação com água e oxigênio atmosférico (MELLO; DUARTE; LADEIRA; 2014).

O estudo de predição de DAM aborda sua probabilidade de ocorrência e suas consequências, caso ocorra. Vários procedimentos são utilizados para prever a DAM, dos quais os mais aplicados são: testes estáticos, testes cinéticos e modelagem matemática. Os testes estáticos e cinéticos são baseados na suposição de que as reações geoquímicas são os principais fatores que controlam a qualidade da DAM (SALOMONS, 1994).

Os testes estáticos são ensaios laboratoriais que envolvem a quantificação direta dos potenciais totais de geração ácida e de neutralização de amostras rochosas, enquanto os testes cinéticos medem esses potenciais em relação ao tempo por meio da percolação direta de água

e oxigênio nas amostras. Por sua vez, os modelos geoquímicos equacionam reações entre a água e as rochas sob condições conhecidas.

Nos trabalhos preditivos, a caracterização mineral é fase importantíssima para a identificação e quantificação da DAM, com destaque para a identificação e quantificação das fases minerais sulfetadas. Essa caracterização é imprescindível para os cálculos dos testes estáticos, para a correta interpretação dos testes cinéticos e para a correta conceituação dos modelos geoquímicos. Assim, junto aos testes preditivos mencionados, os roteiros metodológicos de caracterização das rochas sulfetadas para a qualificação e quantificação da DAM devem sempre evoluir para atender suas aplicações preditivas.

No distrito de Minas do Camaquã localizado em Caçapava do Sul – RS, o cobre foi minerado por aproximadamente um século, tendo como consequência a geração de diversos passivos ambientais. Duas décadas após o término dessa atividade, a retomada das pesquisas prospectivas identificou novas ocorrências minerais, dessa vez de sulfetos de chumbo e zinco, com cobre e prata associados.

Essas mineralizações estão presentes em rochas areníticas e conglomeráticas do Grupo Santa Bárbara da Bacia Sedimentar do Camaquã, e claramente demandam pesquisas preditivas sobre o potencial geracional de DAM, incluindo sua qualidade e a quantidade, de modo a auxiliar o gerenciamento ambiental dos efluentes dos futuros empreendimentos minerários na região.

## **2 OBJETIVOS**

Esta seção foi dividida em objetivos gerais e específicos para auxiliar na compreensão do objeto de estudo desse trabalho.

### **2.1 Objetivos gerais**

Pretende-se com esse trabalho contribuir para a metodologia laboratorial preditiva da DAM no Brasil a partir da aplicação de métodos estáticos. Com essa finalidade, foram analisadas amostras rochosas da Bacia Sedimentar do Camaquã, congregando sulfetos metálicos de chumbo e zinco, com cobre e prata associados.

Objetiva-se assim, compreender o comportamento dos materiais geológicos que ocorrem na área de estudo no que diz respeito aos elementos químicos presentes e sua interação com o meio físico. Tenta-se assim contribuir ao estudo da geologia do Escudo Sul-

Riograndense no âmbito dos impactos ambientais provenientes da mineração, realizando investigações preditivas para a DAM na região, uma vez que pesquisas dessa temática para o local são inexpressivas ou inexistentes.

## 2.2 Objetivos específicos

Para aplicar o método estático no estudo de predição de Drenagem Ácida de Mina é necessário:

- Obter amostras de rochas da área de estudo;
- Identificar a composição mineralógica, visando principalmente o reconhecimento dos minerais sulfetados e carbonáticos presentes nas amostras;
- Realizar a análise dos elementos da rocha total afim de complementar a identificação da composição do material em termos de mineralogia;
- Aplicar o teste estático Balanço de Ácido-Base e para isso obter previamente os parâmetros (Potencial de Ácido e Potencial de Neutralização);
- Interpretar os resultados do teste estático, identificando a contribuição da composição mineralógica para os valores obtidos.

## 3 JUSTIFICATIVA

Embora os metais como Pb, Zn, Cu, Ag e Fe sejam emitidos por uma gama variada de atividades produzidas pelos seres humanos, as minerárias tendem a ser as grandes responsáveis pela sua liberação no meio ambiente. A mineração desagrega das rochas os minérios e ao não obter o seu total aproveitamento, cria extensos depósitos de rejeitos que irão interagir com o ambiente, resultando em Drenagem Ácida de Mina (DAM). As formas químicas nas quais, através da mineração, os metais são liberados no ambiente, podem provocar uma maior ou menor biodisponibilidade, de acordo com a sua estrutura química. Quando provocam uma maior biodisponibilidade, ocasionarão impactos ambientais irreversíveis. Sendo assim, a preocupação ambiental em áreas de mineração está relacionada principalmente à DAM.

Conforme ressalta a Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009, o gerenciamento de áreas contaminadas tornou-se obrigatório, inclusive no que diz respeito à adoção de medidas que assegurem o conhecimento das características dessas áreas e dos impactos por elas ocasionados, proporcionando ferramentas necessárias à tomada de decisão

quanto às formas de intervenções mais adequadas. Devido aos altos custos da remediação dos rejeitos geradores de ácido, os empreendimentos minerários devem prever a DAM nos seus resíduos o mais breve possível, afim de selecionar métodos adequados de gerenciamento e remediação (BOUZAHZAH *et al.*, 2013).

A predição de um impacto ambiental como a DAM impede que o meio ambiente seja deteriorado e garante que os recursos financeiros que seriam utilizados para reverter as contaminações oriundas desse processo possam ser economizados ou redirecionados à outras áreas. Nesse sentido, o estudo de predição de DAM torna-se fundamental no planejamento de um futuro projeto minerário, pois traz benefícios ao meio ambiente e ao próprio empreendimento, evitando contaminações de grande escala e gastos desnecessários. A caracterização precoce da DAM e a avaliação de riscos nos estágios de exploração e viabilidade apóiam o gerenciamento e a avaliação mais eficazes de minérios e resíduos durante o processamento mineral, armazenamento subsequente de resíduos e, finalmente, melhores resultados de fechamento de minas (PARBHAKAR-FOX & LOTTERMOSER, 2015).

#### **4 ÁREA DE ESTUDO**

Essa seção conta com informações espaciais da área de estudo bem como com a Geologia regional e local do meio físico no qual a área de estudo está inserida.

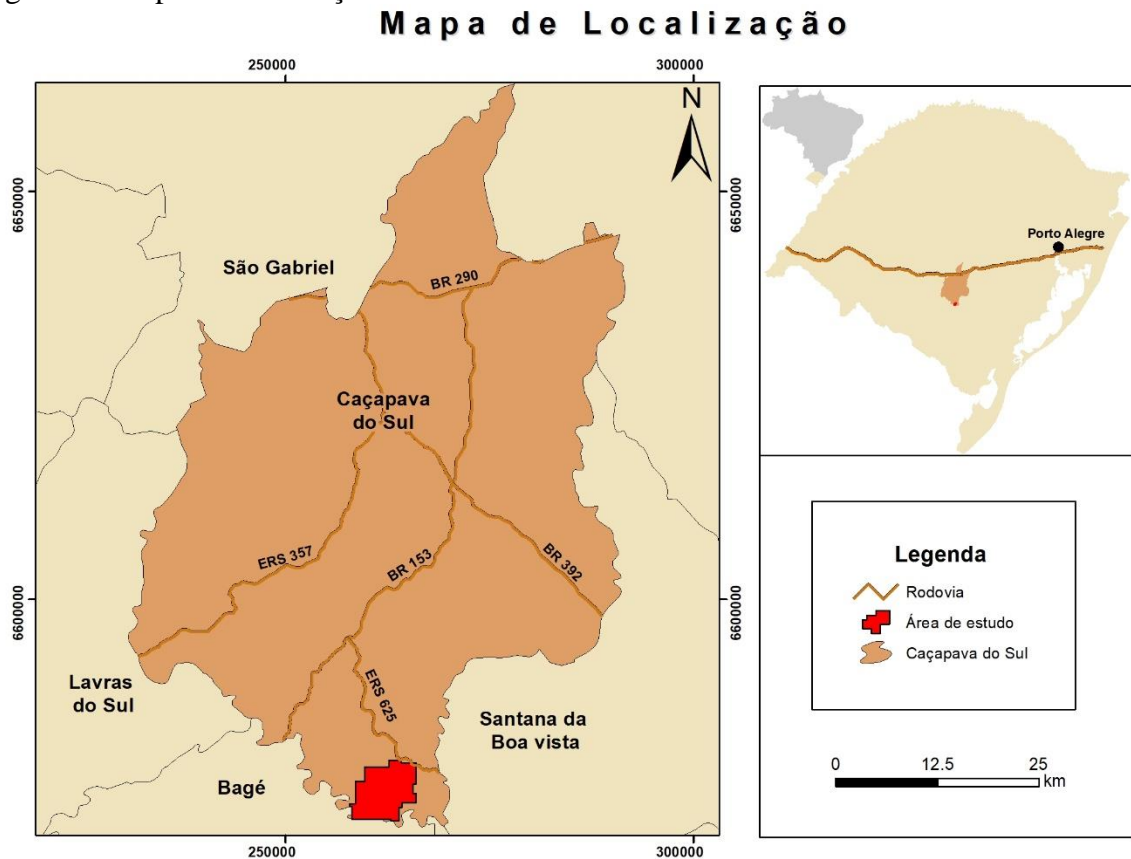
##### **4.1 Localização**

A área de estudo está localizada no distrito de Minas do Camaquã, pertencente ao município de Caçapava do Sul, na região centro-sul do Estado do Rio Grande do Sul.

Para chegar até o local, acessa-se a BR-290 na capital do Estado, Porto Alegre, sentido Oeste, até o entroncamento com a BR-153. Após percorrer aproximadamente 50km para direção sul nesta rodovia, acessa-se a ERS-625 sentido Sudeste. Percorrendo a ERS-625 por 20km, acessa-se a próxima estrada vicinal sentido Sudoeste até a área de estudo.

O local faz limite com os municípios de Bagé e Santana da Boa Vista e com o Rio Camaquã. Conforme a Figura 1, as coordenadas UTM da área de estudo são: 262.500 mE e 6.575.000 mS da zona 22S.

Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo.



Fonte: elaborado pela autora.

## 4.2 Contexto Geológico

Essa seção foi dividida em geologia regional, geologia local e mineralizações, permitindo uma melhor organização dos temas.

### 4.2.1 Geologia Regional

O embasamento da Plataforma Sul-Americana (ALMEIDA, 1967) exposto na porção centro-sul do Rio Grande do Sul é formado por acreções Neoproterozóicas relacionadas às orogênias do Ciclo Brasileiro, responsáveis pela edificação de dois cinturões orogênicos justapostos, ambos construídos por orogênias superpostas durante este ciclo: um à leste, o cinturão Dom Feliciano e outro à oeste, visualizado como a extensão meridional do Cinturão Ribeira (FRAGOSO-CESAR, 1980).

Ao final do Neoproterozóico desenvolveram-se na região oeste do Escudo Sul-Riograndense, centro-sul do Estado do Rio Grande do Sul, depressões estruturais regionalmente

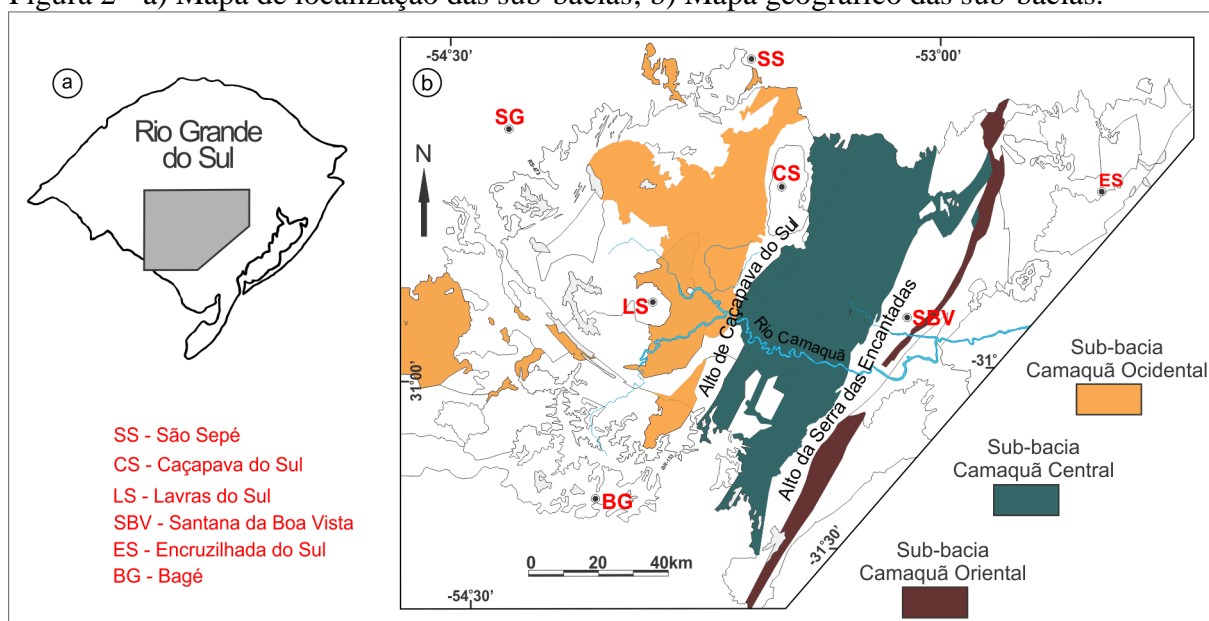


relacionadas a um sistema maior e nomeadas de “Bacias de Transição” por Almeida (1969). Este autor considerou o período como de estabilização tectônica após o ciclo geotectônico Brasileiro-Pan-Africano, responsável pela formação do *Gondwana* Ocidental. Este estágio de transição foi caracterizado pela gradual atenuação da mobilidade tectônica, com a redução dos dobramentos e com o predomínio de movimentação por falhas.

A denominação de “Bacia do Camaquã” para essas depressões preenchidas no território do Rio Grande do Sul foi originalmente proposta por Carvalho (1932) em referência ao rio que corta transversalmente o Escudo Sul-Riograndense e banha em seu médio curso a porção meridional da bacia.

Esta bacia tem suas exposições controladas por falhas de direção NNE que isolam três sub-bacias separadas pelos altos de Caçapava do Sul e da Serra das Encantadas (Figura 2) que foram preenchidas por espessas sucessões sedimentares e vulcanogênicas, com mais de 10.000m de espessura, reunidas no Supergrupo Camaquã por Fragoso-Cesar *et al.* (2003).

Figura 2 - a) Mapa de localização das sub-bacias; b) Mapa geográfico das sub-bacias.

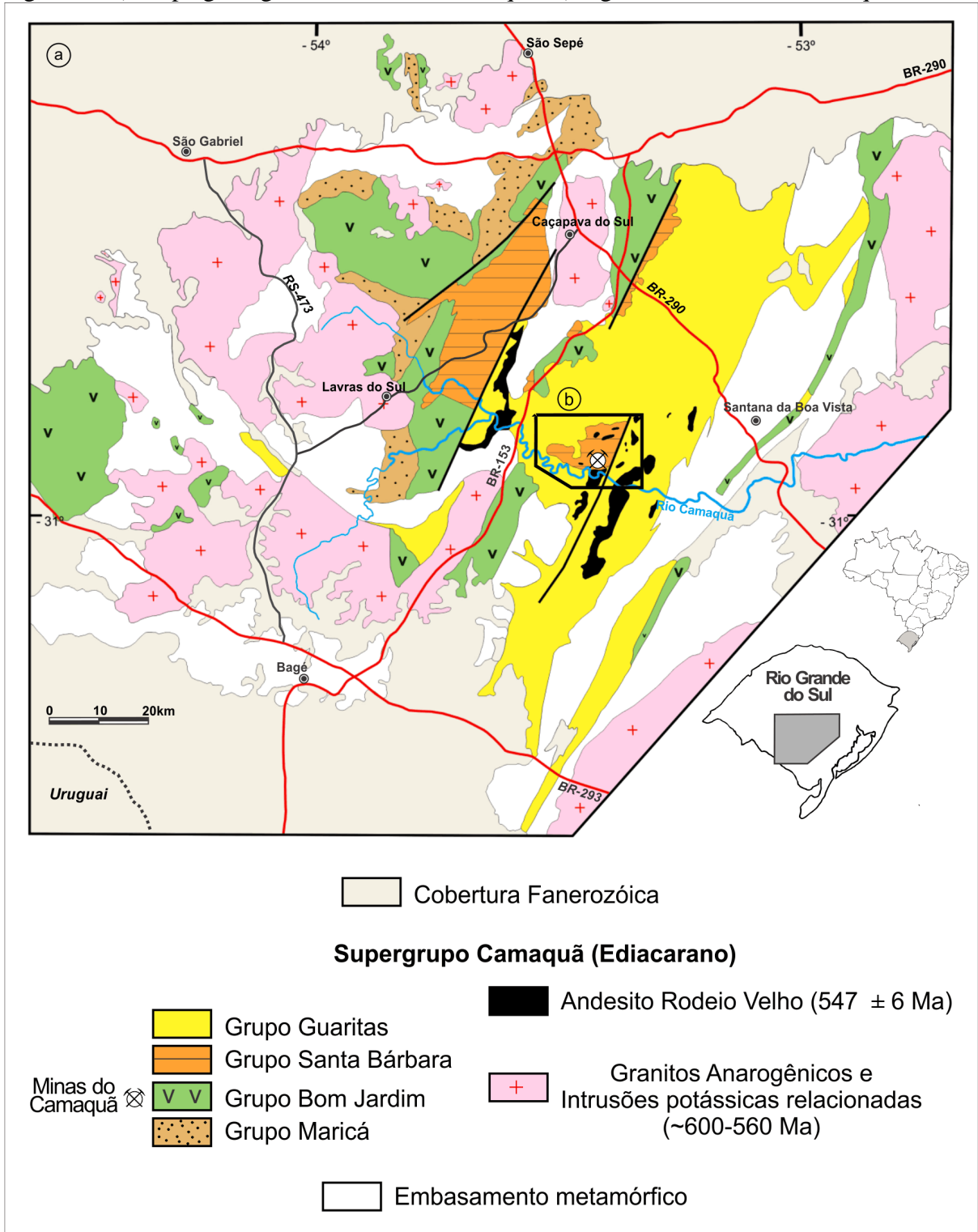


Fonte: modificado de Janikian (2004) e Fragoso-Cesar (2016).

Este supergrupo apresenta o mais completo registro sedimentar do Ediacarano ao Cambriano na Província Mantiqueira (ALMEIDA, 2005) sendo composto da base para topo, pelas unidades (Figura 3): Grupo Maricá (arenitos conglomeráticos fluviais e arenitos e siltitos marinhos), Grupo Bom Jardim (arenitos, conglomerados e siltitos lacustres e aluviais, vulcânicas intermediárias, básicas e ácidas e vulcanoclásticas), Formação Acampamento Velho (vulcânicas ácidas e básicas e vulcanoclásticas ácidas), Grupo Santa Barbara (arenitos,

conglomerados e ritmitos aluviais, marinhos e costeiros) e Grupo Guaritas (arenitos, conglomerados, ritmitos aluviais e arenitos eólicos).

Figura 3 - a) Mapa geológico da Bacia do Camaquã; b) região das Minas do Camaquã.



Fonte: modificado de Frago-Cesar (2016).

Rochas básicas a intermediárias subvulcânicas da Suíte Intrusiva Rodeio Velho cortam as unidades supracitadas, ocorrendo frequentemente como soleiras rasas no Grupo Guaritas.

A posição estratigráfica do Supergrupo Camaquã sobre as sucessões deformadas e metamorfizadas durante os eventos orogênicos neoproterozóicos e sua localização sobre o limite entre os dois domínios distintos do embasamento (Terreno Rio Vacacaí à oeste e Cinturão Dom Feliciano à leste), condicionados à instalação e reativação de zonas de cisalhamento NE-SW, levou a maior parte dos autores a vinculá-la às etapas tardias de evolução do Ciclo Brasileiro (FAMBRINI, 1998).

De acordo com Fragoso-Cesar *et al.* (2003), durante os anos 80 e 90, entre os modelos tectônicos sugeridos para esta bacia, destacam-se duas vertentes, ambas ligadas à evolução do Cinturão Dom Feliciano: (i) antefossa molássica ou bacia periférica de antepaís e (ii) bacia transcorrente. Alguns outros modelos constituíam combinações dos acima citados, admitindo, apenas para a geração das unidades de topo da bacia, a intervenção de atividade distensiva.

Entretanto, os argumentos levantados nos trabalhos de Fragoso-Cesar *et al.* (2000, 2003, 2016), Almeida (2001, 2005), Janikian (2001, 2004) e Fambrini (2003), a Bacia do Camaquã vem sendo entendida como um sistema de *rifts* intracontinentais anorogênicos com eixos de direção NNE-SSW. Não obstante, o trabalho de Almeida; Fragoso-Cesar; Fambrini (2010) propõe uma origem comum para todas as bacias ediacaranas e cambrianas do sudeste da América do Sul. Esta interpretação implica que todos os diferentes terrenos da colagem orogênica brasileira na região já estavam unidos em uma única placa de aproximadamente 600 Ma.

A análise do tectonismo reconhecido nas unidades desta bacia distinguem dois tipos: (i) tectonismo *sin*-deposicional e (ii) tectonismo pós-deposicional. O primeiro, contemporâneo ao preenchimento, apresenta registros de atividades essencialmente transtativas com esforços distensivos transversais ao eixo da bacia. O segundo, que afeta todas as unidades da bacia, apresenta tanto esforços transcorrentes quanto distensivos, evidenciando tectonismo posterior, (FRAGOSO-CESAR *et al.*, 2003) de idade ediacarana (SOUZA, 2018).

