

**FORMAÇÃO DE BARREIRA GEOQUÍMICA PARA ABATIMENTO
DE DRENAGENS ÁCIDAS DE PILHAS DE ESTÉRIL PIRITOSO**

TESE

SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS DA ESCOLA
POLITÉCNICA DA USP

PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA MINERAL
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SÃO PAULO, BRASIL

ALUNO: VICENTE PAULO DE SOUZA
ORIENTADOR: PROF. DR. LUÍS ENRIQUE SÁNCHEZ

Março/2001

RECEBIDO

FOR-ENGENHARIA

Vicente Paulo de Souza

**FORMAÇÃO DE BARREIRA GEOQUÍMICA PARA ABATIMENTO DE
DRENAGEM ÁCIDAS DE PILHAS DE ESTÉRIL PIRITOSO**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Grau de Doutor em Engenharia Mineral.

Área de Concentração:
Engenharia Mineral

Orientador:
Prof. Dr. Luis Enrique Sánchez

São Paulo
Março de 2001

Dedicatória

aos meus pais Tita e Oswaldo
(*In memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização da presente tese. Em especial devo citar Miguel Angel Diaz, PhD, CEng. MIMM, pois o presente estudo teve por base os trabalhos iniciados no CETEM, no período em que aqui estive. Prof. Dr. Luís Enrique Sánchez pelas sugestões, críticas e observações no decorrer do trabalho. Virgínia Tavares pela revisão, formatação e apresentação finais do corpo da tese e aos técnicos químicos Antonio Odilon e Grace Maria de Britto, sendo que esta última participou de todo o trabalho.

Finalmente, porém não menos importante, aos excelentes profissionais da oficina mecânica do CETEM, aqui representados por Mário César da Silva Pio, José Raimundo Moreira e Célio Luís da Silva Pio, pelo meticuloso trabalho de confecção e montagem dos equipamentos bem como pela criatividade nas adaptações quando necessárias.

São Paulo, 16 de março de 2001

Ilmo. Sr.
Prof. Dr. José Roberto Cardoso
Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EPUSP

Senhor Presidente

Encaminho a errata da tese "Formação de barreira geoquímica para abatimento de drenagens ácidas de estéril piritoso", defendida por Vicente Paulo de Souza no dia 15 de março de 2001.

ERRATA

1. resumo, 3º parágrafo: onde se lê " Al_2O_3 (coríndon)" acrescente-se ", este proveniente das cinzas"
2. pg. 8, 1º parágrafo: onde se lê "(silte e areia fina)", leia-se "(argila, silte e areia fina)"
3. pg. 27: onde se lê "O intemperismo dos silicatos como fornecedor ..." leia-se "O intemperismo dos silicatos como consumidor ..."
4. pg. 118, 2ª. linha: onde se lê " Al_2O_3 (coríndon)" acrescente-se ", este proveniente das cinzas"
5. pg. 128, última linha: eliminar "($< 37 \text{ um}$)"

Atenciosamente



Luis Enrique Sánchez

SUMÁRIO

Resumo	
<i>Abstract</i>	
Lista de Tabelas	
Lista de Figuras	
Lista de Fotomicrografias	
Lista de Fotografias	
CAPÍTULO I.....	01
1 INTRODUÇÃO.....	01
1.1 O Problema.....	01
1.2 Gerenciamento do Problema.....	02
1.3 Abatimento das Drenagens Ácidas.....	03
CAPÍTULO II.....	08
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	08
2.1 Geração de Acidez.....	08
2.2 Pilhas de Estéreis.....	13
2.2.1 Processos externos e suas variáveis.....	15
2.2.2 Construção das pilhas.....	16
2.2.3 Infiltração e fluxo de água para o interior das pilhas.....	16
2.2.4 Transporte de calor e oxigênio.....	20
2.2.5 Processos geoquímicos locais.....	22
2.3 Abatimento das Drenagens.....	23
2.3.1 Neutralização da acidez.....	25
2.3.2 Coberturas úmida e seca.....	30
2.3.3 Formação de camada impermeável ou camada dura " <i>hard pan</i> "....	32
CAPÍTULO III.....	42
3 MINERAÇÃO DE CARVÃO NA MINA DE CANDIOTA - RS.....	42
3.1 Localização e Descrição.....	42
3.2 Considerações Climáticas.....	42
3.2.1 Temperatura.....	45
3.2.2 Ventos.....	45
3.2.3 Insolação.....	45
3.2.4 Umidade relativa e evaporação.....	46
3.2.5 Chuvas.....	46
3.3 Área de Mineração.....	47
3.4 Impactos Ambientais.....	52
3.4.1 Pilhas de estéril.....	53
3.4.2 Situação atual.....	61
3.4.3 Deposição das cinzas.....	63
3.4.4 Plano de recuperação de áreas degradadas.....	63

