

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS**

Ricardo Tadashi Goda

**Imobilização física de resíduo proveniente do tratamento de águas ácidas de uma
instalação de mineração de urânio**

Poços de Caldas
2020

Ricardo Tadashi Goda

**Imobilização física de resíduo proveniente do tratamento de águas ácidas
de uma instalação de mineração de urânio**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) *campus* Poços de Caldas como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Carolina Del Roveri

Poços de Caldas
2020

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

G577i Goda, Ricardo Tadashi.
Imobilização física de resíduo proveniente do tratamento de águas ácidas de uma instalação de mineração de urânio / Ricardo Tadashi Goda. -- Poços de Caldas/MG, 2020.
67 f. --

Orientador(a): Carolina Del Roveri.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2020.
Bibliografia.

1. Drenagem ácida de minas. 2. Cimento Portland. 3. Urânio. I.
Del Roveri, Carolina. II. Título.

CDD – 620.11

RICARDO TADASHI GODA

**IMOBILIZAÇÃO FÍSICA DE RESÍDUO PROVENIENTE DO
TRATAMENTO DE ÁGUAS ÁCIDAS DE UMA INSTALAÇÃO DE
MINERAÇÃO DE URÂNIO**

A banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 28 de fevereiro de 2020.

Carolina Del Roveri

Prof(a.) Dr(a). Carolina Del Roveri

Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG

Sylma Maestrelli

Prof(a.) Dr(a). Sylma Carvalho Maestrelli

Universidade Estadual Paulista - UNIFAL-MG

Alexandre P. de Oliveira

Dr. Alexandre Pereira de Oliveira

Comissão Nacional de Energia Nuclear – Laboratório de Poços de Caldas

*Dedico este trabalho à minha mãe, à minha
esposa, aos meus irmãos e amigos, que
prestaram todo o apoio possível.*

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Alfenas – Campus de Poços de Caldas pela oportunidade de desenvolver o trabalho.

À Professora Doutora Carolina Del Roveri pela orientação, dedicação, compreensão e pelo conhecimento transmitido.

À Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e todos seus funcionários pelo auxílio prestado ao longo do curso.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear – Laboratório de Poços de Caldas por todo o suporte, aos seus servidores, técnicos, e colaboradores que tornaram possível a realização deste estudo. Aos servidores Alexandre, Nivaldo, Henrique, Antônio, e Heber por sempre estarem dispostos a me auxiliar nas dificuldades técnicas encontradas durante o estudo.

Ao Luís e à Simone da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, laboratório de Engenharia Civil, pelo suporte nos ensaios realizados.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

À Deus, minha família e minha esposa de onde sempre tirei forças, me inspirei, e obtive auxílio e conforto nas horas mais difíceis de minha vida.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

Albert Einstein

RESUMO

A Unidade em Descomissionamento de Caldas das Indústrias Nucleares Brasileiras (UDC-INB), primeira instalação brasileira de mineração a produzir urânio em escala industrial e a participar do ciclo do combustível nuclear, é uma fonte de preocupação ambiental e assunto de diversas pesquisas que visam estratégias de remediação das suas áreas degradadas. As operações de mineração, britagem e moagem desta mina cessaram em 1997, após 15 anos de seu início. Desde então, devido às características geológicas, o local tem apresentado Drenagem Ácida de Mina (DAM), processo definido quimicamente como uma solução ácida que é produzida quando minerais contendo sulfetos são oxidados na presença de água e oxigênio. No caso da instalação em questão, a drenagem ácida é gerada em duas pilhas de estereis de mineração e na cava da mina. Atualmente a única ação mitigatória realizada na instalação é o tratamento dessas águas contaminadas com cal hidratada para precipitação dos contaminantes. No entanto, esta neutralização gera outro problema, a formação de composto residual denominado “DUCA”, o qual consiste em uma matriz de diuranato de cálcio com hidróxidos metálicos. Desde 1998 a INB deposita DUCA na cava da mina e em 2010 estimavam-se em cerca de 67 mil toneladas a quantidade deste resíduo ali depositado. A deposição do resíduo nestas condições é inadequada e pode gerar contaminações de solo, águas e também ressolubilizar os contaminantes que foram precipitados no tratamento das águas ácidas. Dentro deste contexto destaca-se a técnica de imobilização de resíduos em cimento Portland, proposta a qual este estudo visou. A técnica consiste na realização de procedimentos que reduzem o potencial de contaminação por meio da redução da solubilidade, mobilidade e a toxicidade dos contaminantes e do encapsulamento do resíduo em uma matriz de alta integridade estrutural. Exposto o problema, este estudo teve como objetivo principal a imobilização em cimento Portland CP2 do urânio contido no DUCA e avaliação do poder de estabilização química por meio de testes de lixiviação, além da verificação da resistência mecânica à compressão. Para isso, foram confeccionados corpos de prova contendo DUCA, cimento e água em diferentes concentrações, sendo a moldagem realizada de acordo com ABNT-NBR 5739. As relações água/resíduo/cimento (A/R/C) avaliadas foram: (C1) 68/30/2; (C2) 66/28/6; (C3) 64/27/9; (C4) 56/24/20; (C5) 47/20/33; (C6) 38/23/39; (C7) 30/26/44; (C8) 33/20/47; (C9) 36/19/45 e (C10) 34/20/46. Os ensaios de lixiviação foram realizados segundo ABNT-NBR 10005, enquanto os ensaios de resistência a compressão foram feitos em acordo com ABNT-NBR 5738. Os resultados mostraram que os corpos de prova com composição C1, C2 e C3 não apresentaram integridade estrutural suficiente para prosseguir com os demais testes. Nos ensaios de lixiviação

o resultado obtido para o resíduo puro foi de 1,34 mg/L de U, e para composições com a relação mínima Resíduo /Cimento iguais ou menores que C5 foram de <0,1 mg/L de U. A resistência mecânica máxima obtida foi de $19,04 \pm 3,74$ Mpa para composição C10 e a mínima foi de $3,98 \pm 1,28$ MPa para C4. Logo, pode-se dizer que o cimento Portland CP2 é um componente em potencial para a imobilização do urânio presente no resíduo e a resistência mecânica é suficiente para uma disposição que se faça necessário o empilhamento do material imobilizado.

Palavras-chave: Imobilização. Cimento Portland. Tratamento de águas ácidas. Urânio.

ABSTRACT

Decommissioning Unit of Caldas (UDC-INB), the first Brazilian mining facility to produce industrial scale uranium and participate in the nuclear fuel cycle, is a source of environmental concern and the subject of several researches aimed at remediation strategies of its degraded areas. The mining, crushing and milling operations of this mine ceased in 1997, after 15 years of its start. Since then, due to the geological characteristics, the site has presented acid mine drainage (DAM), a process chemically defined as an acidic solution that is produced when sulfide-containing minerals are oxidized in the presence of water and oxygen. In the case of the facility in question, acid drainage is generated in two mining waste piles and in the mine pit. Currently the only mitigatory action performed at the facility is the treatment of these waters contaminated with hydrated lime to contaminate precipitation. However, this neutralization generates another problem, the formation of a residual compound called DUCA, which consists of a calcium diuranate matrix with metal hydroxides. Since 1998 INB has deposited DUCA in the pit of the mine and in 2010 it was estimated that about 67,000 tons of this waste deposited there. The deposition of the waste under these conditions is inadequate and can generate soil, water and also resolubilize contaminants that have been precipitated in the treatment of acidic waters. Within this context, we highlight the Portland cement waste immobilization technique, which this study aimed at. The technique consists of performing procedures that reduce the potential for contamination by reducing solubility, mobility and contaminant toxicity and encapsulating the residue in a matrix of high structural integrity. Exposed the problem, this study had as main objective the immobilization in Portland CP2 cement of uranium contained in the DUCA and evaluation of the chemical stabilization power through leaching tests, besides the verification of the mechanical compressive strength. For this, specimens containing DUCA, cement and water were made in different concentrations, and the molding was performed according to ABNT-NBR 5739. The evaluated water / residue / cement (A / R / C) ratios were: (C1) 68/30/2; (C2) 66/28/6; (C3) 64/27/9; (C4) 56/24/20; (C5) 47/20/33; (C6) 38/23/39; (C7) 30/26/44; (C8) 33/20/47; (C9) 36/19/45 and (C10) 34/20/46. The leaching tests were performed according to ABNT-NBR 10005, while the compressive strength tests were made according to ABNT-NBR 5738. The results showed that specimens with composition C1, C2 and C3 did not have enough structural integrity to proceed with the other tests. In the leaching tests the result obtained for the pure residue was 1.34 mg / L U, and for compositions with the minimum Residue / Cement ratio equal to or less than C5 were <0.1 mg / L U. The maximum mechanical

strength obtained was $19,04 \pm 3,74$ MPa for composition C10 and the minimum was 3.98 ± 1.28 MPa for C4. Thus, it can be said that Portland CP2 cement is a potential component for the immobilization of uranium present in the waste and the mechanical strength is sufficient for an arrangement that requires the stacking of the immobilized material.

Keywords: Immobilization. Portland cement. Acid water treatment. Uranium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Pontos de formação e coleta de águas ácidas, bacia de decantação e bacia de rejeitos.....	19
Figura 2- Fluxograma do tratamento da DAM gerada na UDC- INB Caldas.	20
Figura 3- Local de amostragem do DUCA.....	23
Figura 4- Fluxograma descritivo para este estudo.	33
Figura 5- Coleta de DUCA ponto 440 (saída do decantador).	34
Figura 6- <i>Coleta DUCA seco (Cava da mina)</i>	34
Figura 7- Confecção dos corpos de prova em moinho de jarro.....	37
Figura 8- Corpos de prova prontos para o ensaio de resistência mecânica.	48
Figura 9- Ensaio de resistência mecânica dos corpos de prova confeccionados.....	48
Figura 10- Resistência mecânica dos corpos de prova em diferentes composições	49
Figura 11- “Bolhas de resíduo” presentes nos corpos de prova com composição C9	50
Figura 12- Gráfico Box Plot da resistência mecânica a compressão pelas composições.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Usinas brasileiras que tratam a DAM por meio da formação de hidróxidos.....	18
Tabela 2- Classificação de resíduos segundo NBR 10004.....	22
Tabela 3- Composição da mistura na primeira etapa do estudo de Hermann et al., (1999).	31
Tabela 4- Composição da mistura na segunda etapa do estudo de Hermann et al. (1999)	31
Tabela 5- Resultados da solubilização dos elementos na lixiviação.	31
Tabela 6- Composições dos corpos de prova nos ensaios de imobilização.....	36
Tabela 7- Composição dos corpos de prova gerados e relações de interesse.....	38
Tabela 8- Caracterização do resíduo oriundo do tratamento de águas ácidas.	41
Tabela 9- Quadro comparativo das caracterizações químicas do DUCA.	42
Tabela 10- Resultados da determinação de água no resíduo.	43
Tabela 11- Urânio presente no extrato lixiviado.	44
Tabela 12- Composição dos corpos de prova gerados e relações de interesse.....	499
Tabela 13- Comparativo entre os estudos de imobilização.	52
Tabela 14- Valores das resistências a compressão das amostras para cada composição.	52
Tabela 15- Valores da média, desvio padrão e desvio padrão da média dos ensaios.....	524
Tabela 16- Resultado do teste de Tukey.....	55
Tabela 17- Quantidades de cimento para imobilização e respectivo custo.	577
Tabela 18- Massas dos corpos de prova para cada composição.....	67
Tabela 19- Número de corpos de prova e altura equivalente segunda a resistência a compressão.	67

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Drenagem ácida mineira	17
3.2	Resíduo da neutralização da DAM	21
3.3	Tratamento de resíduos sólidos	25
3.4	Fundamentos e mecanismos de solidificação e estabilização de resíduos	25
3.5	Cimento Portland	27
3.6	Imobilização de resíduos em cimento	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	DUCA	33
4.2	Ensaio de imobilização	36
4.3	Ensaio de compressão	37
4.4	Ensaio de lixiviação	39
5	RESULTADOS	41
5.1	Caracterização do resíduo	41
5.2	Determinação de umidade	43
5.3	Ensaio de imobilização	44
5.4	Ensaio de lixiviação	44
5.5	Ensaio de resistência mecânica	47
5.5.1	Análise e discussão dos resultados de compressão	47
5.5.2	Análise de variância	52
5.6	Estimativa da quantidade de cimento e custos	56
6	CONCLUSÕES	57
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	59
	REFERÊNCIAS	60
	APÊNDICE A – Cálculo do resíduo gerado na UDC-INB Caldas	64
	APÊNDICE B – Cálculo do cimento necessário para imobilização	65
	APÊNDICE C – Cálculo do custo necessário para imobilização do resíduo	66
	APÊNDICE D – Cálculo da altura suportada pelo material imobilizado	67

1 INTRODUÇÃO

A mineração compreende uma série de atividades com a finalidade de extrair, tratar, beneficiar e transformar recursos minerais para torná-los mais benéficos economicamente e socialmente (INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO-IBRAM, 2014).

A indústria da mineração é de fundamental importância para o desenvolvimento, é grande geradora de empregos e tem grande impacto sobre o PIB, fornecendo insumos básicos para diversas indústrias. Dentre as áreas que dependem da mineração estão a indústria siderúrgica, metalúrgica, fertilizantes, construção civil, infraestrutura, agronegócio, geração de energia, entre outras tantas. No entanto, um empreendimento de mineração gera impactos sobre o meio ambiente, alterando o relevo e produzindo grandes quantidades de resíduos.

Entre os principais resíduos produzidos pela indústria mineradora estão os estéreis gerados e os rejeitos gerados nos processos metalúrgicos e de tratamento de efluentes. Embora a tecnologia tenha evoluído, esses resíduos continuam a ser motivo de grande preocupação, pois o volume produzido é alto, implicando em sérios riscos ambientais e sociais.

Segundo o inventário de resíduos sólidos da mineração para o estado de Minas Gerais no ano base de 2017, elaborado pela Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM, 2018), 307 empresas foram inventariadas, sendo a maior quantidade destas empresas com tipologia de lavra a céu aberto, distribuídas por um total de 136 municípios. Desse total de municípios, 8 municípios concentram 74 empreendimentos. No período de janeiro de 2017 a dezembro de 2017, foi verificado um total de 562.402.296,758 toneladas de resíduos (estéril e rejeito). Deste montante 289.911.703,261 toneladas são de rejeito (51,55%); 272.248.395,503 toneladas de estéril (48,41%) e 242.197,994 toneladas de resíduos (0,04%). A principal destinação final dos rejeitos de mineração foram as barragens, as quais correspondem a 94,58% do total destinado.

Nos últimos anos, esse tema tem ganhado ainda mais destaque e preocupação, devido aos desastres ocorridos na barragem de rejeitos Fundão, na cidade de Mariana – Minas Gerais, em novembro de 2015 e na barragem do córrego do feijão, em 2019, na cidade de Brumadinho, também localizada no estado de Minas Gerais. Foram confirmadas 259 mortes e 11 desaparecimentos no rompimento da barragem de Brumadinho, e 19 mortes no de Mariana. Além das vidas perdidas, um grande prejuízo ambiental foi ocasionado, contaminando-se rios e destruindo-se a vegetação e habitat natural de diversas espécies que ali viviam.

Tratando-se da mineração para produção de urânio, os resíduos gerados, além de possuírem características similares aos demais resíduos de mineração, ainda podem conter materiais contaminados com elementos transurânicos (SANTOS, 1979).

Para a produção de energia por matriz nuclear, o urânio deve ser extraído, beneficiado, tratado e enriquecido para que possa ser utilizado como combustível nos reatores. Neste contexto, a Unidade de Descomissionamento das Indústrias Nucleares Brasileiras (UDC-INB) Caldas, primeira instalação brasileira de mineração a produzir urânio em escala industrial e a participar do ciclo do combustível nuclear, é uma fonte de preocupação ambiental e assunto de diversas pesquisas que visam estratégias de remediação das suas áreas degradadas. Um Plano de Recuperação de Áreas Degradadas (PRAD), que propõe estratégias de remediação ambiental para o empreendimento, já foi submetido pelo operador aos órgãos licenciadores, Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). O PRAD contempla estudos e propostas de solução para os quatro grandes objetos do site, quais sejam: a cava da mina, as áreas de bota-fora (estéreis de mineração), a bacia de rejeitos do processamento industrial e a área industrial onde foi realizado o beneficiamento químico do minério.