Para Almeida (2005), o principal evento deformacional que afetou o Supergrupo Camaquã, posterior à deposição do Grupo Guaritas, é caracterizado por intenso falhamento transcorrente, principalmente falhas sinistrais NE-SW a NNW-SSE e falhas ENE-WSW a WNW-ESE, incluindo falhas maiores que justapõem diferentes unidades do Supergrupo Camaquã e seu embasamento

Segundo Santos; Almeida; Fragoso-Cesar (2012), a mineralização de cobre que se encontra no Grupo Santa Bárbara na região das Minas do Camaquã deve estar relacionada a este evento tectônico, uma vez que a mineralização associada às falhas de *trend* WNW-ESE se comportaram como estruturas distensionais durante este evento, compatível às fraturas-T do sistema conjugado.

Em termos de configuração estrutural, a região das Minas do Camaquã tem uma longa história relacionada a diferentes eventos de deformação tectônica e é caracterizada regionalmente como um cruzamento de duas grandes zonas de cisalhamento (SANTOS; ALMEIDA; FRAGOSO-CESAR; 2012).

Estes autores identificaram quatro distintos campos de *paleostress*, conforme mostra a Tabela 1 e propuseram um modelo para colocação dos corpos de minério de cobre das Minas do Camaquã caracterizado pela abertura e preenchimento de fraturas paralelas ao campo de tensão horizontal máximo, semelhante a estruturas de fratura-T, durante o principal evento transcorrente deformacional que afetou a Bacia de Camaquã há aproximadamente 530 Ma (SANTOS; ALMEIDA; FRAGOSO-CESAR; 2012).

Tabela 1 - Campos de *paleostress* da Bacia do Camaquã.

<b>Regime</b>	<b>Direção</b>	<b>Período</b>
Extensão	ENE-E	Cretáceo
Compressão	NNE-S	Triássico
Extensão	NW	Paleozóico
Compressão	WNW	Cambriano

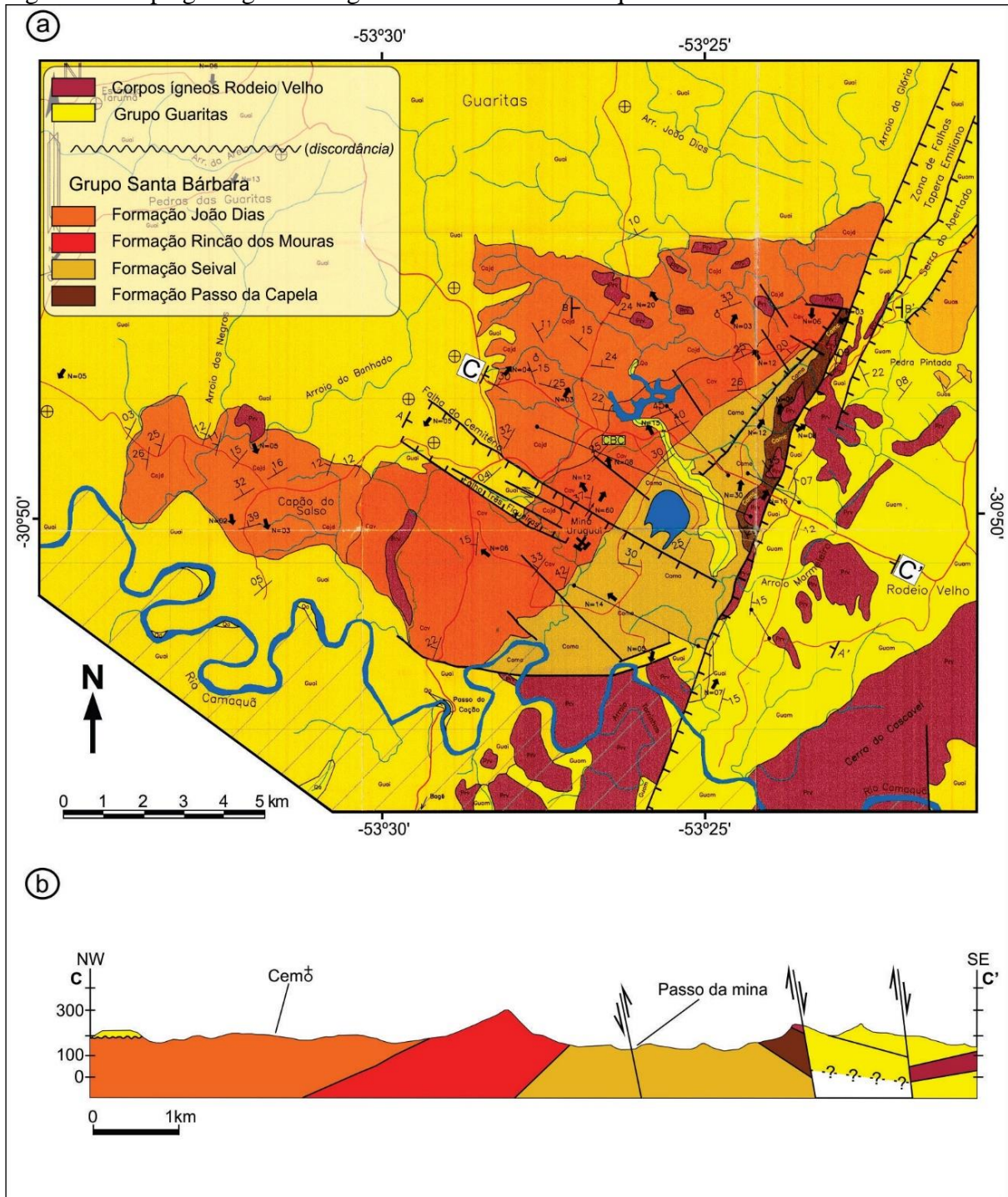
Fonte: extraído de Santos *et. al.* (2012).

As feições estruturais dominantes no distrito são representadas por grandes falhamentos transcorrentes com direção NE e falhas normais, tracionais e subsidiárias, com direção NW, todas de idade pré-cambriana. Estas últimas são transversais ou oblíquas à direção média das camadas e à estrutura homoclinal do Grupo Bom Jardim e assumem extrema importância pelo fato de estarem associadas à mineralização no distrito (BETTENCOURT, 1972).

#### 4.2.2 Geologia Local

A revisão bibliográfica das unidades supracitadas baseou-se principalmente nos trabalhos de Bettencourt (1972) e Fambrini (1998) que trataram especificamente das rochas das Minas do Camaquã (Figura 4) sobre as quais foram adquiridos os dados litológicos submetidos às análises geoquímicas no presente trabalho.

Figura 4 - Mapa geológico da região das Minas do Camaquã.



Fonte: modificado de Fambrini (1998).

A região das Minas do Camaquã situa-se na sub-bacia Camaquã Central da Bacia do Camaquã, tendo sido conhecida por muito tempo como um dos maiores distritos cupríferos do país. Essa região compreende uma janela estrutural, conhecida como “Janela Bom Jardim” com área aproximada de 100 km<sup>2</sup>.

Os estratos expostos nesta janela, relacionados à Formação Arroio dos Nobres do Grupo Bom Jardim por Ribeiro *et al.* (1966), *apud* Bettencourt (1972) foram desvinculados deste grupo e englobados no Grupo Santa Bárbara por Fambrini (1998) com base em estudos de exposições na região das Minas do Camaquã.

A idade máxima de deposição atribuída por Bicca (2013) a partir do grão de zircão mais jovem foi de 554 Ma, corroborando com a ideia de Fambrini e posicionando estas rochas dentro do intervalo deposicional do Grupo Santa Barbara.

De acordo com Fambrini (2003) o Grupo Santa Bárbara é caracterizado por um espesso pacote de rochas siliciclásticas de ambientes marinhos, costeiros e continentais que aflora nas três sub-bacias, composto por cinco grandes unidades litoestratigráficas (Figura 5): (i) Formação Estância Santa Fé; (ii) Formação Passo da Capela; (iii) Formação Seival; (iv) Formação Rincão dos Mouras e (v) Formação João Dias, das quais as quatro últimas ocorrem na região das Minas do Camaquã.

Em âmbito local, as rochas do Grupo Santa Bárbara são mais importantes, uma vez que constituem as encaixantes da mineralização cuprífera (BETTENCOURT, 1972).

A área de estudo encontra-se situada por sobre rochas da Formação Seival, compostas por arenitos finos e siltitos intercalados ritmicamente com arenitos de estratificação cruzada e ritmitos arenosos.

Essas rochas sedimentares são provenientes de ambientes marinhos rasos com significativa ação de marés. Essas rochas sedimentares são provenientes de ambientes marinhos rasos com significativa ação de marés.

Figura 5 - Descrição das unidades litoestratigráficas aflorantes na região das Minas do Camaquã.

Unidade	Descrição sumária e interpretação ambiental
Formação João Dias	Arenitos médios a finos com estratificação cruzadas tipo <i>hummocky</i> e <i>swaley</i> , laminações cruzadas cavalgantes e truncadas por ondas ( <i>micro-hummocky</i> ), interpretados como registros de uma planície marinha costeira assolada por tempestades.
Formação Rincão dos Mouras	Arenitos conglomeráticos com estratificação cruzada acanalada e conglomerados com estratificação plano-paralela de ambientes fluviais de rios entrelaçados e de leques aluviais com siltitos e arenitos heterolíticos de ambiente lagunar - Membro Umbu - na sub-bacia Camaquã Ocidental.
Formação Seival	Arenitos finos micáceos e siltitos em intercalações rítmicas e ciclos granodécrescentes de arenitos com estratificação cruzada e películas de argila passando a ritmitos arenosos com acamamento heterolítico. Depósitos marinhos rasos com ação de marés.
Formação Passo da Capela	Arenitos médios e finos com laminação cruzada cavalgante e laminação plano paralela e ritmitos psamos-pelíticos marinhos que se interdigitam vertical e lateralmente com conglomerados e arenitos estratificados de leque submarino.

Fonte: modificado de Fambrini (2003).

#### 4.2.3 Mineralizações

As ocorrências minerais na região das Minas do Camaquã, ao longo das décadas, foram alvo de pesquisas, onde diversos modelos geológicos e metalogenéticos foram propostos. A Tabela 2 mostra um resumo sobre as propostas da gênese do depósito mineral nesta região.

De acordo com Bettencourt (1972), o minério na jazida das Minas do Camaquã é descrito sob duas formas distintas: (i) em filões que preenchem falhas transtracionais e subsidiárias de direção NW, apresentando pirita, calcopirita, bornita e calcocita distribuídas em corpos maciços ou em massas irregulares e (ii) em disseminações muito próximas às bordas dos filões.

O autor aponta que a ganga é composta principalmente por barita, quartzo, clorita, hematita e calcita. A distribuição dos depósitos filonares é restrita a arenitos, ritmitos e conglomerados. Os tipos de alteração das encaixantes identificados por Bettencourt (1972) são:

silicificação, caulinição e sericitização, que acompanham, com maior frequência, a mineralização primária.

Tabela 2 - Mineralizações da Bacia do Camaquã.

<b>Depósito</b>	<b>Modelo Proposto</b>	<b>Autores</b>
Minas do Camaquã Cu (Au, Ag)	Vulcanogênico	Leinz e Almeida (1941) Ribeiro <i>et al.</i> (1966) Ribeiro (1968) Ribeiro (1986)
	Plutogênico	Melcher e Mau (1960) Bettencourt (1972) Remus (1999)
	Vulcano - sedimentar	Suszczinski (1975)
	Hidrotermal	Belkel (1990) Lima (1998) Laux (1999)
	Sedimentar - exalativo	Teixeira <i>et al.</i> (1978) Gonzáles e Teixeira (1980)
	Sedimentar - diagenético	Veigel (1989)
	Sedimentar - singenético	Ribeiro (1991)
Santa Maria Pb-Zn (Au-Cu)	Sedimentar	Badi (1983)
	Sedimentar - exalativo	Gonzáles e Teixeira (1980)
	Sedimentar - diagenético	Veigel (1989)
	Diagenético	Ribeiro (1991)
	Hidrotermal	Bekel (1990) Lima (1998)
	Plutogênico	Remus (1999)

Fonte: modificado de Toniolo; Gil; Sander (2007).

## 5 ESTADO DA ARTE

Essa seção foi dividida em Drenagem Ácida de Mina e o teste estático utilizado para realizar sua predição: Balanço de Ácido-Base.



## 5.1 Drenagem Ácida de Mina (DAM)

Drenagem Ácida de Mina (DAM) é uma solução ácida, gerada a partir da oxidação de minerais de sulfeto presentes nas áreas de mineração, que pode contaminar os recursos hídricos superficiais e subterrâneos, bem como os solos. É caracterizada por altas concentrações de metais (principalmente Fe, Al, Mn), sulfatos em solução ( $> 2.000$  mg/L) e por valores geralmente baixos de pH (em torno de 2).

A DAM se tornou um dos problemas ambientais mais sérios no setor de mineração e suas causas, previsão e tratamento tornaram-se o foco de várias iniciativas de pesquisa encomendadas por governos, indústria de mineração, Universidades e centros de pesquisa (AKCIL & KOLDAS, 2006).

Embora qualquer depósito que contenha minerais de sulfeto seja uma fonte potencial de DAM, certos tipos são mais predispostos que outros devido à maior propensão à oxidação de alguns tipos mineralógicos e também à possibilidade local de neutralização da acidez gerada por rochas que contenham minerais neutralizadores, como carbonatos por exemplo.

Existem registros de DAM onde carvão, cobre, zinco, prata, chumbo, entre outros, foram minerados (GRAY, 1997), aumentando a solubilidade de metais potencialmente tóxicos (As, Cd, Hg, Pb, Zn) nesses locais (BOUZAHZAH *et al.*, 2015). Há evidências de que a mineração de Pb e Zn seja a mais severa em contaminação do solo por causa dos elementos associados à eles, como prata, arsênio, cádmio, cobre e níquel (DUDKA & ADRIANO, 1997).

A oxidação dos sulfetos resulta da exposição à umidade e ao oxigênio ou a algum outro agente oxidante, como ferro férrico. Os processos primários que causam a DAM a partir de sulfetos são a oxidação e a subsequente dissolução e transporte de elementos potencialmente deletérios através da drenagem migratória. As reações geoquímicas em áreas mineradas podem ser aceleradas devido a: i) maior acessibilidade do ar nas minas, rejeitos e estéreis; ii) maiores áreas de superfície para dos sulfetos e iii) diferentes composições de rejeitos como resultado do processamento mineral (NORDSTROM & ALPERS, 1999).

Segundo Price (2009), a produção de acidez através da oxidação dos sulfetos, reduz o pH da solução, aumentando ainda mais a solubilidade de elementos deletérios, e conseqüentemente, as taxas de oxidação e de outras reações de intemperismo. Os metais podem permanecer na solução ou serem removidos em fases secundárias. Em soluções ácidas, a remoção de metais-traço é limitada, sendo, portanto, as concentrações elevadas desses elementos frequentemente associadas a essas soluções (LAPAKKO, 2002).

A consequência da DAM pode ser considerada moderada a grave mesmo independente do pH e da acidez das drenagens, como por exemplo, nas situações onde a contaminação advém de elevadas concentrações de metais, com um pH entre 4,5 e 8,5 (BANKS *et al.*, 1997). Entretanto, se o pH estiver entre 2 ou 4 ou se a acidez estiver entre 100 ou 1.000 mg/L, a consequência ambiental é considerada no mínimo moderada (MORIN & HUTT, 1998).

Nestes contextos, a realização de estudos de predição de DAM são indispensáveis, pois irão trazer os conhecimentos necessários a respeito da geração ou não geração da DAM em determinadas atividades minerárias. São estudos técnicos que devem ser feitos em todos os materiais geológicos contendo sulfetos.

As características físico-químicas que irão influenciar na DAM são: aumento no teor de sulfetos e elementos-traço; área superficial da partícula; aumento no volume da drenagem e aumento na solubilidade do contaminante. Os principais fatores ambientais que afetam a formação de DAM estão expostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Fatores ambientais da DAM.

	Química inorgânica	Química orgânica	Geologia/mineralogia	Hidrologia	Microbiologia
Oxidação dos sulfetos	♦	♦	♦	♦	♦
Fe (II) aq → Fe (III) aq	♦	♦		♦	♦
pH	♦	♦	♦	♦	♦
Temperatura	♦		♦	♦	♦
Dissolução da ganga	♦		♦	♦	
Estrutura/ tipo da rocha	♦		♦	♦	
Porosidade			♦	♦	
Permeabilidade			♦	♦	
Trajeto do fluxo (recarga/ descarga)	♦		♦	♦	
Clima	♦		♦	♦	
Evapoconcentração (formação de sal eflorescente)	♦		♦	♦	
Dissolução de sal eflorescente	♦		♦	♦	
Fotoquímica	♦	♦		♦	♦

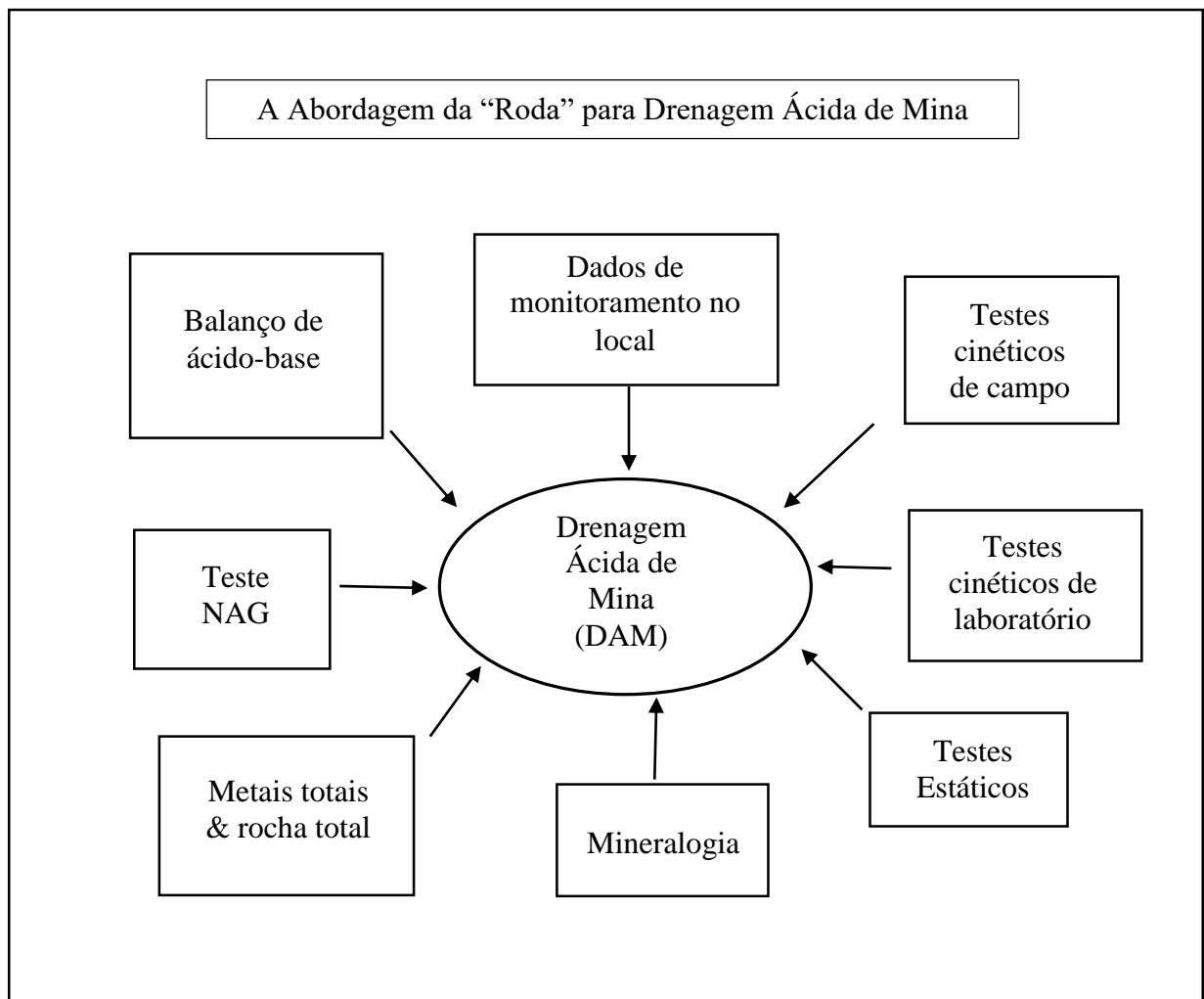
Fonte: modificado de Nordstrom & Alpers (1999).

De acordo com Price (2009), os procedimentos necessários para a predição de DAM são: coleta de amostras, seleção de materiais para testes, realização de testes estáticos e cinéticos, apresentação dos dados e interpretação dos resultados.

A metodologia internacional padrão para predição da DAM é baseada na abordagem da “Roda” (Figura 6) de Morin & Hutt (1998). Ela exige que todos os testes sejam conduzidos e comparados. Havendo discrepância entre um ou mais testes, realiza-se um estudo adicional, tornando desta forma mínimo o potencial de erro preditivo.

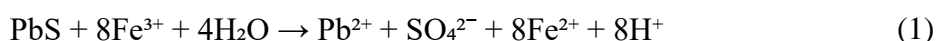
É importante ressaltar que uma ampla variedade de minerais, além dos sulfetados, pode contribuir para a DAM, sendo imprescindível a correta caracterização mineralógica do material. Por exemplo, diversos sulfetos de ferro são responsáveis por liberar Fe (III) na solução e este, por sua vez, irá atuar como agente oxidante dos demais minerais sulfetados.

Figura 6 - Abordagem da "Roda".

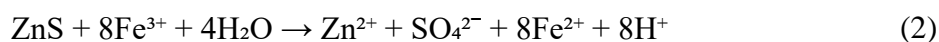


Fonte: modificado de Morin & Hutt (1998).

Apesar da galena não necessariamente produzir ácido quando oxidada, ela se dissolve mais rapidamente em soluções aquosas ácidas, ou seja, a taxa de dissolução aumenta com a diminuição do pH. Mesmo que a galena individualmente não produza ácido quando dissolvida, se ela estiver em contato com soluções ácidas, a sua dissolução será consideravelmente acelerada, liberando íons metálicos de acordo com a equação 1. Dois ou mais sulfetos coexistindo em um material aumentam significativamente a taxa de reatividade da reação, e, numa solução eletrolítica, a oxidação do mineral mais baixo nas séries eletrolíticas, é acelerada.