CAPÍTULO IV	67
4 MATERIAIS E MÉTODOS	67
4.1 Amostragem e Preparação das Amostras	67
4.1.1 Amostras líquidas.....	67
4.1.2 Amostras sólidas.....	69
4.1.3 Agentes de neutralização.....	71
4.2 Ensaio Preliminares	71
4.3 Procedimentos Experimentais	72
4.4 Medida da Condutividade Hidráulica	77
4.5 Análises Mineralógicas	80
CAPÍTULO V	81
5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	81
5.1 Amostras Líquidas	81
5.2 Amostras Sólidas	82
5.2.1 Determinação da umidade do material.....	82
5.2.2 Análise granulométrica.....	83
5.2.3 Análises química e mineralógica.....	84
5.2.4 Determinação do potencial de neutralização.....	92
5.2.5 Determinação das densidades e volume intersticial.....	96
5.3 Agentes de Neutralização	96
5.3.1 Ensaio cinéticos.....	98
5.4 Geração de Drenagens Ácidas	100
5.5 Precipitação Química e Formação da Camada Dura	108
5.5.1 Considerações gerais.....	108
5.5.2 Interface aluminossilicato/calcário-cal hidratada.....	109
5.5.3 Interface carbonato-cal hidratada/estéril.....	117
5.5.4 Potencial Redox.....	120
5.5.5 Permeabilidade.....	121
5.5.6 Reações geoquímicas abaixo da camada de calcário.....	125
CAPÍTULO VI	128
6 CONCLUSÕES	128
BIBLIOGRAFIA	132

Resumo

O objetivo da presente tese foi o estudo da formação de barreiras geoquímicas visando ao abatimento das drenagens ácidas geradas pelo estéril piritoso da Mina de Candiota, localizada no Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. O estudo, além de envolver o estéril e as cinzas da própria mina, utilizou também aluminossilicatos, calcário e cal hidratada. O contato da solução ácida através destes materiais, propicia a formação de fases mineralógicas secundárias (camada dura). Com o decorrer do experimento, a tendência é o aumento da espessura da camada, diminuindo drasticamente a permeabilidade do material. Os experimentos foram realizados em cinco colunas e cinco lisímetros, com diferentes combinações dos materiais retro mencionados, e trabalhou-se com drenagem ácida sintética. Para cada ciclo, foram monitorados os parâmetros químicos e físico químicos das lixívias.

A presença do par Fe (II)/Fe (III) nas drenagens ácidas acarreta a precipitação de vários compostos que formam a barreira geoquímica: goethita (HFeO_2), melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), lepidocrocita (γFeOOH), e jarosita ($\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$). Com a presença dos aluminossilicatos existe a probabilidade da formação de fases mineralógicas secundárias como gibbsita (Al(OH)_3), etringita $\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}\}$, jurbanita ($\text{Al(OH)SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), basaluminita $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, alunita $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Por apresentarem grandes volumes molares, estes compostos propiciam uma baixa condutividade hidráulica, obstruindo o fluxo de oxigênio e água, inibindo desta maneira o crescimento de bactérias (*Thiobacillus ferrooxidans* e *Thiobacillus thiooxidans*) catalisadores da oxidação do Fe (II).

Os resultados comprovaram que o estéril é de fato gerador de acidez e que, apesar do tempo relativamente curto (35 semanas), para formação de fases mineralógicas secundárias cristalinas, a difração de raios-X (DRX), detectou a presença, dos minerais melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), metahohmanita ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), etringita $\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}\}$ e coríndon (Al_2O_3). Devido às precipitações ocorridas, verificou-se decréscimos significatos na permeabilidade, sendo que no experimento onde a cinza foi misturada com o corretivo alcalino, o coeficiente hidráulico atingiu o valor de $1,22 \times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Os experimentos continuam em andamento e com o decorrer do tempo a tendência é que, principalmente nos lisímetros onde o calcário foi misturado à cal hidratada, venham a

ser alcançados coeficientes hidráulicos da ordem de 10^{-7} - 10^{-9} cm.s⁻¹ adequados para um bom selante.