As operações de mineração, britagem e moagem da UDC-INB Caldas cessaram em 1997, após 15 anos de seu início, o que gerou a quantidade de 89×10^6 toneladas de rejeito disposto em pilhas de estéril a céu aberto, em áreas denominadas bota-fora. O grande problema é que, devido às características geológicas da mina, na qual estão presentes minerais piritados, ocorre a geração de drenagem ácida de mina (DAM). A drenagem ácida consiste numa solução ácida que contém uma série de metais dissolvidos, apresentando pH extremamente baixo (CIPRIANI, 2002). Agrava-se ainda mais a situação pelo fato de na mina UDC-INB, as rochas conterem também o urânio, que é também é dissolvido na DAM. No início da operação, o material do bota-fora e a água da mina não foram considerados como um problema radiológico, no entanto, notou-se posteriormente a magnitude do problema ambiental gerado. No caso da instalação em questão, a drenagem ácida é gerada em duas pilhas de estéreis de mineração (bota-fora 4 e bota-fora 8) e na cava da mina.

Uma das propostas apresentadas no PRAD é o preenchimento da cava da mina com todo o material dos bota-foras; porém, isso provavelmente não cessará o problema da DAM, ainda demandando tratamento contínuo das águas ácidas geradas e a gestão do resíduo associado. Além disso, nesta proposta de preenchimento da cava, o PRAD sinaliza que será necessário esgotar o lago, sendo necessário o tratamento das águas ácidas ali depositadas, com volume de aproximadamente 2.000.000 m³.

A relevância do assunto no que diz respeito ao descomissionamento da instalação é claramente entendida quando se nota que é necessário o desenvolvimento de diversos

conhecimentos científicos para que proceda a avaliação de segurança das propostas apresentadas pelo operador.

O tratamento da DAM gerada é imprescindível, visto que esta apresenta baixos valores de pH, acarretando na solubilização dos compostos contaminantes presentes nos minérios e, conseqüentemente, possibilidade de poluição dos cursos hídricos ao seu redor. Destaca-se que, a instalação em questão já realiza o tratamento das águas ácidas, por meio da neutralização da DAM com hidróxido de cálcio, entretanto, um segundo problema surge com este tratamento, a geração de resíduo da neutralização da DAM, sendo este resíduo o foco do presente trabalho.

O resíduo da neutralização da DAM é basicamente uma matriz calcária com hidróxidos metálicos. Possui aspecto de lama e, atualmente, ainda é disposto na mina de forma não-definitiva e incorreta, haja vista a grande quantidade de contaminantes como U, Mg, Al, Ra, entre outros. São necessários estudos para uma correta destinação. Uma possível forma de contornar o problema é utilizando-se técnicas para solidificação do resíduo da neutralização, imobilizando desta forma os contaminantes, e permitindo que este seja depositado de forma definitiva, proposta deste estudo.

2 OBJETIVOS

O trabalho tem como objetivo geral a avaliação da técnica de imobilização dos contaminantes presentes no resíduo gerado no tratamento das águas ácidas de uma mina de urânio utilizando-se o cimento Portland na imobilização.

Para que esse objetivo geral seja alcançado os seguintes objetivos específicos deverão ser atingidos:

- ✓ Caracterização química do resíduo proveniente do tratamento de águas ácidas;
- ✓ Determinação da quantidade de água presente do resíduo coletado;
- ✓ Avaliação da eficiência de imobilização do urânio em cimento Portland CP2 variando-se a razão de cimento Portland/resíduo/água;
- ✓ Determinação da razão ótima de cimento Portland/resíduo/água;
- ✓ Avaliação da resistência do material imobilizado por meio de testes de compressão;
- ✓ Avaliação da solubilização do urânio do material imobilizado em testes de lixiviação simulando-se as condições atuais do resíduo na cava da mina;

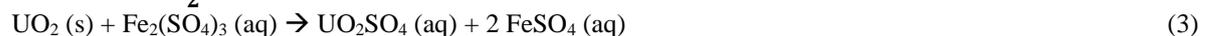
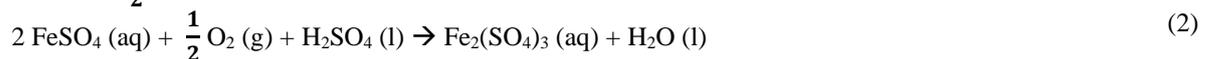
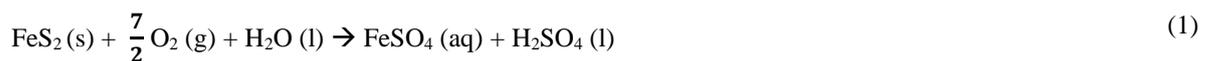
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Drenagem Ácida Mineira

Um dos principais impactos causados pela atividade de mineração de urânio é a poluição hídrica causada pela Drenagem Ácida de Minas (DAM), formada devido a oxidação de minerais sulfetados, especialmente a pirita (FeS_2). A DAM é caracterizada por uma solução de baixo pH (aproximadamente 2,0), e metais dissolvidos (Fe, Al, Mn, Zn, U, entre outros) (FUNGARO; IZIDORO, 2006; BHOJAPPA; VIADERO; WEI, 2008). Para que ocorra sua formação são necessárias três condições (EVANGELOU, 1995):

- o resíduo deve conter quantidade de sulfetos superior a dos álcalis presentes no meio;
- a permeabilidade do resíduo deve ser tal que o oxigênio e a água sejam capazes de infiltrar;
- o resíduo deve estar em ambiente úmido ou exposto às águas de modo que a água da chuva seja capaz de percolar e transportá-lo ao meio ambiente.

A oxidação da pirita em presença de água resulta na formação de ácido sulfúrico, o qual promove a lixiviação de ferro na forma de Fe^{2+} e Fe^{3+} , sulfatos e outros metais (EVANGELOU, 1995). A oxidação dos minerais contendo sulfetos é um processo natural, acelerado pela movimentação de materiais sólidos, o que permite o contato entre o minério e o oxigênio presente no ar. Este processo ocorre naturalmente em pilhas estéreis, pilhas de rejeito, minas em atividade e minas desativadas (BLOWES *et al*, 2003). Condições de contato dos minerais sulfetados com água, ar e sob ação de bactérias acidófilas interagem e formam a DAM. As reações a seguir ilustram esse processo, mostrando a oxidação da pirita, a geração de ácido sulfúrico e a alteração do estado de oxidação do urânio, tornando-o solúvel.



As bactérias *Thiobacillus ferrooxidans* são organismos acidofílicos e quimilitotróficos e estão sempre presentes em ambientes geológicos contendo pirita. Assim, na presença da *Thiobacillus ferrooxidans* e pH ao redor de 2,0-3,0, a oxidação da pirita pode ser descrita. Outros minerais sulfetados, além da pirita, também são encontrados nos rejeitos da mineração,

tais como: pitira (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2), calcosita (Cu_2S), esfalerita (ZnS), galena (PbS), millerita (NiS), arsenopirita (FeAsS_2) e cinabre (HgS). A diversidade de minerais que podem estar presentes influencia diretamente nas características da DAM (EVANGELOU, 1995). Este efluente pode provocar uma série de efeitos toxicológicos nos ecossistemas aquáticos, tais como mortalidade, crescimento desordenado, diminuição nas taxas de reprodução, deformações e lesões, além da coloração e turbidez nas águas, precipitação do Fe^{2+} , bioacumulação, incremento no pH e redução da qualidade das águas (FUNGARO; IZIDORO, 2006).

Ao se falar no tratamento da DAM, considerando-se que a maioria dos metais se apresenta nos efluentes como cátions, a forma mais simples de tratamento é a transformação destes metais em hidróxidos, conforme Equação 4. Os metais formam compostos insolúveis quando submetidos a um ajuste de pH por meio da adição de substâncias alcalinas (HARTINGER, 1994).



No Brasil, as indústrias de mineração optam por este processo convencional de tratamento ativo de efluentes, que consiste na neutralização seguida da precipitação de metais na forma de hidróxidos (FEND; ALDRICH; TAN, 2000). A Tabela 1 apresenta uma relação das usinas brasileiras que tratam a DAM por meio da formação de hidróxidos.

Tabela 1- Usinas brasileiras que tratam a DAM por meio da formação de hidróxidos (continua)

Empresa/Unidade	Método de tratamento	Vazão tratada (m³/h)
Cambuí	Neutralização/Precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação.	50
Carbonífera Criciúma	Neutralização com soda ou cal baseado na interação com finos em suspensão e aeração mecânica promovida no processo de beneficiamento mineral seguido de sedimentação em lagoas.	1200
Minageo Santa Augusta	Neutralização/Precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação.	20
Metropolitana Mel	Neutralização/Precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação.	150
Metropolitana Caixa de Embarque	Neutralização/Precipitação seguido de separação sólido-líquido por flotação por ar dissolvido.	12
Metropolitana Esperança/Fontanella	Neutralização/Precipitação seguido de separação sólido-líquido por flotação por ar dissolvido.	270
Metropolitaa Ingusa	Neutralização/Precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação.	50
Rio Deserto Barro Branco	Neutralização/Precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação.	125

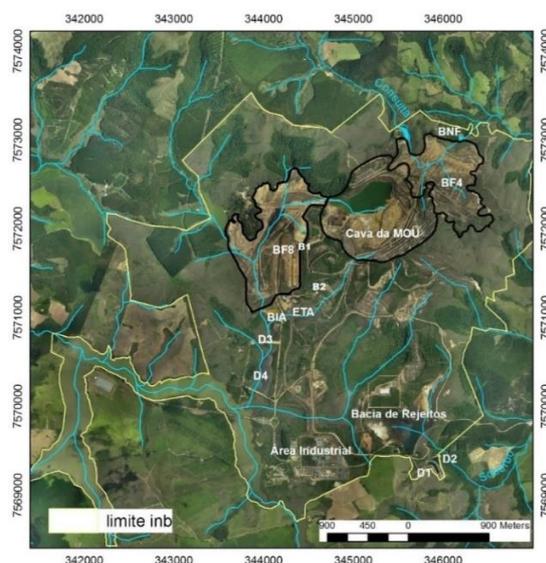
Tabela 1- Usinas brasileiras que tratam a DAM por meio da formação de hidróxidos (conclusão)

Empresa/Unidade	Método de tratamento	Vazão tratada (m ³ /h)
Rio Deserto Novo Horizonte	Neutralização/Precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação.	150
Rio Deserto Cruz de Malta	Neutralização/Precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação.	150
Cooperminas	Neutralização/Precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação.	200
Copelmi Capão da Roca	Neutralização/Precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação.	43

Fonte: MENEZES (2009, p 22.).

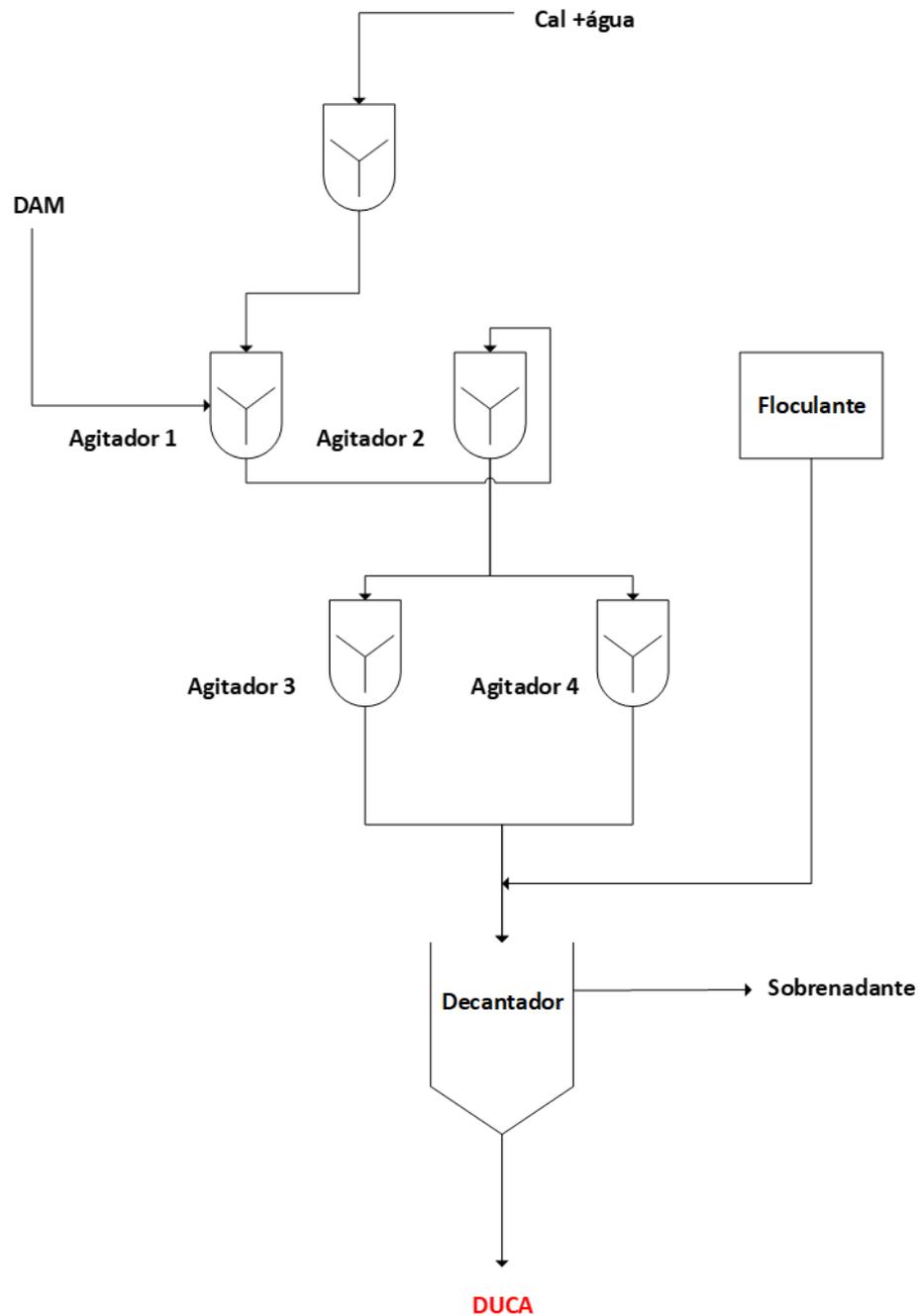
A formação de DAM na área do estudo se dá devido as características geológicas do local. O minério explorado para a extração do urânio contém pirita, que com a ação combinada do oxigênio e umidade, levam a formação do ácido sulfúrico e, conseqüentemente à lixiviação de metais.

Atualmente, a única ação mitigatória realizada na UDC-INB Caldas é o tratamento das águas ácidas com cal hidratada para neutralização e precipitação dos contaminantes, gerando um resíduo denominado DUCA, o qual será descrito com mais detalhes no tópico seguinte. Os pontos geradores de DAM estão localizados em 2 pilhas de estéreis denominados bota-fora 8 (BF8) e bota-fora 4 (BF4) além da cava da mina, e as águas são coletadas nas bacias B1, B2, BIA e BNF e bombeadas para a estação de tratamento de efluentes (ETE). Os pontos citados estão apresentados na Figura 1, enquanto a Figura 2 mostra um fluxograma básico do tratamento das águas ácidas na instalação em questão.

Figura 1- Pontos de formação e coleta de águas ácidas, bacia de decantação e bacia de rejeitos

Fonte: Adaptado de Alberti. (2017)

Figura 2-Fluxograma do tratamento da DAM gerada na UDC- INB Caldas



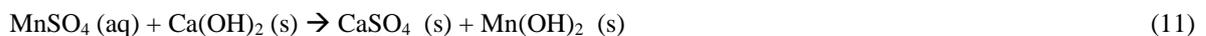
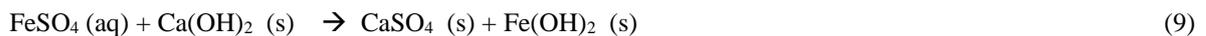
Fonte: do autor.

