

30

CETEM

Série Tecnologia Ambiental

Tecnologia de Sistemas Passivos para o Tratamento de Drenagem Ácida de Minas

**Roberto de Barros Emery Trindade
Paulo Sérgio Moreira Soares**

Presidência da República

LUIZ INÁCIO LULA DA SILVA

JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA

Vice-Presidente

Ministério da Ciência e Tecnologia

EDUARDO CAMPOS

Ministro da Ciência e Tecnologia

LUÍS MANUEL REBELO FERNANDES

Secretário Executivo

AVÍLIO FRANCO

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

FERNANDO A. FREITAS LINS

Diretor do CETEM

ARNALDO ALCOVER NETO

Coordenador de Análises Minerais

AUGUSTO WAGNER PADILHA MARTINS

Coordenador de Planejamento e Gestão Operacional

CARLOS CESAR PEITER

Coordenador de Apoio a Pequenas e Médias Empresas

COSME ANTONIO DE MORAES REGLY

Coordenador de Administração

ADÃO BENVINDO DA LUZ

Coordenador de Inovação Tecnológica

ROBERTO CERRINI VILLAS BÔAS

Coordenador de Desenvolvimento Sustentável

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

Tecnologia de sistemas passivos para o tratamento de drenagem ácida de minas

ROBERTO DE BARROS EMERY TRINDADE

Engenheiro Metalúrgico, M.Sc., Ph.D.

PAULO SÉRGIO MOREIRA SOARES

Engenheiro Metalúrgico, M.Sc.

ISBN: 85-7227-198-8

CETEM / MCT
2004

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

RICARDO MELAMED

Editor

LUIZ GONZAGA SANTOS SOBRAL

Subeditor

CONSELHO EDITORIAL

Juliano Peres Barbosa (CETEM), Marisa B. de M. Monte (CETEM),
Paulo Sérgio Moreira Soares (CETEM),
Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM),
Vicente Paulo de Souza (CETEM)
Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ),
Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS),
José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virginia
Sampaio Ciminelli (UFMG)

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao
setor mineiro-metalúrgico, nas áreas de tratamento e
recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidas, ao
menos em parte, no CETEM

O conteúdo deste trabalho é de responsabilidade
exclusiva do(s) autor(es)

Jackson de F. Neto COORDENAÇÃO EDITORIAL

Vera Lúcia Ribeiro CAPA

Dayse Lúcia Moraes Lima **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA**

Trindade, Roberto de Barros Emery

Tecnologia de sistemas passivos para o tratamento de drenagem
ácida de minas./Roberto de B. E. Trindade/. Rio de Janeiro: CETEM/MCT,
2004.

52 p. (Série Tecnologia Mineral, 30)

1.Drenagem ácida. I. Soares, Paulo Sérgio Moreira. II. Centro de
Tecnologia Mineral. III. Série. IV. Título

ISBN 85-7227-198-8

ISSN 0103-7374

CDD 628.16832

Sumário

Resumo	7
Abstract	8
1. Drenagem ácida de minas (DAM)	9
2. Sistemas passivos de tratamento da DAM	11
3. Considerações sobre alcalinidade da água	14
4. Características construtivas e operacionais dos principais sistemas de tratamento passivo de DAM	17
4.1 Dreno anóxico de calcário - DAC ("ALD")	17
4.2 Áreas alagadas construídas ("constructed wetlands")	20
4.3 Sistemas sucessivos de produção de alcalinidade (SSPA)	28
4.4 Canais de calcário abertos (CCA)	31
4.5 Dreno aerado (oxidante) com calcário	34
4.6 Sistema "Pirolusita"	36
4.7 Barreiras permeáveis reativas	38
4.8 Poços verticais produtores de alcalinidade ("Alkalinity-producing diversion wells")	41
5. Conclusões e considerações finais	44
Referências bibliográficas	48

Resumo

Drenagem ácida de minas (DAM) é a solução aquosa ácida gerada quando minerais sulfetados presentes em resíduos de mineração (rejeito ou estéril) são oxidados em presença de água. Trata-se de um dos mais graves impactos ambientais associados à atividade de mineração. O presente trabalho procura apresentar o assunto ao leitor, situando-o em relação às alternativas de tratamento passivo. Nesse tipo de tratamento, os contaminantes presentes nos efluentes líquidos são imobilizados em dispositivos estacionários (áreas inundadas, poços, canais, drenos) pela reação com agentes neutralizantes (sistemas passivos abióticos) ou biomassa (sistemas passivos bióticos). São feitas considerações sobre os principais sistemas passivos de tratamento de DAM, incluindo parâmetros de projeto, características de construção e operacionais, além das vantagens e desvantagens. Uma extensa lista de referências bibliográficas, com relevantes publicações para o leitor interessado, é ainda apresentada ao final do texto.

Palavras-chave: drenagem ácida de minas; mineração; sistemas passivos; impacto ambiental

Abstract

Acid mine drainage (AMD) is the acid aqueous solution generated when sulphide minerals found in mining residues (tailings or overburden) are oxidised in the presence of water. AMD is one of the most serious environmental impacts associated to the mining activity. The present work introduces this subject to the reader, and discusses current alternatives of passive treatment systems. Considerations on project parameters, operational and construction characteristics and advantages and disadvantages of each one are also included. An extensive list of references, with relevant publications, is presented at the end of the text for the interested reader.

Key words: acid mine drainage; mining; passive treatment; environmental impact

1. Drenagem ácida de minas (DAM)

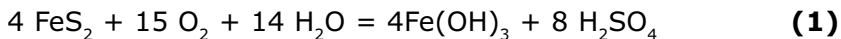
Denomina-se drenagem ácida de minas (DAM) a solução aquosa ácida gerada quando minerais sulfetados presentes em resíduos de mineração (rejeito ou estéril) são oxidados em presença de água. Esta solução age como agente lixiviante dos minerais presentes no resíduo produzindo um percolado rico em metais dissolvidos e ácido sulfúrico. Caso o percolado alcance corpos hídricos próximos pode contaminá-los tornando-os impróprios para o uso por um longo tempo, mesmo após cessadas as atividades de mineração.

A DAM pode ocorrer quando o mineral ou metal de interesse nas operações de lavra encontra-se associado a sulfetos. A ocorrência de DAM tem sido relatada na extração de ouro, carvão, cobre, zinco ou urânio, entre outros, bem como na disposição inadequada dos resíduos destas operações. Evitar que as superfícies de rejeitos e/ou estéreis que contêm minerais sulfetados fiquem expostas à condições oxidantes em presença de água é fundamental para a prevenção e minimização da DAM (Borma, Soares 2001).

A oxidação dos sulfetos, e conseqüente acidificação das águas que percolam as áreas de disposição de resíduos, é inicialmente uma reação de cinética lenta. Pode porém ser catalisada por processos microbiológicos que atuam principalmente quando o pH da água atinge valores inferiores a 3,5.

O ácido produzido durante a oxidação dos sulfetos pode ser consumido em reações com outros componentes naturais presentes no resíduo tais como os carbonatos e aluminossilicatos (Hutchinson, 1992 ; Mendonça et al., 2001). A matéria orgânica presente nos estéreis e rejeitos de mineração tem também potencial para retardar a DAM. Além de competir com os sulfetos pelo consumo de oxigênio, a matéria orgânica, ao se oxidar, produz gás carbônico (CO_2), que expulsa o oxigênio dos poros do resíduo. A reduzida precipitação pluviométrica é também um fator inibidor da DAM.

De forma simplificada e tomando como exemplo de mineral sulfetado a pirita, o processo de geração de DAM pode ser representado pela equação:



A pirita pode também ser oxidada pela ação do ion férrico (Fe^{3+}) em solução em um processo denominado oxidação indireta. Trata-se de uma reação rápida desde que exista Fe^{3+} em concentração suficiente (Singer e Stumm, 1970). A concentração de ions férricos em solução, por sua vez, depende do pH e da ação de bactérias, especialmente as do tipo *Thiobacillus Ferrooxidans*. Estas podem acelerar a produção de Fe^{3+} a partir de Fe^{2+} em mais de cinco vezes em relação aos sistemas puramente abióticos, favorecendo portanto a geração de DAM (Apello e Postma, 1994).

O tratamento de efluentes ácidos característicos da DAM envolve a neutralização da acidez e conseqüente precipitação e imobilização das espécies dissolvidas. Em alternativa ou complemento a estes, são empregados os denominados *sistemas passivos de tratamento de efluentes*.

Nos sistemas passivos os contaminantes presentes nos efluentes líquidos são imobilizados em dispositivos estacionários (áreas inundadas, poços, canais, drenos) pela reação com agentes neutralizantes (sistemas passivos abióticos) ou biomassa (sistemas passivos bióticos).

A discussão da gestão de resíduos e da geração de drenagens ácidas em mineração exige o exame aprofundado de aspectos geotécnicos, hidrológicos, hidrogeológicos, climáticos, fisico-químicos, químicos, microbiológicos, econômicos e ambientais entre outros, o que foge ao escopo do presente trabalho, cujo objetivo principal é somente introduzir o tópico ao leitor, situando o assunto em relação às alternativas de tratamento passivo discutidas a seguir. Para o exame dos aspectos citados em mais detalhe, recomenda-se a consulta de referências adicionais (Borma, 1998; Souza, 1995; Borma e Soares, 2001).

2. Classificação dos sistemas passivos de tratamento de DAM

Os chamados sistemas passivos são projetados para fazer uso do grande número de processos físicos, químicos e biológicos naturais resultantes da interação entre água, solo, plantas, microorganismos e atmosfera, no tratamento de efluentes líquidos.

Os processos naturais incluem:

- sedimentação
- filtração
- transferência gasosa
- adsorção
- troca iônica
- precipitação química
- hidrólise
- reações de oxidação e redução
- reações de degradação e conversão biológica
- fotossíntese, foto oxidação, adsorção pela vegetação.

Os sistemas passivos precisam de pouca ou nenhuma manutenção, residindo aí uma de suas principais vantagens (i.e., baixo custo). Além disso, não requerem a contínua adição de reagentes químicos e funcionam com o escoamento obtido pelo gradiente natural entre o ponto de descarga e de admissão do efluente no sistema. Dependendo das características do efluente a ser tratado, e evidentemente do objetivo a ser alcançado, os sistemas passivos podem ser utilizados como solução única ou como parte de um plano mais abrangente de abatimento de cargas poluidoras geradas em minas, em atividade ou desativadas.

Alguns dos principais **sistemas passivos** para tratamento de efluentes são* :

1. Dreno anóxico de calcário - DAC ("Anoxic limestone drainage - ALD") - abiótico
2. Áreas alagadas construídas ("Constructed wetlands") - biótico (aeróbio ou anaeróbio)
3. Sistema sucessivo de produção de alcalinidade - SSPA ("Successive alkalinity-producing systems - SAPS")
4. Canais abertos de calcário ("Open limestone channels - OLCs").
5. Dreno aerado (oxidante) com calcário ("Oxic limestone drains - OLDs")
6. Sistema Pirolusita (patenteado - "Pyrolusite systems")
7. Barreiras reativas permeáveis ("Permeable reactive barriers")
8. Poços verticais produtores de alcalinidade ("Alkalinity - producing diversion wells")

Cada um destes sistemas citados pode ser utilizado separadamente ou em conjunto com outros sistemas, passivos ou não. O tratamento sempre ocorre por ações naturais, biológicas, geoquímicas e físicas. Uma vez instalado, idealmente o sistema deverá necessitar pouca ou nenhuma manutenção. A vida útil pode ser longa, tendo sido observados sistemas naturais (não construídos) em atividade por mais de 70 anos. Entretanto, deve ficar claro que esses sistemas possuem uma vida finita e que, cedo ou tarde, precisarão ser reconstruídos ou "rejuvenescidos".