Rimstidt; Chermak; Gagen (1994) atestam para o fato de que tanto galena (Equação 1) quanto esfalerita (Equação 2) podem também ser oxidadas em soluções contendo ferro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e água, e, dessa maneira, irão produzir ácido na solução. As taxas de oxidação mais rápidas do  $\text{Fe}^{3+}$  em comparação com as do  $\text{O}_2$  são devidas a uma transferência de elétrons mais eficiente do  $\text{Fe}^{3+}$ . À medida que os minerais de sulfeto de ferro se oxidam, o Fe (II) é liberado na solução e pode ser novamente oxidado à Fe (III) (BLOWES *et al.*, 2014).



Em soluções onde o pH é desconsiderado, as taxas de reatividade da galena e da esfalerita são mais altas que as da pirita, arsenopirita e calcopirita. Entretanto, Acero; Cama; Ayora (2007) mostraram que para valores de  $\text{pH} > 2$  e  $\text{pH} < 2$ , a taxa de reatividade é maior. No pH 1, as taxas de dissolução são independentes das concentrações de oxigênio dissolvido, enquanto no pH 3 as taxas de dissolução aumentavam com o aumento da atividade do oxigênio dissolvido. Isso sugere que em drenagens onde outros minerais geram acidez e abaixam o pH da solução, a dissolução da galena é acelerada, liberando íons metálicos ou ácido, quando presente o  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 5.1.1 Trabalhos anteriores

Barnes & Romberger (1968) definiram o ambiente químico e as principais causas associadas a formação de DAM afim de estabelecer uma base para considerar as técnicas de prevenção de geração de acidez ou tratamento, quando for o caso. O ambiente químico é estabelecido levando em consideração dois principais parâmetros: potencial oxidativo (Eh) e

acidez (pH). Embora águas ácidas são aparentemente encontradas com valores de Eh amplamente variáveis, quanto maior a área de superfície do material, seja pelo tamanho do grão ou pela alta porosidade dos sulfetos, maior a taxa de geração de ácido devido ao alto conteúdo de oxigênio em ambientes oxidantes (altos valores de Eh), sendo mais eficaz quando fornecido por uma solução saturada de ar, devido à ação catalítica da solução aquosa ácida.

Rimstidt; Chermak; Gagen (1994) reuniram em sua pesquisa informações a respeito das taxas de reação do Fe (III) com galena e outros minerais em soluções ácidas semelhantes às dos depósitos de sulfeto intemperizados. A galena além de ser oxidada pelo oxigênio, também o é pelo Fe (III) com um pH = 2. A reação da galena com Fe (III) é semelhante à reação do Fe (III) com a pirita, sendo as características as mesmas. A análise de Pb, Zn, Cu e As mostrou que as razões dessas espécies para a quantidade de Fe (III) reduzido não correspondeu exatamente à estequiometria prevista pela equação modelo de produção de sulfato a partir de chumbo.

Stewart; Miller; Smart (2006) descrevem os avanços feitos nas melhorias das metodologias de predição da DAM para ajudar a resolver as incertezas nas abordagens do método Balanço de Ácido-Base. A pesquisa abordou as limitações com metodologias de teste modificadas afim de melhorar a confiabilidade da predição da DAM a partir de testes de curto prazo. Essas melhorias ajudaram a preencher a lacuna entre testes de curto prazo e métodos cinéticos de longo prazo, melhorando as predições do potencial de formação de ácido.

Yucel & Baba (2016) realizaram testes estáticos como Pasta de pH, Balanço de Ácido-Base e Geração de Ácido Líquido para estudar o potencial gerador de DAM de várias unidades litológicas (rochas sedimentares, vulcânicas e rejeitos de mina de carvão). Os resultados mostraram que, embora as rochas vulcânicas inalteradas não são geradoras de ácido, os resíduos da mina e as rochas vulcânicas e sedimentares alteradas têm uma forte capacidade de geração de DAM, sendo classificadas como potencialmente geradoras de ácido. A consistência entre os resultados dos testes foi satisfatoriamente obtida, e quando suportados por análises geoquímicas e mineralógicas, se mostraram suficientes para a avaliação preliminar das possibilidades da DAM em qualquer projeto de mineração.

Grande *et al.* (2017) analisaram as mudanças nas características hidroquímicas de um rio causadas pela drenagem ácida dos materiais contidos na pilha de rejeitos rica em sulfetos de minas abandonadas de pirita, esfalerita, galena, calcopirita e arsenopirita que apresentam alto grau de degradação, gerando graves condições no meio ambiente. Os resultados indicam contaminação típica por DAM, que se torna um problema global nos sistemas de água associados à mineração de sulfetos e carvão.

## 5.2 Testes Estáticos

Neste capítulo estão incluídos os dois principais testes estáticos (Balanço de Ácido-Base e Geração de Ácido Líquido) utilizados na predição de DAM. Eles são chamados de estáticos porque envolvem apenas uma única medição no tempo (SMART *et al.*, 2002) e, apesar de não terem como objetivo prever as taxas temporais de geração ácida e alcalina, conseguem satisfatoriamente prever o potencial de produção de ácido de uma amostra.

Os testes estáticos para predição de DAM foram revisados em aprofundados estudos (FERGUSON & ERICKSON, 1988; MORIN & HUTT, 1998; SOBEK *et al.*, 1978; YUCEL & BABA, 2016) que apresentaram satisfatoriamente uma abordagem completa em termos de resultados de estudos de verificação e restrições práticas.

### 5.2.1 Balanço de Ácido-Base (*Acid Base Accounting* – ABA)

O Balanço de Ácido-Base é o teste estático mais amplamente utilizado para classificar materiais geológicos de acordo com seu potencial de geração de ácido. De acordo com Sobek; Skousen; Fisher Jr. (2000) o ABA é uma técnica analítica para determinar as condições químicas e físicas dos rejeitos da mineração baseado na distribuição relativa dos componentes ácidos (S, Cl, F, P) vs. básicos (Ca, Mg, K, Na) da crosta terrestre. Foi desenvolvido na década de 70 originalmente para minas de carvão, mas posteriormente foi adaptado para prever a quantidade de ácido produzido por diversos materiais antes de qualquer tipo de mineração.

Muitos autores (BOUZAHZAH, 2013; CHOTPANTARAT, 2011; PARBHAKAR-FOX & LOTTERMOSE, 2015; SKOUSEN *et al.*, 2002; SKOUSEN, 2017; SOBEK; SKOUSEN; FISHER JR., 2000; STEWART; MILLER; SMART, 2006) realizaram revisões críticas no teste ABA para suscitar melhoramentos, seja na importância dos protocolos e da mineralogia para melhores resultados ou na correlação das características do ABA com a litologia local.

Como o nome indica, o teste ABA consiste em uma simples equação comparativa que utiliza os dois principais parâmetros a serem abordados no decorrer do trabalho: elementos formadores de ácido (AP) e elementos neutralizadores de ácido (NP). Os parâmetros são previamente medidos em procedimentos específicos para cada material. Embora seja um teste de fácil realização e interpretação, deve ser complementado com outros testes estáticos ou cinéticos para produzir resultados mais concretos.

Os resultados do teste ABA são apresentados em classificações obtidas a partir das relações entre os parâmetros de AP e NP. O Potencial de Neutralização Líquido (NNP) é calculado subtraindo-se AP de NP (Equação 3) e é expresso em unidades de kg de CaCO<sub>3</sub>/tonelada.

$$\text{NNP} = \text{NP} - \text{AP} \quad (3)$$

A Razão do Potencial de Neutralização (NPR) é calculada dividindo-se NP pelo AP (Equação 4) e de caráter adimensional (sem unidades). De acordo com Smart *et al.*, (2002) o objetivo da relação NPR é fornecer uma indicação da margem relativa de segurança, ou da falta dela, para um material.

$$\text{NPR} = \frac{\text{NP}}{\text{AP}} \quad (4)$$

Os resultados são utilizados para prever a drenagem resultante de um material que foi oxidado e o seu respectivo pH potencial. A palavra potencial é usada porque o intemperismo e a eventual contribuição de sulfetos na formação da DAM dependerão da neutralização do ácido (PRICE, 2009).

As categorias para o pH potencial da DAM são: geração de drenagem ácida (pH < 4), geração de drenagem não-ácida (pH ~ 8) e um terceiro tipo se refere a um material que é inicialmente neutro mas pode adquirir um pH ácido (SKOUSEN, 2017) caso os minerais carbonáticos se depletem antes de neutralizar a formação do ácido.

As classificações propostas a seguir seguem aquelas definidas por Price (2009):

- A amostra será potencialmente geradora de ácido caso tenha NPR < 1. Este critério estará correto quando não ocorrerem erros na realização dos testes, como a neutralização ser gerada por fontes que não aquelas detectadas pelo potencial de neutralização ou ser gerada a uma taxa muito mais baixa que a oxidação do sulfeto;
- A amostra será potencialmente não geradora de ácido caso tenha NPR > 2. Este critério estará correto exceto nos casos onde o potencial de ácido é proveniente de outros processos que não são a oxidação de sulfeto ou dissolução de sulfato e onde o potencial de neutralização advém de minerais que não são carbonatos, e são, portanto, incapazes de manter um pH próximo do neutro;
- Possíveis erros nos procedimentos ocorrem quando o NPR ≥ 1 ou NPR ≤ 2. Os procedimentos do ABA geram erros quando as análises forem insuficientes ou inadequadas para as condições ambientais do local onde ocorrem as amostras. A classificação de uma amostra com um NPR entre 1 e 2 permanecerá incerta até que o critério seja refinado. Materiais que tenham baixos níveis de AP e NP são delicados, porque pequenas variações podem alterar significativamente a DAM. Caso o NPR resulte como incerto é importante reconhecer que muitas vezes os impactos ambientais independem do pH da drenagem, podendo ocorrer em um pH quase neutro ou alto.

### 5.2.1.1 Potencial de Ácido (*Acid Potencial* - AP)

O Potencial de Ácido (AP) refere-se ao ácido total (equivalente em íons  $H^+$ ) que um material é capaz de produzir a partir de processos como: oxidação de minerais de sulfeto, dissolução de minerais de sulfato e hidrólise de metais presentes em minerais de sulfeto e sulfato. O ácido gerado pode permanecer na solução, precipitar como sais ácidos, ser neutralizado, convertido em outras formas de acidez ou perdido por lixiviação. Ainda, os sais ácidos precipitados podem se dissolver novamente, liberando o ácido posteriormente na solução (PRICE, 2009).

O ácido produzido pela oxidação do enxofre corresponde a concentração de íons hidrogênio ( $H^+$ ) livres na solução, enquanto que a acidez (ou acidez latente), corresponde a concentração potencial dos íons hidrogênio presente nos minerais e passíveis de oxidação, diluição ou neutralização. Em geral, a acidez aumenta à medida que o pH diminui, mas nem sempre existe uma relação direta entre estes dois parâmetros. Portanto, é sempre importante quantificar as contribuições das concentrações presentes como íons de hidrogênio livres e nos minerais afim de determinar a acidez total de uma drenagem (RAE *et al.*, 2007).

O parâmetro AP foi amplamente discutido por diversos autores (ÇELEBI & ÖNCEL, 2016; CHOPARD *et al.*, 2017; CORREA *et al.*, 2002; ELGHALI *et al.*, 2018; MOYO *et al.*, 2019), com o intuito de obter informações que permitissem compreender a sua complexidade química. Grande parte dos estudos visaram métodos de análise rápidos, precisos e reprodutíveis, com resultados fiéis aos valores reais, evitando assim valores subestimados ou superestimados.

O AP por oxidação de sulfetos é calculado a partir do conteúdo de sulfeto presente numa amostra oxidada, muito embora a quantidade de ácido produzido por mol de enxofre dependa da composição do mineral e dos produtos das reações subsequentes. As oxidações podem ser oriundas de agentes atmosféricos como oxigênio e água, mas também de compostos químicos como o ferro férrico ( $Fe^{3+}$ ). Cabe ressaltar que a quantidade de ácido gerado como resultado da oxidação pelo sulfeto férrico é quatro vezes maior do que pela oxidação gerada oxigênio (DOLD, 2017).

O AP produzido pela dissolução de sulfatos irá depender da carga relativa dos cátions-bases e dos produtos das reações subsequentes. Nessa situação, além do ácido ( $H^+$ ), o sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) também é liberado para a solução, e sua presença na DAM normalmente é o primeiro indicador de oxidação do sulfeto (LAPAKKO, 2002). No entanto, materiais desprovidos de sulfetos e com pouco ou nenhum potencial de neutralização podem produzir DAM devido a minerais residuais de sulfato.

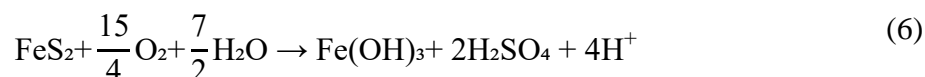


Uma terceira forma de geração de ácido decorre da oxidação de sulfetos não-ferrosos, que, segundo Price (2009) podem ser divididos em minerais cuja oxidação libera cátions metálicos (Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Pb e Zn) e minerais que formam ânions e geram mais de 2 mols de ácido por mol de enxofre (As, Mo, Sb e Se). A produção de ácido ocorre a partir de hidrólise completa, troca, precipitação ou formação de complexos. No entanto nenhum mol de ácido é produzido caso os cátions permaneçam como íons livres.

O teor total de enxofre é convertido no valor estequiométrico equivalente ao ácido produzido na reação completa, mas caso haja suspeita de enxofre orgânico ou sulfato significativo, estes valores também podem ser utilizados no cálculo do AP (FERGUSON & ERICKSON, 1988). O AP é expresso em kg de  $\text{CaCO}_3/\text{t}$  para permitir uma comparação com o potencial de neutralização do ácido (NP). O AP pode ser calculado a partir do percentual (%) de enxofre total utilizando a Equação 5.

$$\text{AP (kg CaCO}_3 / \text{t)} = \% \text{ de enxofre} \times 31,25 \quad (5)$$

A maneira mais aceita e utilizada de calcular o AP é com base no teor de enxofre total, considerando todas as ocorrências de sulfetos/sulfatos de enxofre como pirita e com base na estequiometria da oxidação da pirita (Equação 6) com a neutralização da calcita (Equação 7) (CHOPARD *et al.*, 2017).



Sendo o peso molecular do enxofre e do  $\text{CaCO}_3$  respectivamente 100 e 32, portanto,  $100/32 = 3,125$ , ou seja, 1g de enxofre é equivalente a 3,125g de  $\text{CaCO}_3$ . Se o enxofre estiver presente em  $\text{kg t}^{-1}$ , o PA de uma amostra é seu peso (%) multiplicado por 31,25 para obter um valor de equivalência de  $\text{CaCO}_3$  (BLOWES *et al.*, 2014), já que são necessários 3,125g de  $\text{CaCO}_3$  para neutralizar 1g de enxofre.



As frações de tamanho da rocha amostral podem ter influência sobre os resultados das análises de AP e devem ser melhor caracterizadas para uma determinação mais precisa.

Segundo Elghali *et al.* (2018) as frações entre 0,053mm e 0,85mm foram as mais problemáticas devido ao seu conteúdo de sulfeto ser mais alto em relação às outras frações. O diâmetro do bloqueio físico de sulfetos para as amostras é sugerido em 2,4mm (ELGHALI *et al.*, 2018).

É possível determinar as espécies de enxofre, e conseqüentemente, o AP, removendo por volatilização apenas uma fase específica da amostra e diminuindo-a da quantidade de enxofre total. O processo de volatilização é aquele onde ocorre a mudança do estado sólido ou líquido para um gás ou vapor, sendo um dos métodos mais utilizados para realizar a medição dos sulfetos de enxofre.

Um modo de volatilização ocorre através da pirólise – reação de decomposição por altas temperaturas onde o calor promove uma ruptura da estrutura molecular original de um determinado composto. A volatilização por pirólise a 550°C é utilizada para medir a concentração de sulfeto de enxofre, pois esta temperatura é alta o suficiente para volatilizar o sulfeto em dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), mas não vaporiza o sulfato de enxofre. A medida do enxofre total é determinado antes e após a conversão para fazer a diferença entre os valores, e no final, ter a medida do sulfeto de enxofre volatilizado.

A pirólise entre 1500°C a 1700°C em um forno de alta temperatura é utilizada para medir o enxofre total. Na presença de oxigênio, este tipo de pirólise decompõe para dióxido de enxofre todas as espécies de enxofre presentes na amostra. A partir do dióxido de enxofre é possível medir o enxofre total através de uma célula espectrométrica de infravermelho ou efetuar a medição quantitativa por outros métodos volumétricos ou titrimétricos padrões (PRICE, 2009).

Para determinar o sulfato de enxofre basta diminuir os valores de sulfeto dos valores de enxofre total (enxofre total = sulfeto de enxofre + sulfato de enxofre). No entanto, durante a pirólise, a perda por volatilização varia de acordo com os minerais, sendo que para calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) e a galena (PbS) ocorrem apenas pequenas perdas, levando à subestimação do teor de sulfeto (LAPAKKO, 2002) e não sendo, portanto, um método efetivo para determinar o seu conteúdo a partir destes minerais.

As extrações químicas úmidas são utilizadas para identificar espécies de enxofre presentes em concentrações muito pequenas para serem detectadas por outros métodos, isolando fases mineralógicas importantes na amostra. Para análise do AP, a extração química úmida é realizada a partir da digestão e dissolução em água régia (HNO<sub>3</sub> + 3HCl) ou digestão total (HNO<sub>3</sub> + 3HCl + Br<sub>2</sub> + HF). Os métodos podem variar na proporção e concentração do lixiviado caso a amostra tenha sido submetida a tratamentos prévios ou fizer parte de alguma

extração sequencial, além de variar de acordo com o equipamento no qual as espécies químicas lixiviadas são medidas (PRICE, 2009).

Para o sulfato de enxofre, a remoção se dá por dissolução do material após a adição de HCl. Já para o sulfeto, ocorre inicialmente uma reação para sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), com a liberação de gases que depois são removidos por um exaustor. Uma porção do sulfeto de hidrogênio pode ser oxidada novamente para sulfato e dissolvida juntamente com minerais de sulfato por ácido clorídrico sob condições oxidantes. A pirólise a 550°C antes da extração com HCl tem como resultado uma maior remoção de monossulfetos, pois aumenta a extensão e a velocidade da remoção de muitos minerais de enxofre menos solúveis, incluindo a remoção completa de sulfetos de ferro e cobre e uma remoção maior de esfalerita e galena (PRICE, 2009).

A porcentagem das espécies de enxofre removidas por extrações químicas úmidas pode ser estimada a partir de diversas maneiras, sendo que a mais comum é pela diferença do enxofre total antes e após a extração ou por análise do lixiviado através do ICP a partir dos elementos extraíveis e das estequiometrias dos minerais utilizando o cálculo da Equação 8.

$$\% \text{ de S} = [\text{ICP (mg / L)} / \text{peso da amostra (g)}] \times \text{volume do lixiviado (L)} \times 0,1 \quad (8)$$

De acordo com Corrêa *et al.* (2002) as técnicas de maior exatidão para a determinar os sulfetos são nos enxagues realizados com água régia (HNO<sub>3</sub> + HCl) e analisados por gravimetria e por determinação indireta do Ba remanescente por Espectrofotometria de Absorção Atômica. A principal desvantagem é que as extrações químicas úmidas seletivas não são específicas de cada mineral e pode haver fontes minerais adicionais para enxofre e cátions dissolvidos.

#### **5.2.1.2 Potencial de Neutralização (*Neutralization Potencial* - NP)**

O Potencial de Neutralização (NP) do ácido é a medida do ácido total que uma amostra é capaz de neutralizar a partir de processos de neutralização como: dissolução de carbonatos, substituição de bases trocáveis e intemperismo de silicatos (SMART *et al.*, 2002). Segundo Jambor *et al.* (2002), exceto para rochas contendo elevada concentração de olivina, carbonatos, wollastonita e serpentina, poucos tipos de rocha cumprem o requisito de ter um NP  $\geq 20$  kg de CaCO<sub>3</sub> / tonelada, e assim, sejam consideradas como não geradoras de ácido.

Os carbonatos, por serem solúveis em soluções com pH ácidos, fornecem uma rápida resposta de neutralização por conter em sua estrutura mineral cátions de Ca e Mg que aumentam a solubilidade conforme ocorre um aumento na taxa de geração de ácido. Apesar disso, somente alguns carbonatos sofrem reação rápida o bastante para manter o pH da drenagem neutro quando a taxa de oxidação do sulfeto é alta.

Os carbonatos magnesianos como calcita, dolomita e magnesita detém o maior potencial de neutralização. Os carbonatos que contém Fe e Mn (siderita e rodocrosita, respectivamente) não têm efetividade na neutralização do ácido. Sob condições aeróbicas, eles produzem acidez na mesma quantidade que neutralizam, pois o ácido consumido durante a dissolução, é liberado novamente após a oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  e sua subsequente hidrólise e precipitação como  $\text{Fe}^{3+}$  e oxi-hidróxidos (BOUZAHZAH *et al.*, 2015).

A taxa de neutralização dos silicatos é relativamente baixa quando comparada aos carbonatos. Mesmo os aluminossilicatos mais reativos como a biotita, neutralizam taxas muito baixas de ácido, pois a grande maioria dos silicatos e aluminossilicatos reage lentamente em relação à taxa de oxidação do sulfeto e à taxa de dissolução dos minerais de carbonato (JAMBOR *et al.*, 2002). Em materiais com alta taxa de geração de ácido, o potencial de neutralização gerado por aluminossilicatos é inexpressivo (PRICE, 2009).

Os hidróxidos e óxidos de alumínio e ferro são de certa forma neutralizadores do ácido, pois desempenham um importante papel limitador na concentração de acidez e no tamponamento do pH da drenagem ácida. Os hidróxidos de alumínio tamponam o pH para aproximadamente 4 e 5. Já os hidróxidos de ferro, apesar de não possuírem a mesma ação de tamponamento, juntamente com os óxidos, limitam a concentração da acidez nas soluções.