A DAM coletada é bombeada para a ETE, onde é manobrada até o agitador 1 e feita a adição de uma solução de cal hidratada. Na sequência ela passa pelo agitador 2, que divide a linha para dois agitadores em paralelo, agitadores 3 e 4, visando o aumento da capacidade de tratamento. Na saída dos agitadores 3 e 4, as linhas convergem e ocorre a adição do floculante antes da entrada no decantador. Finalizado o processo químico de tratamento, como já citado, ocorre a formação de um resíduo da neutralização (DUCA), o qual precipita e necessita ser

retirado do decantador. Para isso utiliza-se um raspador no fundo do decantador, que remove o resíduo precipitado. O DUCA é então bombeado para a cava da mina, e o sobrenadante é bombeado para as bacias D3 e D4.

3.2 Resíduo da Neutralização da DAM

A neutralização das águas ácidas com cal hidratada gera um resíduo conhecido como DUCA, uma matriz sólida de sulfato de cálcio, diuranato de cálcio e hidróxidos metálicos. As reações que representam a geração deste resíduo estão expostas nas equações de 5 a 11.



Resíduos e rejeitos são comumente confundidos, até mesmo tratados como sinônimos, entretanto, quando a palavra resíduo é utilizada, isto implica que o material é originário de um processo produtivo, foi utilizado ou descartado, mas ainda existem possibilidades de recuperação ou reuso. Já o rejeito é uma substância exaurida de qualquer substância de interesse, ou que suas concentrações não sejam mais viáveis de extração, seja do ponto de vista econômico ou pela falta de mecanismos que possibilitem sua remoção.

Segundo norma CNEN NN 6.06, a definição de “Rejeito radioativo” (ou simplesmente rejeito) é qualquer material resultante de atividades humanas, que contenha radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção da Norma CNEN NN 8.01, e para o qual a reutilização é imprópria ou ainda não prevista.

No Brasil, para padronizar a classificação dos resíduos, a ABNT através da norma NBR 10004:2004, propôs um conjunto de procedimentos (ABNT, 2004a), gerando uma classificação em uma das três classes, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2- Classificação de resíduos segundo NBR 10004

Tipo	Características
Classe I-Perigoso	Resíduos ou misturas destes que apresentam risco a saúde pública, provocando ou acentuando, de forma significativa, um aumento de mortalidade ou incidência de doenças, risco ao meio ambiente, quando o resíduo é manuseado ou destinado de forma inadequada. Possuem uma ou mais das seguintes propriedades: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.
Classe II a- Não-perigoso e não-inerte	Resíduos ou misturas de resíduos que não se enquadram na classe I ou na classe II-b. Podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.
Classe II b- Não-perigoso e inerte	Resíduos ou misturas de resíduos que não têm nenhum dos seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade de águas.

Fonte: Adaptado de (ABNT, 2004).

O DUCA já foi caracterizado como de Classe – II, não perigoso e não inerte, conforme ABNT NBR 10004:2004. Outros autores também caracterizaram sua composição química em trabalhos anteriores, como Gomes (2009) e Lima (2014), onde foi possível notar a elevada quantidade de urânio e de metais no resíduo, o que faz necessário o seu tratamento ou uma correta destinação. A caracterização indicou que os principais constituintes são urânio, terras raras, ferro, manganês, zinco, cálcio e sulfato.

A vazão da estação de tratamento destas águas é da ordem de 300 a 350 metros cúbicos por hora, gerando aproximadamente 5700 toneladas (base seca) de DUCA por ano. Desde 1998 a INB deposita o DUCA na cava da mina e, no ano de 2010, a estimativa de resíduo depositado era de aproximadamente 67 mil toneladas (LIMA, 2014). Observa-se que este material, em contato com o lago de águas ácidas da cava da mina, promove a ressolubilização de metais do próprio resíduo e, portanto, modifica a qualidade da água ali contida, alterando os parâmetros de tratamento. De acordo com a Figura 3 é perceptível a grande quantidade de material depositado no interior da cava da mina, no entanto, a parte visível é apenas uma fração do resíduo ali depositado, pois existe uma parte submersa no lago também.

Além do DUCA depositado na cava da mina, há também quantidades desconhecidas deste material nas bacias de decantação D3 e D4 (que fazem a precipitação dos finos oriundos da estação de tratamento de águas ácidas e encontram-se assoreadas), assim como na Bacia de Águas Claras.

Figura 3– Local de amostragem do DUCA



Fonte: do autor.

Em todos os casos, o material está depositado numa forma mecânica instável. O urânio aparece em forma de íons trocáveis, associado a carbonatos ou na forma de óxido (GOMES, 2009), e a migração de contaminantes é potencializada quando estes se apresentam em qualquer uma destas formas. Logo, a contaminação do meio ambiente torna-se mais provável, apresentando não só potencial para contaminação de águas superficiais como também do solo.

Ressalta-se o fato de que, o tratamento destas águas ácidas gerará ainda enormes quantidades de DUCA a ser depositado em algum local próximo da instalação, pois a geração da DAM continuará ocorrendo ainda por centenas de anos (CIPRIANI, 2002).

Devido a este problema, alguns autores têm estudado formas de tratar ou “aproveitar” este resíduo. Como a concentração de urânio no DUCA fica em torno de 0,24% a 0,64% (GOMES, 2009; LIMA, 2014), existe um potencial econômico favorável à recuperação deste elemento, haja vista que apresenta valores iguais ou superiores aos de minérios utilizados em minerações para extração de urânio, como por exemplo, a mineração de Caetité- BA, na qual extrai urânio de minérios com aproximadamente 0,29% do elemento em questão. Além disso, verificou-se teor de aproximadamente 2,5% de óxidos de terras raras (TR_2O_3). As terras raras são um conjunto de dezessete elementos químicos, que na Tabela Periódica são identificados como lantanídeos e que se iniciam com o número atômico 57 e vão até o número 71, incluindo-se ainda os elementos escândio e ítrio (KIRK-OTHMER, 1968).

As terras raras são elementos de interesse econômico para a indústria eletrônica, mecânica, naval, aeroespacial, médica, militar, nuclear, ótica, cerâmica e automotiva por possuírem propriedades físicas e químicas variadas. Devido às suas propriedades magnéticas, a indústria eletrônica consegue reduzir drasticamente o tamanho dos seus dispositivos (ALVES, 2008).

Diante do exposto, a recuperação de urânio e terras raras foi estudada e avaliada. Lima, 2014, avaliou a recuperação de urânio e terras raras utilizando processo hidrometalúrgico que envolvia etapas de lixiviação sulfúrica, extração por solvente e precipitação. Os resultados dos ensaios de lixiviação com ácido sulfúrico apresentaram solubilização de 96% para urânio e 90% para terras raras em 2h, obtendo-se ao final do processo um precipitado de urânio e de terras raras com pureza de 85,7% de U_3O_8 e 57,75 % de terras raras, respectivamente. Apesar dos altos rendimentos obtidos no processo de recuperação, a quantidade de ácido sulfúrico requerida era muito alta, o que tornava o processo inviável economicamente.

Santos (2010) estudou a utilização dos agentes lixiviantes citrato de sódio e carbonato de amônio para a recuperação de urânio de rejeito de mina de urânio. Para o processo de precipitação solução de NaOH 10 mol/L foi utilizada. O rejeito estudado apresentava 0,25% de U. Os resultados mostraram que os agentes lixiviantes utilizados não foram eficientes na lixiviação do elemento, pois a maior porcentagem de extração para ambas as soluções foi de, aproximadamente, 40% em 48 horas. Este resultado levou a uma recuperação de apenas 62% de urânio do licor, gerando um precipitado com 6,5% de U.

Portanto, novos estudos objetivando uma destinação final correta e economicamente viável economicamente para o DUCA são bem vindos. Uma possibilidade em pauta é o processo de imobilização, foco deste trabalho, no qual os contaminantes são imobilizados em matriz sólida.

3.3 Tratamento de resíduos sólidos

O tratamento de resíduos sólidos consiste na aplicação de qualquer processo que altere as características, composição ou propriedades do resíduo, visando sua destruição ou correta disposição final (LORA, 2000). Os processos podem envolver a conversão dos constituintes agressivos em formas insolúveis ou menos perigosas; a destruição química dos produtos indesejáveis; a separação dos constituintes perigosos da massa de resíduos, o que reduz o volume a ser disposto; a alteração da estrutura química dos produtos, de modo a tornar mais fácil sua assimilação pelo meio ambiente.

De tempos para cá, uma técnica para manuseio e diminuição da periculosidade de resíduos perigosos vem sendo bastante aplicada, a chamada técnica de Solidificação e Estabilização (S/E), a qual pode ser empregada em resíduos de diferentes características e origens, apresentando-se como uma boa opção para tratamentos com limitações técnicas e/ou econômicas. A técnica S/E pode ser feita utilizando-se agentes ligantes inorgânicos (cimento e material pozolânico) e agentes ligantes orgânicos (polímeros termoplásticos e termofixantes).

Alguns exemplos de ligantes orgânicos são o asfalto, polietileno, poliésteres, polibutadieno, epóxido, uréia-formaldeído, gel acrilamida, encapsulações com poliolefinas e outros (EPA, 1986), e são aplicados principalmente na solidificação de resíduos radioativos ou resíduos orgânicos perigosos que não podem ser destruídos termicamente (CONNER; HOEFFNER, 1998b). Já os agentes ligantes inorgânicos são usados com muito mais frequência e são geralmente mais vantajosos do que os orgânicos devido ao custo e a facilidade de aplicação. Os agentes ligantes inorgânicos mais comuns são o cimento Portland, a cal/cinza volante, o pó dos fornos industriais (cal e cimento), o cimento Portland/cinza volante, o cimento Portland/cal e o cimento Portland/silicato de sódio (EPA, 1993).

Os processos baseados em cimento Portland e em material pozolânico são os métodos preferidos na indústria que utiliza S/E atualmente, isto devido ao baixo custo dos materiais, aplicabilidade versátil e facilidade de operação no campo.

3.4 Fundamentos e mecanismos de solidificação e estabilização de resíduos

O processo de solidificação e estabilização para imobilização de resíduos e/ou rejeitos, utiliza mecanismos químicos, físicos ou a combinação de ambos. Na estabilização física, que pode se dar por solidificação ou encapsulamento, a forma física do material é alterada. Já na estabilização química, o estado químico dos elementos que constituem o material a ser tratado muda, diminuindo a solubilidade dos contaminantes em água, o que contribui para sua disposição final.

Os mecanismos envolvidos nos processos de S/E são bastante complexos e resultam de um equilíbrio dos elementos constituintes do cimento com a solução, envolvendo a cinética de processos, que pode ou não estar relacionada com fenômenos de superfície (YOUSUF, 1995).

Além disso, fatores externos, como a composição de ambientes aquosos com a presença de compostos inorgânicos e orgânicos também podem interferir no processo de lixiviação, o que resulta em comportamentos diferentes do resíduo imobilizado conforme o ambiente a que está sujeito. As reações de hidrólise representam majoritariamente o mecanismo dos

constituintes inorgânicos dos resíduos. Quando hidrolisados eles podem reagir com outras espécies na fase aquosa formando outras espécies neutras ou iônicas, ou podem precipitar como hidróxidos, óxidos e sais (carbonatos, sulfatos e sulfetos).

Com o intuito de decidir qual tecnologia é a mais indicada e quais as condições necessárias para a disposição final de um resíduo, um parâmetro importante a ser analisado são os produtos de solubilidade dos compostos inorgânicos presentes nele. É esse parâmetro que indicará qual a forma mais estável de um metal contaminante, por exemplo, quais compostos metálicos seriam adequadamente tratados com o método disponível e qual a melhor forma de disposição final para o resíduo.

Inúmeros fatores afetam a concentração real das espécies dissolvidas, como o pH, o potencial de oxi-redução e a própria composição. Para o controle de especiação e precipitação, um método simples e muito utilizado é o ajuste de pH. A maioria dos íons metálicos aumenta sua concentração com a diminuição do pH, ou seja, o ambiente ácido favorece a formação de íons metálicos. Em faixas extremas de pH, alto ou baixo, algumas espécies podem ser protonadas ou hidroxiladas. Estas espécies sensíveis a variação de pH, afetam a solubilidade das fases sólidas (EPA, 1993).

O intervalo onde a maioria dos hidróxidos metálicos possui mínima solubilidade se encontra na faixa de pH entre 7,5 a 11. Mas, existem algumas exceções, como os metais de caráter anfótero, em que sua solubilidade aumenta em condições extremas de alcalinidade ou de acidez.

Resíduos contendo muitos metais que serão tratados por processos de S/E podem apresentar solubilidades mínimas diferentes. Nestes casos, em que a solubilidade mínima possui uma grande amplitude, é necessária a precipitação dos contaminantes utilizando álcalis para formação dos hidróxidos metálicos. Os álcalis mais utilizados são a cal virgem e a cal hidratada (CaO e Ca(OH)_2), carbonato ou hidróxido de sódio. Em sua grande maioria, os reagentes utilizados para a solidificação dos rejeitos são alcalinos e podem substituir parcial ou totalmente os álcalis tradicionais, funcionando como controlador de pH e como agente ligante. Entre os agentes ligantes podemos citar o cimento Portland, as cinzas de fornos de cimento, cal, silicato de sódio e cinza pulverizada (CONNER, 1990).

Os mecanismos envolvidos na S/E com base em cimento e metais perigosos têm grande importância, e a compreensão destes mecanismos é relevante para um completo entendimento dos processos químicos envolvidos nos silicatos metálicos (CHEN *et al.*, 2004; SUGIYAMA; FUJITA, 2006).

Não se sabe ao certo como os metais são incorporados na estrutura dos cimentos, porém, sabe-se que as propriedades químicas e físicas dos silicatos metálicos estão consideravelmente relacionadas com as condições nas quais os mesmos são formados, como por exemplo, concentração, velocidade de adição, especiação iônica, temperatura. Os silicatos metálicos também, em sua maioria, são não estequiométricos e dificilmente se cristalizam. Um fator de grande importância para silicato solúvel é o pH, pois ele afeta o comportamento da velocidade de adsorção dos íons metálicos. A adsorção ocorre quando o pH está 1 ou 2 unidades abaixo do ponto de precipitação do hidróxido (EPA, 1993).

Com relação ao cimento Portland, a fase cimentante de silicato de cálcio hidratado se forma por uma reação de hidratação que leva de 28 dias a 1 ano para se completar. Acredita-se que os íons metálicos são incorporados na matriz de silicato durante a fase de hidratação. Os íons metálicos incorporados diminuem à medida que a razão CaO/SiO_2 aumenta no silicato de cálcio hidratado (EPA, 1993).

Uma prévia precipitação dos metais como sólidos de baixa solubilidade, permitirá que eles reajam gradualmente com o silicato pelo tempo em que este estiver disponível, antes de reagirem com outros íons livres no sistema com o cálcio. Como consequência, o provável resultado é que a matriz cimentante encapsule os sólidos metálicos, como hidróxidos, sulfetos ou carbonatos (CONNER; HOEFFNER, 1988a).

3.5 Cimento *Portland*

Alguns materiais cerâmicos podem ser classificados como cimento, entre eles o próprio cimento, gessos de paris e cal. Estes materiais têm como característica a formação de uma massa pastosa e endurecimento após a adição de água (CALLISTER, 2011). Depois de endurecida, a massa de água e cimento ganha resistência mecânica. É esta resistência que estabelece a característica do concreto formado, no qual podem ser utilizados agregados como brita e areia, a fim de melhorar suas características e custo (VAN LACK, 1984). Entre os cimentos mais utilizados destacam-se os do tipo Portland (CP) que segundo Galvão (2003) podem ser classificados como:

- CP I – comum;
- CP II - composto;
- CP III - alto forno;

- CP IV - pozolânico;
- CPV - alta resistência inercial.

O cimento Portland comum é utilizado em serviços gerais, quando não existem exigências quanto às propriedades especiais para o cimento. Os cimentos do tipo composto CP II são produzidos com escória de alto forno ou pozolana ou com filer em sua composição (PORTAL DO CONCRETO, 2019).

O cimento CP III também é composto por cimento e escória de alto. A diferença entre este último e o composto CP-II de escória de alto forno é a quantidade de escória adicionada. Enquanto no CP II a porcentagem de escória varia de 6% a 34%, no CP III adiciona-se entre 35% a 70% dela.