As informações básicas necessárias para a construção de um sistema passivo referem-se à **qualidade da água** a ser tratada (características físico-químicas) e às **taxas de descarga** (vazões). Essas informações devem ser coletadas em períodos regulares ao longo do ano com o objetivo de formar uma base de dados consistente capaz de caracterizar com segurança o efluente a ser tratado.

* Apresentada também a denominação dos sistemas de tratamento passivo em Língua Inglesa, com o objetivo de facilitar ao leitor a consulta à literatura técnica especializada produzida fora do País.

Quanto à **qualidade da água** são de particular interesse informações sobre:

- concentração de oxigênio dissolvido
- especiação e concentração de ferro dissolvido (férico e ferroso)
- concentração de alumínio dissolvido
- concentração de manganês dissolvido
- concentração de sulfato
- acidez ou alcalinidade (em mg/l CaCO_3)
- pH
- Eh
- condutividade

A determinação da vazão de descarga permite avaliar adequadamente a dimensão (tamanho) do sistema passivo a ser construído. É evidente que se o sistema for subdimensionado o tratamento não será suficiente; se for superdimensionado o custo de construção e implantação pode subir desnecessariamente.

Os sistemas passivos demandam um gradiente de pressão capaz de conduzir a vazão da água a ser tratada através do sistema. Para que esse gradiente exista e conseqüentemente ocorra a desejada vazão, tais sistemas via de regra precisam de uma área suficientemente grande.

Diversos processos naturais concorrem para a remoção de metais e purificação da água. Os mecanismos de remoção mais importantes, sobretudo em áreas alagadas, estão associados a reações de oxidação e hidrólise que resultam na precipitação dos metais dissolvidos. A maior parte dos estudos envolvendo o tratamento de drenagens ácidas de minas refere-se ao ferro e ao manganês como os principais contaminantes (Gazea et al., 1996).

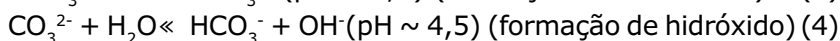
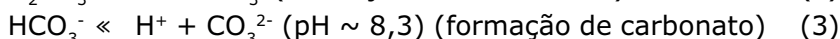
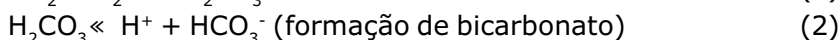
Os sistemas passivos devem ser projetados de forma a previnirem a infiltração da água para o lençol freático. Um balanço hídrico também é necessário, de modo a evitar que a capacidade de armazenamento do sistema seja ultrapassada com uma maior precipitação pluviométrica maior do que prevista na região onde ele será instalado. Dados meteorológicos de um período de pelo menos um ano são recomendáveis.

3. Considerações sobre alcalinidade da água

Uma das principais propriedades físico-químicas da água, e de grande interesse no tratamento de drenagens ácidas de minas, é a alcalinidade. Esta é definida como a concentração (quantidade) de íons presentes na água que irão reagir para neutralizar os íons H^+ . É, portanto, uma medida da capacidade da água de neutralizar ácidos, sendo freqüentemente descrita também como sua capacidade de tamponamento. Pesquisadores como Stumm e Morgan (1996) definem matematicamente a alcalinidade como:

$$[\text{Alcalinidade}] = [\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] - [\text{H}^+]$$

As principais espécies iônicas produtoras de alcalinidade são o hidróxido (OH^-), o carbonato (CO_3^{2-}), o bicarbonato (HCO_3^-) e o dióxido de carbono (CO_2), este até cerca de pH 8,3. Os equilíbrios que se estabelecem são:



A neutralização dos íons H^+ pelo hidróxido pode ser representada por:



As reações envolvem H^+ e OH^- . Portanto, as quantidades relativas das espécies são dependentes do pH, conforme indicado na **Figura 1** (adaptado de Kiely, 1998). A **Tabela 1** apresenta valores típicos de alcalinidade encontrados em diferentes locais.

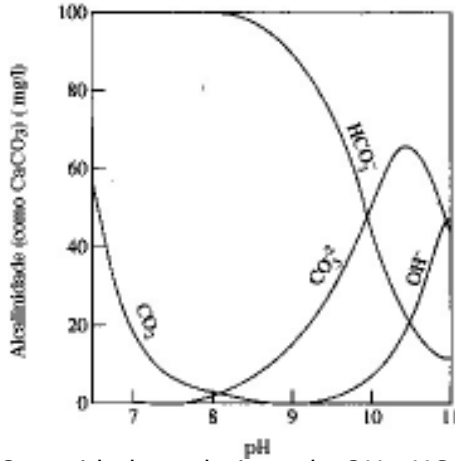


Figura 1: Quantidades relativas de OH^- , HCO_3^{2-} , CO_2 e CO_3^{2-} em função do pH (adaptado de Kiely, 1998).

Tabela 1: Valores típicos de alcalinidade (adaptado de Kiely, 1998)

Local	Alcalinidade (mg CaCO_3/L)
Rio próximo à nascente (solo calcário)	50 - 200
Água potável	50 - 200
Água doméstica usada	200 - 400
Córrego 'ácido'	10 - 20
Córrego 'não ácido'	650 - 750
Água de solo 'ácido'	10 - 20

A dissociação do H_2CO_3 (reação 2) promove a formação do íon bicarbonato, estabelecendo um efeito tampão que impede a variação do pH mesmo quando a reação de precipitação dos metais dissolvidos for iniciada, como a do ferro por exemplo:



com o efeito tampão podendo ser representado por



Alguns estudos mostram que a produção de alcalinidade sob condições atmosféricas pode ser aumentada em quase 10 vezes em um sistema isolado (como o de dreno anóxico por exemplo, a ser visto adiante), pelo aumento da pressão parcial de CO_2 (Hedin e Wazlaf, 1994).¹ De fato, a solubilidade do calcário (CaCO_3) é dependente da pressão parcial de CO_2 , conforme pode ser visto na Figura 2.

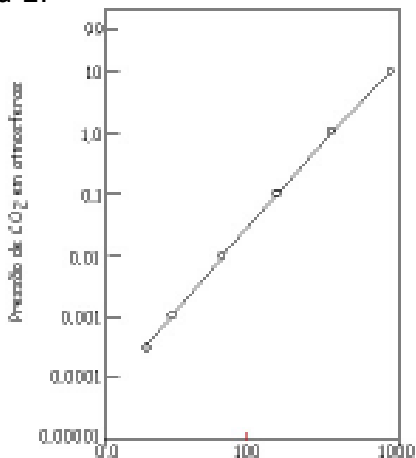


Figura 2: Solubilidade do carbonato de cálcio em água a 25°C em função da pressão parcial de CO_2 (adaptado de Hem, 1985)

A alcalinidade é determinada volumetricamente pela titulação com H_2SO_4 0,02 M e é apresentada em mg CaCO_3/L . A **quantidade de ácido** necessária para reagir com os anions OH , CO_3^{2-} e HCO_3^- é chamada de **alcalinidade total**.

Em condições atmosféricas a solubilidade do calcário é cerca de 20 ppm Ca (ou 50 ppm CaCO_3). Se a quantidade de CO_2 passa a 20% por exemplo, a solubilidade do calcário pode ultrapassar os 200 ppm Ca. Drenos isolados do ar atmosférico, com uma camada de solo impermeável sobre eles, terão a pressão de CO_2 elevada, aumentando a dissolução do calcário e consequentemente a alcalinidade da solução.

¹ A reação 1 indica o início do mecanismo de produção de alcalinidade pelo aumento da pressão parcial de CO_2 . Conforme a lei de Henry, "a massa de qualquer gás que irá se dissolver em um dado volume de líquido, à temperatura constante, é diretamente proporcional à pressão que o gás exerce sobre o líquido". Portanto, um aumento da pressão parcial de CO_2 desloca a reação 1 para a direita, favorecendo a produção de ácido carbônico e a sequência de reações citadas, produtoras de alcalinidade.

4. Características construtivas e operacionais dos principais sistemas de tratamento passivo de DAM

4.1 - Dreno anóxico de calcário - DAC ("ALD")

A baixa taxa de dissolução do calcário à pressão atmosférica de CO_2 e a precipitação do hidróxido férrico - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sobre o calcário, passivando-o, impedem que drenagens ácidas de minas contendo alto teor de ferro sejam tratadas de forma eficiente pela simples elevação do valor do pH. A utilização do dreno anóxico de calcário (DAC) permite a produção de alcalinidade sem que a citada passivação do calcário ocorra. Para alcançar o resultado esperado é necessário:

- ausência de íon férrico
- baixa concentração de oxigênio ($< 0,5$ mg/L de preferência)
- ausência de alumínio, pois este elemento também precipita com aumento de pH independente da presença de oxigênio. Contudo, o óxido de alumínio parece aderir menos do que o hidróxido férrico à superfície do calcário e, portanto, sua presença pode ser menos prejudicial (i.e., a completa ausência de alumínio não é indispensável para o bom funcionamento de um DAC; a decisão final deve ser investigada para cada caso).

O DAC deve, portanto, ser projetado com o objetivo de evitar qualquer contato com o oxigênio. Além de não permitir a formação do íon férrico, o ambiente fechado e isolado do DAC promove um aumento da pressão parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$) e a conseqüente produção de alcalinidade, conforme mostrado no item anterior.

Os DAC são geralmente construídos junto às áreas alagadas (*wetlands*) com o objetivo de aumentar a eficiência destas. A Figura 3 ilustra uma construção típica de um DAC. Alguns pesquisadores (Heidin e Watzlaf, 1994) recomendam um tempo de retenção hidráulica (residência) mínimo, da solução a ser tratada, entre 15 e 23 horas para atingir máxima alcalinidade.

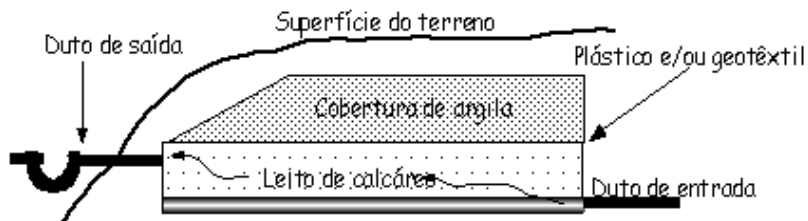


Figura 3: Desenho esquemático de dreno anóxico de calcário típico (adaptado de EPA, 1999).