Abstract

The formation of geochemical barriers was studied in an attempt to abate acid rock drainage (ARD) generated by the pyritic waste of the Candiota coal mine, located in the State of Rio Grande do Sul, Brazil. The study used pyritic waste from the mine site, ash from a nearby thermal power plant and alumino-silicates, limestone and hydrated lime from other sites. As the acidic solution percolated through the material, a secondary mineralogical phase, hard-pan, was formed. The thickness of the hard pan increased with time, thereby decreasing drastically the permeability of the layered material. Five columns and five lysimeters were set up using different combinations of the aforementioned materials. A synthetic ARD solution was allowed to percolate through the columns and lysimeters and the chemical and physico-chemical parameters of the leachate were monitored.

The presence of Fe (II) and Fe (III) in the acid drainage lead to the precipitation of various composites which formed the geochemical barrier: goethite (HFeO₂), melanterite (FeSO₄.7H₂O), lepidocrocite (γ FeOOH), jarosite (KFe₃(OH)₆(SO₄)₂). The use of aluminosilicates facilitated the formation of additional mineralogical phases such as gibbsite (Al(OH)₃), ettringite {Ca₆[Al(OH)₆]₂(SO₄)₃.26H₂O}, jurbanite (AlOHSO₄.5H₂O), basaluminite Al₄(SO₄)(OH)10.5H₂O, alunite KAl₃(SO₄)₂(OH)₆ and even gypsum (CaSO₄.2H₂O). The large molar volumes of these compounds decreased the hydraulic conductivity of the hard pan layer, obstructing the flow of oxygen and water, and inhibiting the growth of bacteria (*Thiobacillus ferrooxidans* and *thiooxidans*) which catalyze Fe (II) oxidation.