Com relação ao cimento CP IV, que apresenta pozolanas na sua composição, estas podem ser artificiais ou naturais, que contenham sílica ativa. Um exemplo de pozolana artificial é a cinza volante pulverizada. Já a palha de arroz pode ser citada como exemplo de pozolana natural (GALVÃO, 2003). Neste tipo de cimento são empregados de 15% a 50% de argila na mistura (PORTAL DO CONCRETO, 2019).

Para condições que exijam uma alta resistência mecânica e um tempo menor para retirada dos moldes, o cimento Portland CP V é utilizado, o qual apresenta alta resistência inicial (GALVÃO, 2003)

Os agregados adicionados a mistura e o cimento, no caso do concreto, fornecerão propriedades e características para o produto final. Como cada tipo de cimento Portland possui composição diferente, é necessário conhecer qual a finalidade, as propriedades físicas/químicas e características do produto final desejados, a fim de que se faça a correta escolha do tipo de cimento (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Uma grande variedade de cimentos tem sido utilizada para diversas finalidades, mas com relação ao processo de S/E apenas os cimentos do tipo Portland, compostos de silicato de cálcio anidro, tem uso relevante na área (CONNER, 1990).

O cimento Portland possui vantagens no que diz respeito ao processo S/E. Algumas delas são (CONNER, 1990):

- A disponibilidade de encontrar materiais facilmente;
- O baixo custo dos materiais e equipamentos necessários para a mistura;
- O uso de materiais de ocorrência natural como matéria prima para matriz;
- Capacidade de formar barreiras físicas fortes sob condições adversas;

- Possibilidade de adequação das propriedades conforme a aplicação variando-se a composição da mistura;
- Baixa variabilidade na sua composição;
- As reações de endurecimento e fixação para imobilização de metais neste tipo de matriz são temas de muitos estudos e razoavelmente bem conhecidas; O processo possui eficiência sensível a presença de substâncias em concentrações elevadas;
- Os resíduos processados podem apresentar porosidade que pode permitir a lixiviação dos contaminantes em casos de fixação ineficiente;
- O volume do resíduo tem seu volume aumentado com a adição do agente ligante;
- O processo de S/E é relativamente simples, mas a presença de especialista é necessária para uma aplicação bem sucedida.

O cimento Portland, segundo Yousuf *et al.* (1995), é uma mistura heterogênea de diversos constituintes, sendo os principais compostos: o silicato tricálcico ($C_3S - Ca_3SiO_4$) entre 50% a 70%, comumente conhecido como alita; o silicato dicálcico ($C_2S - Ca_2SiO_4$) entre 20% a 30%, conhecido como belita; o aluminato tricálcico ($C_3A - Ca_3Al_2O_6$) entre 5% a 12%; e o ferroaluminato tetracálcico ($C_4AF - Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$) entre 5% a 12%.

Com a adição de água na mistura e hidratação do cimento, ocorre a formação dos produtos: portlandita, entre 20% a 25% ($Ca(OH)_2$, CH – “Calcium Hydroxide”); silicatos de cálcio hidratado, entre 60% a 70% ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$, CSH – “Calcium Silicate Hydrate”); e outras fases sólidas.

Segundo Mehta e Monteiro (2014), a fase CSH representa de 50 a 60% do volume de sólidos em uma pasta de cimento Portland completamente hidratada. São estes compostos os responsáveis pela resistência da pasta a esforços mecânicos. Sua morfologia das placas varia de fibras pouco cristalinas a uma malha reticulada.

A hidratação do cimento, tem como principal produto o silicato de cálcio hidratado, sua composição é variável e sua morfologia depende da relação entre o cálcio e a sílica, das condições de fixação e também da quantidade de água na mistura. Na cimentação fixa a água livre além de alterar o pH, deixando a solução mais alcalina, altera outras propriedades da mistura, como a área superficial e a resistência. Estes mecanismos são os responsáveis por melhorar a qualidade do resíduo tratado (EPA, 1993).

3.6 Imobilização de resíduos em cimento

A imobilização de resíduos com cimento Portland é utilizada em diversos tipos de materiais ao redor do mundo mostrando bons resultados. A técnica de imobilização, solidificação e estabilização de resíduos potencialmente perigosos foi estudada por alguns autores, os quais obtiveram bons resultados e que atendiam às normas e legislações pertinentes a que os resíduos em questão estavam sujeitos. Tal técnica consiste na realização de procedimentos que reduzem o potencial de contaminação por meio da redução da solubilidade, mobilidade e a toxicidade dos contaminantes e do encapsulamento do resíduo em uma matriz de alta integridade estrutural.

Silva (2007) estudou a solidificação e estabilização de resíduos inorgânicos contendo substâncias tóxicas como, metais pesados provenientes de indústria metalúrgica, têxtil e automotiva e, constatou a eficiência do processo de imobilização utilizando cimento Portland através de ensaios de lixiviação. BERTOLI *et al.* (2015) utilizaram resíduo oriundo da indústria de galvanoplastia, o qual também continha substâncias tóxicas (Ba, Pb, Cd, Cr) e constataram a eficiência do cimento Portland para a imobilização destes contaminantes. Já Guzella (2010), utilizou a técnica com outro tipo de matriz (betume) para imobilização de rejeitos radioativos simulados por adição de solução de NaCl com 25% de sólidos em massa para simular o rejeito, e obteve resultados positivos através de ensaios como lixiviação. Basegio (2004) obteve êxito na imobilização do íon cromo proveniente de cinzas de serragem de couro utilizando como matriz corpos cerâmicos vitrificados.

No caso do estudo de Hermann *et al.* (1999), a técnica demonstrou claramente a eficiência da imobilização dos elementos (urânio, arsênio e Ra- 226), motivo pelo qual neste trabalho optou-se por utilizar metodologia similar para avaliação do desempenho com o resíduo do tratamento da DAM da UDC-INB Caldas. No estudo citado, o resíduo oriundo do tratamento de uma antiga mineração de urânio foi imobilizado utilizando-se cimento Portland. O resíduo continha urânio, arsênio e Ra-226, que em uma primeira etapa era tratado com cimento Portland nas proporções apresentadas na Tabela 3, formando um pré-produto com características distintas e com aspecto de brita. Este pré-produto era então misturado com geopolímero e água, como apresentado na Tabela 4, para finalizar o processo de imobilização do rejeito, o qual, logo após, era depositado em locais adequados.

Tabela 3- Composição da mistura na primeira etapa do estudo de Hermann *et al.* (1999)

Componente	Massa (kg)	Massa (%)
Resíduo Seco	(0,35)	20
Água	(0,65)	37
Cimento Portland	0,75	43

Fonte: adaptado de Hermann *et al.* (1999)

Tabela 4- Composição da mistura na segunda etapa do estudo de Hermann *et al.* (1999)

Componente	Massa (kg)	Massa (%)
Pré-Produto	1,75	62
Geopolímero	0,81	29
Água	0,25	9

Fonte: adaptado de Hermann *et al.* (1999).

Com a finalidade de verificar a eficiência da imobilização dos principais contaminantes no resíduo, os autores realizaram ensaio de lixiviação do material imobilizado. A Tabela 5 mostra os valores dos contaminantes no resíduo e no lixiviado do material imobilizado.

Tabela 5- Resultados da solubilização dos elementos na lixiviação

Elementos	Resíduo	Lixiviado
U nat	1000 - 7000 ppm	1 – 6 µg/l
Ra – 226	1 - 15 Bq/g	< 10 mBq/l
As	100- 9000 ppm	<100 µg/l, typ .10 µg/l

Fonte- Hermann *et al.* (1999)

Nota-se a baixa solubilização dos contaminantes do material imobilizado na lixiviação, o que indica a eficiência da técnica.

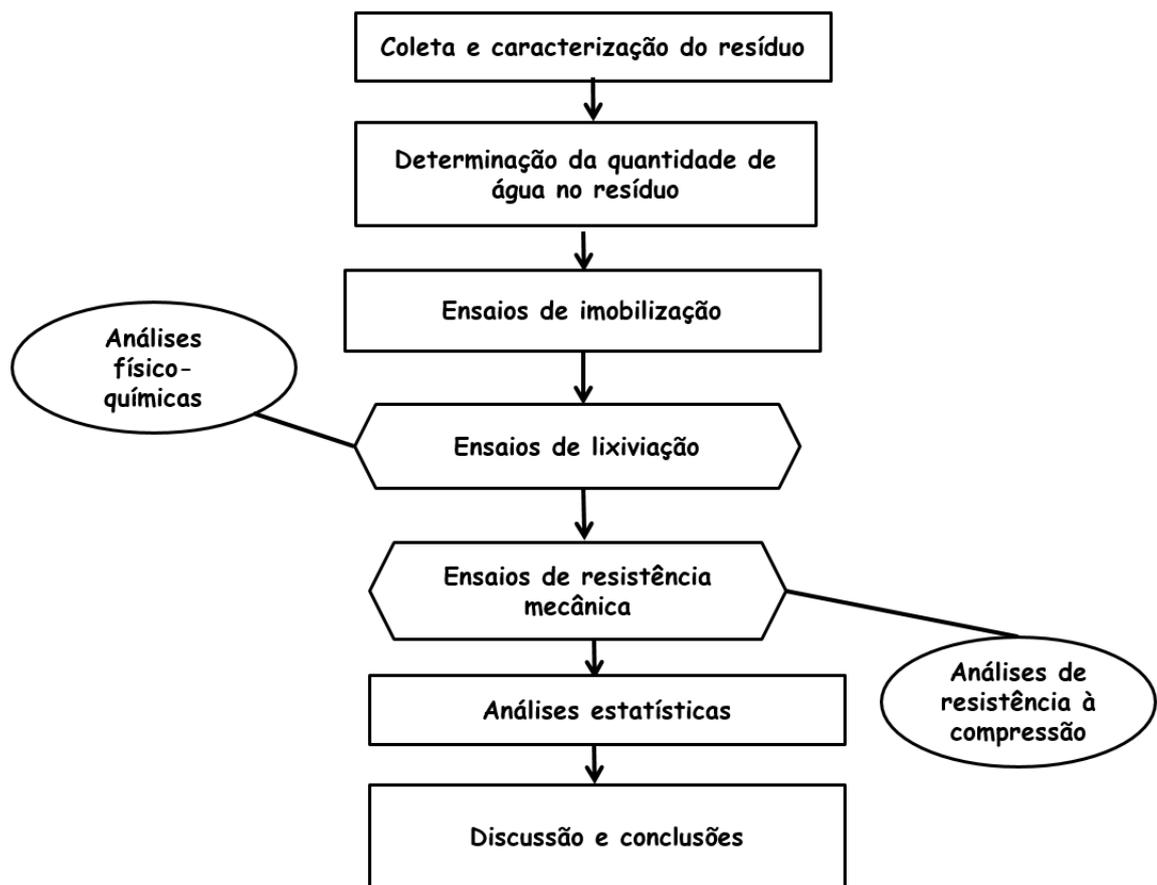
Além da imobilização dos contaminantes, é também necessário que o material possua resistência mecânica adequada, já que o *backfilling* na cava da mina seria uma das hipóteses para o local de destinação. Uma vez depositado o material imobilizado, este seria sobreposto em diversas camadas, estando sujeito a cargas. Logo, a fim de manter sua integridade estrutural, o resíduo imobilizado deverá possuir resistência mecânica suficiente para que o material não rompa, ou se desloque. Caso isso ocorresse, o local e sua superfície seriam alterados, podendo ocasionar problemas na operação ou até mesmo acidentes. Além disso, a cobertura vegetal do terreno deverá ser feita, o que aumentará a carga ao qual o material imobilizado estará sujeito.

Outra opção para destinação seria o empilhamento do material na forma de grandes blocos em áreas impermeabilizadas, mas também seria necessária resistência mecânica para o empilhamento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo em questão foi realizado nos laboratórios da Comissão Nacional de Energia Nuclear – Laboratório de Poços de Caldas, em conjunto com o Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Alfenas e apoio do Laboratório de Engenharia Civil da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais – Campus Poços de Caldas. A Figura 4 apresenta o fluxograma básico deste estudo.

Figura 4- Fluxograma descritivo para este estudo



Fonte: do autor.

4.1 DUCA

A coleta do resíduo foi realizada nas proximidades do ponto de lançamento na cava da mina e na saída do decantador (Figuras 5 e 6). O rejeito foi coletado, embalado em sacos

plásticos e acondicionado em bombonas para transporte até a CNEN-LAPOC, onde foram realizados a caracterização química do DUCA, os ensaios de imobilização e lixiviação.

Figura 5- Coleta de DUCA ponto 440 (saída do decantador)



Fonte: do autor.

Figura 6- Coleta DUCA seco (Cava da mina)



Fonte: do autor.

Para o resíduo do decantador, precedendo sua caracterização química, foi realizado procedimento de filtração utilizando-se diferentes meios filtrantes para determinação da quantidade máxima de água removida num sistema simples a vácuo. Foram testados 3 meios filtrantes, sendo eles papel xarope (poros de 44 μm), faixa branca (poros de 8 μm) e faixa azul (poros de 2 μm). Este procedimento teve como intuito, além de caracterizar o resíduo gerado

no tratamento de águas ácidas, também verificar a quantidade de água removida por filtração, uma vez que estes parâmetros são importantes para saber se processos mais simples de filtração em grande escala seriam suficientes para deixar o resíduo em condições apropriadas para o processo de imobilização. Uma remoção suficiente de água indicaria que processos mais simples e mais baratos seriam possíveis, já que métodos mais avançados de remoção demandariam maior energia e custos elevados para o processo como um todo.

No entanto, para o desenvolvimento deste estudo, somente o resíduo do interior da cava da mina foi utilizado, visto que o acondicionamento, transporte, condições de manuseio e armazenamento do resíduo com um aspecto sólido e com menor umidade foi mais fácil e mais seguro.

Determinou-se sua massa de água e sólidos, de acordo com metodologia descrita em *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 2540* (APHA, 2012). O método consiste em transferir um volume de amostra de no máximo 200 mg para cápsula previamente calcinada a 550°C e pesada. Seca-se a amostra em estufa a 105°C durante 24h, até massa constante e, determina-se a massa do conjunto após o resfriamento em dessecador. A quantidade de sólidos totais é calculada com base na massa do conjunto antes e após a secagem em estufa. Os ensaios foram feitos em triplicata para obtenção de resultados estatísticos representativos.

Aferida a quantidade de água e sólidos presentes no resíduo, foi realizada sua homogeneização. Este procedimento foi feito utilizando-se moinho de jarro com barras por tempo suficiente para que o material fosse desagregado e apresentasse um aspecto de pó, visto que, pela norma ABNT-NBR 10005 o sólido deve possuir granulometria < 9,5 mm para a realização dos procedimentos de obtenção do extrato de lixiviado. Uma vez homogeneizado, o DUCA foi acondicionado em recipientes fechados para que não fosse alterada sua umidade até sua utilização nos demais ensaios.

Para a caracterização química do resíduo foram realizadas análises de quantificação de urânio e metais (Al, Ca, Ce, Fe, La, Mg, Mn, Nd, Si, Sr, Th, Y e Zn), além de fósforo e enxofre. A preparação das amostras foi realizada segundo normas internas do LAPOC, PN-LAPOC-7009 e PN-LAPOC-7019, as quais se encontram no ANEXO deste trabalho. A abertura das amostras para determinação dos metais totais foi feita por meio da digestão ácida com solução de água régia (HCl + HNO₃).

O urânio foi quantificado em ICP-MS de marca Pelkin Elmer, modelo NexION 300D, enquanto os metais, enxofre e fósforo foram quantificados em Fluorescência de raios-X Rigaku,

modelo ZSX mini II, utilizando-se metodologia descrita em *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* – Método 3125 B e 3030 E, respectivamente (APHA, 2012).

4.2 Ensaio de imobilização

Para a confecção dos corpos de prova, misturas com diferentes proporções entre resíduo, água e cimento *Portland* CP-II foram testadas com o intuito de verificar a quantidade mínima de cimento necessária para que o material apresentasse integridade estrutural durante a cura. As proporções testadas estão dispostas na Tabela 6.