Os **critérios para dimensionamento** do DAC devem incluir informações sobre:

- vazão máxima prevista do efluente a ser tratado
- vida útil desejada do dreno
- pureza do calcário a ser empregado
- qualidade final desejada da água
- vazão de descarga
- tempo de residência (retenção) mínimo de 15 horas
- propriedades físico químicas do efluente a ser tratado

Uma formulação matemática, capaz de fornecer uma previsão da massa de calcário necessária, baseada em vários estudos de caso de emprego de DAC, foi proposta pelo Departamento de Proteção Ambiental da Pensilvânia – EUA, em 2001, considerando-se um mínimo de 15 horas de tempo de retenção. A equação sugerida é:

$$M = \frac{Q \cdot p_c \cdot t_r}{V_v} + \frac{Q \cdot C \cdot T}{X}$$

onde

M massa do calcário

Q vazão de descarga

P_c densidade do calcário utilizado (kg/m^3)

t_R tempo de retenção hidráulica

Vv	volume de vazios total expressos como decimal (20% vazios é expresso como 0,20)
C	alcalinidade prevista (desejada) no efluente
T	vida útil do sistema
X	conteúdo de carbonato de cálcio no calcário (decimal)

Exemplo numérico:

Vazão de descarga:	30 L/min (~ 40 m ³ /dia)
Densidade do calcário:	1600 kg/m ³
Volume de vazios:	40%
Alcalinidade projetada:	100 mg/L
Conteúdo de carb. de cálcio:	95%
Vida útil:	25 anos
Tempo de residência:	15 horas

Desenvolvendo os cálculos com as devidas correções das unidades chega-se para este exemplo a um valor de **53 toneladas** de calcário para todo o período considerado (o que representa cerca de 174 kg por mês).

O DAC deve se valer de desnível topográfico para aproveitar o gradiente de pressão e permitir livre e contínua vazão do efluente. O canal deve ser suficientemente largo e profundo para acomodar o calcário necessário. Dimensões típicas apresentam-se como 0,60 a 2,7 m de largura por 45 a 450 m de comprimento, embora possam existir drenos maiores. A profundidade atinge 0,6 a 2,0 m, com cobertura/isolamento capaz de evitar a penetração de oxigênio. O calcário, com a maior pureza possível, geralmente está na granulemtria da ordem de 2 a 4 cm, a fim de aumentar a área superficial e a condutividade hidráulica.

O efluente é conduzido para o sistema de tratamento diretamente a partir da fonte, antes de ser exposto à atmosfera. Uma alternativa, ou uma preparação prévia, pode incluir a adição de biomassa (microorganismos) ou de agentes químicos redutores

a fim de garantir sobretudo a presença de Fe^{2+} . Salienta-se, contudo, que essa adição não é aplicável a qualquer situação e pode onerar demais a instalação do sistema.

O calcário deve preferencialmente ser coberto com um plástico impermeável ou geotêxtil com cerca de 10 a 20 mm de espessura, sobre o qual será assentada a argila. A superfície deve ser compactada a fim de inibir a erosão e a infiltração externa de água, e ancorada para fazer frente à subsidência que poderá ocorrer a médio e longo prazo à medida que o calcário dissolve. A compactação evita ainda a perfuração do material plástico de cobertura. A vegetação superficial deve ser composta preferencialmente por plantas com raízes curtas e sem árvores de grande porte, já que as raízes destas podem afetar o isolamento do dreno e promover infiltração de água e oxigênio.

Recomenda-se que a água que deixa o DAC seja conduzida a uma bacia para precipitação dos metais e do material orgânico. Uma área alagada ("wetland"), contendo bactérias redutoras de sulfatos ou não, pode ser construída em seguida para garantir um tratamento completo antes do descarte final da água para o meio ambiente.

Alguns dos principais **cuidados e/ou recomendações** ao emprego do DAC para tratamento de drenagem ácida de minas estão relacionados às características físico-químicas da água da mina. São eles:

- A presença de íon férrico antes do efluente ser admitido no sistema de tratamento provavelmente acarretará problemas na operação, pelas razões já expostas (precipitação de hidróxido e aumento de acidez).

- Vazamento e/ou introdução de oxigênio ocasionará aumento na concentração de íons férrico em solução; dessa forma, salienta-se a necessidade de restringir ao máximo a presença de oxigênio atmosférico.

- A presença de Al dissolvido também é prejudicial, pois esse metal precipita com a elevação do pH, com ou sem a presença de oxigênio.

- Se a concentração de sulfato for superior a 2000 mg/L poderá haver precipitação de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) com a elevação

do pH e aumento da concentração de Ca^{2+} (pela adição de calcário). A gipsita prejudicará o processo em razão da passivação do calcário.

Além disso, sempre que possível não é recomendável o uso de calcário dolomítico porque a taxa de dissolução da dolomita - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - é inferior à do carbonato de cálcio.

A TABELA 2 apresenta valores típicos de parâmetros para efluente antes e após o tratamento em um dreno anóxico de calcário². Para todas as tabelas semelhantes (Tabelas 3, 4, 5, 6 e 7) os valores de saída são determinados pela Resolução CONAMA No. 20 de 18 de junho de 1986.

Tabela 2: Valores típicos de parâmetros para DAM a ser tratada em dreno anóxico de calcário

Parâmetro	Valor de entrada	Valor de saída
Fe (III)	Ausente	Ausente
Al	Ausente	Ausente
Zn	< 10 ppm	< 5 ppm
Mn	< 10 ppm	< 1,0 ppm
SO_4^{2-}	<1500 ppm	< 250 ppm
O_2	< 0,5 ppm	E equilíbrio com atmosfera
pH	> 4,5	6,5 - 9,0
Tempo de retenção hidráulico	15 a 23 horas	
	100 - 300 ppm CaCO_3	

4.2. Áreas alagadas construídas ("constructed wetlands")

A possibilidade de construir áreas alagadas para o tratamento de drenagens ácidas surgiu da observação de áreas alagadas naturais. Em razão do sucesso deste tratamento natural (sobretudo no que diz respeito à neutralização e remoção de metais dissolvidos), várias áreas alagadas têm sido construídas com o objetivo de tratar drenagem ácida de minas.

² As informações são de caráter ilustrativo e não excluem a possibilidade de existirem valores de entrada e saída com características não exatamente iguais às apresentadas

Existem basicamente **duas formas** de construir uma área alagada para tratamento de DAM.

A **primeira** utiliza-se de reações **aeróbias** que promovem a oxidação, hidrólise e precipitação de metais formadores de hidróxidos. Vale lembrar que essas reações têm a tendência a aumentar a acidez e diminuir o pH da água. **Sistemas aeróbios funcionam de forma mais eficiente preferencialmente próximos à superfície e com água a pH 5,5 ou superior e com excesso de alcalinidade**³. Esses sistemas são também chamadas de **fluxo livre superficial (FLS)**, com uma profundidade entre 0,1 e 0,5 m. As **Figuras 4 e 5** apresentam respectivamente um esquema e um exemplo de área alagada (*wetlands*) de FLS (aeróbias).

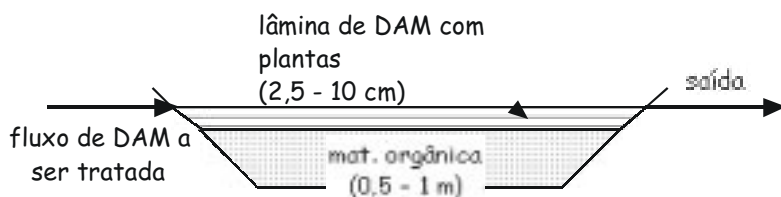


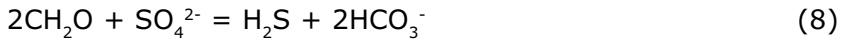
Figura 4: Esquema de área alagada aeróbia (fluxo livre superficial)



Figura 5: Exemplo de área alagada aeróbia (fluxo livre superficial) (EPA, 1999)

³ O excesso de alcalinidade tem o objetivo de garantir o tamponamento da solução quando ocorrer a liberação de acidez característica da hidrólise, conforme observado em reações citadas previamente. As *wetlands* aeróbias mais eficientes terão, portanto, um excesso de alcalinidade.

Na **segunda** forma, as reações **anaeróbias** (que ocorrem sob condições anóxicas, i.e., sem oxigênio) provocam a **redução de sulfatos**. Os metais são removidos como sulfetos e a alcalinidade (neutralização da acidez) é favorecida pela formação de bicarbonato. Na reação abaixo, a biomassa é representada pelo CH_2O .



Com a utilização dessas áreas alagadas, cátions (Me^{2+}) como o Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e outros são removidos da água da mina como sulfetos insolúveis. As reações podem ser representadas por:



Essas áreas são também conhecidas como áreas compostadas ou de **fluxo submerso (FS)**. As bactérias redutoras de sulfato proliferam em ambiente anóxico, alimentam-se do material orgânico e utilizam o oxigênio (presente no sulfato) em seu processo de respiração. A **Figura 6** apresenta o corte transversal de uma área alagada típica com fluxo submerso (anaeróbico). O sistema de drenagem promove o fluxo forçado da solução a ser tratada através da camada de calcário e de matéria orgânica. Observe-se ainda que **apenas** as áreas alagadas ("wetlands") **aeróbias** e **anaeróbias** possuem **vegetação** em seus sistemas.

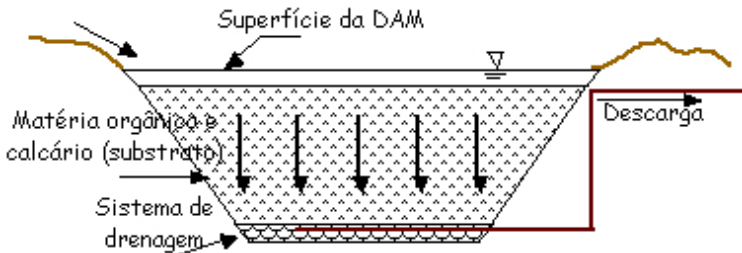


Figura 6: Corte transversal esquemático de uma área alagada típica com fluxo submerso (anaeróbico) (adaptado de Knight Piésold, 2000).

O substrato orgânico age como um sumidouro natural de oxigênio, criando um ambiente subóxico ou anóxico a partir da decomposição da matéria orgânica. O oxigênio da água fluindo através desse substrato pode ser removido rapidamente.

Além do exemplo apresentado na **Figura 6**, existem outras sugestões de **projeto** para construção de áreas alagadas com fluxo submerso. Alguns pesquisadores (Kleinmann, 1985) indicam um valor de pelo menos **1,2 m³** de biomassa e calcário no sistema **por litro** de efluente tratado **por minuto**. Sugere-se ainda que essas áreas com fluxo submerso são mais adequadas para tratamento de **vazões** não superiores a cerca de **4,5 L/minuto**, **pH** superior a **4** e **concentração de ferro** não superior a **50 mg/L**.