The results showed that the overburden is in fact acid generator and that in spite of the short period (35 weeks) for the formation of crystalline secondary mineralogical phases, X-rays diffraction (XRD) detected melanterite (FeSO₄.7H₂O), gypsum (CaSO₄.2H₂O), metahohmanite (Fe₂(SO₄)₂(OH)₂.3H₂O) ettringite {Ca₆[Al(OH)₆]₂(SO₄)₃.26H₂O} and corundum (Al₂O₃). A decrease in permeability was observed as a result of the precipitations and in the experiment in which ash was mixed with the alkaline corrective, the hydraulic coefficient reached of 1.22×10^{-5} cm.s⁻¹. Experiments continue and as time progresses the trend is that mainly in the lysimeters where limestone was mixed with hydrated lime, hydraulic coefficients ranging 10^{-7} - 10^{-9} cm.s⁻¹ will be reached, as demanded in a good barrier.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Sulfetos mais comuns e respectivos produtos de oxidação.
Tabela 2.2	Comparação dos fatores de drenagem ácida em pilha de estéril e bacias de rejeitos.
Tabela 2.3	Grupo de minerais de acordo com as suas capacidades de neutralização.
Tabela 2.4	Alguns minerais que poderão ser formados na barreira geoquímica.
Tabela 3.1	Análise comparativa de águas da Região de Candiota.
Tabela 3.2	Análise química das drenagens da Mina Candiota.
Tabela 4.1	Pontos de monitoramento das Drenagens da Mina de Candiota.
Tabela 4.2	Disposição dos materiais nos lisímetros.
Tabela 4.2 (a)	Disposição dos materiais nas colunas.
Tabela 4.3	Composição química da solução sintética (drenagem ácida).
Tabela 5.1	Análise química das drenagens da Mina de Candiota/RS.
Tabela 5.2	Valores relativos da umidade do estéril da Mina de Candiota.
Tabela 5.3	Análise granulométrica do estéril original.
Tabela 5.4	Análise granulométrica do estéril deslamado.
Tabela 5.5	Análise química do estéril deslamado.
Tabela 5.6	Distribuição do enxofre por fração granulométrica.
Tabela 5.7	Composição mineralógica determinada por DRX e MEV em algumas frações da amostra de estéril fresco.
Tabela 5.8	Composição mineralógica determinada por DRX e MEV em algumas frações da amostra de estéril intemperizado.
Tabela 5.9	Grupo de minerais de acordo com suas capacidades de neutralização.
Tabela 5.10	Potencial de neutralização dos materiais.
Tabela 5.11	Valores da PN:PA para a designação de material não gerador de ácido.
Tabela 5.12	Resultados obtidos nos testes para determinação dos volumes intersticiais e de retenção.
Tabela 5.13	Composição química dos corretivos alcalinos utilizados nos experimentos.
Tabela 5.14	Distribuição granulométrica da cinza.
Tabela 5.15	Distribuição granulométrica da albita.
Tabela 5.16	Distribuição granulométrica do calcário.
Tabela 5.17	Distribuição granulométrica do nefelino sienito.
Tabela 5.18	Reações responsáveis pela oxidação da pirita.
Tabela 5.19	Estágios seqüenciais da oxidação da pirita.
Tabela 5.20	Ordem de precipitação em soluções diluídas, com o aumento do pH.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1** Ilustração simplificada do processo de formação da barreira geoquímica.
- Figura 2.1** Atuação das bactérias no processo de oxidação da pirita.
- Figura 2.2** Interação dos grupos de processo entre si e com as variáveis e processos externos.
- Figura 2.3** Influência da precipitação pluviométrica no processo de drenagem ácida de rochas.
- Figura 2.4** Modelo para geração da acidez por um longo período.
- Figura 2.5** Fendas na pilha de estéril de carvão na Mina de Candiota causadas pelo intemperismo. Embaixo, as drenagens ácidas provenientes da oxidação da pirita.
- Figura 2.6** Influência do pH nos processos geoquímicos.
- Figura 3.1** Localização das ocorrências e das principais jazidas de carvão.
- Figura 3.2** Dados meteorológicos coletados entre 1973 e 1984 pela Companhia Estadual de Energia Elétrica – CEEE.
- Figura 3.3** Gráfico demonstrativo das precipitações pluviométricas (acumulado e média anual) em Candiota.
- Figura 3.4** Mapa de localização do empreendimento e dos pontos de monitoramento ambiental das águas de superfície.
- Figura 3.5** Perfil geológico médio elaborado pela CRM a partir de sondagens disponíveis, válido como indicativo para o setor norte da Malha IV, representativo das áreas atualmente em processo de lavra.
- Figura 3.6** Produção anual de carvão ROM da Mina de Candiota nos últimos 11 anos.
- Figura 3.7** Mapa da Região de Candiota.
- Figura 3.8** Variação do pH para os pontos Branco (B), 02 e 07.
- Figura 3.9** Variação do pH para os pontos Branco (B), 04 e 05.
- Figura 3.10** Variação do pH para os pontos Branco (B), 11 e 12.
- Figura 3.11** Variação do sulfato para os pontos Branco (B), 11 e 12.
- Figura 3.12** Perfil típico dos depósitos de cinzas localizados nos vazios dos cortes centrais da área de mineração, na mina de Candiota.
- Figura 4.1** Esquema simplificado do lisímetro carregado com cinza encapsulada pelo estéril reativo.
- Figura 4.2** Lisímetro carregado com cinza encapsulada pelo estéril, acrescido dos corretivos alcalinos.
- Figura 4.3** Disposição do material nas colunas.
- Figura 4.4** Representação esquemática do encapsulamento das cinzas na Mina Candiota.
- Figura 4.5** Esquema simplificado do ciclo hidrológico típico para uma pilha de estéril.
- Figura 4.6** Permeâmetro de nível constante.
- Figura 4.7** Representação esquemática para a medida da condutividade hidráulica.
- Figura 5.1** Representação esquemática do diagrama Eh – pH.
- Figura 5.2** Fluxograma de blocos ilustrando o procedimento de caracterização de estéreis da Mina de Candiota, Companhia Riograndense de Mineração.
- Figura 5.3** Difratoograma da amostra global do estéril fresco.