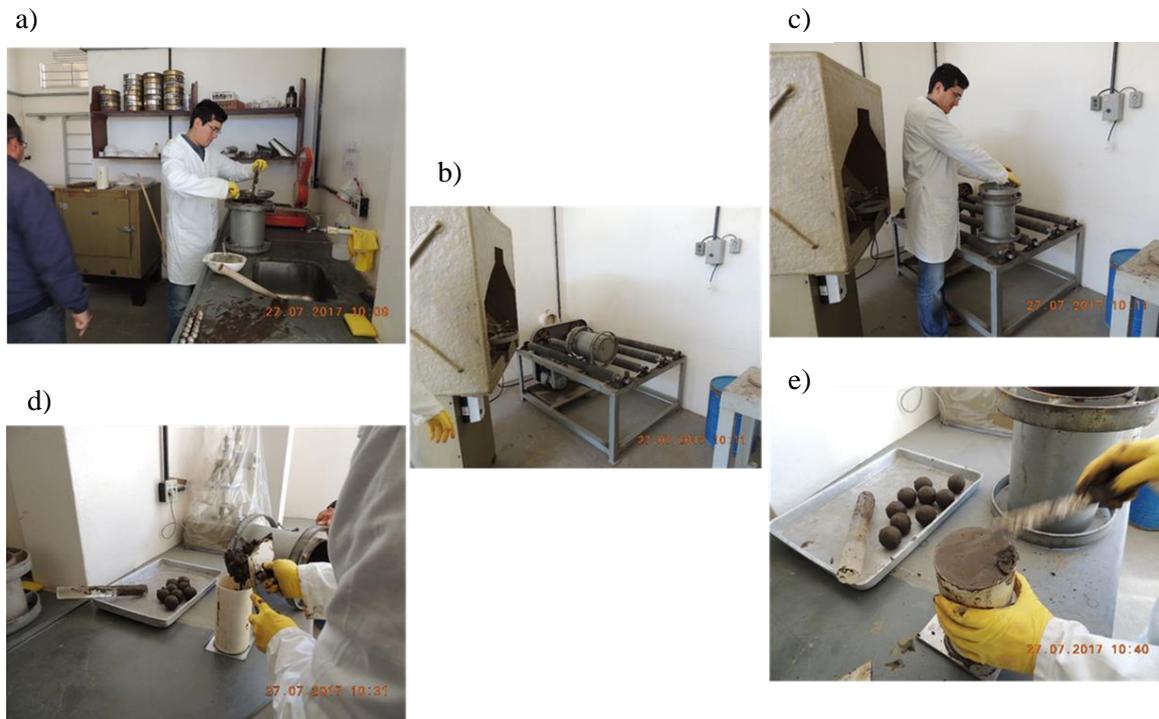
Tabela 6-Composições dos corpos de prova nos ensaios de imobilização

Composição	Cimento (%)	Duca (%)	Água (%)
C1	2,44	29,27	68,29
C2	4,76	28,57	66,67
C3	9,09	27,27	63,64
C4	20,00	24,00	56,00
C5	33,33	20,00	46,67

Fonte: do autor.

Inicialmente o resíduo foi imobilizado utilizando-se moinho de barras para a mistura dos componentes resíduo / água / cimento *Portland*, a fim de obter uma “massa” homogênea. No entanto, posteriormente, visto o pequeno volume do moinho, a mistura foi realizada manualmente a fim de se confeccionar 6 corpos de prova por composição. Estas etapas podem ser observadas na Figura 7. Nesta etapa pode se observar o comportamento da mistura, a dificuldade para torná-la homogênea e o tempo necessário para tal, bem como desenvolver maneiras mais adequadas para proceder com o preenchimento dos moldes dos corpos de prova necessários para os ensaios de resistência mecânica. Após a confecção dos corpos de prova, estes foram deixados em processo de cura durante 28 dias, para então serem utilizados.

Figura 7- Confeção dos corpos de prova em moinho de jarro; a), b) e c) Introdução da mistura no moinho; d) e e) Preenchimento dos moldes com a mistura homogeneizada



Fonte: do autor.

4.3 Ensaios de compressão

Depois de determinada a concentração mínima do cimento *Portland* na etapa de imobilização, prosseguiu-se com os ensaios de compressão, os quais tiveram o objetivo de determinar a compressão máxima a que o rejeito imobilizado poderia ser submetido, haja vista a intenção de disposição do DUCA em forma de pilhas na mina. Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram confeccionados, utilizando-se para tal as misturas de composição com as proporções mínimas de cimento necessárias. Seis corpos de prova de formato cilíndrico com 100 mm de diâmetro e 200 mm de altura foram confeccionados para cada concentração de mistura. A Tabela 7 apresenta as relações água/cimento/resíduo testadas nesta etapa.

O cimento utilizado foi do tipo Portland CP II E-32, produzido pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN). Segundo o fabricante, este cimento é constituído de 54% a 94% de clínquer e gesso, 6% a 34% de escória granulada e 0% a 10% de material carbonático. A respeito de suas propriedades físicas, o tempo de pega tem início após 1 hora e finaliza em no máximo 10 horas, a expansibilidade, tanto a quente quanto a frio, não ultrapassa os 5 mm e a resistência a compressão é de no mínimo de 32 MPa.

Tabela 7- Composição dos corpos de prova gerados e relações de interesse

Amostra	Água (%)	Duca (%)	Cimento (%)	Relação A/C	Relação D/C
C1	68,29	29,27	2,44	27,99	11,99
C2	66,67	28,57	4,76	14,01	6,00
C3	63,64	27,27	9,09	7,00	3,00
C4	56,00	24,00	20,00	2,80	1,20
C5	46,67	20,00	33,33	1,40	0,60
C6	38,43	23,07	38,50	0,99	0,60
C7	30,44	26,06	43,50	0,69	0,60
C8	39,74	20,00	47,06	0,84	0,43
C9	36,67	18,89	44,44	0,82	0,43
C10	34,48	19,54	45,98	0,75	0,43

Fonte: do autor.

O período de desenvolvimento dos ensaios mecânicos foi dividido em duas etapas. Na etapa inicial foram realizadas as misturas com composições de C1 a C5, em que foram verificados alguns parâmetros como a integridade estrutural e resistência mecânica dos corpos de prova. Já na segunda etapa, os corpos de prova de composições C6 a C10 foram confeccionados com o intuito de observar o impacto na resistência a compressão pela variação da relação entre água/cimento, mantendo-se fixa a relação entre resíduo/cimento. Portanto, para os corpos de prova de C5 a C7 e C8 a C10, a relação resíduo/cimento é a mesma, porém, a relação água/cimento foi diminuída progressivamente.

Os ensaios de compressão foram feitos no Laboratório de Engenharia Civil da PUC-Poços de Caldas, e realizados de acordo com as normas ABNT NBR 5738 e ABNT NBR 5739.

A norma ABNT-NBR 5738 descreve como devem ser realizados a moldagem e a cura de corpos de prova de formato cilíndrico prismáticos. O número de camadas para preenchimento dos moldes e o número de golpes para adensamento são definidos de acordo com as dimensões do corpo de prova e estão disponíveis na norma. Os golpes eram distribuídos de forma uniforme por toda a seção transversal e após o preenchimento do molde, golpeava-se sua lateral levemente, a fim de que os vazios causados pelo adensamento fossem preenchidos. A última camada era colocada de forma que excedesse o volume, para que depois com uma colher de pedreiro fosse realizado o rasamento. Os corpos de prova eram então identificados e protegidos contra intempéries, sendo desmoldados após 24 horas. Depois de desmoldados, aguardava-se 27 dias de cura para o rompimento nos ensaios de resistência mecânica. O processo de cura foi realizado dentro do laboratório, exposto à umidade e temperatura ambientes.

A norma ABNT NBR 5739 especifica como deve ser realizado o ensaio de compressão. A máquina utilizada nestes ensaios foi a EMIC DL-30000 N, que oferece até 300 kN para realização dos testes. Os corpos de prova eram colocados no centro do prato da máquina, o

programa para aplicação de força era iniciado, e a força era aplicada e registrada até que o corpo de prova fosse rompido. A resistência à compressão era calculada pela expressão apresentada na Equação 12:

$$f_c = \frac{4F}{\pi D^2} \quad (12)$$

Onde,

f_c - Resistência a compressão, expressa em megapascal (MPa)

F - Força máxima no rompimento, expressa em newtons (N)

D - Diâmetro do corpo de prova em milímetros (mm)

4.4 Ensaios de lixiviação

A etapa de lixiviação foi realizada para determinação da concentração mínima de cimento Portland necessária para que não houvesse lixiviação ou ressolubilização dos contaminantes do rejeito imobilizado. Para isso, os ensaios foram conduzidos segundo as normas ABNT NBR 10005.

A técnica consiste basicamente na preparação de duas soluções extratoras, a primeira composta de ácido acético glacial e NaOH com pH de $4.93 \pm 0,05$, e a segunda somente de ácido acético glacial com pH $2.88 \pm 0,05$. Para determinação da solução extratora a ser utilizada, uma pequena massa do resíduo sólido era reduzida a uma granulometria ≤ 9 mm e transferida para um béquer, sendo então adicionados 96,5 ml de água deionizada sobre agitação vigorosa por um intervalo de tempo de 5 minutos. Se após 5 minutos o pH fosse $\leq 5,0$, então a primeira solução extratora deveria ser utilizada, caso contrário, adicionavam-se 3,5 ml de HCL 1N à solução por um intervalo de tempo de 10 minutos. Esta solução era mantida a uma temperatura de 50°C. Após o resfriamento media-se o pH novamente. Se o pH fosse $\leq 5,0$ utilizava-se a primeira solução extratora, senão utilizava-se a segunda.

Definida a solução extratora, para a obtenção do extrato lixiviado, eram necessários 100g do resíduo com granulometria de 9,5 mm, e uma massa de solução extratora 20 vezes maior que a massa do resíduo. Após ambas serem transferidas para um frasco, este era fechado de modo que não houvesse vazamentos, utilizando-se fita de PTFE (Politetrafluoretileno, comumente chamada de teflon), e mantido sob agitação por 18 ± 2 horas à uma temperatura de

25°C e rotação de 30 ± 2 rpm em agitador rotatório. Uma vez transcorrido o tempo descrito, a amostra era filtrada e o extrato do lixiviado obtido.

Os ensaios de lixiviação foram realizados utilizando-se corpos de prova confeccionados com as misturas de composição mínima de cimento Portland determinadas na etapa de imobilização, ou seja, somente as misturas que proporcionaram integridade estrutural aos corpos de prova foram testadas nesta etapa. Além disso, um teste foi conduzido com o resíduo puro, o qual foi utilizado como amostra controle (branco).

Depois de determinada a mistura de concentração mínima de agente imobilizante para que não houvesse lixiviação, uma simulação do interior da cava da mina também foi realizada, visando simular o ambiente no qual o material imobilizado seria exposto caso fosse empilhado. O ambiente possui um lago de águas ácidas com pH próximo a 3,5. Visto isso, o teste para simulação do ambiente de deposição do resíduo consistiu em submergir 3 corpos de prova de composição C mínima de lixiviação em solução ácida de pH 3 durante 90 dias. A relação volume do agente lixiviante / volume do corpo de prova foi igual a 10.

Análises da concentração de urânio no lixiviado foram realizadas em ambos os testes, a fim de averiguar a presença de lixiviação do material imobilizado. A quantificação do urânio foi feita em ICP-MS de marca PerkinElmer, modelo NexION 300D de acordo com *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* – Método 3125 B (APHA, 2012).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização química do resíduo

Na caracterização do DUCA, a avaliação dos resultados teve como finalidade determinar quais os principais elementos contaminantes, comparando-os com caracterizações realizadas anteriormente por outros autores e com as normas estabelecidas na legislação ambiental vigente. Apesar de o resíduo estar classificado como de Classe II-Não perigoso e não inerte, Gomes (2009) verificou alta mobilidade de contaminantes, principalmente do urânio. Tal resíduo fica disposto a céu aberto na cava da mina, favorecendo a mobilidade de compostos e consequente contaminação do solo e águas subterrâneas, motivo este de preocupação ambiental. A Tabela 8 apresenta os valores obtidos na caracterização do resíduo deste estudo, enquanto a Tabela 9 expõe um quadro comparativo dos resultados obtidos com os dos outros dois autores previamente citados (GOMES, 2009; LIMA, 2014).

Tabela 8-Caracterização do resíduo oriundo do tratamento de águas ácidas

Parâmetro	Resultado (%)
U ₃ O ₈	0,328
Al ₂ O ₃	18,0
CaO	40,0
CeO ₂	2,4
Fe ₂ O ₃	2,0
La ₂ O ₃	3,0
MgO	3,0
MnO	6,1
Nd ₂ O ₃	0,68
P ₂ O ₅	0,76
SiO ₂	3,7
SO ₃	19,0
SrO	0,08
ThO ₂	<0,01
Umidade (110°C)	15,3
Y ₂ O ₃	0,29
ZnO	0,84

Fonte: do autor.

Tabela 9- Quadro comparativo das caracterizações químicas do DUCA

Elementos	Do autor (2019)	Lima (2014)	Gomes (2009)	
	%	%	Lama Fresca (%)	Lama Antiga (%)
U ₃ O ₈	0,328	0,318 ± 0,016	0,24	0,58
Al	9,53	4,600 ± 0,500	1,69	1,20
Ca	28,58	15,200 ± 1,900	21,155	14,81
Ce	1,95	0,947 ± 0,061	-----	-----
Si	1,72	-----	0,43	1,29
S	7,6	-----	8,40	7,91
Fe	1,39	0,728 ± 0,060	0,37	2,69
Sr	0,066	-----	-----	-----
La	2,55	1,340 ± 0,100	-----	-----
Mn	4,72	2,300 ± 0,120	3,75	1,45
Nd	0,58	0,423 ± 0,001	-----	-----
P	0,52	-----	-----	-----
Mg	1,80	-----	1,70	0,62
Y	0,22	0,131 ± 0,013	-----	-----
Zn	0,53	-----	0,53	0,57
Th	<0,01	-----	<0,01	<0,01

Fonte: do autor com dados do estudo de Gomes (2009) e Lima (2014).

É interessante notar que o resultado obtido na composição química do DUCA neste estudo é semelhante ao dos outros dois autores citados anteriormente. Todos contêm óxidos metálicos, sulfatos, cálcio e metais, como alumínio, manganês, ferro, magnésio, terras raras, urânio e tório. Embora as concentrações encontradas sejam diferentes, elas são da mesma ordem de grandeza.

Um dos aspectos para esta diferença nas concentrações de suas composições é que a própria DAM possui sua composição variável devido a diversos fatores, logo a concentração dos contaminantes não é igual ao longo do tempo, e portanto, o resíduo do tratamento desta DAM possui sua composição variável. Os estudos dos autores têm anos de diferença entre si, logo é inevitável que os resíduos abordados nestes trabalhos apesar de terem a mesma origem, possuam composições diferentes.

Os metais em comum apresentaram valores muito próximos. A presença de Fe, Mn, Al já era esperada, isso devido às características geológicas do local, que faz com que o solo desta região apresente uma concentração significativa destes metais. Além disso, já se esperava também a presença de Ca e S, decorrentes do tratamento das águas ácidas com cal hidratada, o que gera um resíduo composto de hidróxidos metálicos e sulfato de cálcio.

Vale ressaltar que, para a quantificação dos elementos em questão, Lima (2014) utilizou ICP-OES, Gomes (2009) utilizou a Espectrofotometria de Fluorescência de raios-X e neste estudo foi utilizado o ICP-MS. Portanto, algumas diferenças nos valores obtidos podem ter sido

evidenciadas devido à utilização dos equipamentos diferentes para quantificação, bem como pelo clima atuante e diferença dos pontos de coleta do resíduo na mina, entre outros fatores externos.

Considerando o valor de 0,328 % de U obtido, que corresponde a 3280ppm, a conversão para atividade pode ser feita multiplicando-se a concentração em ppm pelo fator 24,4, que resultará em uma atividade de 80.032 Bq/Kg. De acordo com a Norma CNEN NN 8.01 “GERÊNCIA DE REJEITOS RADIOATIVOS DE BAIXO E MÉDIO NÍVEIS DE RADIAÇÃO”, o limite de atividade para dispensa de resíduos sólidos é de no máximo 14 KBq/Kg, o que indica que até mesmo em pequenas quantidades, este resíduo não poderia ser dispensando livremente em uma coleta urbana.