É importante considerar o fato de que são necessários um (Equação 9) ou dois moles (Equação 10) de  $\text{CaCO}_3$  para neutralizar um mol de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), dado pela estequiometria das reações (PAKTUNC, 1999), diferentemente da neutralização para ácido livre, onde um mol de  $\text{CaCO}_3$  é capaz de neutralizar dois moles de  $\text{H}^+$ .



Devido à importância do pH baixo nas taxas de oxidação do sulfeto e na solubilidade do metal, as reações de neutralização podem manter um pH alcalino/neutro ou diminuir os

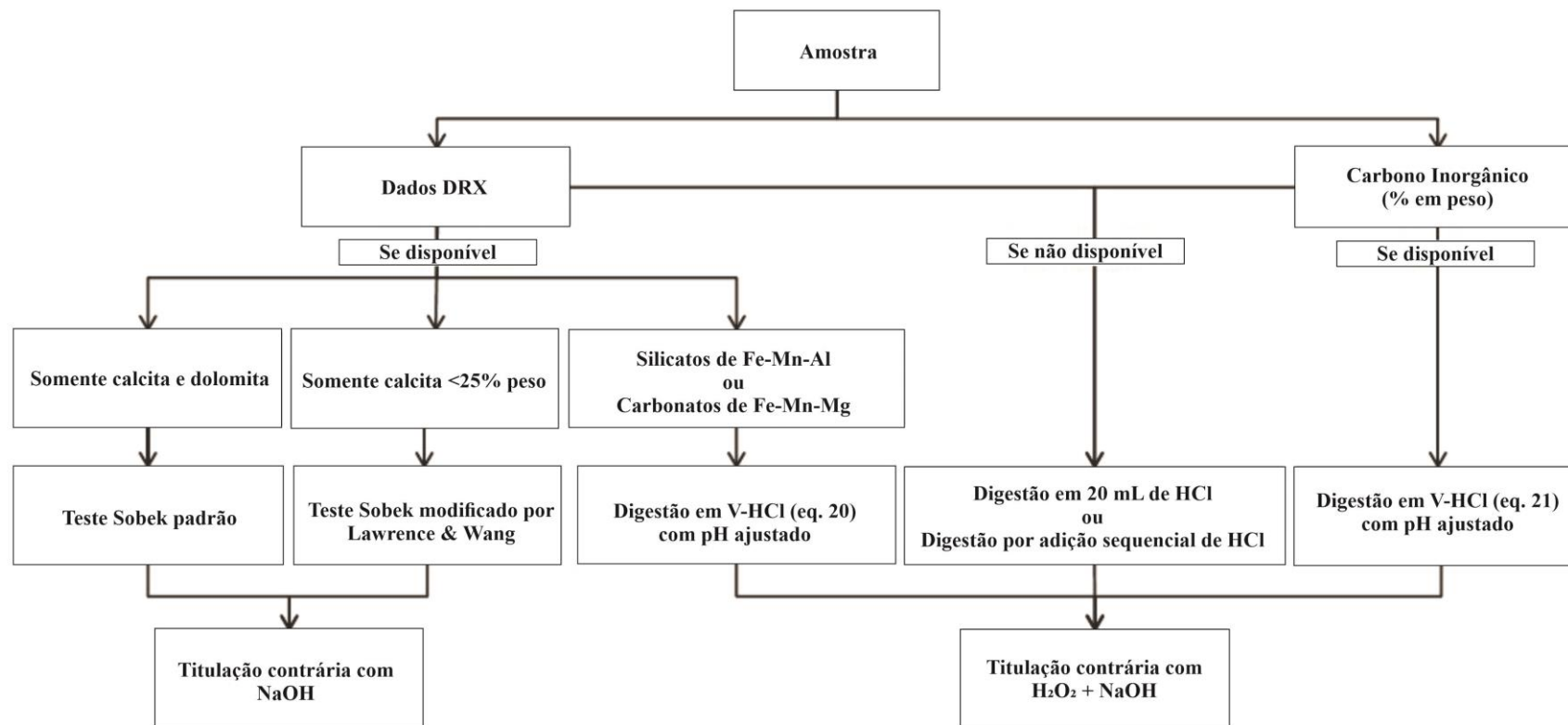
valores de pH ácidos (PRICE, 2009). Por isso é necessário fazer uma distinção entre o ácido total que um material é capaz de neutralizar e o ácido total neutralizado antes do pH se tornar ácido. A partir do momento que os minerais neutralizantes se esgotam na reação, não há taxa de neutralização e o pH se torna ácido, pois o pH da drenagem é determinado pelo equilíbrio entre as entradas de ácido e de alcalinidade.

Para medir o potencial de neutralização (NP) de uma amostra há uma série de métodos disponíveis, desde mais antigos até mais atuais. O primeiro método desenvolvido e amplamente utilizado foi criado por Sobek *et al.* (1978). Entretanto, com a finalidade de realizar melhoramentos neste método ou com o intuito de criar métodos que partem de outros pressupostos, vários autores (BOUZAHZAH *et al.*, 2015; JAMBOR *et al.*, 2002; LAWRENCE & SCHESKE, 1997; LAWRENCE & WANG, 1996; PAKTUNC, 1999; WEBER *et al.*, 2004) se propuseram a realizar extensos estudos sobre o potencial de neutralização.

O objetivo do método criado por Sobek *et al.* (1978) é identificar o potencial de neutralização total (NP total) a partir de todos os minerais neutralizantes (carbonatos e silicatos) presentes no material. Preliminarmente, é realizado um teste de efervescência para determinar a quantidade de HCl a ser adicionada na amostra e garantir que seja suficiente para reagir com os minerais neutralizantes (SOBEK *et al.*, 1978). A força da efervescência resultante corresponde a quantidade de neutralização, e conseqüentemente, a quantidade de HCl suficiente para reagir com todos os minerais neutralizantes.

Entretanto, um estudo realizado por Lawrence & Wang (1996) mostrou que este método conduz a valores superestimados de NP, uma vez que considera, além dos minerais carbonáticos de alta reatividade, o potencial de neutralização de outros minerais reativos que não são, de fato, efetivamente neutralizantes. Algumas modificações (LAWRENCE & WANG, 1997; STEWART *et al.*, 2006) foram feitas ao teste de efervescência desenvolvido por Sobek depois que foram observados valores superestimados de NP. Bouzahzah *et al.* (2015) propõe um fluxograma (Figura 7) para a escolha do método da digestão.

Figura 7 - Fluxograma para método da efervescência.



Fonte: modificado de Bouzahzah *et al.* (2015).

Após identificar a quantidade de HCl a partir do teste de efervescência, o volume e a concentração selecionados são adicionados a uma amostra de 2g (peso seco). A mistura de HCl com a amostra é aquecida em 90°C até que ocorra a interrupção da produção de bolhas, indicando que a reação cessou. Após o resfriamento do material, titula-se para pH 7,0 com NaOH para medir a quantidade de ácido consumido pela amostra. A quantidade de NaOH adicionada é, portanto, uma medida da quantidade de HCl que foi consumida pela reação com a amostra e corresponde ao NP (JAMBOR *et al.*, 2002).

Outro método, chamado de NP Carbonático, mede apenas ao NP proveniente de minerais carbonáticos, principalmente calcita. Este método é potencialmente útil porque os minerais carbonáticos são geralmente a única fonte de NP rapidamente disponível para a neutralização ácida capaz de corresponder às taxas mais rápidas de geração de ácido (PRICE, 2009). Segundo Jambor *et al.* (2002), a previsão se os rejeitos e estéreis das minas serão geradores de ácido é mais adequadamente avaliada usando o NP Carbonático em vez do NP total.

Não obstante, o método considerado mais adequado para medir o potencial de neutralização (NP) é denominado de NP Modificado, se tratando do método criado por Sobek modificado. O NP Modificado contabiliza os minerais não-carbonáticos mais reativos, além dos minerais carbonáticos (LAWRENCE & WANG, 1996), e assim, se torna mais prático na avaliação do NP disponível a curto e médio prazo. Neste método, a digestão é realizada em temperatura ambiente e a quantidade de HCl está dentro de um intervalo de todas as amostras presentes e é acrescentado até atingir um determinado pH no final da digestão.

### **5.2.2 Geração de Ácido Líquido (*Net Acid Generation – NAG*)**

O teste de Geração de Ácido Líquido (NAG) é um procedimento que utiliza um agente oxidante (peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ )), para oxidar rapidamente os minerais de sulfeto. Jennings; Dollhopf; Inskip (2000) ressaltam que o  $H_2O_2$  é preferível, pois é um forte oxidante de laboratório para emulação rápida da oxidação, que é relativamente mais lenta em um ambiente natural composto por água e oxigênio. O objetivo do NAG é medir o pH e a acidez após a oxidação do sulfeto, o que dependerá do ácido produzido e da reação com os materiais neutralizadores de ácidos.

Durante o teste NAG, as reações de geração e neutralização do ácido ocorrem simultaneamente, levando a um resultado final da medida direta da quantidade líquida de ácido gerado pela amostra, ou seja, kg de  $H_2SO_4$  / t. (SMART *et al.*, 2002). É adequado para amostras

com menos de 1,0% de sulfeto de enxofre e baixas concentrações de metais como o cobre, que podem catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio.

Estudos com foco na resolução de incertezas foram conduzidos para melhorar a metodologia do teste NAG e compará-lo aos demais testes estáticos na predição de DAM (BARNES *et al.*, 2015; JENNINGS; DOLLHOPF; INSKEEP, 2000; O'SHAY; HOSSNER; DIXON, 1990; SMART *et al.*, 2002; STEWART; MILLER; SMART, 2006) tornando-o assim um procedimento mais eficaz

Em resumo, o teste NAG envolve a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em uma amostra, que é deixada reagindo durante 24h, e depois aquecida para acelerar a oxidação do sulfeto restante e decompor o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual. A amostra é pesada para medir a quantidade de fase sólida perdida na solução ou a quantidade de fase sólida adquirida pelas reações de precipitação. Desta reação, é gerada uma solução NAG que, quando resfriada, têm o pH, a condutividade elétrica e a acidez titulável medidos.

Inicialmente, a solução NAG é titulada para pH 4,5, e em seguida, para pH 7. A titulação para pH 4,5 inclui acidez devido ao ácido livre, Fe e Al e para pH 7 inclui íons metálicos que precipitam como hidróxidos em pH entre 4,5 e 7 (SMART *et al.*, 2002). Além disso, o teor de enxofre dissolvido pode ser analisado por ICP-AES para quantificação (JENNINGS; DOLLHOPF; INSKEEP, 2000).

As classificações dos resultados ocorrem a partir dos valores de pH. As amostras não formadoras de ácido (NAF) terão valores de pH finais de NAG > 4,5 e amostras potencialmente formadoras de ácido (PAF) terão valores de pH finais de NAG < 4,5. O critério de classificação a partir do pH não leva em consideração elevados contaminantes em amostras fracamente ácidas ou quase neutras mas que são potencialmente tóxicas.

Algumas situações podem ocorrer ao teste NAG de adição única tornando-o insuficiente para compor resultados confiáveis, sendo necessários vários testes em sequência (NAG sequencial). A amostra possuir altos valores de potencial de neutralização (NP) ou potencial de ácido (AP) e constituintes (matéria orgânica, cobre, chumbo e MnO<sub>2</sub>) que catalisam a quebra de peróxido, podem resultar em oxidação incompleta do sulfeto neste teste (PRICE, 2009).

Para solucionar o problema da oxidação incompleta dos sulfetos no teste NAG de adição única, o teste NAG sequencial de múltiplos estágios deve ser realizado afim de certificar que todo o potencial de ácido presente na amostra seja correspondente ao sulfeto seja oxidado.

No teste sequencial de NAG são reagidos 2,5g de amostra em múltiplos estágios com 250 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 15%. No final de cada estágio, a amostra é filtrada e a solução é usada para



medir o pH e a acidez. O resíduo sólido resultante é enxaguado com água deionizada para remover qualquer excesso que não tenha reagido e a solução deste enxague é descartada. O teste NAG é então repetido no resíduo sólido.

Segundo Smart *et al.* (2002), o ciclo deve ser repetido até o pH alcançar valores menores do que 4,5 (indicando que a amostra é potencialmente formadora de ácido) ou até que não haja mais decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio (nesta situação se o  $\text{pH} > 4,5$  a amostra é potencialmente não formadora de ácido).

A capacidade total de geração de ácido líquido da amostra é determinada pela soma da acidez de cada estágio realizado. Smart *et al.* (2002) recomenda comparar os resultados sequenciais do pH dos testes NAG com o valor do Potencial Líquido de Neutralização (NNP) obtido no teste ABA para obter um gráfico de classificação geoquímica das amostras. A avaliação detalhada das espécies de enxofre, o NP e a análise de sulfato na solução NAG podem ser usadas para estimar o número de ciclos necessários para a oxidação completa do sulfeto (PRICE, 2009).

Como a oxidação do sulfeto ocorre de maneira parcial, qualquer ácido liberado reage rapidamente com a capacidade neutralizante disponível podendo produzir soluções de NAG de pH neutro para alcalinas, sendo necessário um número de estágios de NAG antes que o componente neutralizante seja consumido (SMART *et al.*, 2002).

## **6 MATERIAIS E MÉTODOS**

Para identificar os diferentes materiais geradores e neutralizadores de ácido e medir sua quantidade na amostra analisada são utilizadas técnicas qualitativas e quantitativas, incluindo análises mineralógicas e químicas. Essas técnicas correspondem às etapas preliminares fundamentais para o desenvolvimento do teste estático, foco principal dessa pesquisa, descrito posteriormente.

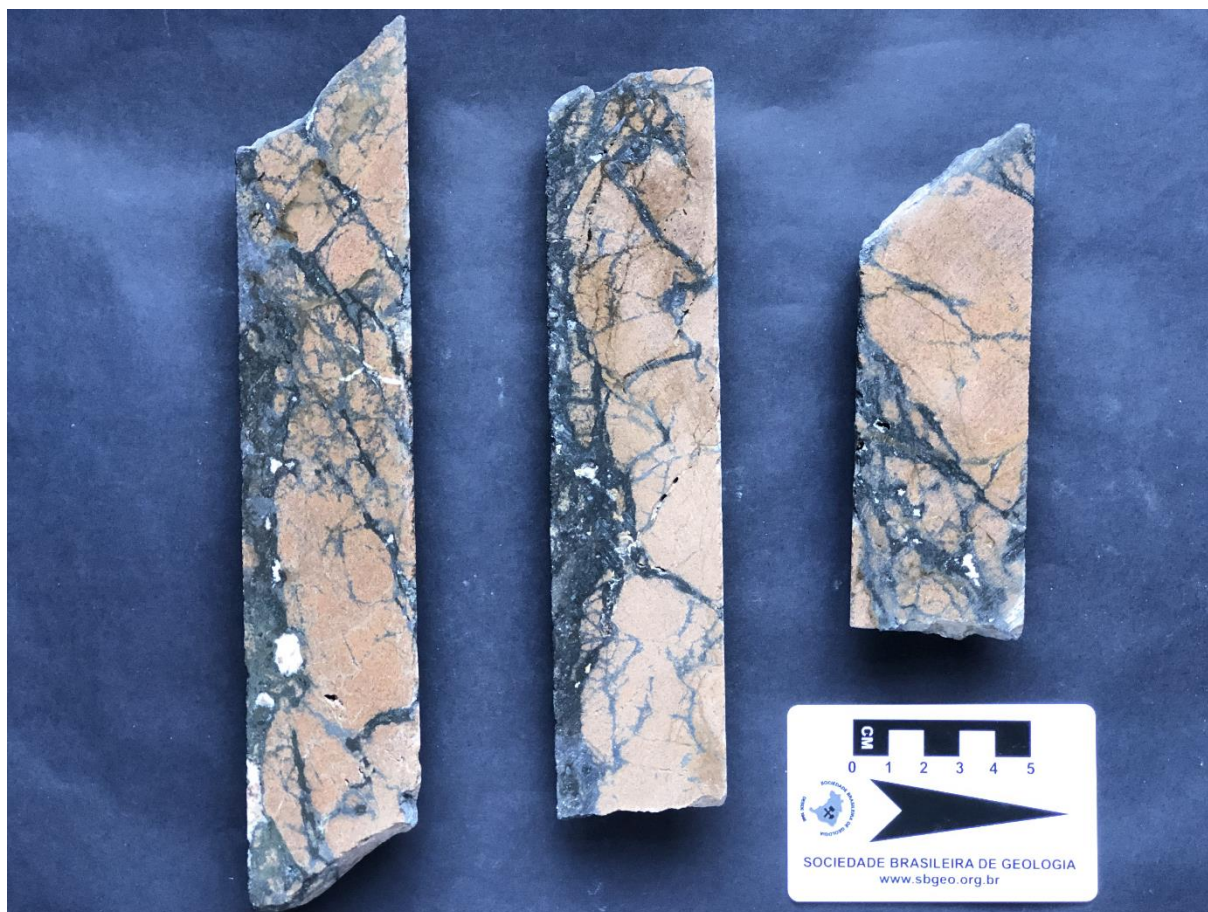
### **6.1 Amostragem e Preparação**

As amostras são representativas de material geológico de profundidade e foram coletadas e disponibilizadas a partir dos testemunhos de sondagem disponíveis no banco de dados do projeto na área de estudo. Por se tratar de um projeto em desenvolvimento, as informações geográficas da amostragem são sigilosas.

No total foram analisados dois grupos de amostras bipartidas de testemunhos de sondagem, totalizando 13,5kg. As amostras foram nomeadas conforme o elemento de interesse, sendo um grupo denominado “Pb-Zn” (Figura 8) e outro “Cu” (Figura 9). Segundo o empreendedor, elas foram retiradas diretamente das principais zonas mineralizadas da área de estudo.

Em geral, as amostras possuem comprimentos de 10–30cm e pesos individuais da ordem de 0,2 a 0,6g. Elas foram armazenadas em sacos plásticos vedados, resguardados de qualquer tipo de umidade, até o momento da realização das análises mineralógicas/ químicas e do teste estático, garantindo que o grau de intemperismo se mantivesse baixo.

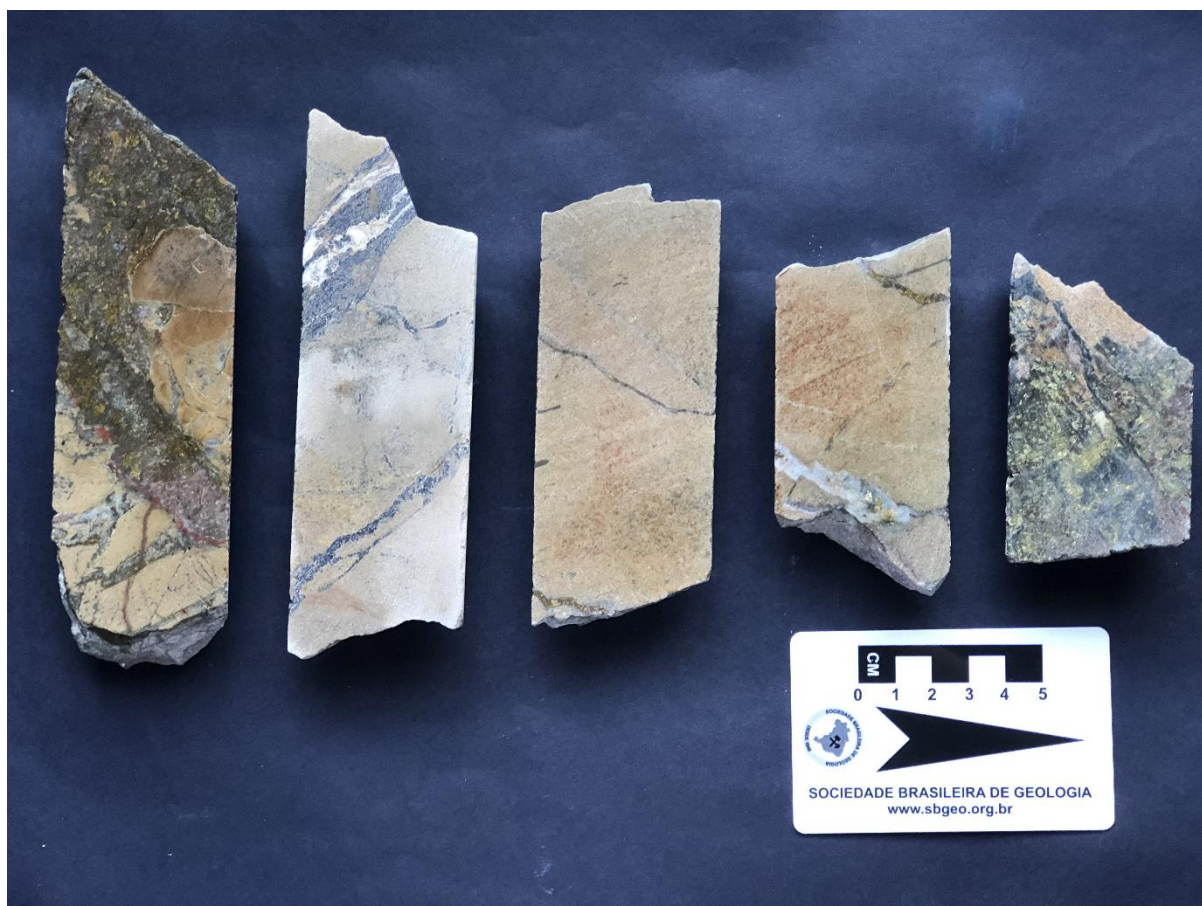
Figura 8 - Amostras de Pb-Zn.



Fonte: elaborado pela autora.

Para as análises químicas e mineralógicas, as amostras rochosas foram pulverizadas no Laboratório de Análises Mineralógicas da Fundação Gorceix em Ouro Preto – MG, em um total de 100g para as amostras de Pb-Zn e 100g para as amostras de Cu. As quatro classes granulométricas obtidas após a pulverização são apresentadas na Tabela 4.