A capacidade da área de tratamento, medida em **massa precipitada/tempo**, é um critério de engenharia que costuma ser empregado para o dimensionamento da área alagada (Heidin e Narin, 1990). O dimensionamento é baseado em **gramas de ferro por dia por metro quadrado** (gFe/dia /m² ou **gdm**) de área alagada. O critério estabelece um valor de 10 gdm para água com pH 4,0; para água com pH 3,0, o valor cai para 4 gdm. Ressalte-se, porém, a importância de outros fatores como clima, pH, concentração de Fe, Al, Zn e outros elementos, além da vazão de admissão e descarte da água tratada e do tipo de biomassa. Valores de 15 gdm também já foram recomendados, associados a um fator de segurança de 1,25 (Kepler, 1994).

As áreas devem ser projetadas para o maior influxo esperado, com a maior concentração e carga de elementos tóxicos, de forma que mesmo em condições extremas o efluente possa ser tratado.

Embora a configuração das áreas alagadas possa variar, o princípio básico de mitigação da drenagem ácida é único. As **Figuras 6 e 7** apresentam esquemas de áreas alagadas típicas. A primeira, mostrou um tratamento anaeróbio convencional e a segunda, a seguir, é o desenho esquemático de uma área contendo chicanas com o objetivo de aumentar o tempo de residência e por conseguinte a eficiência do processo. É importante ressaltar que em todos os casos o fundo das bacias deve ser sempre impermeabilizado.

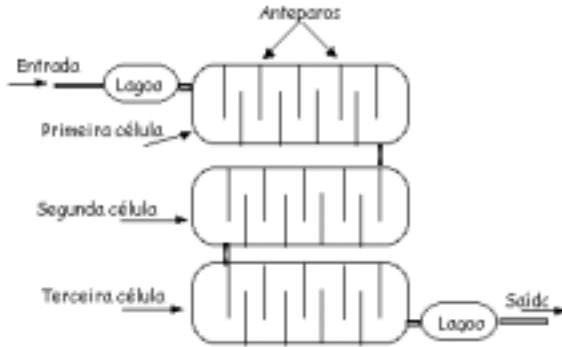


Figura 7: Diagrama esquemático de uma área alagada construída contendo desvios de percurso (adaptado de EPA 1999).

Outras configurações possíveis são apresentadas na **Figura 8**. O esquema "a" é o mais comum. Os esquemas "b", "c" e "d" têm o objetivo principal de reduzir o acúmulo de componentes orgânicos nas raízes das plantas, aumentar o tempo de contato da drenagem ácida junto às raízes e eventualmente reduzir a formação de odores. O esquema "d" pode ainda ter utilidade em locais onde exista restrições de espaço. A fração a ser reciclada em todos os casos tem que ser, evidentemente, compatível com a capacidade de retenção hidráulica do sistema e depende, portanto, do balanço hidráulico no local onde está instalado o sistema.

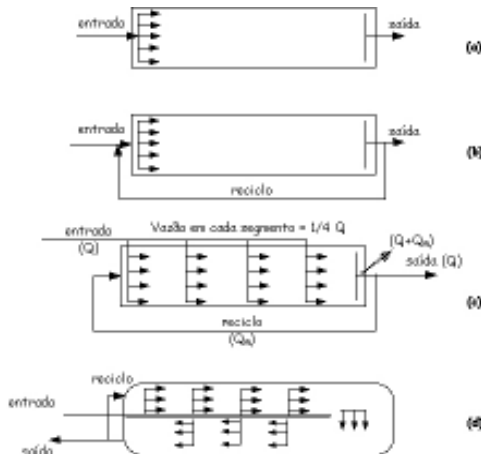


Figura 8: Diagramas com exemplos de fluxos alternativos para tratamento de efluentes em áreas alagadas aeróbias (adaptado de Metcalf & Eddy, 1991).

O número de áreas alagadas construídas para o tratamento de efluentes e o trajeto ao qual a água é submetida relacionam-se ao tempo de residência para que seja atingido o resultado desejado (considerando os parâmetros físico químicos de monitoramento). Pesquisadores como Brodie (1988) sugerem que o **tamanho** e o **número** de células sejam **baseados** na **vazão máxima** prevista durante um período de pelo menos **10 anos** causada por uma tempestade de 24 horas e na **concentração de ferro** a ser tratado de acordo com a referência "**grama/dia/m²**" conforme já visto. Se ao final do processo o efluente não atingir a concentração desejada, um tratamento adicional deve ser efetuado antes do descarte.

Além da impermeabilização, as áreas alagadas contam também com uma camada de calcário moído (0,2 a 1 m), o qual é coberto por outra camada de material orgânico (0,4 a 3 m). O conjunto é então inundado com a drenagem ácida a ser tratada (lâmina de 15 a 30 cm). Vários **tipos de vegetação** podem ser utilizados, dependendo sobretudo das condições climáticas do local, dos elementos químicos a serem eliminados, da disponibilidade de espécies vegetais no local e da experiência da equipe envolvida. A **Figura 9** apresenta, de forma esquemática, outro exemplo de uma típica área alagada **aeróbia**, onde o efluente é admitido e deixa o sistema pela parte superior da célula de tratamento (FLS).



Figura 9: Corte transversal esquemático de uma área alagada (*wetland*) aeróbia típica (FLS).

Um dos principais problemas associados à instalação de tratamento passivo em áreas alagadas (*wetland*) é a **grande área** necessária, sobretudo se a vazão de admissão do efluente a ser tratado é elevada. O exemplo a seguir ilustra essa situação.

Exemplo: Estime a área necessária para o tratamento de uma DAM descartada a uma taxa de 200 L/min, com 75 mg/L de ferro. Verificar o valor da área para pH acima e abaixo de 4.

Solução:

Usando o critério apresentado acima, ou seja 10 gdm para pH maior ou igual a 4 e 4 gdm para pH inferior, pode-se estimar a área como se segue:

mFe/min:

$$200 \frac{L}{\text{min}} \times 75 \frac{\text{mg}}{L} = 15 \text{ g / min}$$

mFe/dia:

$$15 \frac{\text{g}}{\text{min}} \times (60 \text{ min} \times 24 \text{ h}) = 21,6 \text{ kg}$$

área necessária:

para pH > 4: critério é **10 g/Fe/dia/m²**

0,01 kg Fe/dia → 1m²

21,6 kg Fe/dia → 2,2 mil m²

para pH < 4: critério é **4 g/Fe/dia/m²**

0,004 kg Fe/dia → 1 m²

21,6 kg Fe/dia → 5,4 mil m²

A área necessária cresce quase 3 vezes caso o pH do efluente a ser tratado seja muito baixo. A utilização de DAC em conjunto (e previamente!) à área alagada pode auxiliar o tratamento de remediação e apresentar bons resultados, como de fato tem sido mencionado em alguns trabalhos (Brodie e outros, 1991).

A **TABELA 3** apresenta valores típicos de parâmetros para efluente antes e após o tratamento em área alagada construída.

Tabela 3: Valores típicos de parâmetros para efluente tratado em áreas alagadas construídas

Parâmetro	Valor de entrada	Valor de saída
Fe total	≤ 100 mg/L	≤ 15 mg/L
Zn	≤ 10 mg/L	< 5 mg/l (CONAMA)
Mn	≤ 10 mg/L	< 1,0 mg/L
SO ₄ ²⁻	≤ 1500	< 250 mg/l
O ₂	Em equilíbrio com atmosfera	Em equilíbrio com atmosfera
pH	~ 4,5	6,5 - 9,0
Tempo de residência	Variável	
Alcalinidade	~ 100 mg/L CaCO ₃	

A precipitação de hidróxido férrico alterará o nível da água o que poderá prejudicar a vegetação. Essas áreas, portanto, após algum tempo, verificado caso a caso, deverão passar sempre por um período de manutenção para remover os hidróxidos depositados e recompor o calcário e/ou a vegetação.

4.3. Sistemas sucessivos de produção de alcalinidade (SSPA)

Esses sistemas utilizam a alcalinidade produzida em **áreas alagadas anaeróbias** e em **DAC** para remover metais da drenagem ácida de minas, produzindo mais alcalinidade do que aqueles dois sistemas atuando separadamente.

Nos SSPA a DAM não precisa necessariamente ter reduzidas concentrações de O₂ ou Fe³⁺. O material orgânico retira o oxigênio e cria um ambiente capaz de reduzir a Fe²⁺ todo o ferro presente ou de impedir a oxidação deste a Fe³⁺.

Não há obrigatoriamente vegetação e diferentes configurações são possíveis para construção dos SSPA. Em um

SSPA com apenas uma célula o efluente pode ser admitido na parte superior e emitido pela parte inferior. A base da célula é normalmente preenchida com calcário granulado colocado sobre uma tubulação perfurada. A **Figura 10** apresenta o esquema de uma célula de SSPA com as espessuras típicas das camadas de água (DAM), matéria orgânica e calcário. A espessura das camadas é baseada sobretudo no tempo de residência para máxima produção de alcalinidade. A camada de orgânico deve ser escolhida a partir de testes em laboratório, de preferência com material disponível na região onde o sistema será aplicado. A **profundidade** da lâmina de efluente proveniente da mina depende da pressão necessária para fazê-lo atravessar as camadas de material orgânico e calcário.

Os **mecanismos de neutralização** incluem várias reações químicas e bioquímicas que removem o ferro e outros metais e aumentam a alcalinidade da solução. É importante observar que não importa se a DAM inicialmente admitida em um SSPA tenha sido oxigenada ou não ou se o íon ferroso tenha sido oxidado a férrico. Uma vez na célula, o dreno flui em direção à camada de material orgânico e o oxigênio é rapidamente retirado pela decomposição microbiana desta camada. Recomenda-se que o sistema seja projetado para que o oxigênio infiltre apenas alguns centímetros através do substrato orgânico (Kepler e McClearly, 1994). Após a remoção do oxigênio, as bactérias anaeróbias presentes na camada inferior da matéria orgânica reduzem os íons sulfato, com liberação de H_2S (gás sulfídrico) e precipitação dos sulfetos metálicos. Esse processo, como já visto, gera bicarbonato (alcalinidade) neutralizando a acidez e elevando o pH da água. A presença de H_2S , porém, mesmo em baixas concentrações (0,05 ppm), pode provocar a geração de um odor desagradável, semelhante ao de ovo podre.

Após passar pela camada orgânica, o efluente alcança a camada de calcário. Como o oxigênio já foi retirado da solução, esta última região funciona como um DAC. O alumínio, caso presente, tende a se depositar sobre o calcário podendo causar passivação do leito impedindo o fluxo normal do efluente. É recomendável aplicar uma pressão hidráulica externa, periódica, para eliminar esse problema e manter a eficiência do processo.

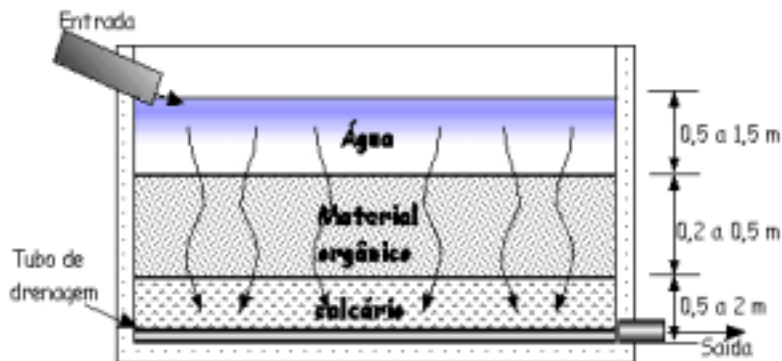


Figura 10: Corte transversal esquemático de célula de sistema sucessivo de produção de alcalinidade.