No entanto, a falta de uma legislação que regule a deposição de resíduos radioativos dificulta qualquer processo de tomada de decisão com relação a estes rejeitos, pois qualquer medida adotada tem um custo associado, e se uma legislação que não esteja alinhada com a medida tomada for aprovada posteriormente, ela acarretará em mais custos e autuações.

5.2 Determinação do teor de umidade

Com relação à filtração, o objetivo foi determinar a possibilidade da extração de água de maneira que não fosse necessária nem a adição e nem a remoção de água para a mistura com cimento *Portland* na fase de imobilização. Também foram comparados os valores de massa de água obtidos no resíduo com os valores fornecidos por servidores da instalação UDC-INB Caldas. A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos nesta etapa.

Tabela 10- Resultados da determinação de água no resíduo

Meio Filtrante	Massa de água retirada por filtração (%)	Massa total de água retirada na filtração + secagem em estufa (%)	Total de sólidos (%)
Papel Xarope	72,85 ± 0,30	95,92 ± 0,06	4,07 ± 0,06
Faixa Branca	71,33 ± 1,31	95,97 ± 0,08	4,03 ± 0,08
Faixa Azul	70,22 ± 1,30	96,14 ± 0,19	3,86 ± 0,19

Fonte: do autor.

Observando os valores da Tabela 10, nota-se que a massa de água removida na filtração a vácuo foi praticamente a mesma. Independente do meio filtrante observa-se valor na faixa dos 70%, porém o tempo de filtração aumenta consideravelmente com a diminuição do tamanho

dos poros. Após a secagem foi constatado um valor de aproximadamente 4% de sólidos no resíduo do tratamento de águas ácidas coletado no ponto 440.

A remoção de água pela filtragem é um parâmetro importante quando se vislumbra a implantação deste processo em escala industrial, e uma remoção de cerca de 70% de água do resíduo proveniente do decantador é um valor compatível com filtros industriais, como por exemplo, o filtro esteira. Logo esta remoção de água é um indicativo positivo para implantação do processo em larga escala, uma vez que a água restante no resíduo seria utilizada na própria mistura com o cimento para a imobilização dos contaminantes.

5.3 Ensaio de imobilização

Passado o tempo de cura, 28 dias, observou-se que os corpos de composição C4 e C5 apresentavam boa integridade estrutural, enquanto os corpos de prova de composição C1, C2 e C3 não conseguiram manter sua forma durante o processo, apresentaram grandes defeitos e fragilidade elevada. Logo, para os ensaios de lixiviação e resistência mecânica a concentração mínima de cimento utilizada foi igual ou superior a 20%, que corresponde a composição C4.

5.4 Ensaio de lixiviação

Determinada a concentração mínima de agente imobilizante para que os corpos de prova mantivessem sua integridade estrutural, foi realizado ensaio de lixiviação utilizando-se amostras do resíduo sem nenhuma adição de cimento e amostras imobilizadas nas composições C4 e C5. Três corpos de prova de cada composição foram submetidos ao ensaio. Posteriormente, o extrato do lixiviado foi analisado e a concentração de urânio quantificada. A Tabela 11 apresenta os resultados desta etapa.

Tabela 11- Urânio presente no extrato lixiviado

Amostras	U (mg/L)	U (Bq/L)	% Lixiviado
DUCA	1,34 ± 0,01	32,70 ± 0,35	0,90 ± 4,3.10 ⁻⁵
C4	0,46 ± 0,02	11,22 ± 0,59	0,31 ± 1,0.10 ⁻³
C5	<0,1	<2,44	<0,07

Fonte: do autor.

De acordo com a Tabela 11, pode-se observar que, para o resíduo puro uma alta mobilidade de urânio foi identificada, que pode ser evidenciada por sua concentração no

lixiviado. Os resultados obtidos corroboram com os de Gomes (2009), a qual verificou que, apesar de o resíduo ser classificado como de Classe II, este não é inerte, devido a mobilidade de contaminantes, em especial o urânio.

Já para os corpos de prova de composição C4, ainda foi detectada concentração de urânio significativa. Portanto, supondo-se que o resíduo imobilizado seria disposto na cava da mina, a imobilização do DUCA com cimento Portland em concentração C4 ainda não seria indicada, devido a lixiviação do urânio.

No entanto, para concentração de cimento igual a de composição C5, a concentração de urânio detectado pelo ICP-MS foi menor que a do limite de detecção do equipamento ($<0,1$ mg/L), concluindo-se que o processo de imobilização é possível a uma concentração mínima de 33,33% de cimento em relação ao resíduo seco, o que representa relação resíduo/cimento igual a 0,60.

Na resolução CONAMA 430, que dispõe sobre os padrões de lançamento de efluentes, é dito que os efluentes não devem conferir ao corpo receptor características que alterem a qualidade da água em desacordo às metas estabelecidas do seu enquadramento, e quando estes valores não estiverem especificados eles devem respeitar os limites do padrão de qualidade que constam na classe na qual o corpo receptor esteja enquadrado. Neste caso, o elemento urânio não é especificado nos parâmetros de lançamento de efluentes, portanto, devem respeitar o padrão de qualidade do corpo de água receptor (Bacia de Águas Claras-Ribeirão das Antas), que neste caso é classificado como de classe 2, logo, o limite de U total deve ser de até 0,02 mg/L.

A concentração de urânio obtida nos extratos de lixiviado para a amostra sem cimento é 67 vezes maior que o limite legal para um corpo de água classe 2. Para a amostra C4 este valor é 23 vezes superior ao limite estabelecido. Já para a amostra C5, não é possível uma discussão aprofundada, pois o limite de detecção foi afetado pelas diluições necessárias para realização da análise, podendo a concentração do U tanto estar dentro dos limites legais ou acima. Para uma avaliação mais aprofundada serão necessárias técnicas com maiores sensibilidade.

Destaca-se que não foram realizadas análises para outros metais contaminantes no extrato do lixiviado, entretanto, o cimento Portland é capaz de imobilizar outros metais, como verificado em outros estudos. Logo, é provável que no processo de imobilização, o cimento tenha imobilizado outros metais além do urânio presentes no resíduo, como por exemplo, manganês, alumínio e ferro. A capacidade do cimento *Portland* CP II em estabilizar os contaminantes já era esperada, visto que outros autores anteriormente já haviam obtido bons

resultados na imobilização e estabilização de diversos metais pesados utilizando-se o cimento como matriz.

Silva (2007) avaliou a eficiência do processo de solidificação/estabilização de metais perigosos em matriz cimentícia de *Portland* COV-ARI, além de avaliar os mecanismos de imobilização. Para isso foram utilizados testes de lixiviação e solubilização, de acordo com a norma brasileira NBR 10004. Os resíduos ricos em metais pesados foram obtidos do lodo industrial de 4 diferentes indústrias (galvânica, metalúrgica, têxtil e automotiva). No procedimento para estabilização, 3kg do resíduo bruto foram misturados a 1kg de argila e 2kg de cal virgem e deixados em repouso durante 7 dias, sendo posteriormente moídos. Já na etapa de solidificação, 6kg do resíduo estabilizado foram misturados a 2 kg de areia, 4 kg de cimento Portland e 6L de água, permanecendo em processo de cura durante 28 dias.

Os resultados permitiram concluir que, comparando-se as frações sólidas, lixiviadas e solubilizadas dos lodos na forma bruta do resíduo, estabilizada e solidificada, o principal mecanismo de imobilização para o resíduo solidificado foi o de formação de silicato de cálcio não solúvel. Já na estabilização, possivelmente houve a formação de sais de Pb e Ca e alguns silicatos metálicos. Para o chumbo, atingiu-se até 98% de eficiência de imobilização no resíduo solidificado e até 61% no resíduo estabilizado. O autor também pode concluir por meios das análises químicas, que o resíduo solidificado é seguro para ser utilizado na confecção de lajotas para pavimentações. Dessa forma, devido ao baixo custo deste procedimento juntamente com a possibilidade do uso do material imobilizado, este tipo de tratamento oferece uma maneira promissora de melhoria na qualidade ambiental.

Bertoli *et al.* (2015) realizou a imobilização de resíduo sólido proveniente da indústria de galvanoplastia em matriz de cimento, variando a concentração do resíduo de 2% a 10% na massa cimentícia, a qual foi utilizada para confecção de blocos de concreto. Os resultados mostraram que a incorporação do resíduo nos blocos não afetou as características de lixiviabilidade e solubilidade das peças. Além disso, observou-se a solidificação/estabilização dos metais na matriz de cimento. Na incorporação de 10% de resíduo, foi possível verificar que não houve favorecimento na solubilização dos contaminantes dos blocos fabricados. Via extrato solubilizado, a maioria dos metais apresentou alta eficiência de retenção. O alumínio (Al) e cádmio (Cd) apresentaram retenções superiores a 100%, já o cromo (Cr), manganês (Mn) e sódio (Na) apresentaram aproximadamente 100% retenção.

Segundo Conner (1990), quando se utiliza cimento Portland para S/E resíduos sólidos industriais, o pH da matriz favorece a conversão de cátions em hidróxidos, óxidos e carbonatos insolúveis, incorporando íons metálicos à estrutura cristalina da matriz de cimento.

Hermann *et al.* (1999) avaliou a imobilização de resíduo oriundo do tratamento de uma mina de urânio. O resíduo era rico nos elementos U, Ar e Ra-226 e foi imobilizado em matriz de cimento *Portland* CP2 e geopolímero. Foram utilizados 0,75 kg de cimento, 0,81 de geopolímero e 0,25 kg de água para imobilizar 0,35 kg do resíduo seco. Após o procedimento e cura, o referido autor obteve 1-6 µg/L de urânio no lixiviado, resultado que indica a boa capacidade do cimento em imobilizar os contaminantes.

A respeito do teste de simulação de ambiente ácido da cava da mina, como citado no item 4.4, após os 90 dias de ensaio, onde corpos de prova foram submersos em solução aquosa de ácido nítrico de pH igual a 3,5, constatou-se que os resultados para o urânio no lixiviado foram menores que o limite de detecção do ICP-MS (<0,03 mg/L). Isto demonstra que, nestas condições ambientais e nas proporções estabelecidas entre água/resíduo/cimento dos corpos de prova, o urânio foi imobilizado com sucesso. Logo, caso o resíduo imobilizado da UDC-INB-Caldas venha a ser disposto na cava da mina, constata-se que não haverá problemas de futura lixiviação e contaminação de solo e águas subterrâneas pela ressolubilização dos contaminantes.

5.5 Ensaios de resistência mecânica

No presente tópico serão abordados os resultados obtidos nos ensaios de resistência mecânica à compressão e, apresentada a análise de variância para interpretação estatística destes.

5.5.1 Análise e discussão dos resultados de compressão

Os ensaios de resistência mecânica foram conduzidos com os corpos de prova após o tempo de cura de 28 dias, os quais podem ser observados nas Figuras 8 e 9.

Figura 8- Corpos de prova prontos para o ensaio de resistência mecânica



Fonte: do autor.

Figura 9- Ensaio de resistência mecânica dos corpos de prova confeccionados



Fonte: do autor.

Como citado anteriormente, as diferentes composições dos corpos de prova foram feitas com o intuito de se determinar sua influência na resistência mecânica. A maior dificuldade encontrada para alteração destas composições se deu ao fato da mistura ser realizada manualmente, exigindo um grande tempo no preparo aliado à força física, uma vez que uma pequena diminuição na quantidade de água dificultava consideravelmente o processo, elevando o tempo de preparo necessário para sua realização.

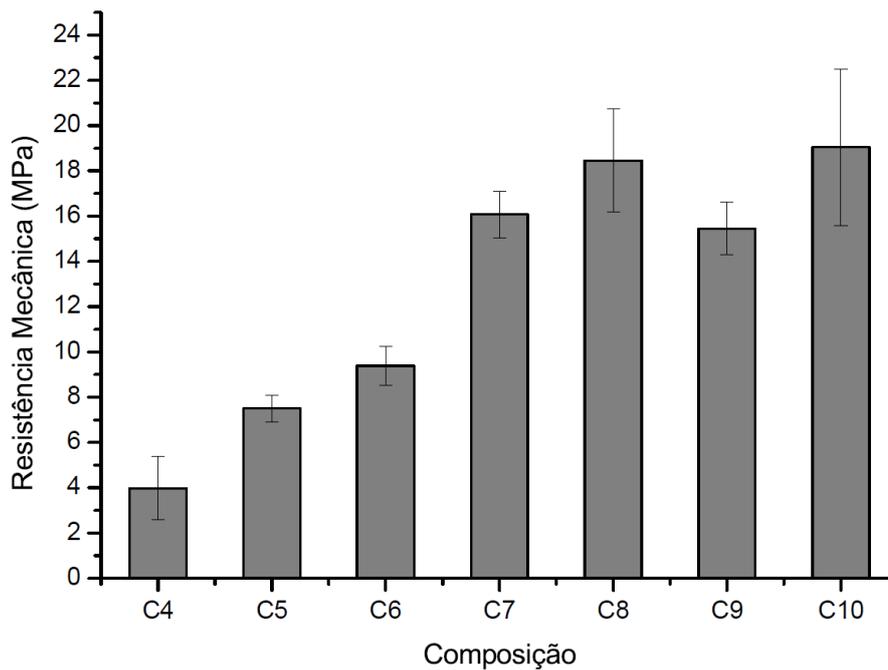
A Figura 10 e a Tabela 12 apresentam os resultados do ensaio de resistência mecânica à compressão dos corpos de prova em função das diferentes concentrações de cimento/água/resíduo utilizadas.

Tabela 12- Composição dos corpos de prova gerados e relações de interesse

Amostra	Relação A/C	Relação D/C	Resistencia (MPa)
C1	27,99	11,99	-
C2	14,01	6,00	-
C3	7,00	3,00	-
C4	2,80	1,20	3,98 ± 1,41
C5	1,40	0,60	7,50 ± 0,59
C6	0,99	0,60	9,39 ± 0,85
C7	0,69	0,60	16,08 ± 1,02
C8	0,84	0,43	18,46 ± 2,28
C9	0,82	0,43	15,46 ± 1,17
C10	0,75	0,43	19,04 ± 3,47

Fonte: do autor.

Figura 10- Resistência mecânica dos corpos de prova em diferentes composições de água/resíduo/cimento



Fonte: do autor.

Fica claro que a relação água/cimento tem um grande impacto nesta variável, assim como a relação resíduo/cimento. Nota-se que, quanto menor a relação água/cimento utilizado para confecção dos corpos de prova, maior foi a resistência à compressão obtida nos ensaios. O mesmo é válido para a relação resíduo/cimento. É possível observar que os corpos de prova que foram confeccionados com a mesma relação entre resíduo/cimento, mas com menores

quantidades de água apresentaram maiores resultados para resistência mecânica. As composições C5, C6 e C7 possuem a mesma relação resíduo/cimento; no entanto, a quantidade de água é maior em C5 e decresce até C7, o que provoca um aumento considerável na resistência mecânica à medida que se diminui a porcentagem de água.

O mesmo comportamento ocorreu nos corpos de prova com composição C8 e C10. Já nos corpos de prova de composição C9 houve uma diminuição na resistência mecânica. Esperava-se obter valores de resistência à compressão maiores que os de C8 e menores que os de C10, porém os resultados obtidos foram inferiores a ambos. Ao se verificar os corpos de prova de composição C9 rompidos, notou-se que estes apresentaram pontos onde o resíduo não havia se misturado ao cimento, apresentando o aspecto de “bolha de resíduo”. Estas formações podem ser visualizadas na Figura 11. Tal fato, provavelmente se deu devido a uma falha na homogeneização da mistura, o que pode ter provocado a menor resistência mecânica.

Figura 2- “Bolhas de resíduo” presentes nos corpos de prova com composição C9



Fonte: do autor.

Hermann et. al (1999) também utilizou o cimento Portland CP II-E32 para a imobilização dos contaminantes presentes na lama de mineração de urânio, adotando relação D/C de 0,46 e tempo de cura de 28 dias, e obteve resistência mecânica à compressão de 18,80 Mpa. Considerando-se a semelhança do resíduo estudado por este autor e o resíduo estudado no presente trabalho, os resultados obtidos foram semelhantes. Neste trabalho, relação D/C de 0,43 e período de cura de 28 dias foram adotados para a imobilização do urânio, obtendo-se 19.04 ± 3.47 Mpa de resistência mecânica à compressão nos corpos de prova.