Figura 9 - Amostras de Cu.



Fonte: elaborado pela autora.

Tabela 4 – Tamanhos da pulverização das amostras.

<b>Tamanho</b>	
<b>(mm)</b>	<b>(mesh)</b>
+0,105	150
+0,075	200
+0,044	325
-0,044	400

Fonte: elaborado pela autora.

## 6.2 Descrição Visual

Amostras de furos de sondagem de aproximadamente 10-30cm de comprimento foram analisadas visualmente no Laboratório de Mineralogia da Fundação Gorceix em Ouro Preto – MG em dezembro de 2020. Foi utilizado microscópio estereoscópio trinocular da marca Mikoba modelo Zoom 645 com aumento de 8 a 50x e oculares 10wf de 22mm.

Foram descritas características gerais da rocha, como: litotipo; variabilidade geológica; abundância e associação mineral; alteração mineral e intemperismo; presença de carbonatos, carbonos e enxofres orgânicos, além de macro-características da rocha, como estruturas de falhas, fraturas e veios.

### **6.3 Análises Mineralógicas**

Em complementação à descrição visual (item 6.2), as técnicas de Difração de Raios-X e Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectrômetro de Energia Dispersiva (MEV-EDS) foram aplicadas para identificação mineral.

#### **6.3.1 Difração de Raios-X**

As análises das fases minerais foram executadas a partir da utilização do Difractômetro de Raio-X (DRX) no Laboratório de Nanotecnologia do DEMET da Universidade Federal de Ouro Preto – MG em dezembro de 2020.

Os padrões de difração foram obtidos utilizando um equipamento DRX da marca Bruker modelo D2 Phaser com medição em tubo de cobre. A varredura da amostra foi realizada sob ângulos  $2\theta$  variando de  $15^\circ$  a  $70^\circ$  e contabilizando 4.125 passos, com tempo de detecção igual a 1 segundo por passo.

O material analisado compreende a um pó de rocha das amostras de Pb-Zn e Cu, pulverizado em tamanhos que variavam entre  $+0,105\text{mm}$  ( $\sim 150$  mesh) e  $-0,044\text{mm}$  ( $\sim 400$  mesh). Foi realizada separadamente uma análise para a amostra de Pb-Zn e outra para a amostra de Cu.

A análise qualitativa foi realizada a partir das comparações dos padrões de difração obtidos com os do banco de dados do *software* Diffract.EVA (padrões ICSD).

#### **6.3.2 Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectrômetro de Energia Dispersiva (MEV-EDS)**

Para dar suporte às análises mineralógicas foi utilizado o MEV afim de obter imagens de alta resolução dos minerais. Com a técnica de acoplamento do EDS do MEV, foi possível identificar diferentes minerais a partir dos elementos químicos presentes neles.

As análises com a utilização do MEV-EDS foram realizadas em dezembro de 2020 no Laboratório de Nanotecnologia do DEMET da Universidade Federal de Ouro Preto – MG.

O equipamento utilizado foi um MEV da marca Tescan modelo VEGA 3 LMU equipado com detectores de elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE), de catodoluminescência (CL) e sonda X-act, acoplado a um EDS INCA X-ACT modelo 51-ADD0007.

Para a confecção das pastilhas (Figura 10) foi utilizado material proveniente da pulverização das amostras de Pb-Zn e Cu, com tamanhos entre +0,105mm (~150 *mesh*) até -0,044mm (~400 *mesh*). O material foi misturado cuidadosamente e embebido com resina de poliéster comercial. A superfície foi polida com uma série de lixas com acabamento em pasta de alumina de 1,0  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, as pastilhas foram cobertas com ouro por técnicas de pulverização catódica.

Figura 10 - Pastilhas confeccionadas para análise do MEV-EDS.



Fonte: elaborado pela autora.

## 6.4 Análises Químicas

Para a análise química, as amostras rochosas pulverizadas foram submetidas a processos de abertura no Laboratório de Pirometalurgia do DEMET da Universidade Federal de Ouro Preto – MG. As quantidades do material submetido à abertura, em fração <150 *mesh*, são apresentadas na Tabela 5.

O processo de abertura se iniciou por fusão com tetraborato de sódio e carbonato de sódio (1:3) para posteriormente se aplicar a digestão direta com ácido clorídrico a ~16%.

Após a abertura, as amostras foram condicionadas em frascos plásticos inertes, sendo posteriormente enviadas à SGS Geosol Laboratórios Ltda (Vespasiano – MG) para análise por Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). A análise consistiu de um método de leitura direta com ICP-OES de modelo Optima 7300DV.

Tabela 5 - Quantidades das amostras digeridas para análise ICP-OES.

<b>Amostras</b>	<b>Peso (g)</b>
Pb-Zn 01	0,1862
Pb-Zn 01	0,1827
Cu 01	0,1995
Cu 02	0,2090

Fonte: elaborado pela autora.

## 6.5 Balanço de Ácido-Base (ABA)

Conforme mencionado no item (5.2.1) esse ensaio consiste na determinação e posterior comparação dos parâmetros: i) Potencial de Ácido (AP) e ii) Potencial de Neutralização (NP) das amostras.

### 6.5.1 Potencial de Ácido (AP)

A partir do conhecimento da caracterização mineralógica e química da amostra foi possível realizar a escolha do método a ser utilizado para quantificar o AP. Como não foram detectadas espécies de enxofre que entrariam para o cálculo do AP mas que de fato não produziriam acidez, como sulfatos de enxofre ou enxofre orgânico, se optou por utilizar o

método do potencial de ácido a partir da quantidade de enxofre total presente na amostra para cômputo do AP (Equação 11).

$$\text{AP (kg CaCO}_3 \text{ / t)} = \% \text{ de enxofre} \times 31,25 \quad (11)$$

O método aplicado se baseia nas recomendações de Price *et al.* (2009), no qual transforma todo o enxofre sólido presente na amostra em um gás e/ou vapor (volatilização) para então se quantificá-lo. Os resultados são expressos em (%) percentual de enxofre total. As quantidades e granulometrias das amostras analisadas são apresentadas na Tabela 6.

As análises foram realizadas pela SGS Geosol Laboratórios Ltda (Vespasiano – MG). O método consistiu na queima do material em forno de alta combustão resistivo ou indutivo, com gás oxigênio, em uma temperatura variável de 2.500°C a 3.000°C. As leituras para quantificação do enxofre total foram realizadas por infravermelho LECO. Para segurança e certificação dos resultados, as análises foram feitas em duplicidade.

Tabela 6 - Amostras utilizadas na análise do AP.

Nome da amostra	Peso(g)	Tamanho ( <i>mesh</i> )
Pb-Zn 03	~20	<150
Pb-Zn 04	~20	<150
Cu 03	~20	<150
Cu 04	~20	<150

Fonte: elaborado pela autora.

### 6.5.2 Potencial de Neutralização (NP)

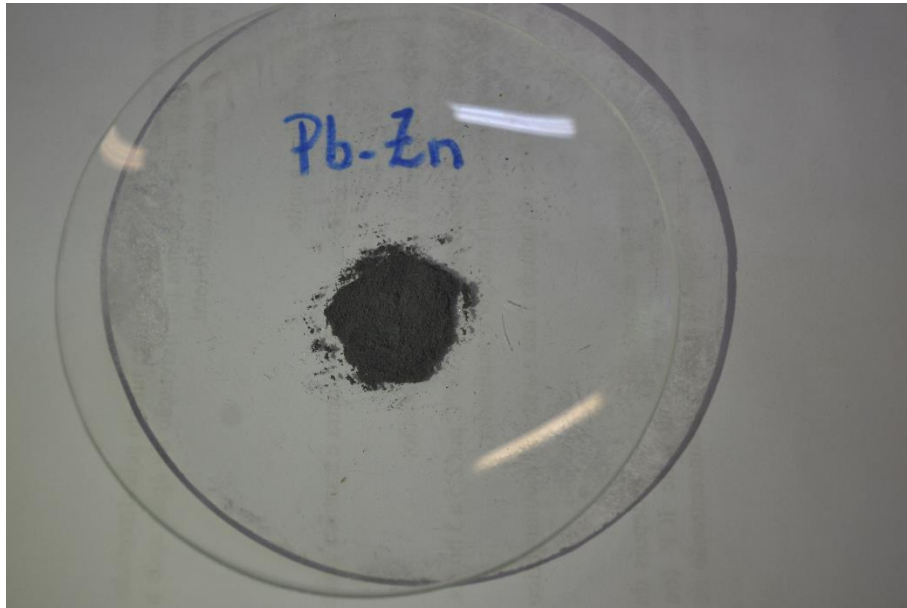
A determinação do parâmetro NP seguiu a metodologia desenvolvida por Sobek *et al.* (1978), sendo escolhido por ser o método pioneiro, mundialmente reconhecido, de fácil realização e menor tempo de duração quando comparado aos outros métodos (ver item 5.2.1.2)

O ensaio químico foi realizado no Laboratório de Saneamento Ambiental da UFOP em março de 2021.

O ensaio se iniciou com o teste de efervescência (teste *fizz*) que consistiu na aplicação direta de HCl na amostra e observação do grau de efervescência. A preparação do reagente HCl 1:3 (25%) foi feita para 50mL, portanto, foram misturados 12,5mL de HCl para 37,5mL de água destilada.

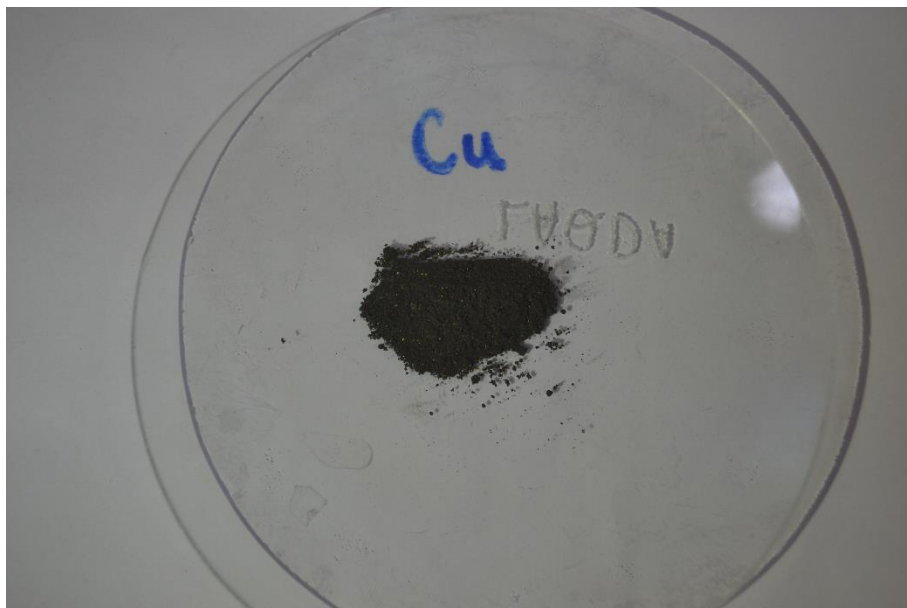
Uma porção de aproximadamente 0,5g (Figuras 11 e 12) de cada amostra com tamanho <math><150\text{ mesh}</math> foi separada e colocada em um vidro de relógio. Foram então adicionadas duas gotas do reagente nessas amostras. O grau de efervescência foi classificado de acordo com a Tabela 7.

Figura 11 - Amostra de Pb-Zn utilizada no teste de efervescência.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 12 - Amostra de Cu utilizada no teste de efervescência.



Fonte: elaborado pela autora.



Tabela 7 - Classificação do grau de efervescência no teste *fizz*.

Classificação de efervescência	mL de HCl	% do HCl
Nenhum	20	0.1
Leve	40	0.1
Moderado	40	0.5
Forte	80	0.5

Fonte: modificado de Sobek *et al.* (1978).

Após realização do teste de efervescência, foi separada uma porção de ~2g da amostra e colocada em um frasco Erlenmeyer de 250mL.

Conforme as indicações da Tabela 7, a quantidade do reagente HCl a ser adicionado foi de 40mL para a amostra de Pb-Zn e 20 mL para a amostra de Cu, ambas em concentração 0.1%. Para a preparação dessa concentração, foram adicionados 0,84mL de HCl em um balão volumétrico e completado com água destilada até o volume de 100mL.

A solução de HCl foi cuidadosamente despejada nos frascos Erlenmeyer. Posteriormente, eles foram colocados em uma chapa quente a aproximadamente 90°C (Figura 13), agitados a cada 5 minutos, até que as reações cessassem, ou seja até não haver mais revolução de gás e os sólidos se acomodarem no fundo dos frascos. Posteriormente, foi adicionada água destilada aos frascos até se completar 125 mL, sendo colocados novamente na chapa quente até se obter a fervura de um minuto.

Figura 13 – Amostras de Pb-Zn e Cu em solução com HCl.



Fonte: elaborado pela autora.

Após a fervura, os frascos foram tampados e deixados resfriar até a temperatura ambiente. Após resfriarem, foi iniciado o processo de titulação com NaOH a 0.1 % utilizando-se uma bureta de 20mL e um pHmêtro para obter um pH = 7 que permanecesse por pelo menos 30 segundos (Figura 14). Quando a solução titulada alcançou um pH = 7, a quantidade de NaOH utilizada (mL) foi registrada.

Figura 14 - Titulação com NaOH.



Fonte: elaborado pela autora.

O cálculo do NP foi feito com a Equação 12.

$$NP \text{ (kg CaCO}_3 \text{ / t)} = \frac{(\% \text{ HCl} \times \text{vol HCl}) - (\% \text{ NaOH} \times \text{vol NaOH}) \times 50}{\text{Peso seco da amostra (g)}} \quad (12)$$

## 7 RESULTADOS

Os resultados foram agrupados conforme os espécimes amostrais visando uma melhor organização das informações.

### 7.1 Amostras de Chumbo-Zinco

A descrição visual constatou que essa amostra corresponde a um arenito quartzo-feldspático de matriz composta por grãos bem selecionados, de textura areia muito fina a fina de feldspato alcalino e quartzo. A maior abundância de grãos de feldspato alcalino em relação aos de quartzo proporciona uma coloração rosada à rocha. Os sulfetos galena e esfalerita (Figura 16) ocorrem sempre associados: a galena ocorre no interior de veios e a esfalerita circundando a galena, entretanto, a galena diferencia-se visivelmente da esfalerita pelo seu brilho metálico mais intenso.

Essas mineralizações preenchem veios e fraturas milimétricas e centimétricas de duas direções preferenciais (Figura 16) e circundam os veios de forma disseminada. Por vezes ocorrem ao redor de consideráveis porções de calcita (Figura 17). A calcita ocorre com frequência associada ao quartzo. Foram identificados outros sulfetos (e.g. cobre) de forma muito limitada, disseminados entre a galena e a esfalerita. Cavidades milimétricas semelhantes a estruturas corrosivas distribuem-se por toda a rocha e são preenchidas algumas vezes por calcita ou quartzo.

Os padrões DRX dessa amostra são apresentados na Figura 18, onde os picos interpretados mostram a ocorrência de galena, esfalerita, quartzo e ortoclásio. Os maiores picos correspondem à fase mineral da galena e do quartzo, mostrando que a presença desses minerais na amostra tem alto grau de certeza.

As análises com o MEV-EDS (Figura 19) em uma porção dessa amostra mostraram presença de alto conteúdo de galena (PbS) e ortoclásio (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), médio conteúdo de covelita (CuS) e/ou calcocita (Cu<sub>2</sub>S) e baixo conteúdo de esfalerita (ZnS). Nas demais porções analisadas (Figuras 20 e 21), a presença de esfalerita não foi identificada, apenas de galena, ortoclásio e sulfetos de Cu (covelita e/ou calcocita). Os minerais mais abundantes na amostra foram galena e ortoclásio.

Figura 15 - Amostra de Pb-Zn com mineralizações massivas de galena e esfalerita e presença de minerais carbonáticos preenchendo as cavidades pré-existentes da rocha.



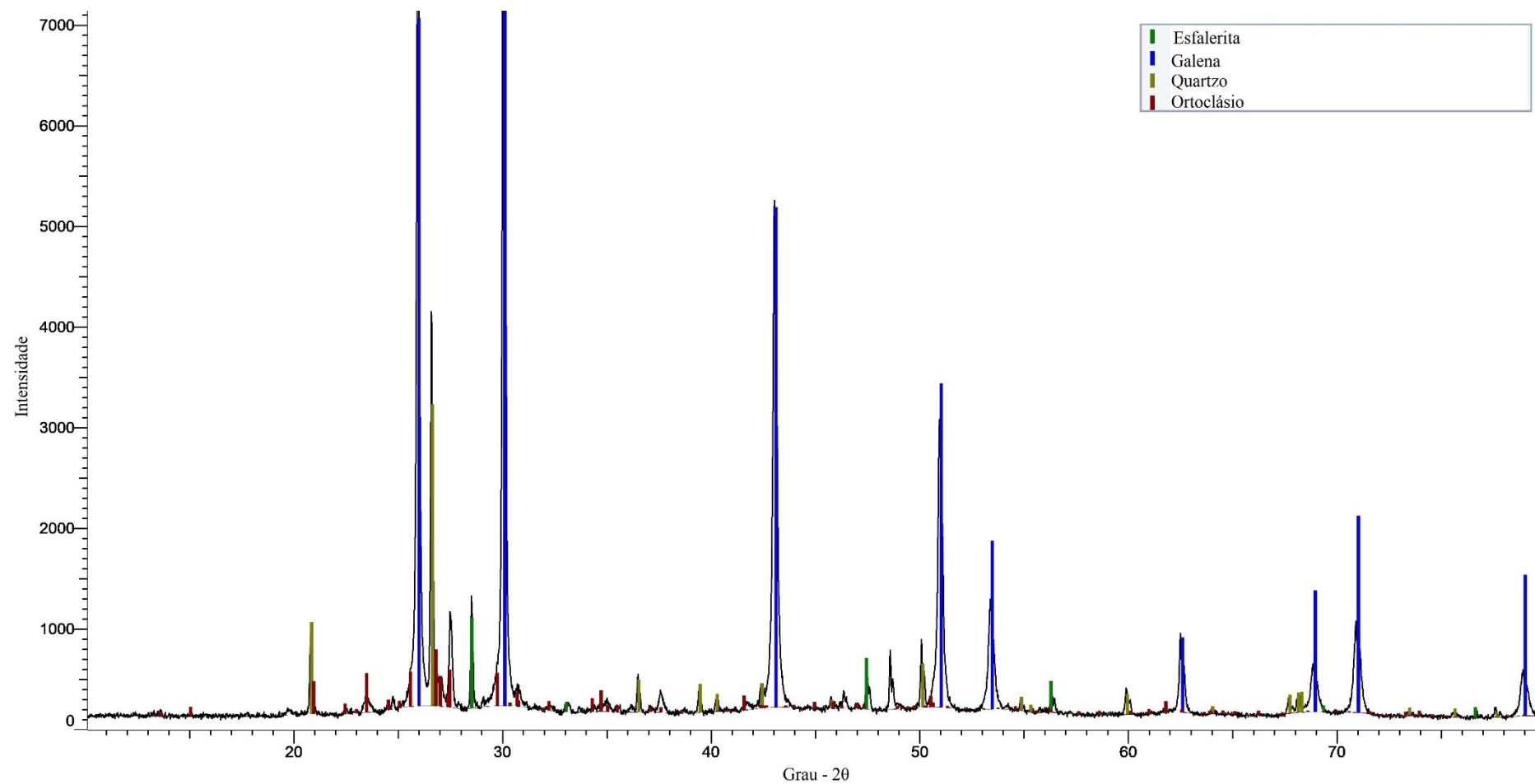
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 16 - Amostra de Pb-Zn com mineralizações massivas de galena e esfalerita e presença de concentrações de minerais carbonáticos.



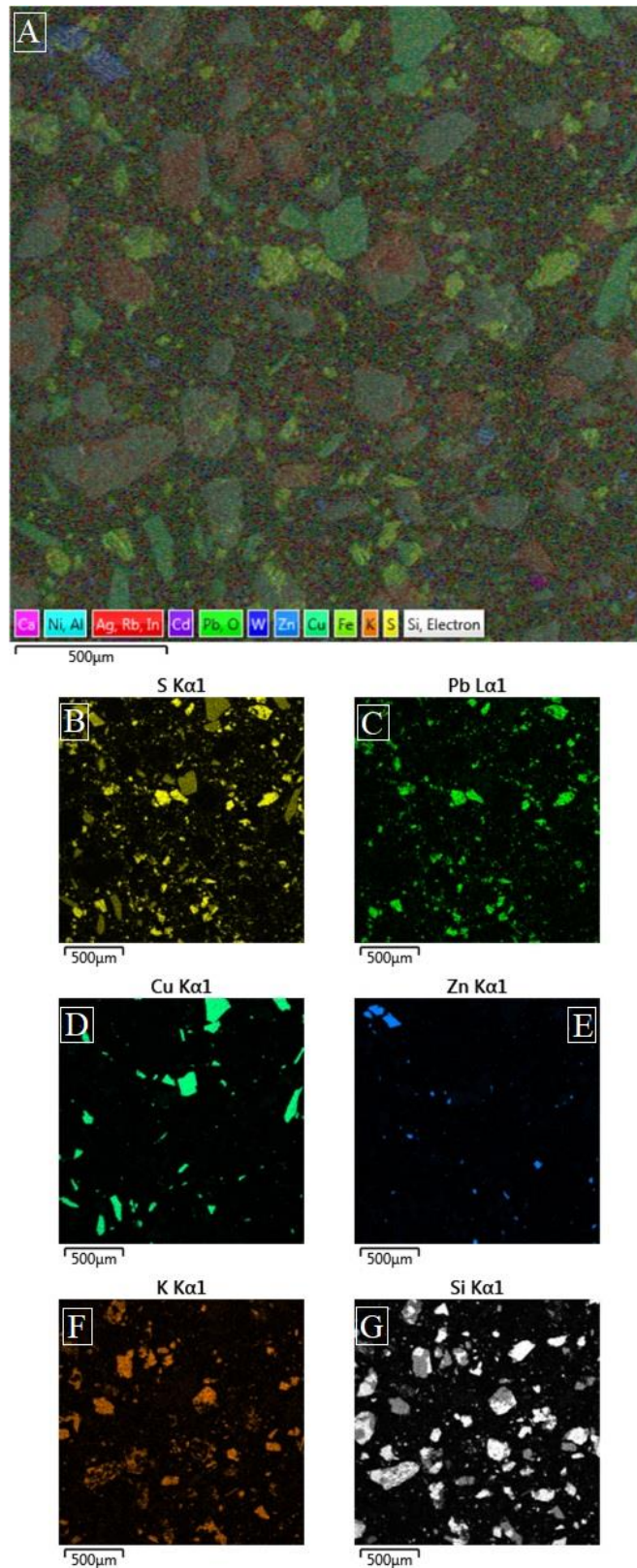
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 17 - Difratoograma da amostra de Pb-Zn.