Tipicamente, o efluente após ser tratado em um SSPA é conduzido para uma área anaeróbia ou lagoa de decantação. O processo de oxidação e hidrólise do ferro produz acidez. O excesso de alcalinidade na água, entretanto, presente em um SSPA projetado adequadamente, age como um tampão (como já visto) e mantém o pH suficientemente elevado para promover a precipitação de metais. Se a alcalinidade desejada não for alcançada com apenas um SSPA, um segundo sistema pode ser incorporado em série.

A **TABELA 4** apresenta valores típicos de parâmetros para efluente antes e após o tratamento em um sistema sucessivo de produção de alcalinidade.

Tabela 4: Valores típicos de parâmetros para efluente tratado em um sistema sucessivo de produção de alcalinidade (SSPA)

Parâmetro	Valor de entrada	Valor de saída
Fe total	≤ 100 mg/L	≤ 15 mg/L
Zn	≤ 10 mg/L	< 5 mg/l (CONAMA)
Mn	≤ 10 mg/L	< 1,0 mg/L
SO ₄ ²⁻	≤ 1500 mg/L	< 250 mg/l
O ₂	Em equilíbrio com atmosfera	Em equilíbrio com atmosfera
pH	~ 4,5	6,5 - 9,0
Tempo de residência	Variável	
Alcalinidade	~ 100 mg/L CaCO ₃	

Os cuidados com a construção e operação de SSPAs são semelhantes aos necessários com as áreas alagadas construídas. Dessa forma é recomendável que:

- o dimensionamento e o projeto de engenharia sejam baseados na maior vazão esperada;
- a topografia do local permita que o sistema funcione apenas pela força da gravidade;
- a matéria orgânica e a cal sejam renovadas periodicamente (pois irão se exaurir com o tempo);
- a lâmina de água impeça a difusão de oxigênio para a camada orgânica;
- o carbonato de cálcio seja o mais puro possível, a fim de prolongar a vida útil do sistema;
- seja previsto um sistema forçado de eliminação do alumínio precipitado (o alumínio, caso presente, tende a precipitar sobre o calcário da mesma forma que nos DAC).
- algum mecanismo de controle da altura da lâmina de água seja instalado. Isto será importante durante o período seco, pois o material orgânico pode ficar exposto à atmosfera e secar. Em situação oposta, o sistema pode não ser capaz de tratar toda a DAM.

4.4. Canais de calcário abertos (CCA)

Em contraste com o DAC, os CCA tem o objetivo de tratar a DAM em ambientes abertos à atmosfera (i.e., oxidantes). A precipitação do ferro como hidróxido sobre o calcário reduz a solubilidade deste e sua eficiência como agente de redução da acidez. Mesmo completamente coberto, entretanto, fragmentos de calcário continuam gerando alguma alcalinidade (EPA, 1999). A **Figura 11** mostra a seção transversal esquemática de um canal com calcário.

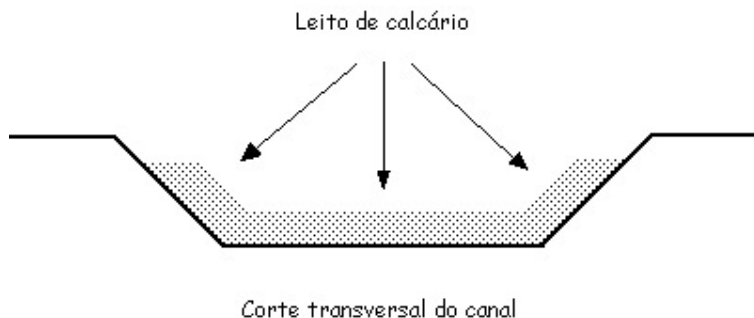


Figura 11: Corte transversal esquemático de um canal com calcário para tratamento de drenagens ácidas de minas

Recomenda-se que canais abertos de calcário sejam dimensionados para neutralizar pelo menos 90% da acidez em **1 hora** de contato ou 100% para **3 horas** de contato. Os parâmetros principais considerados na construção de um CCA são:

- vazão (taxa) da água a ser neutralizada
- declividade do canal
- acidez

Essas informações por sua vez determinarão:

- a massa de calcário necessária
- a seção transversal do canal
- o comprimento do canal e, portanto,
- o tempo de residência

Os CCA demandam declividade (e portanto velocidade da DAM) capaz de prevenir o bloqueio dos poros entre as partículas de calcário e a simultânea passivação deste reagente pelos precipitados metálicos, notadamente ferro, alumínio e manganês. Caso os vazios sejam preenchidos com o material precipitado, a DAM poderá fluir pela superfície do leito de calcário sem penetrá-lo, sendo então completamente impedida a neutralização desejada.

A **Tabela 5** (adaptada de EPA, 1999) a seguir apresenta exemplos de dimensionamento de CCA, baseados em casos práticos, para tratamento de uma DAM com **1000 ppm** de acidez (em CaCO_3) e uma **seção transversal** retangular de 1 m de profundidade por 3,5 m de largura.

Tabela 5: Exemplos de dimensionamento de CAC (adaptada de EPA, 1999)

Vazão (L/min)	Comprimento do canal (m)		Massa de calcário necessária (t)			
			dissolução de 100%		dissolução de 20%	
	tempo de contato 1h	tempo de contato 3h	1 hora, 90% do tratamento	3 horas, 100% do tratamento	1 hora, 90% do tratamento	3 horas, 100% do tratamento
440	21	62	169	508	847	2542
880	41	122	339	1017	1695	5085
4400	204	611	1695	5085	8475	25424

Para uma descarga de 880 L/min, por exemplo, com uma acidez de 1000 ppm, será preciso um canal com as dimensões vistas acima e 122m de comprimento com 5085 toneladas de calcário para abater 100% da acidez supondo dissolução de 20% do calcário após 3 horas.

O diâmetro médio recomendado para os fragmentos de calcário nesses canais é geralmente da ordem de 10 cm (Siemkiewicz et al., 1994). **Após o canal**, devem ser construídas **bacias de sedimentação** (submetidas a manutenção periódica) para retenção dos precipitados arrastados pelo fluxo do efluente.

Os canais com calcário são de construção relativamente simples. Entretanto, deve ser observado que:

- a eficiência desses canais depende da taxa de dissolução do calcário (que diminui com a passivação), da concentração do CO_2 em solução e do tempo de contato (tempo de residência).
- como se depreende pela Tabela 5, caso a vazão (descarga) e a acidez sejam elevadas o canal pode ter comprimento superior

a 1 km e muitas toneladas de calcário podem ser necessárias. Os canais podem não ser, portanto, adequados em locais com limitação de espaço.

· a declividade deve ser de pelo menos 10%, a fim de minimizar a passivação e o entupimento dos poros entre os fragmentos de calcário. Dessa forma só podem ser construídos em locais com a topografia adequada. Canais com declividade inferior a 9% mostraram-se muito menos eficientes do que canais com inclinação mais acentuada (Ziemkiewicz et al., 1996).

A **TABELA 6** apresenta valores típicos de parâmetros de DAM antes e após o tratamento em um canal com calcário aberto.

Tabela 6: Valores típicos de parâmetros para efluente tratado em um canal com calcário aberto

Parâmetro	Valor de entrada	Valor de saída
Fe total	≤ 100 mg/L	≤ 15 mg/L
Zn	≤ 10 mg/L	< 5 mg/l (CONAMA)
Mn	≤ 10 mg/L	< 1,0 mg/L
SO ₄ ²⁻	≤ 1500 mg/L	< 250 mg/l
O ₂	Em equilíbrio com atmosfera	Em equilíbrio com atmosfera
pH	~ 4,5	6,5 - 9,0
Tempo de residência	1 a 3 horas	
Declividade	10%	
Bacia de sedimentação	Sim, após o canal	
Alcalinidade	~ 100 mg/L CaCO ₃	

4.5. Dreno aerado (oxidante) com calcário

Ao contrário do DAC, esse sistema é projetado para tratar a DAM contendo oxigênio dissolvido e ferro já oxidado (fêrrico). São concebidos para promover a dissolução de calcário e, portanto, elevar a alcalinidade, pelo aumento da pressão parcial de CO₂ (p_{CO₂}) conforme já visto. A pressão aumenta porque o dreno é coberto (com argila ou pela própria água) o que impede ou dificulta a saída de CO₂.

O calcário é colocado no fundo da bacia e a DAM flui no sentido ascendente através dele. A dissolução ocorre rapidamente de modo que a superfície do calcário fica instável para o depósito de hidróxidos de ferro e alumínio, embora pequenas quantidades destes possam precipitar no dreno na forma de “flocos”. Esses flocos não ficam firmemente ancorados no calcário e podem ser retirados se a declividade proporcionar uma velocidade de cerca de 0,1 a 0,4 cm/minuto (Cravotta e Trahan, 1999). Não é necessário o uso de vegetação, embora esta possa ser empregada por razões estéticas ou com o objetivo de aumentar a disponibilidade de material orgânico, o que é desejável. Recomenda-se que o tempo de residência a ser adotado seja decidido caso a caso. Um valor típico é de 3 a 4 horas. A **Figura 12** apresenta um esquema da bacia usada neste tratamento.

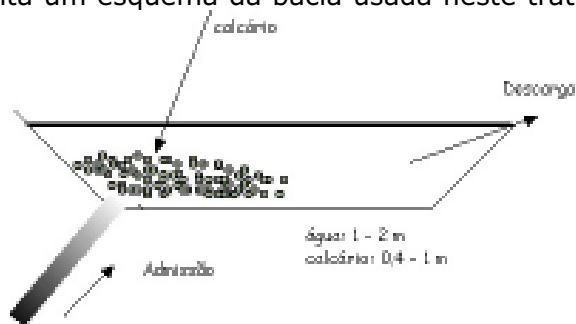


Figura 12: Esquema de dreno aerado com calcário

A **TABELA 7** apresenta valores típicos de parâmetros para efluente antes e após o tratamento em um dreno aerado com calcário.

Tabela 7: Valores típicos de parâmetros para efluente antes e após tratamento em dreno aerado com calcário

Parâmetro	Valor de entrada	Valor de saída
Fe total	≤ 100 mg/L	≤ 15 mg/L
Zn	≤ 10 mg/L	< 5 mg/l (CONAMA)
Al	≤ 10 mg/l	< 0,1 mg/l
Mn	≤ 10 mg/L	< 1,0 mg/L
SO ₄ ²⁻	≤ 1500 mg/L	< 250 mg/l
O ₂	Em equilíbrio com atmosfera	Em equilíbrio com atmosfera
pH	~ 4,5	6,5 - 9,0
Tempo de residência	3 - 4 horas (pode ser maior)	
Acidez	~ 100 mg/L CaCQ	

Não há presentemente muitas instalações e/ou pesquisas desenvolvidas com esse sistema. DAM com reduzida acidez (<100 ppm), pH próximo a 4 e concentrações de metal dissovido (ferro, manganês e alumínio) entre 1 e 5 ppm já foram tratadas com esse sistema (Cravotta e Trahan, 1999). Deve-se observar que o sistema só proporcionará os resultados esperados se:

- a taxa de escoamento não for muito elevada (i.e., deve proporcionar o necessário tempo de residência, o qual deve ser inicialmente avaliado em laboratório).
- houver tempo suficiente para que as reações de neutralização ocorram e neutralizem a acidez presente.
- a concentração dos metais na DAM estiver dentro do previsto.
- o entupimento ou a passivação do calcário for evitado pela vazão da DAM.
- a pressão parcial de CO₂ for mantida acima da encontrada à pressão atmosférica.