- Figura 5.4** Difratoograma do estéril fresco (fração 20/35 # não magnética afundado), com visível predominância da pirita.
- Figura 5.5** Difratoograma do estéril intemperizado (fração 20/35 # não magnética afundado), com ausência da pirita.
- Figuras 5.6 e 5.7** Variação do pH em função do tempo para a albita e o nefelino.
- Figuras 5.8 e 5.9** Variação das concentrações de potássio para a albita e o nefelino.
- Figuras 5.10 e 5.11** Variação das concentrações de alumínio para a albita e o nefelino.
- Figuras 5.12 e 5.13** Variações do pH e do potencial redox.
- Figuras 5.14 e 5.15** Variações da condutividade e sólidos em suspensão.
- Figuras 5.16 e 5.17** Evolução das concentrações do par Fe(II)/Fe(III) e sulfato.
- Figuras 5.18 e 5.19** Evolução das concentrações do alumínio e zinco.
- Figura 5.20** Evolução da concentração do manganês.
- Figura 5.21** Oxidações química e biológica do Fe(II).
- Figura 5.22** Medições da vazão da descarga ao longo do tempo.
- Figura 5.23** Variação do pH e da concentração do Fe.
- Figura 5.24** Transformação do Fe(II,III), na interface de oxirredução na água ou sedimentos.
- Figura 5.25** Diagrama Eh/pH para o ferro.
- Figura 5.26** Diagrama simplificado das reações de solubilização e precipitação para o Fe e Al ocorridas no interior dos lisímetros.
- Figura 5.27** Difratoograma DRX para a amostra coletada no Lisímetro II.
- Figura 5.28** Formação de complexos com os ligantes (ânions) em função do pH em soluções diluídas.
- Figura 5.29** Variações do pH e da concentração de Al.
- Figura 5.30** Difratoograma DRX para a amostra coletada no Lisímetro III.
- Figura 5.31** Variações do pH e Eh ao longo dos lisímetros.
- Figura 5.32** Faixas de condutividade hidráulica para diferentes materiais.
- Figura 5.33** Vazões de descarga (a) – Lisímetros, (b) e (c) – colunas.
- Figura 5.34** Difratoograma DRX para a amostra da coluna (CV).
- Figura 5.35** Variação do pH da água intersticial na base das colunas e lisímetros.
- Figura 5.36** Variação do Eh da água intersticial na base das colunas e lisímetros.

LISTA DE FOTOMICROGRAFIAS

- Fotomicrografia 5.1** Grãos de pirita inclusos na matriz argilo-ferruginosa.
- Fotomicrografia 5.2** Precipitado de jarosita estéril do intemperizado.
- Fotomicrografia 5.3** Grãos de pirita liberados no estéril fresco.
- Fotomicrografia 5.4** Pirita inclusa nos interstícios do carvão.

LISTA DE FOTOGRAFIAS

- Fotografia 2.1** Seção de uma pilha de estéril de minério de ouro da Mina de Cinacola, Queen Charlotte Island, B.C. – Canadá.
- Fotografia 2.2** Pirita oxidada de coloração amarelo ocre na base de uma pilha de estéril de carvão da Mina de Candiota, Bagé, RS.
- Fotografia 3.1** Detalhes da oxidação química e biológica da pirita, apresentando a coloração amarelo ocre característica do sulfato ferroso.
- Fotografia 3.2** Drenagem ácida das pilhas de estéril da Malha II exaurida. Observar a tonalidade vermelho-amarelada característica dos precipitados do Fe III.
- Fotografia 3.3** Drenagens ácidas de uma pilha de estéril. Observa-se que a pilha apesar de apresentar algum tipo de vegetação, não foi suficiente para evitar o surgimento das drenagens ácidas. O exemplo é bem ilustrativo, mostrando claramente que existe a necessidade de uma cobertura efetiva, diminuindo com isso o coeficiente hidráulico evitando a penetração do oxigênio e da água da chuva, elementos essenciais à geração de ácido.
- Fotografia 3.4** Detalhe da drenagem ácida dos estéreis da mineração de carvão.
- Fotografia 3.5** Encapsulamento das cinzas (i) em primeiro plano a cobertura simples de argila, (ii) bordas laterais com o estéril da mineração, e (iii) ao fundo parte clara observa-se as cinzas a serem encapsuladas.
- Fotografia 3.6** Estéril exposto às intempéries e parte do lago da foto anterior.
- Fotografia 3.7** Vista parcial de local onde a cinza foi encapsulada, observando-se em primeiro plano a cobertura de argila vermelha, e em segundo plano o estéril.
- Fotografias 5.1 e 5.2** Início da precipitação dos oxi-hidróxidos de ferro entre as camadas do aluminossilicato e carbonato.
- Fotografias 5.3 e 5.4** Precipitação dos oxi-hidróxidos de ferro após 35 semanas.
- Fotografia 5.5** Retirada da camada dura da coluna **CV**.
- Fotografia 5.6** Camada dura formada a partir da cinza + corretivo alcalino.