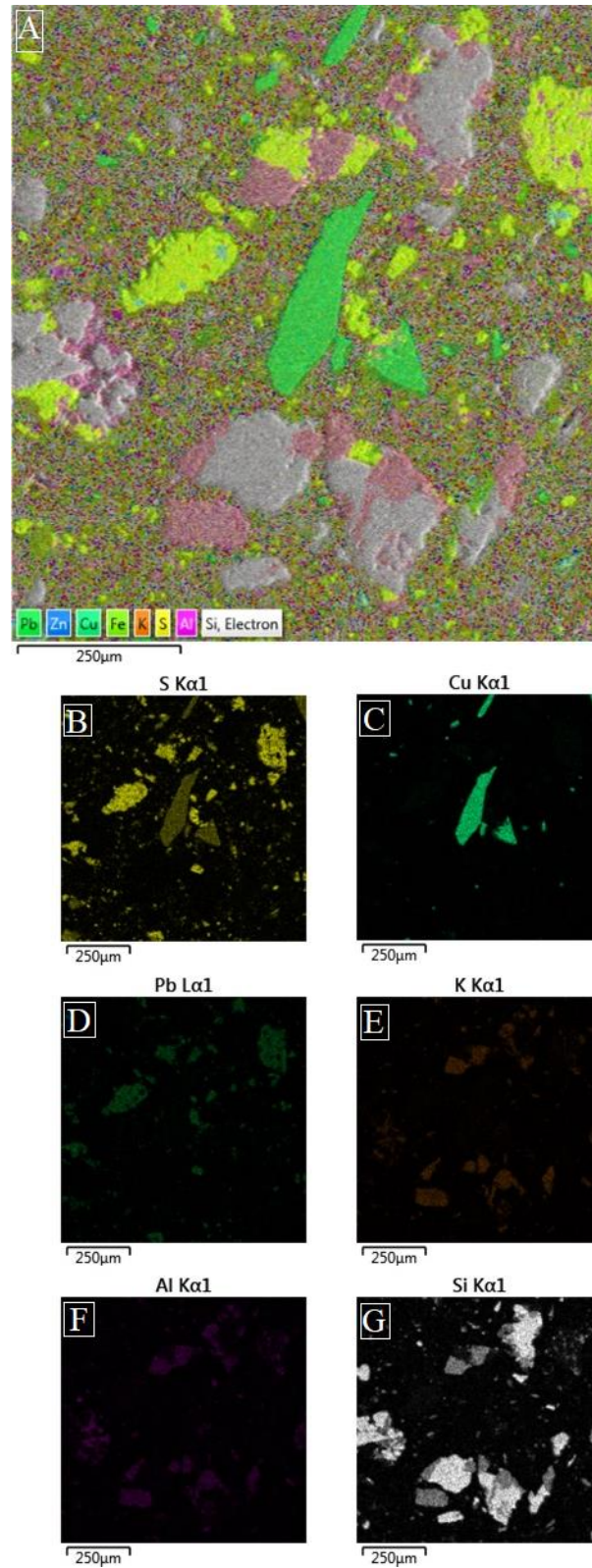
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 18 - Imagens dos minerais presentes na amostra de Pb-Zn. A) composição química dos minerais; B) minerais que possuem S; C) minerais que possuem Pb; D) minerais que possuem Cu; E) minerais que possuem Zn; F) minerais que possuem K; G) minerais que possuem Si.



Fonte: elaborado pela autora.

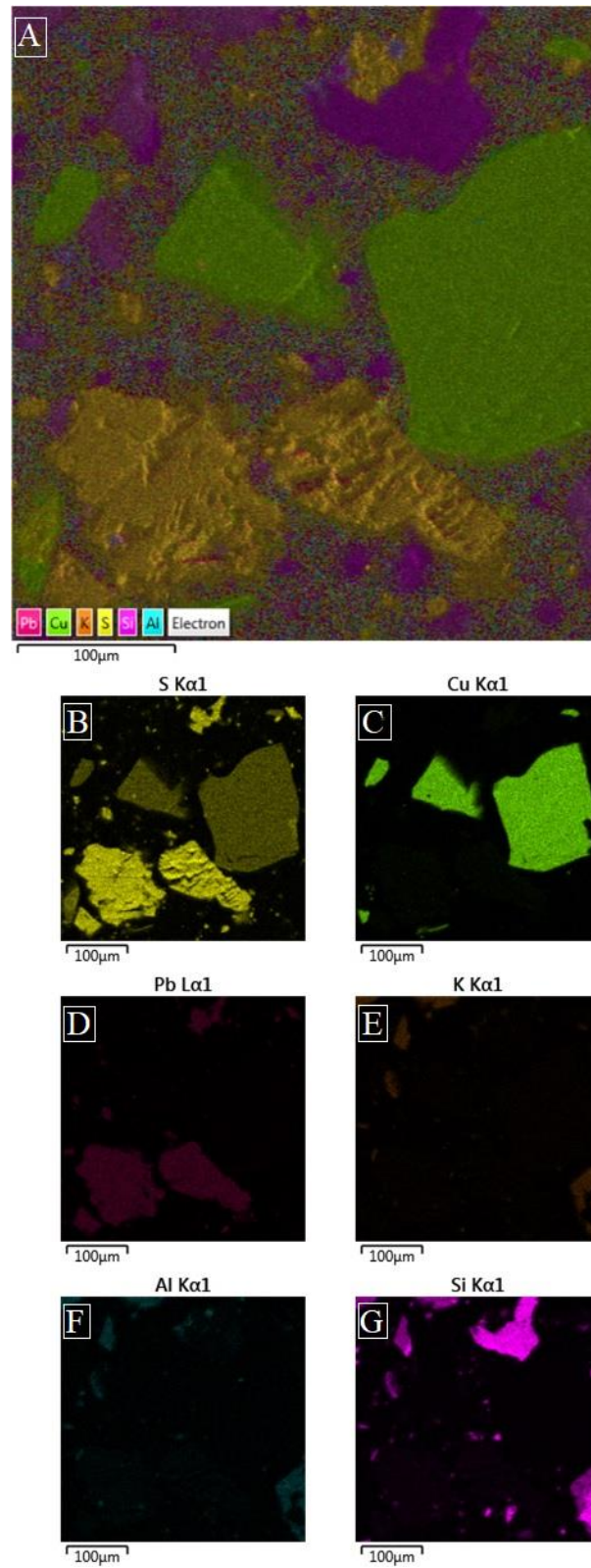
Figura 19- Imagens dos minerais presentes na amostra de Pb-Zn. A) composição química dos minerais; B) minerais que possuem S; C) minerais que possuem Cu; D) minerais que possuem Pb; E) minerais que possuem K; F) minerais que possuem Al; G) minerais que possuem Si.



Fonte: elaborado pela autora.



Figura 20 - Imagens dos minerais presentes na amostra de Pb-Zn. A) composição química dos minerais; B) minerais que possuem S; C) minerais que possuem Cu; D) minerais que possuem Pb; E) minerais que possuem K; F) minerais que possuem Al; G) minerais que possuem Si.



Fonte: elaborado pela autora.

A análise química quantitativa realizada por ICP-OES constatou valores consideráveis de K, Al, Cu e Zn, valores altos para Si e S e sobrelimite para os elementos Na e Pb. A quantidade de Fe é mais baixa que a de Cu e Zn. Uma nova análise para os sobrelimites identificou valores de 4429 mg/L e 4613 mg/L para o Na e valores de 276 mg/L e 246 mg/L para o Pb. O alto teor de Pb confirma a presença de galena, indicada nos testes DRX e MEV-EDS.

Tabela 8 - Resultados quantitativos obtidos pela análise ICP-OES.

	<b>Ag</b> mg/L	<b>Al</b> mg/L	<b>As</b> mg/L	<b>Ba</b> mg/L	<b>Be</b> mg/L	<b>Bi</b> mg/L	<b>Ca</b> mg/L	<b>Cd</b> mg/L	<b>Co</b> mg/L
<b>Pb-Zn</b>	0,07	14,6	0,4	<5	<0,04	<0,2	5,12	0,05	<0,05
<b>01</b>									
<b>Pb-Zn</b>	0,12	14,9	<0,1	<5	<0,04	<0,2	7,26	0,05	<0,05
<b>02</b>									
	<b>Cr</b> mg/L	<b>Cu</b> mg/L	<b>Fe</b> mg/L	<b>Ga</b> mg/L	<b>K</b> mg/L	<b>La</b> mg/L	<b>Li</b> mg/L	<b>Mg</b> mg/L	<b>Mn</b> mg/L
<b>Pb-Zn</b>	<0,05	13,88	6,2	<0,01	12	<0,25	0,17	1,09	0,97
<b>01</b>									
<b>Pb-Zn</b>	0,07	25,28	6,1	<0,01	13	<0,25	0,18	1,03	0,89
<b>02</b>									
	<b>Mo</b> mg/L	<b>Na</b> mg/L	<b>Ni</b> mg/L	<b>P</b> mg/L	<b>Pb</b> mg/L	<b>S</b> mg/L	<b>Sb</b> mg/L	<b>Sc</b> mg/L	<b>Se</b> mg/L
<b>Pb-Zn</b>	0,5	>1250	1,05	<0,01	>125	72	<0,1	<0,06	<0,2
<b>01</b>									
<b>Pb-Zn</b>	<0,04	>1250	0,07	0,24	>125	69	<0,1	<0,06	<0,2
<b>02</b>									
	<b>Si</b> mg/L	<b>Sn</b> mg/L	<b>Sr</b> mg/L	<b>Th</b> mg/L	<b>Ti</b> mg/L	<b>Tl</b> mg/L	<b>V</b> mg/L	<b>Zn</b> mg/L	<b>Zr</b> mg/L
<b>Pb-Zn</b>	82,5	<0,2	0,09	<0,25	<1,25	<0,25	<0,1	19,13	0,12
<b>01</b>									
<b>Pb-Zn</b>	80,7	<0,2	0,08	<0,25	<1,25	<0,25	0,1	19,25	0,12
<b>02</b>									

Fonte: elaborado pela autora.

### 7.1.1 Balanço de Ácido-Base

O teste *fizz* mostrou uma classe de efervescência leve, pois se notou presença de poucas bolhas, que demoraram alguns segundos para estourar. As quantidades e concentrações utilizadas para calcular o NP estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores utilizados no cálculo do NP.

Informações	Valores
Peso da amostra para teste <i>fizz</i>	0,5087g
Classificação da efervescência	Leve
Peso da amostra para NP	2,0078g
Reagente HCl	40mL a 0.1%
pH inicial da mistura	1,39
Reagente NaOH	30,9mL a 0.1%
pH final da mistura	7

Fonte: elaborado pela autora.

A partir do volume e da concentração de HCl adicionado à amostra, foi obtido um volume de 30,9mL de NaOH para obter um pH = 7 por mais de 30 segundos. O volume e a concentração de NaOH, juntamente com o volume e concentração de HCl utilizados na reação, foram utilizados para calcular o valor de NP através da Equação 13. O valor de NP obtido para a amostra de Pb-Zn foi de 22,75 kg CaCO<sub>3</sub>/t.

$$NP = \frac{(0.1 \times 40) - (0.1 \times 30,9) \times 50}{2} = 22,75 \text{ kg CaCO}_3 / t \quad (13)$$

Os resultados de enxofre total em valores percentuais presentes nas amostras de Pb-Zn estão descritos na tabela 10.

Tabela 10 - Resultados de enxofre total para as amostras de Pb-Zn.

<b>Amostra</b>	<b>% de enxofre total</b>
Pb-Zn 03	10,62
Pb-Zn 04	10,48
Duplicata Pb-Zn 03	10,83
<b>Valor médio</b>	<b>10,64</b>

Fonte: elaborado pela autora.

A partir do valor médio percentual de enxofre total da Tabela 10 se pôde calcular o valor do Potencial de Ácido conforme a Equação 14, que foi de 3,32 kg de CaCO<sub>3</sub>/t. Esse valor positivo denota a existência de AP pela amostra, resultante da alta quantidade de enxofre presente.

$$AP = 0,1064 \times 31,25 = \mathbf{3,32 \text{ kg CaCO}_3 / t} \quad (14)$$

Com os valores obtidos para os parâmetros NP e AP, o ABA pôde ser calculado conforme as Equações 15 e 16, compondo-se o Potencial de Neutralização Líquido (NNP) e a Razão do Potencial de Neutralização (NPR), respectivamente. O resultado para o NNP foi de 19,42 kg de CaCO<sub>3</sub>/t e para o NPR = 6,84.

$$NNP = 22,75 - 3,32 = \mathbf{19,42 \text{ kg CaCO}_3 / t} \quad (15)$$

$$NPR = \frac{22,75}{3,32} = \mathbf{6,84} \quad (16)$$

O valor de NNP positivo e bastante próximo a +20 kg CaCO<sub>3</sub>/t indica que, apesar da existência do potencial de ácido da amostra, o potencial de neutralização é suficiente para contrabalanceá-la. Por outro lado, o valor de NPR > 6,84 é considerado alto e demonstra baixo potencial de geração de DAM.

Price *et al.*, (1997) e Dold (2017) indicam que valores de NPR > 3 para amostras com % de enxofre > 0,3 não possuem potencial para formação de DAM.

## 7.2 Amostras de Cobre

A descrição visual revelou que a rocha se trata de um arenito quartzo-feldspático, com matriz composta por grãos bem selecionados de textura areia muito fina a fina de quartzo e feldspato alcalino e minerais máficos que dão à rocha uma coloração acinzentada.

A rocha possui uma série de fraturas preenchidas majoritariamente por caulinita (Figura 21). Foi identificada presença de dois tipos principais de veios: mais finos (1mm) e mais grossos (1cm). Os veios mais finos (Figura 21) são preenchidos por caulinita e neles há presença de sulfetos de ferro e cobre anédricos e euédricos de hábito prismático e tamanho aproximado de 0,1mm. Os veios mais grossos (Figura 25) são preenchidos por minerais máficos, e neles há disseminação homogênea de pirita e calcopirita, e menos expressiva de bornita. Nesses veios há também presença de minerais euédricos de pirita (até 1cm) e bornita (até 0,5cm). Os sulfetos estão na maioria das vezes associados aos veios e fraturas e disseminados homogeneamente ao redor dessas estruturas (Figura 23).

A zona mineralizada mais frequente é composta por veios preenchidos por bornita, pirita e calcita (Figura 24). Os veios de calcita por vezes cortam a zona mineralizada, evidenciado que são estruturas posteriores à ela. Como características que denotam possível intemperismo, há manchas de oxidação pouco expressivas ou sulfetos oxidados preenchendo alguns veios.

A análise mineralógica obtida pelo DRX expõe picos de intensidade que correspondem aos minerais calcopirita, pirita, siderita e caulinita, indicando presença deles na amostra (Figura 26).

Através da análise com MEV-EDS foi possível verificar que os minerais presentes na amostra de Cu compreendem majoritariamente a calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_2$ ) (Figura 27), pois a presença de S, Fe e Cu nessa amostra é abundante. No entanto, dentro de alguns minerais de calcopirita e/ ou bornita, há inclusões de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e/ ou pirrotita ( $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ ) conforme se pode verificar na Figura 27.

A presença de calcopirita e/ou bornita é bem maior quando comparada à de pirita e/ou pirrotita (Figura 28). Esses sulfetos de Cu e Fe ocorrem em grandes concentrações na amostra. A identificação e ocorrência de alguns espécimes do mineral Fe-Caulinita ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ), um aluminossilicato com conteúdo de Fe em sua composição, pode ser verificada nas Figuras 29 e 30.

Figura 21- Amostra de cobre indicando a presença de mineralizações e veios preenchidos por caulinita.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 22 - Amostra de cobre evidenciando a classificação de arenito bem selecionado de textura fina a muito fina e coloração acinzentada.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 23 - Mineralizações massivas de sulfetos de cobre e ferro disseminadas ao redor de estruturas como veios e fraturas.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 24 - Veios grossos de sulfetos de Cu e Fe circundando veios de calcita.



Fonte: elaborado pela autora.

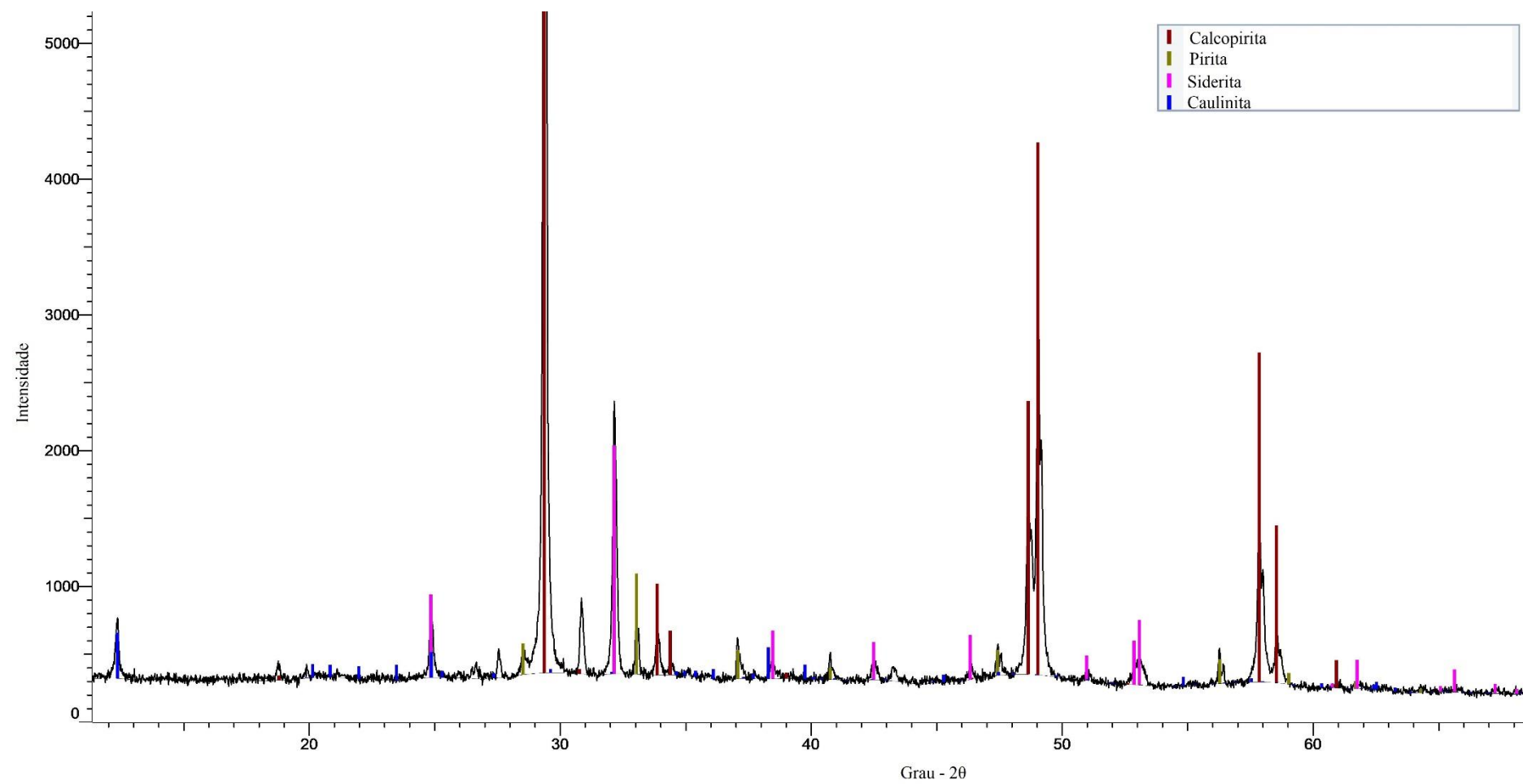
Figura 25 - Amostra de cobre onde é possível notar as mineralizações de sulfetos de cobre e ferro (coloração amarelada) e alguns veios preenchidos por hematita (coloração avermelhada) presentes na rocha.



Fonte: elaborado pela autora.