4.6. Sistema "Pirolusita"

A remoção do manganês contido em drenagens ácidas é reconhecidamente difícil e cara. Para precipitá-lo, o pH da solução tem, em princípio, que ser elevado a valores superiores a 10, ficando inadequado para descarte no meio ambiente (entre 6 e 9). Além disso a toxidez do manganês ainda não está completamente estabelecida e, portanto, vários sistemas para tratar drenagens ácidas contendo este metal tem sido tentado (Kleinmann et al., 1985).

Um processo biológico foi proposto pela primeira vez em 1997 (Vail e Riley), com o objetivo de remover ferro e manganês de drenagens ácidas, simultaneamente elevando o pH da solução. Para tanto, um leito de calcário moído foi inoculado com microorganismos previamente condicionados para oxidar o ferro e o manganês. De acordo com o estudo, os organismos são ambientalmente seguros e não possuem modificações genéticas. Os principais óxidos metálicos formados durante o processo são provavelmente a pirolusita (MnO₂) e a hematita (Fe₂O₃), ambos

são relativamente estáveis e insolúveis em meio alcalino. **A Figura 13** (adaptada de EPA, 1999) apresenta o desenho esquemático da vista superior de um tanque utilizado nesse tipo de tratamento.

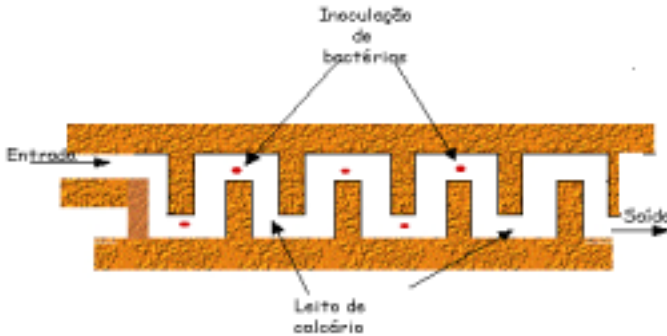


Figura 13: Vista esquemática superior do processo Pirolusita para tratamento de drenagem ácida (adaptado de EPA, 1999).

O tempo de residência recomendado é de 2 a 3 dias e a pureza do calcário deve ser de pelo menos 85% em CaCO_3 ou superior. As instalações devem ser projetadas para a maior vazão histórica no sistema.

Os mesmos autores apresentam resultados de um monitoramento realizado durante 5 anos. A concentração de manganês caiu de 30 ppm para 0,05 ppm e a de ferro, que variou de 1 a mais de 115 ppm, caiu sistematicamente para menos de 1 ppm. O pH elevou-se de 4,5 para 7, em consequência do aumento da alcalinidade de cerca de 10 ppm para quase 80 ppm.

Algumas **desvantagens** desse processo são:

- o limitado conhecimento sobre o mecanismo das reações e como o sistema de fato funciona.
- tempo de residência (2 a 3 dias) é elevado, podendo ser necessária a construção de um sistema contendo uma barragem de contenção de porte e custo elevado.
- não há indicação sobre a eficiência do sistema para tratar efluentes com pH inferior a 4 nem sobre o efeito da presença de outros metais.
- processo é patenteado, podendo implicar custos adicionais ao usuário.

4.7. Barreiras permeáveis reativas

As barreiras permeáveis reativas são instaladas no fluxo da DAM, de forma que esta passe através da barreira. Esse sistema é considerado “emergente” e não há grande número de aplicações, sobretudo no que diz respeito ao tratamento de DAM (Environmental Restoration, 2002). O material reativo comumente presente na barreira contém matéria orgânica (madeira, folhas e material orgânico composto de bactérias redutoras de sulfato-anaeróbias), calcário e/ou algum outro material reativo como limalhas de ferro por exemplo, capazes de reduzir metais em solução como o cromo e o níquel. Os principais mecanismos presentes no tratamento incluem:

- adsorção e precipitação
- reações químicas de redução e oxidação
- reações biológicas

À medida que a DAM passa pela barreira, os contaminantes reagem com o material ativo ali presente. A principal vantagem desse sistema é que, por se tratar de um sistema passivo, prescinde de bombeamento. Fundamentalmente, podem ser citados dois tipos de barreiras. Em um deles não há seções impermeáveis e a barreira ocupa toda a largura da bacia de contenção onde se encontra a DAM; no outro, existem duas seções impermeáveis que conduzem (canalizam) a DAM através da seção que contém o material reativo. O segundo é geralmente escolhido quando há fluxos de água (plumas) muito largos ou cujos contaminantes estejam distribuídos de forma heterogênea. Neste caso a presença das barreiras impermeáveis direciona a DAM para a região reativa (permeável). As **Figura 14a** e **14b** (CETEM-CANMET, 2001-2002) apresentam um diagrama esquemático desses dois tipos de barreiras.

Embora outros tipos de reagentes possam ser utilizados como material ativo, os mais utilizados são metais com valência zero, particularmente ferro granular ou em forma de limalhas. À medida que o metal se corroe no interior da barreira, a atividade dos elétrons produzidos pode reduzir alguns metais em solução e/ou outros compostos presentes na DAM. Não se tem notícia de

outro metal, além do ferro, que tenha sido empregado nesses sistemas. Com outros metais, é provável que reações similares possam ocorrer, porém com taxas cinéticas não necessariamente iguais.

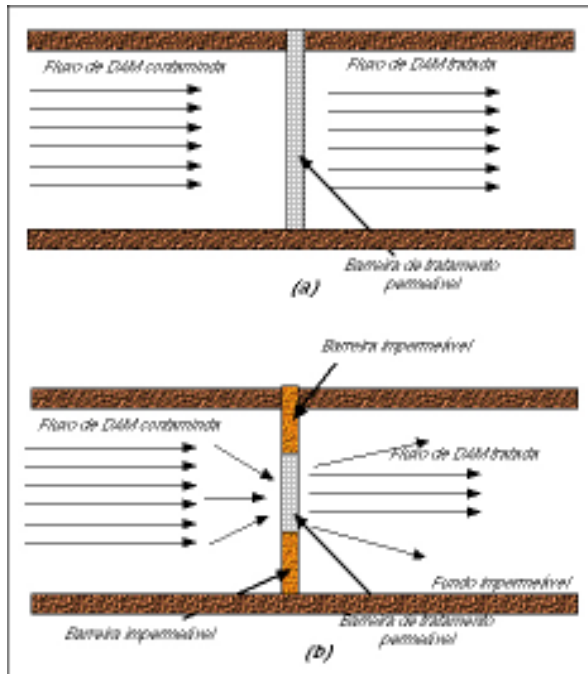


Figura 14: Vista superior esquemática de uma barreira permeável para tratamento de água, (a) sem seções impermeáveis; (b) com seções impermeáveis (CETEM-CANMET, 2001-2002).

Alguns fatores que podem interferir na eficiência ou mesmo impedir a aplicação das barreiras reativas são:

- a alta geração de biomassa pode limitar, com o tempo, a permeabilidade da barreira de tratamento.
- concentrações elevadas de metais e componentes tóxicos irão diminuir as atividades dos microorganismos (os valores ideais devem ser determinados em laboratório).
- o custo de instalação da barreira de tratamento aumenta a partir de uma profundidade de cerca de 15 m.

- fatores geotécnicos como impermeabilização do fundo da bacia de contenção, presença de rochas ou sedimentos consolidados, falta ou excesso de permeabilidade do material que compõe a barreira, podem dificultar a instalação do sistema.

- o volume de DAM pode demandar uma área de contenção nem sempre disponível.

- até o momento a aplicação desse sistema tem sido utilizada para o tratamento de hidrocarbonetos clorados e na redução de Cr (VI) para Cr(III). Não há, portanto, grande experiência no que diz respeito ao tratamento de DAM.

As barreiras de tratamento são projetadas para permanecerem ativas por um período, em princípio, indeterminado. A menos que as características físico-químicas da DAM mudem e fiquem além da capacidade de tratamento da barreira, o tempo de operação e manutenção está entre 3 a 30 anos. Esses valores devem ser estimados inicialmente em testes de laboratório e são dependentes de fatores como:

- concentração, distribuição e especiação dos contaminantes.
- metas a serem atingidas em termos de purificação da DAM.
- volume de DAM;
- porosidade da barreira e taxa de movimentação da DAM através desta;
- velocidade das reações na barreira.
- necessidade, ou não, de promover um fluxo periódico para descontaminar o meio reacional do acúmulo de precipitados que podem modificar as taxas de reação e o desempenho hidráulico da barreira.

A barreira pode incluir na sua estrutura, além das bactérias redutoras de sulfato, uma camada de calcário de 2 a 10 cm. Uma barreira típica possui entre 0,5 a 1,2 m de **espessura**. Os **custos fixos** de instalação incluem a escavação, instalação do meio reacional e de poços de monitoramento. Dentre os principais **custos variáveis** destacam-se a supervisão local, amostragem e análise dos parâmetros físico-químicos previamente determinados para controle da operação (CETEM-CANMET, 2001-2002).

4.8. Poços verticais produtores de alcalinidade ("Alkalinity-producing diversion wells")

Esse sistema, também chamado de leitos fluidizados para produção de alcalinidade, foi originariamente desenvolvido na Noruega e adaptado para tratamento de DAM (Demchak, J. et al. 2001; Arnold, 1991). O sistema original consiste em **cilindros** ocos de concreto com **1,5 a 2 m de diâmetro** e com **2 a 3 m de altura** (profundidade) (**Figura 15**). O fundo é geralmente feito de concreto reforçado resistente à erosão. A DAM é admitida para o centro do poço através de tubulação com final ligeiramente acima do fundo (5 a 8 cm). A tubulação possui geralmente **diâmetro de 20 a 25 cm** e recomenda-se uma **coluna d'água** de pelo menos **3 a 5 m** de forma a garantir a pressão para o processo (EPA, 1999). A vazão ideal, entretanto, deve ser testada para cada local.

As pedras de calcário moído são usadas com um diâmetro médio de 1,3 e 2 cm. Partículas menores tendem a ser levadas pelo fluxo de efluente, enquanto as maiores não permitem um leito adequadamente fluidizado.

Recomenda-se que o poço seja projetado para manter-se preenchido com calcário até cerca da metade de sua capacidade total. Detalhes de construção devem prever uma cobertura do poço que iniba a entrada de folhas, gravetos e até pequenos animais que podem entupir a tubulação e prejudicar a entrada da água a ser tratada.