Entretanto, Hermann et. al (1999) fez utilização de geopolímeros, além do cimento Portland CP II. Incorporando-se a porcentagem de geopolímero como se fosse de cimento, a razão D/C passaria a 0,22. Nota-se que, quando comparadas as relações cimento/ água/ resíduo nos corpos de prova do estudo de Hermann et. al, independente da utilização do geopolímero, os autores obtiveram resistência mecânica à compressão semelhante aos dos corpos de prova de composição C8 deste trabalho, ou seja, a adição do geopolímero não tem impacto relevante na alteração da resistência mecânica, atuando apenas para melhorar a integridade estrutural do resíduo imobilizado ao longo do tempo.

Portanto, do ponto de vista econômico, os valores obtidos neste estudo foram melhores, haja vista a eficiência do método utilizando-se somente o cimento, o que representa um menor custo total para o processo.

Neste estudo, obteve-se 59,5% da resistência mecânica à compressão descrita pelo fabricante, que era de 32 Mpa. Considerando-se a natureza do resíduo incorporado na mistura, o aspecto de pó e a granulometria muito reduzida, o valor obtido foi bom, uma vez que o resíduo não contribuiu para o aumento da resistência.

Ressalta-se que valores ainda maiores poderiam ter sido obtidos caso as misturas tivessem sido realizadas em equipamentos adequados, como por exemplo, com o auxílio de uma betoneira, e não manualmente.

No que diz respeito aos resultados destes ensaios, o principal objetivo desta etapa foi determinar se o material imobilizado poderia ser disposto de forma a suportar cargas sem afetar sua integridade estrutural, ou seja, se o resíduo imobilizado poderia ser empilhado ou utilizado para preencher espaços na cava da mina, recebendo cobertura posterior sem se fraturar. Os resultados mostraram-se satisfatórios. Caso fossem adotados corpos de prova de composição iguais aos de C10, os quais obtiveram melhor resultado quando expostos às forças compressivas, a força máxima a que poderiam ser submetidos é de 164 kN. Como cada um pesava em torno de 23,47 N e possuíam 20 cm de altura, então, uma pilha com cerca de até 1400 m de altura e 7000 corpos de prova poderia ser feita (APÊNDICE D).

De acordo com a norma CNEN NN 6.09 “CRITÉRIOS DE ACEITAÇÃO PARA DEPOSIÇÃO DE REJEITOS RADIOATIVOS DE BAIXO E MÉDIONÍVEIS DE RADIAÇÃO”, em produtos cimentados homogêneos a resistência mecânica à compressão após 28 dias deve ser igual ou superior a 10 Mpa. Portanto, para este critério, as composições C7 a C10 atenderiam.

Entretanto, para que os valores ideais de retirada de água e composições sejam definidos, maiores informações sobre a destinação final do resíduo imobilizado são necessárias,

como por exemplo, o local onde seria disposto, a estabilidade do terreno, a forma de disposição e a resistência mecânica exigida. Deste modo, poderá ser definida qual a melhor composição para imobilização do resíduo, custos requeridos e disposição final.

5.5.2 Análise de variância

A Análise de Variância (ANOVA) para 1 variável foi realizada para os resultados de resistência à compressão. Para isso foi utilizando o software Origin versão 8.5. A análise foi feita com nível de significância de 5% e nível de confiança igual a 95%. A Tabela 13 indica os valores de resistência obtidos para os 42 corpos de provas testados nos ensaios em função de suas composições, enquanto a Tabela 14 apresenta os resultados de desvio padrão e desvio padrão da média obtidos na análise.

Tabela 13- Valores das resistências à compressão das amostras para cada composição

Composição	Resistência à compressão dos corpos de prova (Mpa)					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6
C4	2,89	3,15	5,17	6,24	3,58	2,82
C5	7,12	7,23	8,13	8,37	7,21	6,98
C6	10,25	8,78	7,98	9,88	9,87	9,59
C7	15,52	16,41	16,10	15,34	15,15	17,93
C8	17,25	21,35	15,70	19,80	20,14	16,50
C9	16,74	16,81	13,95	14,85	15,74	14,67
C10	19,25	13,56	22,21	17,00	19,19	23,05

Fonte: do autor.

Tabela 14- Valores da média, desvio padrão e desvio padrão da média dos ensaios de resistência a compressão.

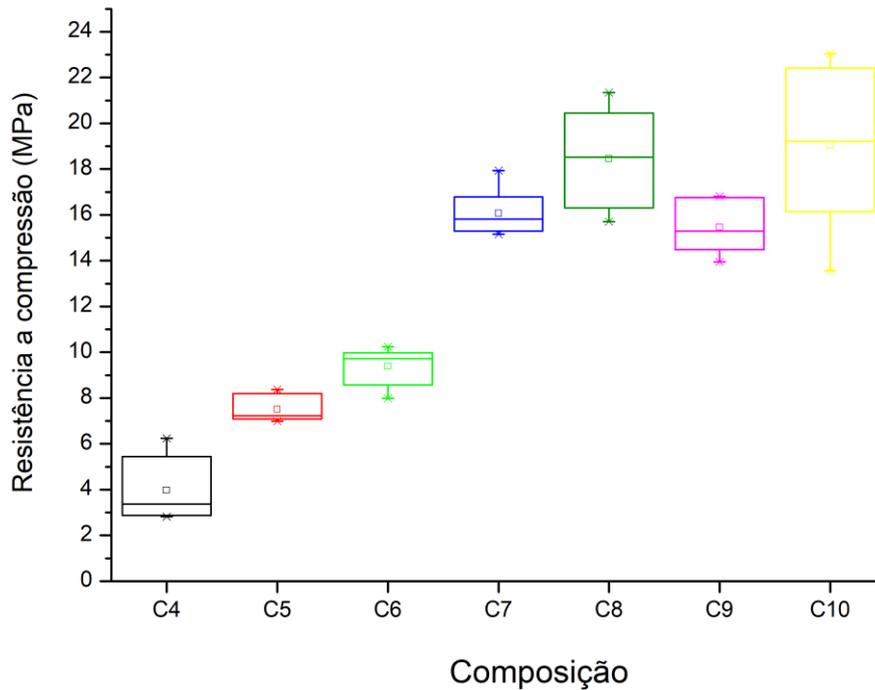
Composição	Número de amostras	Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão da Média
C4	6	3,975	1,40756	0,57463
C5	6	7,50667	0,58742	0,23981
C6	6	9,39167	0,84974	0,3469
C7	6	16,075	1,02545	0,41864
C8	6	18,45769	2,27626	0,92928
C9	6	15,45921	1,16684	0,47636
C10	6	19,04125	3,47366	1,41812

Fonte: do autor.

O desvio padrão indica a variabilidade dos dados com relação ao valor médio, enquanto o desvio padrão da média indica a precisão da média estimada de um conjunto de dados. Quanto maior o desvio padrão, maior a variabilidade e a heterogeneidade dos dados em sua composição.

Analisando-se a Tabela 14, observa-se que o desvio padrão possui valores maiores que o desvio padrão da média para todas as composições. O desvio padrão para a composição C4 representa 35% do valor da média, o que indica uma grande variação na população dos dados. A amplitude dos resultados de resistência à compressão para essa composição foi elevada. Já na composição C5 foi observado menor desvio, implicando numa menor dispersão dos valores obtidos nos ensaios.

Nos conjuntos de composições que apresentam a mesma relação resíduo/cimento (conjunto C5, C6 e C7 e conjunto C8, C9 e C10) é perceptível o aumento do desvio padrão à medida que a quantidade de água é diminuída na composição. Um dos fatores que pode ter contribuído para esse aumento do desvio padrão foi a dificuldade de homogeneização da mistura conforme a quantidade de água era reduzida, podendo ocasionar misturas não perfeitamente homogêneas e maior variabilidade na resistência à compressão, como pode ser percebido no gráfico apresentado na Figura 12. Uma composição que evidencia esse comportamento é a C10, a qual apresentou um desvio elevado. Levando-se em conta a variação de suas medidas com relação ao valor médio obtido, os resultados são equivalentes a medidas de outras composições como C7, C8 e C9. O valor médio de resistência mecânica obtido para C10 foi de $19,04 \pm 3,47$ MPa, portanto, o intervalo em que estes valores foram obtidos está entre 15,57 MPa e 22,51 MPa. Podemos notar que o valor de 15,57 MPa está na faixa de valores encontrados para a composição C7. Logo, a precisão dos dados obtidos também foi afetada pela relação de água nas composições.

Figura 12- Gráfico Box Plot da resistência mecânica a compressão pelas composições

Fonte: do autor.

Para as composições C4, C5, C7 e C9 é possível afirmar que a maioria dos dados obtidos para resistência a compressão estavam acima da mediana, já para as composições C6, C8 e C10 os valores estavam abaixo da mediana, mas muito próximos da média.

As menores dispersões e melhor precisão dos dados foram obtidas nas composições C5, C6 e C7. Analisando-se estatisticamente estes resultados, conclui-se que a maior quantidade de cimento nas composições aumentou a amplitude dos dados e diminuiu consideravelmente a precisão, porém não é possível confirmar se este comportamento é de fato um reflexo somente da variação do cimento na mistura, pois como dito anteriormente, as misturas foram feitas manualmente. Para a confirmação de que a composição realmente é uma variável que afeta estes parâmetros seria necessário a repetição destes ensaios utilizando-se um misturador. A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos na ANOVA.

Tabela 15- Resultados da ANOVA

	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor F	Prob>F	R ²
Modelo	1237,578	206,26301	63,57979	0	0,91596
Erro	113,5456	3,24416			
Total	1351,124				

Fonte: do autor.

Avaliando-se os resultados obtidos nesta análise, pode-se dizer que a variação na composição dos corpos de prova, respondem por 63,58% da variação nos resultados da resistência mecânica, que é evidenciado pelo valor do Fator F. Tal fato corrobora com os resultados e análises realizados antes desta análise estatística, onde foi observado que quanto maior a relação entre as quantidades de Cimento/Resíduo e menor a quantidade de Água/Cimento, maiores eram as resistências à compressão obtidas.

No que diz respeito ao coeficiente de regressão (R^2), o qual indica o quanto os valores experimentais se adequam ao modelo estatístico obtido, neste estudo é possível dizer que o modelo estatístico obtido explica 91,59% da variação da resistência mecânica à compressão.

Para a verificação da similaridade das amostras, o teste de Tukey foi realizado. Este teste indica se as composições utilizadas são estatisticamente diferentes entre si. A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos. A sétima coluna (Sig), indica quais as amostras são significativamente diferentes (1) ou iguais (0).

Tabela 16- Resultado do teste de Tukey

	Mean Diff	Alpha	Sig
C5 - C4	3,53167	0,05	1
C6 - C4	5,41667	0,05	1
C6 - C5	1,885	0,05	0
C7 - C4	12,1	0,05	1
C7 - C5	8,56833	0,05	1
C7 - C6	6,68333	0,05	1
C8 - C4	14,48269	0,05	1
C8 - C5	10,95102	0,05	1
C8 - C6	9,06602	0,05	1
C8 - C7	2,38269	0,05	0
C9 - C4	11,48421	0,05	1
C9 - C5	7,95255	0,05	1
C9 - C6	6,06755	0,05	1
C9 - C7	-0,61579	0,05	0
C9 - C8	-2,99847	0,05	0
C10 - C4	15,06625	0,05	1
C10 - C5	11,53459	0,05	1
C10 - C6	9,64959	0,05	1
C10 - C7	2,96625	0,05	0
C10 - C8	0,58357	0,05	0
C10 - C9	3,58204	0,05	1

Fonte: do autor.

Observando a tabela, nota-se através deste teste 6 casos de composições estatisticamente iguais, sendo elas os pares de composições C6 e C5, C7 e C8, C7 e C9, C9 e C8, C10 e C7, C10 e C8. Portanto, antes da tomada de decisão pela composição a ser empregada no processo de imobilização do DUCA, é de fundamental importância que se leve em consideração o resultado desta análise, visto que, uma amostra pode ser estatisticamente semelhante à outra, ou seja, ambas apresentarem valores de resistência mecânica à compressão semelhantes, porém com composições distintas (relação cimento/resíduo/água), o que implica em custos diferentes. Neste caso, uma pequena variação na quantidade de cimento utilizado no processo de imobilização teria um reflexo de centenas de milhares de dólares.

Ressalta-se que estas relações só são válidas para os pares analisados neste teste. O fato do par C10 e C8, C9 e C8 serem iguais estatisticamente não implica que C10 e C9 sejam iguais, na verdade, são diferentes como pode ser observado na própria Tabela 16.

5.6 Estimativa da quantidade de cimento e custos

Supondo que o tratamento de imobilização fosse ser empregado para imobilização de DUCA na UDC-INB CALDAS, por meio de cálculos simples é possível realizar uma estimativa de quanto seria gasto com cimento neste processo. Sabe-se que, no ano de 2014, cerca de 67 mil toneladas de DUCA estavam depositadas no interior da cava da mina, segundo informações de Lima (2014). Além disso, são depositadas anualmente aproximadamente 13 toneladas de urânio conforme dados da própria INB. Atualizando estes valores e utilizando como concentração de U_3O_8 o valor de 0,328%, obtido na caracterização química, então, a quantidade depositada anualmente de DUCA em base seca é de 3,96 mil toneladas. Logo, a quantidade de resíduo depositada na cava da mina é estimada em 90,78 mil toneladas (APÊNCICE A).

De acordo com o banco de dados da Câmara Brasileira da Indústria e Construção, o valor médio do cimento Portland CP- II E32 no ano de 2019 foi de US\$109,45/ tonelada. Adotando-se a cotação do dólar do dia 15/01/2020, em que 1 dólar equivalia a R\$ 4,18, podemos estimar o custo para imobilização do DUCA, tanto do passivo quanto o custo anual de imobilização do DUCA produzido no tratamento das águas ácidas.

Para esta estimativa foram utilizadas as duas relações entre resíduo/cimento (relação D/C 0,60 e 0,43), as quais demonstraram bons resultados nos ensaios de resistência mecânica. Através destas relações foram estimadas as quantidades necessárias de cimento para a imobilização do resíduo passivo e para o tratamento. Os resultados das quantidades necessárias de cimento e custo para imobilização estão dispostos na Tabela 17 (APÊNCIDES B e C).

Tabela 17- Quantidades de cimento para imobilização e respectivo custo

	DUCA	Cimento	
		D/C (0,60)	D/C (0,43)
Passivo (t)	90780,49	144695,12	211117,41
Custo (US\$)		16.408.537,17	22.895.683,49
Tratamento (t)	3963,41	6605,69	9217,24
Custo (US\$)		716.387,20	999.610,04

Fonte: do autor.

Nota-se que o custo para imobilização, tanto do passivo quanto para tratamento, são bastante elevados, e para a escolha da composição ideal para a imobilização vários fatores devem ser observados. Um dos fatores a serem levados em conta é a carga a qual o resíduo imobilizado estará sujeito, pois a quantidade de cimento está diretamente relacionada à resistência mecânica, e por consequência ao custo. Outro ponto a ser observado é que estatisticamente as amostras C7 e C8 não são significativamente diferentes, apresentando valores de resistência à compressão relativamente próximos, no entanto, caso se necessitasse escolher uma entre as duas composições, a diferença no custo seria significativa. Calculando-se os custos de imobilização utilizando a mesma relação cimento/resíduo de C7 e de C10, a diferença nos custos para tratamento do passivo seria de aproximadamente US\$ 6.203.887,48, que corresponde a R\$ 25.932.249,66. Já para o tratamento, a diferença seria de US\$ 283.222,84, ou R\$ 1.183.871,66 anualmente. A diferença é alta, por isso a importância da realização e interpretação das análises estatísticas.

Destaca-se que, devido à quantidade de resíduo a ser imobilizado, à falta de locais para destinação apropriados e à distância para transporte do material imobilizado, os custos associados a estes procedimentos podem inviabilizar esta alternativa. Visto isso, uma opção seria o licenciamento de uma área dentro do próprio empreendimento para sua destinação final em conformidade com a legislação atual vigente e com os órgãos competentes.