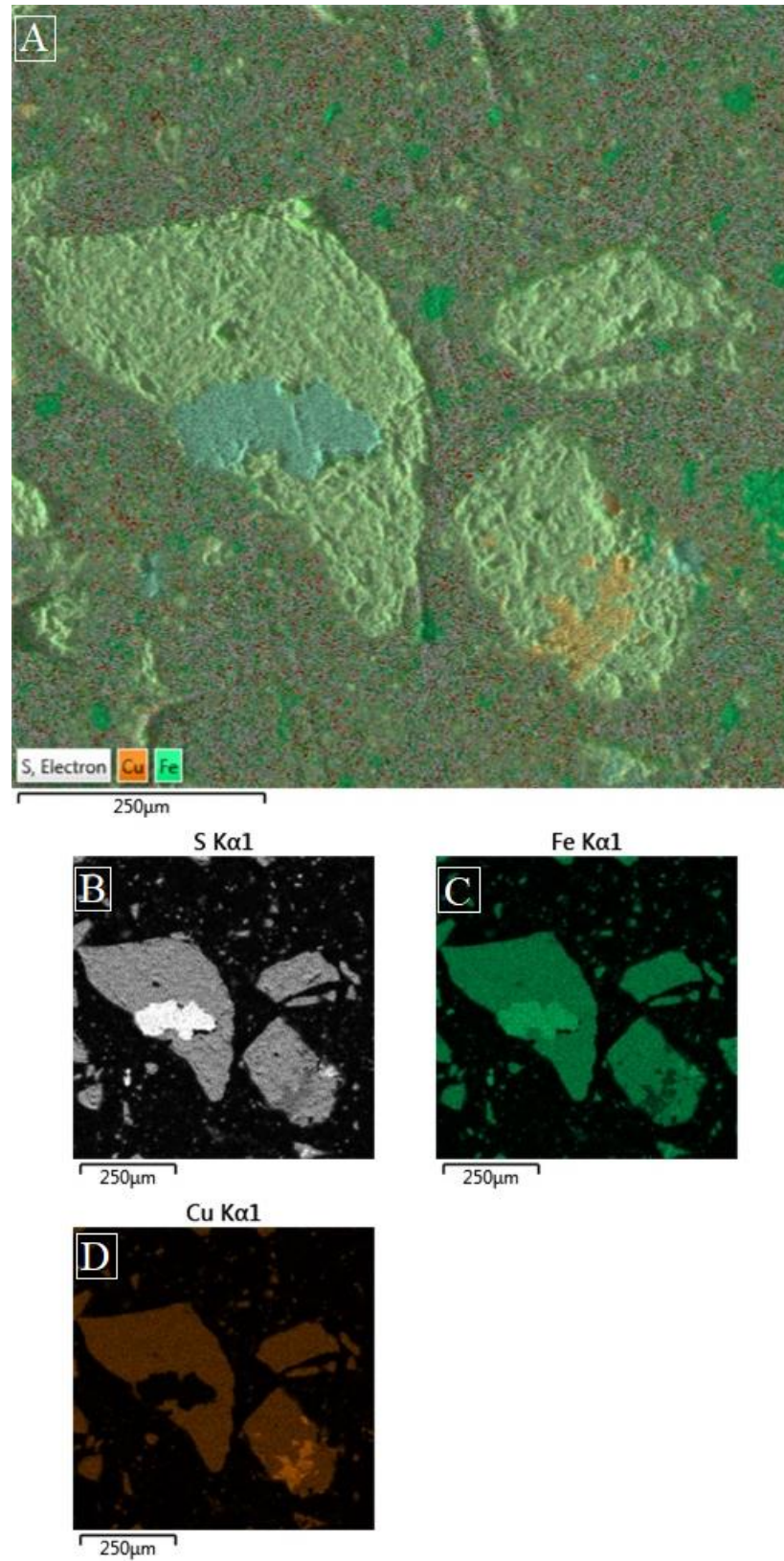


Figura 26 - Difratoograma da amostra de cobre.



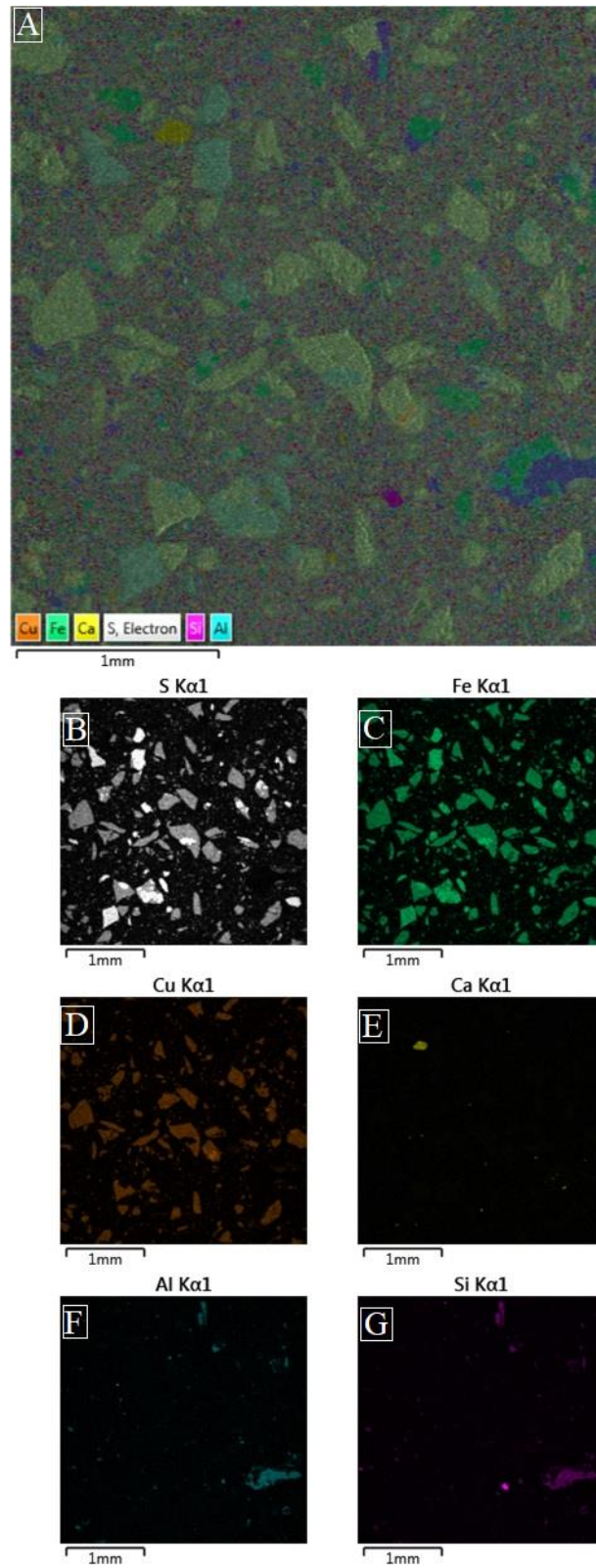
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 27 - Imagens dos minerais presentes na amostra de Cu. A) composição química dos minerais; B) minerais que possuem S; C) minerais que possuem Fe; D) minerais que possuem Cu.



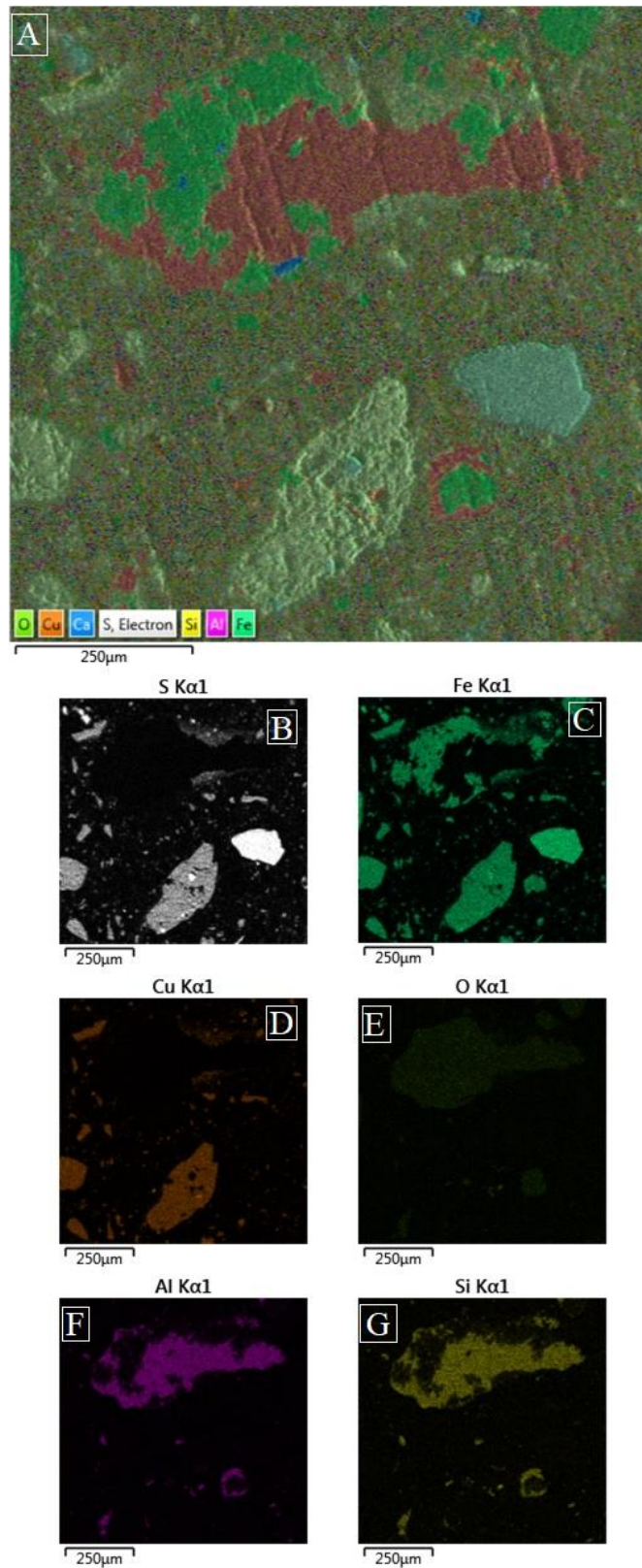
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 28 - Imagens dos minerais presentes na amostra de Cu. A) composição química dos minerais; B) minerais que possuem S; C) minerais que possuem Fe; D) minerais que possuem Cu; E) minerais que possuem Ca; F) minerais que possuem Al; G) minerais que possuem Si.



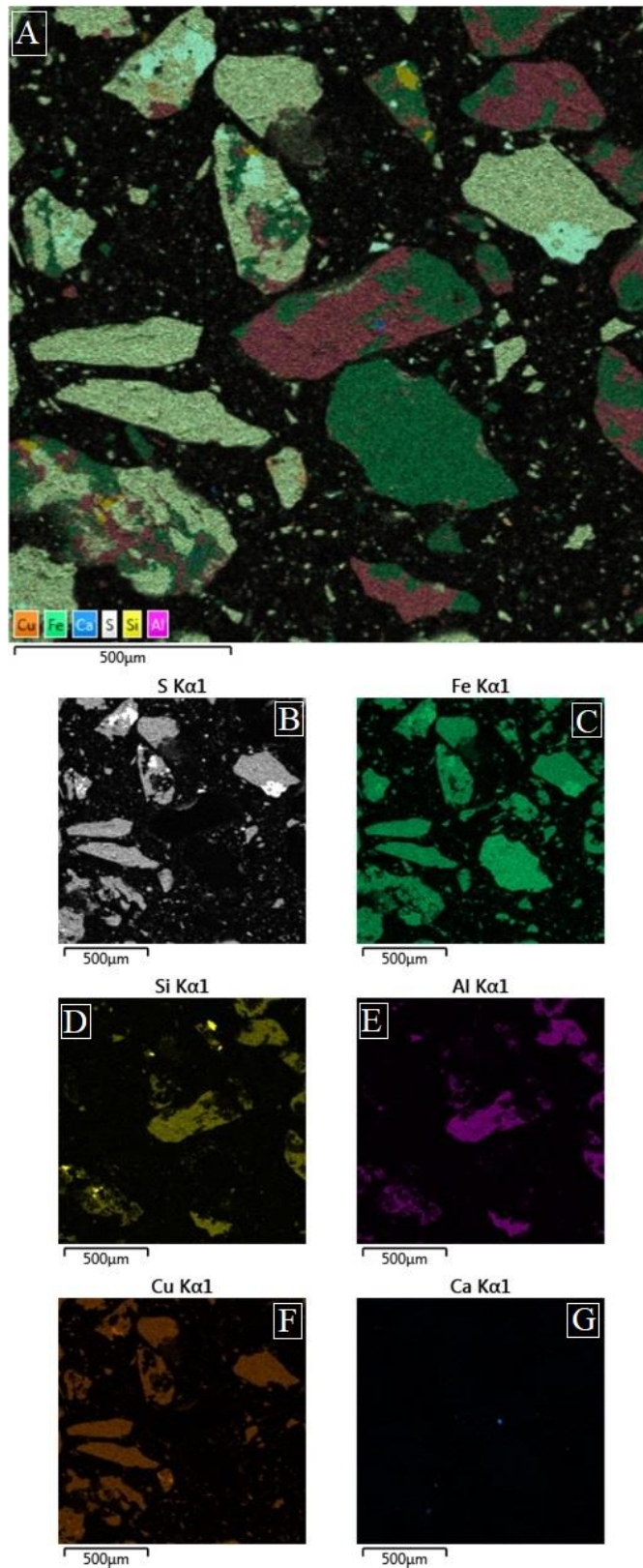
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 29 - Imagens dos minerais presentes na amostra de Cu. A) composição química dos minerais; B) minerais que possuem S; C) minerais que possuem Fe; D) minerais que possuem Cu; E) minerais que possuem O; F) minerais que possuem Al; G) minerais que possuem Si.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 30 - Imagens dos minerais presentes na amostra de Cu. A) composição química dos minerais; B) minerais que possuem S; C) minerais que possuem Fe; D) minerais que possuem Si; E) minerais que possuem Al; F) minerais que possuem Cu; G) minerais que possuem Ca.



Fonte: elaborado pela autora.

A análise quantitativa realizada por ICP-OES constatou quantidades significativas de Al, Mg e Si, valores elevados de Fe e S e sobre limite para Cu e Na. Uma nova análise para os sobre limites identificou valores de 4308 mg/L e 4723 mg/L para o Na e valores de 164 mg/L e 170 mg/L para o Cu. Apesar do sobre limite constatado para a amostra de Cu, as quantidades de Fe são maiores que de Cu.

Tabela 11 - Resultados quantitativos obtidos pela análise ICP-OES.

	<b>Ag</b> mg/L	<b>Al</b> mg/L	<b>As</b> mg/L	<b>Ba</b> mg/L	<b>Be</b> mg/L	<b>Bi</b> mg/L	<b>Ca</b> mg/L	<b>Cd</b> mg/L	<b>Co</b> mg/L
<b>Cu 01</b>	<0,03	17,2	<0,1	<5	<0,04	<0,2	3,57	<0,03	<0,05
<b>Cu 02</b>	<0,03	16,1	<0,1	<5	<0,04	<0,2	3,77	<0,03	<0,05

	<b>Cr</b> mg/L	<b>Cu</b> mg/L	<b>Fe</b> mg/L	<b>Ga</b> mg/L	<b>K</b> mg/L	<b>La</b> mg/L	<b>Li</b> mg/L	<b>Mg</b> mg/L	<b>Mn</b> mg/L
<b>Cu 01</b>	0,13	>125	219,9	<0,1	<5	<0,25	0,35	8,00	0,72
<b>Cu 02</b>	<0,05	>125	230,8	<0,1	<5	<0,25	0,32	8,17	0,68

	<b>Mo</b> mg/L	<b>Na</b> mg/L	<b>Ni</b> mg/L	<b>P</b> mg/L	<b>Pb</b> mg/L	<b>S</b> mg/L	<b>Sb</b> mg/L	<b>Sc</b> mg/L	<b>Se</b> mg/L
<b>Cu 01</b>	0,38	>1250	1,07	<0,01	0,58	197	<0,1	<0,06	<0,2
<b>Cu 02</b>	0,38	>1250	1,03	<0,01	0,66	208	<0,1	<0,06	<0,2

	<b>Si</b> mg/L	<b>Sn</b> mg/L	<b>Sr</b> mg/L	<b>Th</b> mg/L	<b>Ti</b> mg/L	<b>Tl</b> mg/L	<b>V</b> mg/L	<b>Zn</b> mg/L	<b>Zr</b> mg/L
<b>Cu 01</b>	20,5	<0,2	<0,04	<0,25	<1,25	<0,25	0,1	0,23	0,06
<b>Cu 02</b>	19,2	<0,2	<0,04	<0,25	<1,25	<0,25	<0,1	0,28	0,04

Fonte: elaborado pela autora.

### 7.2.1 Balanço de Ácido-Base

O teste *fizz* para essa amostra não resultou em nenhuma ação de neutralização, pois não foi visualizada a produção de bolhas durante a reação. De acordo com a Tabela 7, a efervescência foi igual a “nenhuma”. As quantidades e concentrações utilizadas para calcular o Potencial de Neutralização (NP) estão expostas na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores utilizados no cálculo NP.

Informações	Valores
Peso da amostra para teste <i>fizz</i>	0,5018g
Classificação da efervescência	Nenhum
Peso da amostra para NP	2,0014g
Reagente HCl	20mL a 0.1%
pH inicial da mistura	3,45
Reagente NaOH	18,5mL a 0.1%
pH final da mistura	7,10

Fonte: elaborado pela autora.

A partir do volume e da concentração de HCl adicionado à amostra, foi obtido um volume de 18,5mL de NaOH para obter um pH = 7 por mais de 30 segundos. O volume e a concentração de NaOH, juntamente com o volume e concentração de HCl utilizados na reação, foram utilizados para calcular o valor de NP através da Equação 17. O valor de NP obtido para a amostra de Cu foi de 3,75 kg CaCO<sub>3</sub>/t.

$$NP = \frac{(0.1 \times 20) - (0.1 \times 18,5) \times 50}{2} = 3,75 \text{ kg CaCO}_3 / t \quad (17)$$

Os resultados do percentual de enxofre total estão descritos na Tabela 13, mostrando grandes quantidades desse elemento na amostra de Cu.

Tabela 13 - Resultados de enxofre total para as amostras de Cu.

<b>Amostra</b>	<b>% de enxofre total</b>
Cu 03	27,45
Cu 04	26,71
Duplicata Cu 04	26,92
<b>Valor médio</b>	<b>27,03</b>

Fonte: elaborado pela autora.

A partir do valor médio do enxofre total se pôde calcular o Potencial de Ácido conforme a Equação 18. O valor foi de 8,47 kg de CaCO<sub>3</sub>/t, considerado alto.

$$AP = 0,2703 \times 31,25 = \mathbf{8,47 \text{ kg CaCO}_3 / t} \quad (18)$$

A partir dos valores obtidos para os parâmetros NP e AP, o ABA pôde ser calculado conforme as Equações 19 e 20 para compor o Potencial de Neutralização Líquido (NNP) e a Razão do Potencial de Neutralização (NPR), respectivamente. O resultado para o NNP foi de -4,72 kg de CaCO<sub>3</sub>/t e o resultado para o NPR foi de 0,44.

$$NNP = 3,75 - 8,47 = \mathbf{-4,72 \text{ kg CaCO}_3 / t} \quad (19)$$

$$NPR = \frac{3,75}{8,47} = \mathbf{0,44} \quad (20)$$

O valor de NNP negativo e NPR < 1 denota claramente o alto potencial de geração de DAM da amostra de Cu, de acordo com o método utilizado.

## **8 DISCUSSÕES**

O alto valor de NP da amostra de Pb-Zn (22,75 kg de CaCO<sub>3</sub>/t) é condizente com a ocorrência de grandes concentrações de calcita encontradas através da descrição visual (preenchendo veios e cavidades), embora esse mineral não tenha sido detectado nas análises com DRX e MEV-EDS. Isso demonstra mais uma vez a importância do reconhecimento petrográfico macroscópico.



O valor de NP obtido para a amostra de Cu (3,75 kg de  $\text{CaCO}_3/\text{t}$ ) foi relativamente mais baixo que o da amostra de Pb-Zn em virtude das menores quantidades de minerais carbonáticos que de fato neutralizam o ácido (e.g. calcita). Apesar de serem constatados veios de calcita na amostra de Cu, o mineral está presente em pequenas quantidades. A presença de siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) na amostra de Cu reforçou as explicações vistas na revisão bibliográfica de que podem ocorrer minerais carbonáticos que não neutralizam o ácido, como nesse caso. Esse fato foi percebido já no teste preliminar de efervescência (teste *fizz*), sendo classificado como “leve” para a amostra de Pb-Zn e “nenhum” para a amostra de Cu, pois não houve reação de neutralização.

O baixo valor do AP obtido para as amostras de Pb-Zn (3,32 kg de  $\text{CaCO}_3/\text{t}$ ) quando comparado às amostras de Cu é decorrente de haver menores concentrações de sulfetos nesse material. Embora também ocorressem sulfetos de Cu na amostra de Pb-Zn, as quantidades totais desses três sulfetos são menores quando comparados aos sulfetos presentes na amostra de Cu, conforme as imagens do MEV-EDS mostram.

O alto valor do AP obtido para as amostras de Cu (8,47 kg de  $\text{CaCO}_3/\text{t}$ ) resulta da presença de grandes concentrações de sulfetos de Fe e Cu (calcopirita e bornita) e também de sulfetos de Fe (pirita e/ou pirrotita) no material. As imagens do MEV-EDS mostram a abundância desses sulfetos.

Além disso, é importante ressaltar que a presença do enxofre (S) nos sulfetos de Fe e Cu ( $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ,  $\text{FeS}_2$ ) é bem maior que nos sulfetos de Pb ( $\text{PbS}$ ), Zn ( $\text{ZnS}$ ) e Cu ( $\text{CuS}_2$  e  $\text{CuS}$ ), conforme se pode constatar pela estrutura atômica desses minerais.

O resultado de  $\text{NNP} = 19,42$  kg de  $\text{CaCO}_3/\text{t}$  e  $\text{NPR} = 6,84$  para a amostra de Pb-Zn corresponde a um caráter potencialmente não formador de DAM. Nessa amostra, o valor do NP é maior que o de AP, refletindo a composição químico-mineralógica da amostra e certificando que os minerais carbonáticos presentes são suficientes para neutralizar todo o ácido decorrente dos sulfetos.

O resultado de  $\text{NNP} = -4,72$  kg de  $\text{CaCO}_3/\text{t}$  e  $\text{NPR} = 0,44$  para a amostra de Cu corresponde a um caráter potencialmente formador de DAM. Nesse caso, o valor do AP supera o de NP, deixando claro que não há minerais carbonáticos suficientes nesse material para neutralizar todo o ácido correspondente à presença dos sulfetos.

Como nenhum resultado de NPR das amostras ficou entre 1 e 2, não houve nenhum erro nos procedimentos realizados no teste estático Balanço de Ácido-Base, atestando que o método foi aplicado corretamente e que os resultados são confiáveis.