A reação com o calcário deve produzir a alcalinidade desejada. As partículas mais finas também reagem com a DAM, mas podem ser carregadas para fora do poço, conferindo alcalinidade adicional à bacia de decantação localizada na saída. O movimento das partículas deve impedir a passivação do calcário pela precipitação do óxido de ferro e/ou alumínio. Recomenda-se o emprego do calcário mais puro possível. O dolomítico tende a ser mais duro e ter cinética de reação (dissolução) mais lenta. Por outro lado, um calcário pouco resistente à abrasão pode ser consumido mais rapidamente, obrigando manutenção mais freqüente. Testes prévios em laboratório são, portanto, fundamentais.

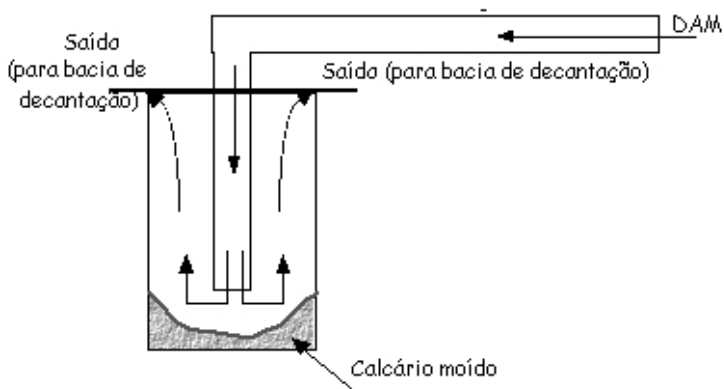


Figura 15: Desenho esquemático da seção transversal de um típico poço vertical produtor de alcalinidade (adaptada de Demchak et al., 2001).

A ação turbulenta dentro do poço tem o objetivo de impedir a deposição de ferro e/ou alumínio sobre o calcário, passivando-o. O ferro dissolvido irá precipitar na bacia de decantação após deixar o poço.

A aplicação dessa tecnologia inclui as seguintes limitações (EPA, 1999):

- A vazão da DAM deve ser suficiente para manter a turbulência e a desejada eficiência do processo. Para tanto, um mínimo de 2,5 a 4 m de coluna d'água é necessário para garantir a pressão.

- Efluentes muito ácidos ($\text{pH} < 4,0$ por exemplo) provavelmente não serão completamente neutralizados em um único estágio através do poço (i.e., passando pelo poço apenas uma vez). Pode ser necessário a construção de uma bateria de poços para atingir completa neutralização.

- Embora seja um tratamento passivo, pode demandar um programa de manutenção mais freqüente do que para outros tipos de tratamento. Há casos em que a recarga do calcário precisa ser realizada semanalmente.

- Dependendo da concentração de ferro e de outros metais, mais de uma bacia de decantação pode ser necessária após o poço.

· Um programa de manutenção deve ser mantido para evitar entupimento na tubulação de entrada e conseqüente redução da vazão total.

A **TABELA 8** apresenta valores típicos de parâmetros para efluente antes e após o tratamento em poços produtores de alcalinidade.

Tabela 8: Valores típicos de parâmetros para efluente tratado em poços produtores de alcalinidade

Parâmetro	Valor de entrada	Valor de saída
Fe total	≤ 100 mg/L	≤ 15 mg/L
Zn	≤ 10 mg/L	< 5 mg/l (CONAMA)
Mn	≤ 10 mg/L	< 1,0 mg/L
SO ₄ ²⁻	≤ 1500 mg/L	< 250 mg/l
Al	≤ 1-5 mg/L	< 0,1 mg/l
O ₂	Em equilíbrio com atmosfera	Em equilíbrio com atmosfera
pH	~ 4,5	6,5 - 9,0
Número de poços	Variável	
Tempo de residência	Variável	
Acidez	~ 100 - 300 mg/L CaCO ₃	

5. Conclusões e considerações finais

A geração de drenagens ácidas de minas (DAM) pode ser resumida na reação geral:

água + oxigênio + sulfeto metálico = metal solúvel + sulfato
+ produção de H⁺ (acidez)

A estratégia para minimização ou completa interrupção desse processo envolve a inibição do ingresso de oxigênio nas áreas geradoras de drenagem. Os métodos usualmente empregados são o uso de coberturas das áreas de disposição de resíduos com uma lâmina d'água pelo alagamento das áreas de disposição ou com uso de materiais sólidos. O primeiro é conhecido como cobertura úmida ("wet cover") ou disposição sub-aquática; o segundo como cobertura seca ("dry cover"), cobertura de solo ou disposição sub-aérea. O uso de coberturas úmidas é atraente sobretudo em locais onde o nível do lençol freático pode ser restabelecido ou elevado de forma a submergir os rejeitos geradores de acidez. As coberturas secas, ou coberturas de solo, são uma alternativa quando fatores climáticos, topográficos, hidrológicos, ambientais ou econômicos não indicam a inundação da área de disposição de resíduos como solução para mitigação da geração de drenagens ácidas.

Embora o uso de coberturas (úmidas ou secas) reduza o volume de DAM gerado e, conseqüentemente, os custos associados aos sistemas de tratamento de efluentes, a cobertura não elimina a necessidade desses sistemas. Na prática, uma **solução integrada** de prevenção e controle da geração de DAM envolve o uso de coberturas, sistemas de drenagem (canais, diques, poços, etc) e uma unidade de tratamento de efluentes. Especificamente, os sistemas de tratamentos passivos vêm sendo utilizada em várias partes do mundo como tratamento final de DAM, com baixo custo de manutenção.

Como visto, uma grande variedade de sistemas passivos pode ser usada para tratar DAM, com características físico-químicas diferentes. Um fluxograma geral, auxiliar na escolha do

sistema passivo a ser adotado no tratamento de DAM, é apresentado na **Figura 16** (adaptado de Gazea et al., 1996). Para a classificação da alcalinidade das águas que deixam as minas utiliza-se, por exemplo, o critério apresentado na **TABELA 1**.

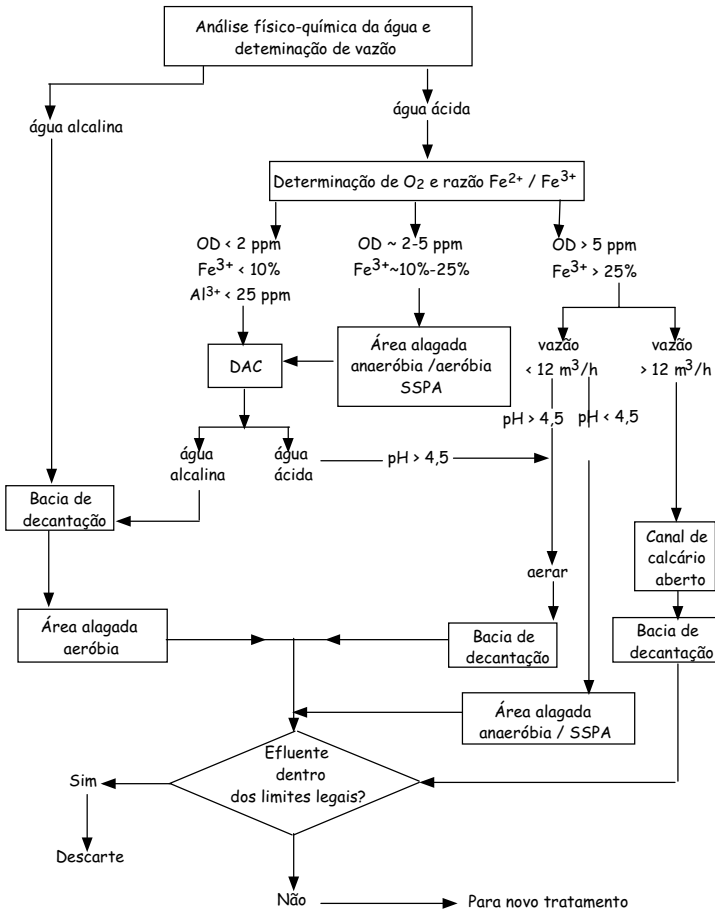


Figura 16: Fluxograma auxiliar para escolha de sistema passivo para tratamento de drenagens ácidas de minas (adaptado de Gazea, 1996). OD: oxigênio dissolvido

A **característica fundamental** dos tratamentos passivos de DAM determina que o tipo do sistema a ser empregado e o projeto de engenharia correspondente devem ser específicos para cada mina. Todos eles, porém, reúnem características comuns que estão resumidas a seguir:

Fases do projeto de implementação do sistema:

- Levantamento das características operacionais de sistemas semelhantes.
- Testes em laboratório
- Treinamento de equipe técnica especializada.
- Testes em escala piloto
- Projeto detalhado
- Implementação

Área e vida útil

- Recomenda-se que para remoção de ferro, cada m^2 seja capaz de conter entre 2 e 20 gramas/dia.
- Para manganês, cada m^2 deve conter de 2 a 4 gramas/dia
- Sistemas contendo bactérias redutoras de sulfato poderão ter vida útil de pelo menos 30 anos
- As células aeróbias podem durar indefinidamente, desde que seja feita manutenção periódica para remoção dos precipitados e recomposição do calcário e composto orgânico.
- Drenos anóxicos de calcário têm sido projetados para um período de operação de 25 a 30 anos.

Resíduos dos tratamento

- Os óxidos precipitados são geralmente estáveis
- Os sulfetos precipitados podem se tornar fonte de recuperação de metais no futuro, seja com processos piro ou hidrometalúrgicos, concorrendo para a descontaminação do resíduo. Essa recuperação de metais é uma área recente e promissora para pesquisa e desenvolvimento.

Algumas **limitações** associadas à instalação de sistemas passivos de tratamento de efluentes são:

- geralmente necessitam de muito espaço para efetivo tratamento, sobretudo se a vazão é alta
- a topografia do local deve ser capaz de proporcionar gradiente suficiente para a vazão da água por gravidade
- necessita recomposição periódica do material reativo e/ou limpeza do precipitado, o que em alguns casos pode significar quase a completa reconstrução do sistema de tratamento
- alguns parâmetros físico-químicos da água, como elevada concentração de íon férrico, de alumínio e/ou de manganês, falta ou excesso de oxigênio ou valor muito baixo de pH, podem inviabilizar o processo
- a remoção de metais e a produção de alcalinidade são fortemente dependentes do tempo de residência e, portanto, das taxas das reações químicas envolvidas.
- os tratamentos passivos não são comumente empregados como solução inicial ou única para a descontaminação de DAM. Os tratamentos passivos constituem-se em uma etapa final, cujo objetivo é enquadrar o efluente nos padrões exigidos pela legislação.