6 CONCLUSÕES

O resíduo da neutralização das águas ácidas de uma mina de urânio foi caracterizado e apresentou composição semelhante à obtida por outros autores anteriormente, confirmando-se a presença de contaminantes.

A etapa de filtração do resíduo do decantador demonstrou que, independente do meio filtrante utilizado, a quantidade de água extraída foi semelhante, apenas variando-se o tempo necessário para o processo. Isso indica que, a secagem em escala industrial por meio de filtração poderá ser utilizada.

Os ensaios de lixiviação em ambiente ácido demonstraram que o cimento Portland CP II foi capaz de reter o urânio no resíduo imobilizado, resultando em valores de concentração abaixo de 0,1 mg/L no lixiviado dos corpos de prova de composição mínima igual a C5.

No que diz respeito aos testes para a resistência à compressão, bons valores foram obtidos, visto que pilhas de até 7000 corpos de prova de composição C10 poderiam ser feitas. Os valores obtidos demonstraram que as composições C7, C8, C9 e C10 alcançaram o valor mínimo segundo a norma da CNEN NN 6.09 para deposição de material cimentado homogêneo.

Foi estimada uma quantidade de aproximadamente 91 mil toneladas de resíduo em base seca no interior da cava da mina. Utilizando a imobilização com a relação resíduo/cimento igual a 0,43, o custo estimado para o tratamento seria de US\$ 22.895.683,49, enquanto para relação 0,60 seria de US\$ 16.408.537,17. Com relação ao tratamento, o custo anual para as mesmas relações seriam de US\$ 999.610,04 e US\$ 716.387,20.

A análise estatística ANOVA demonstrou que a maioria das composições utilizadas eram significativamente diferentes umas das outras, além de demonstrar como a composição das misturas influenciava na resistência mecânica à compressão. Concluiu-se que a composição foi responsável por aproximadamente 64% da variação da resistência mecânica neste estudo e que o modelo estatístico explica cerca de 92% desta variação.

No geral, o estudo comprovou a capacidade de imobilização dos contaminantes do resíduo em cimento Portland, o que demonstra que a técnica é uma alternativa a ser utilizada para destinação sua destinação final. As resistências mecânicas à compressão obtidas são mais que suficientes para suportar os esforços ao qual o material imobilizado seria submetido em sua deposição final. Portanto, a ampliação de escala desta técnica deve ser tema para futuros estudos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Quanto à exploração do assunto abordado e possíveis soluções para o problema exposto, estudos posteriores são necessários. Alguns pontos podem ser foco de estudos mais aprofundados para a otimização da metodologia proposta para o tratamento e destinação do resíduo:

- Avaliação da estabilidade estrutural do resíduo imobilizado ao longo do tempo;
- Ensaio de tração e flexão do resíduo imobilizado;
- Utilização de ensaios de caracterização para investigação da estrutura do material como MEV e Microtomografia de raios x;
- Utilização de técnicas e equipamentos com menores limites de detecção, a fim de proporcionar uma melhor avaliação com relação à lixiviação e calcular sua taxa;
- Estudos em escala piloto simulando-se as pilhas de resíduo imobilizado;
- Utilização de plasticizantes e verificação do impacto de seu uso tanto na etapa de mistura quanto nas propriedades finais do material imobilizado.

REFERÊNCIAS

- ALBERTI, Heber Luiz Caponi. **Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas impactadas pela drenagem ácida da mina de urânio - Osamu Utsumi, Planalto de Poços de Caldas (MG)**. 2017. 198 f. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.
- ALMEIDA, D. H. de. **Estudo da adição de resíduo de louça sanitária como agregado em diferentes formulações de concreto**. 2017. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2017.
- ALVES, N. P. **Guia dos Elementos Químicos**, Jacarei: Ed.: Quinlab, 2008. Português, p.140,
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. (APHA). **Standard Methods for the examination for water and wastewater**. 22th ed. New York, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10004**: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10005**. Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólido. Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 5738** Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 5739** Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2018.
- BASEGIO, T. M. **Imobilização do íon cromo de cinzas da inineração de serragem de couro em corpos cerâmicos vitrificados**. 2004. 134 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- BERTOLI, R. F. *et al.* Estudo da solidificação/estabilização de um resíduo sólido industrial em matrizes de cimento: avaliação da lixiviabilidade e solubilidade de contaminantes. **Anais do congresso brasileiro de engenharia química em iniciação científica - Cobeq Ic 2015**, [s.l.], v. 1, n. 3, p.222-227, jun. 2015. Editora Edgard Blücher. <http://dx.doi.org/10.5151/chemeng-cobeqic2015-318-33914-265881>.
- BLOWES, D.W.; PTACEK C.J.; JAMBOR J.L.; WEISNER C.J. The geochemistry of acid mine drainage. **Treatise on Geochemistry**, v.9, p. 149–204, 2003.
- CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- CHEN, J. *et al.* Solubility and structure of calcium silicate hydrate. **Cement and Concrete Research** 34, 1499-1519. 2004.

CIPRIANI, M. **Mitigação dos impactos sociais e ambientais decorrentes do fechamento definitivo de minas de urânio**. 2002. 330f. Tese (Doutorado em Geociências). Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas— Unicamp, Campinas - SP, 2002.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **CNEN NN 6.06**: Seleção e escolha de locais para depósitos de rejeitos radioativos. Rio de Janeiro: Diário Oficial da União, 1990. 14 p.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **CNEN NN 6.09**: Critérios de aceitação para deposição final de rejeitos de baixo e médio níveis de atividade. Rio de Janeiro: Diário Oficial da União, 1990. 14 p.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **CNEN NN 8.01**: Gerência de rejeitos radioativos de baixo e médio níveis de radiação. Rio de Janeiro: Diário Oficial da União, 2014. 45 p.

CONNER, J.R. **Chemical fixation and solidification of hazardous wastes**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.

CONNER, J. R.; HOEFFNER, S. L. A critical review of stabilization/solidification technology. **Critic. Rev. Environ. Sci. Technol.** 28(4), 397-462, 1998a.

CONNER, J. R.; HOEFFNER, S. L. The History of Stabilization/ Solidification Technology. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 28(4), 325-96, 1998b.

EPA. Environmental Protection Agency. Handbook for Stabilization/Solidification of Hazardous Waste. EPA/540/2-86/001. **Hazardous Waste Engineering Research Laboratory**, Cincinnati, Ohio. 1986.

EPA. Solidification/Stabilization and its application to waste materials. **Technical Resource Document**. EPA/513/R-93/012. 1993.

EVANGELOU, V.P. **Pyrite Oxidation and Its Control**: Solution Chemistry, Surface Chemistry, Acid Mine Drainage (AMD), Molecular Oxidation Mechanisms, Microbial Role, Kinetics, Control, Ameliorates and Limitations, Microencapsulation. Editorial Press CRC. New York, 1995.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – FEAM. **Inventário de resíduos sólidos da mineração ano base 2017**. Belo Horizonte, 2018.

FENG, D.; ALDRICH, C.; TAN, H. Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange. **Minerals Engineering**. v. 13, p. 623-642, 2000.

FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C. Remediação de Drenagem Ácida de Mina Usando Zeólitas Sintetizadas a Partir de Cinzas Leves de Carvão. **Revista Química Nova**. v. 29 (4), p. 735-740, 2006.

GALVÃO, J. C. A. **Estudo das propriedades dos concretos confeccionados com cimento CP V – ARI e CP II – F 32, sob diferentes temperaturas de mistura e métodos de cura**.

2003. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

GOMES, A. F. S. **Avaliação do potencial poluidor de lamas radioativas como subsídio para ações futuras de mitigação.** 2009. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais.) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, Comissão Nacional de Energia Nuclear - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2009.

GUZELLA, M. F. R. **Desenvolvimento de processo para imobilização de rejeitos de usinas nucleares utilizando betumes nacionais.** 2010. 192 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

HARTINGER, L. **Handbook of Effluent Treatment and Recycling for the Metal Finishing Industry.** 2ed. UK: Finishing Publications LTD, 1994.

HERMANN, E. *et al.* **Solidification of various radioactive residues by géopolymère ® with special emphasis on long-term-stability.** 1999. Disponível em: <https://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/SOLIDRAD.pdf>. Acesso em: 20/04/2018.

IBRAM (Brasília). A indústria da mineração para o desenvolvimento do Brasil e a promoção da qualidade de vida do brasileiro. Brasília: IBRAM, 2014. 73 p. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00005649.pdf>>. Acesso em: 10 dez. 2019.

KIRK-OTHMER. Rare earth elements. In: _____ **Encyclopedia of chemical technology.** 2º ed. New York: John Wiley; Sons, 1968.

LABORATÓRIO DE POÇOS DE CALDAS. Comissão Nacional de Energia Nuclear. LAPOC-CNEN. PN-LAPOC-7009 –**Preparação de amostras de água para análise de metais totais e solúveis. Revisão 05.** 11 de nov. 2019.

LABORATÓRIO DE POÇOS DE CALDAS. Comissão Nacional de Energia Nuclear. LAPOC-CNEN. PN-LAPOC-7019 –**Determinação de urânio e tório em águas por ICP-MS. Revisão 03.** 11 de nov. 2019.

LIMA, P. **Recuperação de urânio e de terras raras do resíduo gerado no tratamento de águas ácidas.** 2014. 78f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) — Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG.

LORA, E. L. **Prevenção e controle da poluição nos setores energéticos, industrial e de transporte.** Brasília/DF: ANEEL, 2000.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto Microestrutura, Propriedade e Materiais- 2ª Edição.** Ed.: IBRACON. 2014. ISBN.:978-85-98576213. Português, p. 751

MENEZES, J.C.S.S. **Produção de Coagulantes Férricos na Mineração de Carvão.** 2009. 120 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) , Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

PORTAL DO CONCRETO. **Tipos de cimento**. Disponível em:
<<http://www.portaldoconcreto.com.br/cimento/concreto/tiposcimento.html>>. Acesso em:
18.dez.2019.

SANTOS, J. M. E. **Análise quantitativa dos rejeitos radioativos a serem gerados no programa nuclear brasileiro**. 1979. 259 f. Dissertação (Mestrado) - Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear, Instituto de Energia Atômica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1979.

SANTOS, E. A. Recuperação de Urânio de Rejeito de Mina Por Meio de Lixiviação Alcalina. (Tese de Mestrado). Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear. Belo Horizonte. [s.e.], 2010.

SILVA, M. A. R. **Solidificação e estabilização de resíduos inorgânicos industriais**: estudo de eficiência do processo e evidência de mecanismos de imobilização. 2007. 107 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

SUGIYAMA, D.; FUJITA, T. A thermodynamic model of dissolution and precipitation of calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research** 36, 227-237. 2006.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência e tecnologia de materiais**. 4. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 1984.

WEI, X; VIADERO Jr., R.C.; BHOJAPPA, S. Phosphorus removal by acid mine drainage sludge from secondary effluents of municipal wastewater treatment plants. **Water Research**. v. 42, p. 3275-3284, 2008.

YOUSUF, M. *et al.*, The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems, **Waste Management**. v.15, n.2, p. 137-148, 1995.

APÊNDICE A – Cálculo do resíduo gerado na UDC-INB Caldas

Estimativa de resíduo do tratamento da drenagem ácida do interior da cava da mina UDC-INB-Caldas

Segundo dados da UDC-INB-Caldas, são depositados anualmente cerca de 13 toneladas de U_3O_8 . A presença deste composto no resíduo é 0,328%, segundo caracterização realizada neste trabalho. Logo, a quantidade de resíduo (DUCA), em base seca, depositado anualmente é de:

$$DUCA_{\text{anual}} = \left(\frac{13 \cdot 100}{0,328} \right)$$

$$DUCA_{\text{anual}} = 3963,415 \text{ toneladas/ano}$$

De acordo com Lima, 2014, no ano de 2014 havia cerca de 67 mil toneladas de resíduo, em base seca, no interior da cava da mina. Portanto, atualizando os dados para o ano de 2019 e levando-se em conta a estimativa de produção anual, tem-se:

$$DUCA_{2019} = 67000 + (6 * 3963,415)$$

$$DUCA_{2019} = 90780,488 \text{ toneladas}$$

APÊNDICE B – Cálculo do cimento necessário para imobilização

Estimativa da quantidade de cimento Portland CP 2 E-32 necessário para imobilização do resíduo

Considerando-se a composição C7, que tem a mesma relação D/C que C5 e C6, de Cimento/Água/Resíduo, na qual foram obtidos bons resultados nos testes de lixiviação e compressão, a quantidade de cimento necessária para a imobilização de 90780,488 kg de passivo, com a relação entre D/C de 0,60. Logo, a quantidade de cimento necessária é:

$$\text{Cimento}_{C7} = \frac{90780,488}{0,60}$$

$$\text{Cimento}_{C7} = 144695,12 \text{ toneladas}$$

Considerando-se a composição C10, que tem a mesma relação entre resíduo e cimento que C8 e C9, em que foi obtida a maior resistência à compressão, a relação entre D/C foi de 0,43.

Então:

$$\text{Cimento}_{C10} = \frac{90780,488}{0,43}$$

$$\text{Cimento}_{C10} = 211117,41 \text{ toneladas}$$

APÊNDICE C – Cálculo do custo necessário para imobilização do resíduo

Estimativa de custo para o processo de imobilização

Considerando o preço médio da tonelada do cimento CP 2 E32 de US\$109,45 no ano de 2019, então o custo para a imobilização do resíduo já existente até o presente ano seria de US\$ 16.408.573,17, caso seja utilizada a composição C5. Já para a composição C10, o custo seria de US\$ 22.895.573,17.

Custo anual

Levando-se em conta que são gerados anualmente 3963,415 toneladas de DUCA por ano, e utilizando as relações de resíduo/cimento as composições C5 e C10, então as quantidades necessárias de cimento anualmente são de:

$$\text{Cimento C7} = \frac{3963,415}{0,60} = 6605,69 \text{ toneladas}$$

$$\text{Cimento C10} = \frac{3963,415}{0,43} = 9217,24 \text{ toneladas}$$

$$\text{Custo anual C7} = 6605,69 * 109,45$$

$$\text{Custo anual C7} = 716.387,16$$

$$\text{Custo anual C10} = 9217,24 * 109,45$$

$$\text{Custo anual C10} = 999.61004$$

APÊNDICE D – Cálculo da altura suportada pelo material imobilizado

Empilhamento do resíduo imobilizado

A capacidade de empilhamento pode ser estimada utilizando-se os valores das resistências mecânicas a compressão, a altura e o diâmetro dos corpos de prova utilizados nestes ensaios.

E as massas dos corpos de prova foram as seguintes:

Tabela 18- Massas dos corpos de prova para cada composição

Amostra	C5	C6	C7	C8	C9	C10
1	1723	2177	2189	2450	2220	2392
2	1704	2182	2236	2446	2210	2394
3	1700	2223	2217	2424	2220	2374
4	1705	2183	2173	2408	2230	2392
5	1716	2182	2224	2440	2200	2388
6	1713	2137	2189	2440	2218	2420
Média (Kg)	1710,17	2180,67	2204,67	2434,67	2216,33	2393,33
Força Peso (N)	16,77	21,39	21,62	23,88	21,73	23,47

Fonte: do autor.

Então para cada composição descrita acima temos a força peso de cada corpo de prova em média. Para o cálculo de empilhamento deve-se utilizar a expressão:

$$f_c = \frac{4F}{\pi * D^2}$$

Para obter a força F responsável pelo rompimento dos corpos de prova, e então dividir pela força exercida por 1 corpo de prova, e teremos o número necessário de corpos de prova para atingir tal força. Como cada corpo de prova tem 20 cm de altura, basta dividir o número de corpos de prova por 0,2 para obtenção da altura equivalente.

Tabela 19- Número de corpos de prova e altura equivalente segunda a resistência a compressão

Amostra	Resistência (MPa)	Força Peso (KN)	Número de CP	Altura equivalente
C4	3,98	31,26	1864	372,8
C5	7,50	58,61	2754	552,8
C6	9,39	73,75	3411	682,2
C7	16,08	126,29	5289	1057,6
C8	18,46	154,17	7093	1418,6
C9	15,46	123,78	5695	1139
C10	19,04	164,31	7000	1400

Fonte: do autor.