Os diferentes métodos utilizados para as análises mineralógicas (descrição visual, DRX, MEV-EDS) mostraram individualmente características que outro método não mostrou. Assim, a escolha por mais de um método de análise foi fundamental para a caracterização químico-mineralógica completa do material.

As análises mineralógicas com o MEV-EDS foram muito importantes para complementar a composição mineralógica da amostra, pois revelaram presença de minerais até então não detectados nas outras análises mineralógicas (e.g. sulfetos de Cu na amostra de Pb-Zn). Diferentemente das amostras de Cu, onde se fazem presentes sulfetos de Cu e Fe, nas amostras de Pb-Zn os sulfetos de Cu ocorrem individualmente.

## **9 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

De modo resumido, os ensaios laboratoriais do teste estático demonstraram o alto potencial de geração de DAM da amostra de Cu e o baixo potencial de geração de DAM da amostra de Pb-Zn.

Demonstrou-se a correção da escolha metodológica do trabalho, com destaque para o imprescindível papel da caracterização petrográfico-mineralógica para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos no ensaio estático ABA.

Os potenciais ABA medidos (AP e NP) se referem a poucas amostras, de modo que estudos mais aprofundados necessitam de maior amostragem, de modo a oferecer uma caracterização mais robusta dos materiais.

Ao mesmo tempo, sugere-se a continuidade da pesquisa com ensaios cinéticos (ensaios de colunas, células de umidade, lisímetros, etc), de modo a se compreender melhor a evolução temporal da geração ácida no local e se contribuir para as perspectivas metodológicas do eixo previsão-prevenção-tratamento da DAM.

Apesar da baixa probabilidade de geração ácida da amostra de Pb-Zn, a existência de enxofre e o valor AP positivo sugere atenção ao gerenciamento ambiental desse material.

Sugere-se grande atenção ao alto potencial de geração de DAM da amostra de Cu, onde se recomenda que medidas adequadas de gerenciamento ambiental sejam instaladas desde as fases minerárias preliminares.

## REFERÊNCIAS

- ACERO, P., CAMA, J., AYORA, C. Rate Law for Galena Dissolution in Acidic Environment. **Chemical Geology**, 245 (2007), p. 219-229, 2007.
- AKCIL, A., KOLDAS, S. Acid Mine Drainage (AMD): Causes, Treatment and Case Studies. **Journal of Cleaner Production**, 14 (2006), p. 1139-1145, 2006.
- ALMEIDA, F. F. M. D. **Origem e Evolução da Plataforma Brasileira**. Divisão de Geologia e Mineralogia. Rio de Janeiro, p. 29. 1967.
- ALMEIDA, F. F. M. D. Diferenciação Tectônica da Plataforma Brasileira. *In*: XXIII Congresso Brasileiro de Geologia. 1969. Salvador – BA. **Anais de XXIII Congresso Brasileiro de Geologia**. Salvador: Sociedade Brasileira de Geologia, 1969, p. 29-45.
- ALMEIDA, R. P. D. **Evolução Tectono-Sedimentar da Formação Santa Bárbara na Sub-Bacia Camaquã Ocidental, RS**. 2001. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências – USP. Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica. São Paulo, 2001.
- ALMEIDA, R. P. D. **Tectônica e Sedimentação do Ediacarano ao Ordoviciano: Exemplos do Supergrupo Camaquã (RS) e do Grupo Caacupé (Paraguai Oriental)**. 2005. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências – USP. Programa de Pós-Graduação em Geologia Sedimentar. São Paulo, 2005.
- ALMEIDA, R. P. D., FRAGOSO-CESAR, A. R. S., FAMBRINI, G. L. The Ediacaran to Cambrian Rift System of Southeastern South America: Tectonic Implications. **The Journal of Geology**, vol. 118, p. 145-161, 2010.
- BANKS, D. *et al.* Mine-Water Chemistry: the Good, the Bad and the Ugly. **Environmental Geology**, 32 (3), p. 157-174, 1997.
- BARNES, H. L., ROMBERGER, S. B. Chemical Aspects of Acid Mine Drainage. **Journal Water Pollution Control Federation**, vol. 40, n° 3, p. 371-384, 1968.
- BARNES, A., *et al.* Comparison between Long-Term Humidity Cell Testing and Static Net Acid Generation (NAG) Tests: Potential for NAG Use in Preliminary Mine Site Water Quality Predictions. *In*: 10th International Conference on Acid Rock Drainage & IMWA Annual Conference. **Anais do 10th International Conference on Acid Rock Drainage & IMWA Annual Conference**. Santiago, Chile, 2015, p. 1-10.
- BETTENCOURT, J. S. **A Mina de Cobre de Camaquã, Rio Grande do Sul**. 1972. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1972.
- BICCA, M. M. **Tectônica e Proveniência do Grupo Santa Bárbara, Região de Minas do Camaquã - RS**. 2013. Dissertação (Mestrado). IGEO/UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Porto Alegre, 2013.
- BINOTTO, Raquel Barros. **Identificação de Padrões Espectrais em Depósitos Minerais: Uma Aplicação nas Minas do Camaquã, Brasil**. 2015. Tese (Doutorado) - Universidade

Federal do Rio Grande do Sul, Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia, Programa de Pós-Graduação em Sensoriamento Remoto, Porto Alegre, 2015.

BLOWES, D. W., *et al.* The Geochemistry of Acid Mine Drainage. **Geochemistry**, 2 ed., p. 131-190, 2014.

BOUZAHZAH, H., *et al.* Prediction of Acid Mine Drainage: Importance of Mineralogy and the Test Protocols for Static and Kinetic Tests. **Mine Water and the Environment**, 33 (1), p. 54-65, 2013.

BOUZAHZAH, H., *et al.* A Quantitative Approach for the Estimation of the “Fizz Rating” Parameter in the Acid-Base Accounting Tests: A New Adaptations of the Sobek Test. **Journal of Geochemical Exploration**, 153 (2015), p. 53-65, 2015.

BRUCH, A. F. **A Mineração e a Paisagem Geoquímica na Sub-bacia Hidrográfica do Arroio João Dias, Minas do Camaquã, Caçapava do Sul, RS.** 2014. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Geografia, Porto Alegre, 2014.

CARVALHO, P. F. D. **Reconhecimento Geológico no Estado do Rio Grande do Sul.** Instituto Geológico e Mineralógico do Brasil. Rio de Janeiro, p. 73. 1932.

CARVALHO, F. M. S., ATENCIO, D. Aplicações do Método de Rietveld em Mineralogia. *In:* I Workshop de Informática do IG-USP. **Anais do I Workshop de Informática do IG-USP.** São Paulo: Instituto de Geociências – USP. ed. nº 16. 1993.

ÇELEBI, E. E., ÖNCEL, M. S. Determination of Acid Forming Potencial of Massive Sulfide Minerals and the Tailings Situated in Lead/Zinc Mining District of Balya (NW Turkey). **Journal of African Earth Sciences**, 124 (2016), p. 487-496, 2016.

CHOPARD, A., *et al.* A Contribution to Improve the Calculation of the Acid Generating Potencial of Mining Wastes. **Chemosphere**, 175 (2017) 97-107, p. 97-107, 2017.

CHOTPANTARAT, S. A Review of Static Tests and Recent Studies. **American Journal of Applied Sciences**, 8 (4), p. 400-406, 2001.

CORRÊA, M. L. T., *et al.* Métodos de Análise de Sulfetos em Amostras de Rochas e Sedimentos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 26 (1), p. 103-115, 2002.

DEGRANDI, S. M., FIGUEIRO, A. S. Patrimônio Natural e Geoconservação: A Geodiversidade do Município Gaúcho de Caçapava do Sul. **Revista Brasileira de Ecoturismo**, vol. 5, nº 2, p.173-196, 2012.

DOLD, Bernhard. Acid rock drainage prediction: A critical review. **Journal of Geochemical Exploration**, 172: 120-132, 2017.

DUARTE, V. Visite Minas do Camaquã. (ed.) Geologia Geral: Metodologia e Evolução. Disponível em: <<http://www.visiteminasdocamaqua.com/geologia.html>>. Acesso em 24 de outubro de 2019.

DUDKA, S., ADRIANO, D. C. Environmental Impacts Of Metal Ore Mining and Processing: A Review. **Journal of Environmental Quality**, 26 (3), p. 590-602, 1997.

EKELEME, I. A., OLORUNYOMI, A.E., UZOEGBU, M.U. Environmental Impact from Lead-Zinc Mining and Lead-Arsenic Toxicity Effects in Arufu Area, Ne Nigeria. **Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology**, vol. 6, p. 72-89, 2009.

ELGHALI, A., *et al.* Determination of the Available Acid-Generating Potential of Waste Rocks, Part I: Mineralogical Approach. **Applied Geochemistry**, 99 (2018): 31-41, p. 31-41, 2018.

EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2ª ed., EMBRAPA-SPI: Rio de Janeiro. 2006.

FAMBRINI, G. L. **O Grupo Camaquã (Transição Proterozóico-Fanerozóico) na Região das Minas do Camaquã, RS: Análise Estratigráfica de Fácies, Proveniência e Paleocorrentes**. 1998. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências – USP. Programa de Pós Graduação em Geoquímica e Geotectônica. São Paulo, 1998.

FAMBRINI, G. L. **O Grupo Santa Bárbara (Neoproterozóico III) da Bacia do Camaquã, Rio Grande do Sul**. 2003. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências – USP. Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica. São Paulo, 2003.

FERGUSON, K. D., ERICKSON, P. M. **Pre-Mine Prediction of Acid Mine Drainage**. Environmental Management of Solid Waste. Springer: Berlin, Heidelberg, 1988.

FRAGOSO-CESAR, A. R. S. O Cráton do Rio de La Plata e o Cinturão Dom Feliciano no Escudo Uruguaio Sul-Riograndense. *In*: XXXI Congresso Brasileiro de Geologia. 1980. Balneário Camboriú – SC. **Anais de XXXI Congresso Brasileiro de Geologia**. Balneário Camboriú: Sociedade Brasileira de Geologia, 1980, p. 2879-2892.

FRAGOSO-CESAR, A. R. S. *et al.* The Camaquã Extensional Basin: Neoproterozoic to Early Cambrian Sequences in Southernmost Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 30, p. 442-445, setembro/2000.

FRAGOSO-CESAR, A. R. S. *et al.* **A Bacia do Camaquã: Um Sistema Intracontinental Anorogênico de Rifts do Neoproterozoico III - Eopaleozoico no Rio Grande do Sul**. I Encontro sobre a Estratigrafia do Rio Grande do Sul: Escudos e Bacias - ILEA/UFRGS, Porto Alegre, maio/2003. p. 139-144.

FRAGOSO-CESAR, A. R. S. Estratigrafia do Supergrupo Camaquã (Ediacarano do Rio Grande do Sul). **I Semana Acadêmica Integrada Unipampa**. Caçapava do Sul - RS, 2016.

GERMANO, A. O., SOTERIO, P. W. Disponibilidade Hídrica das Bacias da Lagoa Mirim e Rio Camaquã com Base na Regionalização da Vazão a 95% de Permanência. *In*: XIX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. 2011. Maceió, AL. **Anais de XIX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**. Maceió: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2011, p. 1-18.

GRANDE, J. A., *et al.* Hydrochemical Characterization of a River Affected by Acid Mine Drainage in the Iberian Pyrite Belt. **Water Science and Technology**, 75 (11), p. 2499-2507, 2017.

GRAY, N. F. Environmental Impact and Remediation of Acid Mine Drainage: A Management Problem. **Environmental Geology**, 30 (1/2), março/1997.

HANSEN, M. A. F., FENSTERSEIFER, H. C. **Caracterização Edafopedológica da Sub-bacia do Arroio João Dias Como Ferramenta de Planejamento Ambiental, Bacia Hidrográfica do Rio Camaquã, RS, Brasil.** In: RONCHI, L. H., LOBATO, A. O. C. Minas do Camaquã, Um Estudo Multidisciplinar. São Leopoldo: Ed. UNISINOS. 2000.

VERBURG, R., *et al.* The Global Acid Rock Drainage Guide (GARD Guide). **Mine Water and the Environment**, 28.4 (2009): 305, 2009.

JAMBOR, J. L., *et al.* Static Tests of Neutralization Potentials of Silicate and Aluminosilicate Minerals. **Environmental Geology**, (2002) 43:1-17, p. 1-17, junho/2002.

JANIKIAN, L. **Evolução Paleoambiental do Grupo Camaquã na Região de Bom Jardim, Sub-Bacia Camaquã Central, RS.** 2001. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências – USP. Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica. São Paulo, 2001.

JANIKIAN, L. **Sequências Depositionais e Evolução Paleoambiental do Grupo Bom Jardim e da Formação Acampamento Velho, Supergrupo Camaquã, Rio Grande do Sul.** 2004. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências – USP. Programa de Pós-Graduação em Geologia Sedimentar. São Paulo, 2004.

JENNINGS, S. R., DOLLHOPF, D. J., INSKEEP, W. P. Acid Production from Sulfide Minerals Using Hydrogen Peroxide Weathering. **Applied Geochemistry**, 15 (2000) 235-243, p. 235-243, 2000.

LAPAKKO, K., LAWRENCE, R. W. Modification of the Net Acid Production (NAP) Test. In: British Columbia Mine Reclamation Symposium. 1993. Port Hardy, British Columbia. **Anais de British Columbia Mine Reclamation Symposium.** Port Hardy, 1993, p. 145-159.

LAPAKKO, K. Metal Mine Rock and Waste Characterization Tools: An Overview. **Mining, Minerals and Sustainable Development.** 67 (2002), p. 1-30, 2002.

LAWRENCE, R. W., WANG, Y. Determination of Neutralization Potential for Acid Rock Drainage Prediction. **MEND Project**, 1(3), 38, 1996.

LAWRENCE, R. W., SCHESKE, M. A Method to Calculate the Neutralization Potential of Mining Wastes. **Environmental Geology**, 32 (2) 1997, p. 100-106, setembro/1997.

LEINZ, V., ALMEIDA, S. C. **Gênese da Jazida de Cobre “Camaquam”, Município de Caçapava do Sul – Rio Grande do Sul.** Secretaria dos Negócios de Agricultura, Indústria e Comércio do Estado do Rio Grande do Sul. DNPM. Boletim n° 88, 56 p. 1941.

MECHI, A., SANCHES, D. L. Impactos Ambientais da Mineração no Estado de São Paulo. **Estudos Avançados.** 24 (68), p. 209-220, 2010.

MELLO, J. W. V., DUARTE, H. A., LADEIRA, A. C. Q. Origem e Controle do Fenômeno Drenagem Ácida de Mina. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n° 8, p. 24-29, maio/2014.

MORIN, K. A., HUTT, N. M. Kinetic Tests and Risk Assessment for ARD. *In*: 5th Annual British Columbia Metal Leaching and ARD Workshop. 1998. Vancouver, Canada. **Anais de 5th Annual British Columbia Metal Leaching and ARD Workshop**. Vancouver, 1998, p. 1-10.

MOYO, A., *et al.* Implications of Sulphur Speciation on the Assessment of Acid Rock Drainage Generating Potential: A Study of South African Coal Processing Wastes. **Minerals**, 9 (12), 776, 2009.

NORDSTROM, D. K., ALPERS, C. N. Geochemistry Of Acid Mine Waters. **Economic Geology**, vol. 6A, p. 133-160, 1999.

O'SHAY, T., HOSSNER, L. R., DIXON, J. B. A Modified Hydrogen Peroxide Oxidation Method for Determination of Potential Acidity in Pyritic Overburden. **Journal of Environmental Quality**, 19 (4), p. 778-782, 1990.

PAIM, P. S. G. **Minas do Camaquã, RS - Marco da História da Mineração de Cobre no Brasil**. *In*: Schobbenhaus, C.; *et al.* Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil, 1ª ed., Brasília: DNPM/CPRM - Comissão Brasileira. 2002.

PAKTUNC, A. D. Mineralogical Constraints on the Determination of Neutralization Potential and Prediction of Acid Mine Drainage. **Environmental Geology**, 39 (2) 1999, p. 103-112, dezembro/1999.

PARBHAKAR-FOX, A., LOTTERMOSER, B. G., A Critical Review of Acid Rock Drainage Prediction Methods and Practices. **Minerals Engineering**, 0892-6875, 2015.

PETRUK, W. **Applied Mineralogy in the Mining Industry**. Elsevier Science B.V.: Amsterdam, Netherlands. 2000.

PRICE, W. A. **Prediction Manual for Drainage Chemistry from Sulphidic Geologic Materials**. MEND Report 1.20.1. CANMET- Mining and Mineral Sciences Laboratories. British Columbia, Canada. 2009.

RADAMBRASIL. **Folha SH 22 Porto Alegre e parte das Folhas SH 21 Uruguaiana e SI 22 Lagoa Mirim**. Rio de Janeiro: IBGE, 1986.

RAE, I., *et al.* **Managing Acid and Metalliferous Drainage**. Leading Practice Sustainable Development Program for the Mining Industry: Austrália. 2007.

REED, S. J. B. **Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology**. Cambridge University Press: Cambridge, UK. 2005.

RIBEIRO, M., BOCCHI, P. R., TESSARI, P. M. F. F. **Geologia da Quadrícula de Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul - Brasil**. Ministério das Minas e Energia – DNPM. Rio de Janeiro, v. Boletim nº 157, p. 218, 1966.

RIMSTIDT, J. D., CHERMAK, J. A., GAGEN, P. M. Rates of Reaction of Galena, Sphalerita, Chalcopyrite and Arsenopyrite with Fe (III) in Acid Solutions. *In: ACS Symposium Series*. 1993. Washington, DC. **Anais de ACS Symposium Series**. Washington: American Chemical Society, 1994, p. 2-13.

ROVEDDER, A. P. Bioma Pampa: Relações Solo-Vegetação e Experiências de Restauração. *In: 64º Congresso Nacional de Botânica*. 2013. Belo Horizonte, MG. **Anais de 64º Congresso Nacional de Botânica**. Belo Horizonte: Sociedade Botânica do Brasil, 2013, p. 46-53.

SALOMONS, W. Environmental Impact of Metals Derived from Mining Activities: Processes, Predictions, Prevention. **Journal of Geochemical Exploration**, 52 (1-2), p. 5-23, agosto/1994.

SANTOS, M. G. D., ALMEIDA, R. P. D., FRAGOSO-CESAR, A. R. S. Paleostress Analysis in Brittle Structures of the Camaquã Copper Mines. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 42 (3), p. 573-584, setembro/2012.

SINGH, N., LI, J. Environmental Impacts of Lead Ore Mining and Smelting. **Advanced Materials Research**, vol. 878, p. 338-347, janeiro/2013.

SKOUSEN, J., *et al.* Acid-Base Accounting to Predict Post-Mining Drainage Quality on Surface Mines. **Journal of Environmental Quality**, 31 (2002), p. 2034-2044, 2002.

SKOUSEN, J. A Methodology for Geologic Testing for Land Disturbance: Acid-Base Accounting for Surface Mines. **Geoderma**, 308 (2017) 302-11, p. 302-311, 2017.

SMART, R., *et al.* **ARD Test Handbook**. Ian Wark Research Institute & Environmental Geochemistry International. AMIRA P387A Project: Prediction and Kinetic Control of Acid Mine Drainage, maio/2002.

SOBEK, A. A., *et al.* **Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils**. Cincinnati, Ohio: Industrial Environmental Research Laboratory Office. U.S. Environmental Protection Agency, 1978.

SOBEK, A. A., SKOUSEN, J. G., FISHER JR., S. E. Chemical and Physical Properties of Overburdens and Minesoils. **Agronomy**, 41, p. 77-104, 2000.

SOUZA, J. M. **Análise Estrutural em Turbiditos Ediacaranos da Pedreira Belagres, Bacia do Camaquã - RS**. Orientador: Vinicius Matté. 2018. 79 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Geologia) - Universidade Federal do Pampa, Curso de Geologia, Caçapava do Sul, 2018.

STEWART, W. A., MILLER, S. D., SMART, R. Advances In Acid Rock Drainage (ARD) Characterization of Mine Wastes. *In: 7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)*, 2006, Lexington, KY. **Anais de 7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)**. Lexington: American Society of Mining and Reclamation (ASMR), 2006. p. 2098-2119.



TONIOLO, A., GIL, C. A. A., SANDER, A. **Metagenia das Bacias Neoproterozóico Eopaleozóicas do Sul do Brasil - Bacia do Camaquã**. CPRM - Projeto BANEIO, Porto Alegre, p. 121, maio/2007.

TONIOLO, J. A., REMUS, M. V. D., REISCHL, J. L. **Depósito de Cobre das Minas do Camaquã, Rio Grande do Sul**. *In*: BRITO, R. S. C., SILVA, M. G., KUYUMIJAN, R. M. Modelos de Depósitos de Cobre do Brasil e sua Resposta ao Intemperismo. CPRM. 2010.

TUTTLE, M. L., GOLDHABER, M. B. An Analytical Scheme for Determining Forms of Sulphur in Oil Shales and Associated Rocks. **Talanta**, vol. 33, nº 12, p. 953-961, 1986.

WEBER, P. A., *et al.* Improved Acid Neutralization Capacity Assessment of Iron Carbonates by Titration and Theoretical Calculation. **Applied Geochemistry**, 19 (2004) 687-694, p. 687-694, 2004.

WHITE III, W. W., TRUJILLO, E. M., LIN, C. K. Chemical Predictive Modeling of Acid Mine Drainage from Waste Rock: Model Development and Comparison of Modeled Output to Experimental Data. *In*: International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage. 1994. Pittsburgh, PA. **Anais de Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage**. Pittsburgh, 1994, p. 157-166.

YUCEL, D. S., BABA, A. Prediction of Acid Mine Drainage Generation Potential of Various Lithologies Using Static Tests: Etili Coal Mine (NW Turkey) As a Case Study. **Environmental Monitoring and Assessment**, (2016) 188:473, p. 1-16, julho/2016.