Finalmente, como **vantagens principais** dos sistemas passivos de tratamento de DAM podem ser citados:

- baixo custo de manutenção (inferior aos chamados tratamentos químicos “ativos”).
- simplicidade operacional (não há partes móveis; o sistema funciona praticamente sem supervisão, ainda que uma manutenção periódica seja necessária).
- adaptável quanto a variações de vazão.
- representam solução de longo prazo.
- procura imitar os processos físico-químicos naturais (e portanto tende a ser menos agressivo ao meio ambiente).
- pode harmonizar-se com a paisagem local (sobretudo as áreas alagadas – “wetlands”).
- os resíduos geralmente não são tóxicos e podem se tornar uma fonte de recursos no futuro.

Referências bibliográficas

- Apello C.A.J. ; D. Postma, 1994. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A. A. Balkema, Rotterdam, Brookfield, Netherlands.
- Arnold, D.E., 1991. *Diversion Wells - A Low-Cost Approach to Treatment of Acid Mine Drainage*, In the Proceedings of the 12th West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, Morgantown, WV.
- Bigatel, A.J., G.R. Camus, D.W. Caylor, A.D. Dalberto, W.W. Hellier, 1999. *Engineering Manual for Mining Operations*, Pennsylvania Department of Environmental Protection - <http://www.dep.state.pa.us>
- Borma, L.S., 1998; *Acidificação e liberação de metais pesados em sedimentos dragados ricos em sulfetos de ferro*. Tese D.Sc., Programa de Eng. Civil, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, R.J..
- Borma, L.S., Soares, P.S.M., 2001. *Drenagem ácida e gestão de resíduos sólidos de mineração*. In "Extração de Ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente", ed. R.B.E. Trindade e O. Barbosa Filho, CETEM, Rio de Janeiro, R.J..
- Brodie, G.A., C.R. Britt, T.M. Tomaszewski, and H.N. Taylor, 1991. *Use of Passive Anoxic Limestone Drains to Enhance Performance of Acid Drainage Treatment Wetlands*, In the Proceedings of the 1991 National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation, Durango, CO, pp. 211-228.
- Brodie, G.A., D.A. Hammer, and D.A. Tomljanovich, 1988. *Constructed Wetlands for Acid Drainage Control in the Tennessee Valley*, U.S. Bureau of Mines Information Circular, IC9183, pp. 325-331.
- Cravotta, C.A. and M.K. Trahan, 1999. *Limestone Drains to Increase pH and Remove Dissolved Metals from Acidic Mine Drainage*, *Applied Geochemistry*, vol. 14, pp. 581-606.
- CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, 2001, *Projeto Conceitual para Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense*, vol. 1, 2 e 3, CD-ROM. <http://www.cetem.gov.br>
- CETEM-CANMET, 2001-2002, *Comunicações internas sobre tratamento e remediação de drenagens ácidas de minas*. <http://www.cetem.gov.br>

- Demchak, J., J. Skousen and T. Morrow, 2001. Treatment of acid mine drainage by four vertical flow wetlands in Pennsylvania, <http://www.wvu.edu/~agexten/landrec/treatment.htm>
- Environmental Restoration, 2002. <http://enviro.nfesc.navy.mil>
- EPA - Environmental Protection Agency, 1999. Coal Remining BMP Guidance Manual. <http://www.epa.gov>
- Fredlund, D.G.; H. Rahardjo, 1993. Soil Mechanics for Unsaturated Soils. 1a edição, John Wiley & Sons, EUA.
- Gazea, B., K. Adam, A. Kontopoulos, 1996. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage Minerals Engineering, v.9, no. 1, p.23-42.
- Gelves, G.A., D. Laverde, J.R. Torrado, A. Maldonado and J.E. Pedraza, 2000. Basic study about using sulphate reducing bacteria for the treatment of coal mine drainage in Colombia. In Proceedings of Waste Treatment and Environmental Impact in the Mining Industry, ed. by M.A. Sanchez, F. Vegara and S.H. Castro, Univeristy of Concepción, Chile, p.173, May 9-13.
- Goldhaber, M.B., 1983. Experimental study of metastable sulfur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH 6-9 and 30oC, Am. J. Sci., 283: 193-217.
- Hamilton, Q.U.I., H.M. Lamb, C. Hallett and J.A. Proctor, 1997. Passive treatment systems for the remediation of acid mine drainage - Wheal Jane, Cornwall, U.K., Knight Piésold Ltd., Cornwall, PL341 1EB, U.K.
- Hedin, R.S. and R.W. Narin, 1990. Sizing and Performance of Constructed Wetland: Case Studies, In the Proceedings of the 1990 Mining and Reclamation Conference and Exhibition, Charleston, WV, pp. 385-392.
- Hedin, R.S. and G.R. Watzlaf, 1994. The Efects of Anoxic Limestone Drains on Mine Water Chemistry, Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Volume 1, Pittsburgh, PA, pp. 185-194.
- Hem, J.D., 1989. Study and Interpretation of Chemical Characteristics of Natural Water, 3rd. Edition. U.S. Geological Survey, Water Supply Paper 2254, p.263. <http://www.usgs.gov>

- Hutchinson, I.P.G. ; R.D. Ellison, 1992. Mine Waste Management, Lewis Publishers, Boca Raton, EUA.
- Kepler, D.A. and E.C. McCleary, 1994. Successive Alkalinity-Producing Systems (SAPS) for the Treatment of Acidic Mine Drainage. Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Volume 1, Pittsburgh, PA, pp. 195-204.
- Kiely, G., 1998, "Environmental Engineering", Irwin/McGraw-Hill, International.
- Kleinmann, R.L.P., 1985. Treatment of Acid Mine Water by Wetlands, In Control of Acid Mine Drainage, U.S. Bureau of Mines Information Circular 9027. pp. 48-52.
- Kleinmann, R.L.P., G.R. Watzlaf, and T.E. Ackman, 1985. Treatment of Mine Water to Remove Manganese. In the Proceedings on Surface Mining, Hydrology, Sedimentology, and Reclamation, Lexington, KY, pp. 21 1-217.
- Knight-Piésold, Denver, CO. Passive Mine Drainage Treatment, 2002. <http://www.knightpiesold.co.uk>
- Lytle, C.M. and C. Jofré, 2000. Use of constructed wetland systems to treat mine and mineral processing waters. In Proceedings of Waste Treatment and Environmental Impact in the Mining Industry, ed. by M.A. Sanchez, F. Vegara and S.H. Castro, Univeristy of Concepción, Chile, p. 161, May 9-13.
- MEND/CANMET, 1994. Technical Report: Evaluation of alternate dry covers for the inhibition of acid mine drainage from tailings, Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Program, ed. by Canada Centre for Mineral and Energy Technology - CANMET, Ottawa, Canada.
- Mendonça, R.M.G., P.S.M., Soares, E. van Huyssteen, 2001. Algumas Considerações sobre os Mecanismos de Geração de Drenagem Ácida de Rochas e Medidas Mitigadoras, Proceedings VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, vol. 3, pp. 382-386, Rio de Janeiro, Brasil.
- Metcalf & Eddy, 1991. "Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse", 3rd. edition, revised by G.Tchobanoglous and F.L. Burton, McGraw-Hill, International.
- Nicholson, R.V.; R.W. Gillham; J. Cherry, 1989. Reduction of Acid Generation in Mine Tailings through the use of Moisture-Retaining Cover Layers as Oxygen Barriers, Canadian Geotechnical Journal, 26(1): 1-8.

- Nordstrom, D.K., 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals in Acid Sulphate Weathering, D.K. Nordstrom, Ed., Soil Sci. Soc. Amer., Spec. publ. no 10.
- Pennsylvania Department of Environmental Protection, Bureau of Abandoned Mine Reclamation, 2001, The science of acid mine drainage and passive treatment. <http://www.dep.state.pa.us>
- Ritchie, A.I.M., 1994, May. Sulfide Oxidation Mechanisms: Controls and Rates of Oxygen Transport, MAC Short Course Handbook, Vol. 22, pp. 201-246. J.L Jambor ; D.W. Blowes (eds.), Waterloo, Ontario.
- Singer, P.C. ; W. Stumm, 1970. Acid Mine Drainage - The Rate-Determining Step, Science, pp. 1121-1123, (167).
- Skousen, J., 2002, Overview of passive systems for treating acid mine drainage, West Virginia University, Center for Agricultural, Natural Resources & Community Development, Extension Service. <http://www.wvu.edu>
- Skousen, J., A.Sexstone, K.Garbutt and J. Sencindiver, 1996. Wetlands for treating acid mine drainage. In Acid Mine Drainage Control and Treatment, Section 3, Chapter 24, 2nd edition, compiled by J.G. Skousen and P.F. Ziemkiewicz, West Virginia University.
- Skousen, J., 1996. Anoxic limestone drains for acid mine drainage treatment. In Acid Mine Drainage Control and Treatment, Section 3, Chapter 25, 2nd edition, compiled by J.G. Skousen and P.F. Ziemkiewicz, West Virginia University.
- Soares, P.S.M., L.S. Borma, V.P.Souza, J.P.Schultze, 2000, June. Alternatives for Mitigation of Acid Mine Drainage in a Coal Mine, Proceedings VI International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production, pp. 589-594, Calgary, Alberta, Canada.
- Souza, V.P., 1995. Drenagens Ácidas do Estéril Piritoso da Mina de Urânio de Poços de Caldas: Interpretação e Implicações Ambientais, Dissertação MSc, Dept de Eng. Minas, USP, São Paulo.
- Souza. V.P., Soares, P.S.M., Rodrigues Filho, S., 2001, May. Acid Rock Drainage I - Laboratory Studies on Acid Generation from a Coal Mine Overburden, Proceedings VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, vol 2, pp. 603-608, Rio de Janeiro, Brasil.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1996. Aquatic Chemistry, 3rd. edition,

- Wiley Interscience, New York, N.Y.
- Vail, W.J. and R.K. Riley, 1997. The Abatement of Acid Mine Pollution Using the Pyrolusite Process, In the Proceedings of the 19th Annual Conference of the Association of Abandon Mine Land Programs, Canaan Valley, WV.
- van Huyssteen, E., 1998. Overview of Environmental Baselineing in Baselineing – Reference Manual – CD rom, CANMET/INTEMIN, Ottawa, Canada, first ed.
- Watten, B.J. and M.F. Schwartz, 1996. Carbon Dioxide Pretreatment of AMD for Limestone Diversion Wells. Proceedings of the 17th West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposinm, Morgantown, WV. pp. J-1 to J-10.
- Yanful, E.K., 1993. Oxygen diffusion through soil covers on sulfidic mill tailings, ASCE, Journal of Geotechnical Engineering, 119 (8), p. 1207-28.
- Yanful, E.K.; A.V. Bell; M.R. Woyshner, 1993. Design of a composite soil cover for an experimental waste rock pile near Newcastle, New Brunswick, Canada, Canadian Geotechnical Journal, 30: 578-587.
- Ziemkiewicz, P.F., J. Skousen and R. Lovett, 1994. Open Limestone Channels for Treating Acid Mine Drainage: A New Look at an Old Idea. Green Lands, NMLRC, pp. 36-41.
- Ziemkiewicz, P.F., D.L. Brant, and J.G. Skousen, 1996. Acid Mine Drainage Treatment with Open Limestone Channels. Passive Treatment Systems and Improvement of Water Quality, Proceedings of the 17th West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposinm, Morgantown, WV. pp. M-1 a M-15.