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

1.1 O Problema

Durante a exploração de determinados tipos de jazidas minerais, como aquelas que contêm mineral sulfetado ou jazimentos de carvão, são geradas grandes quantidades de resíduos potencialmente reativos. Tanto na fase de lavra, bem como após a paralisação da mineração, sob a ação das intempéries este material poderá se transformar em fonte geradora de drenagens ácidas, acarretando sérias conseqüências ao meio ambiente. A geração das drenagens ácidas resulta na contaminação das águas de superfície e subterrânea, requerendo com isso técnicas de tratamento dispendiosas que resolvem o problema a curto prazo. Por outro lado, alguns pontos devem ser levados em consideração no que se refere às implicações que surgirão em um período mais prolongado, após o encerramento das atividades e fechamento da mina.

A indústria mineira como qualquer outra atividade humana, também apresenta uma série de problemas ambientais a ela associados, dentre os quais podemos citar: as poluições sonora, do ar e da água, impacto visual, vibrações do solo, etc. Pelo que se depreende da literatura especializada, é consenso geral que a poluição dos fluxos de água na forma de drenagens ácidas de mina (DAM), tem sido considerado o principal alvo a ser enfrentado pela indústria, porque esses efluentes podem contaminar as fontes de suprimento de água potável durante décadas após o encerramento da atividade mineira (ENVIRONMENT AUSTRALIA, 1997). As principais características químicas e físico-químicas das drenagens são as seguintes: baixo pH, o que restringe ou elimina a maioria dos organismos vivos, altos níveis de acidez, sulfato total, metais e/ou íons tóxicos e, finalmente, a precipitação anômala de hidróxidos, óxidos e carbonatos.

O controle dos efluentes ácidos durante e após a exploração da jazida freqüentemente é muito caro. Embora a neutralização seja um processo

eficiente e venha sendo utilizado na mineração por décadas, pode se tornar um pesado fardo financeiro a ser enfrentado por qualquer companhia de mineração que tenha a obrigatoriedade de controlar a qualidade da água por dez, se não centenas de anos.

1.2 Gerenciamento do Problema

A estratégia de gerenciamento mais efetiva em termos de custos para o problema da oxidação dos sulfetos, é a integração dos controles hidrogeológicos e de oxidação em todos os estágios da mineração, ou seja, desde o planejamento até o fechamento da mina, e trabalhar de maneira coordenada para minimizar os riscos do desenvolvimento das drenagens ácidas.

Basicamente, a estratégia de controle requer a exclusão de um ou mais fatores que contribuem para a geração das águas ácidas, isto é, mineral sulfetado, oxigênio e água. Naqueles locais em que as drenagens não podem ser eliminadas, elas devem ser tratadas ou a liberação para os corpos receptores à mineração deve ser controlada a uma determinada taxa de vazão, de modo que não venham a causar danos ao meio ambiente.

A minimização das drenagens ácidas requer o controle dos seguintes parâmetros:

- as taxas de oxidação dos sulfetos e geração de ácido, restringindo o acesso do oxigênio e/ou da água, inibindo desta forma a atuação dos microorganismos catalisadores como as bactérias das espécies *Thiobacillus thiooxidans* e *ferrooxidans*;
- percolação da água através do material para inibir a migração ou transporte dos produtos de oxidação oriundos da superfície das partículas oxidadas; e,
- balanço entre alcalinidade e acidez, de forma que os produtos de oxidação e outros constituintes solúveis, sejam precipitados e imobilizados dentro do material.

1.3 Abatimento das Drenagens Ácidas

Dentre os fatores retro mencionados, a redução da disponibilidade de oxigênio é o controle mais efetivo sobre a taxa de oxidação. Uma cobertura que apresente uma baixa permeabilidade à difusão do oxigênio, provavelmente também irá restringir o movimento da água intersticial e de percolação, reduzindo desta forma não só a taxa de oxidação como também os produtos de transporte. A melhor prática de gerenciamento ambiental requer uma adaptação específica para as fontes geradoras e uma compreensão do meio ambiente local para que se obtenha a forma de cobertura mais adequada (ENVIRONMENT AUSTRALIA, 1997).

O controle da produção das drenagens ácidas freqüentemente é levada em consideração, quando se deseja recuperar a terra e retorná-la ao estado produtivo. Entre as poucas técnicas disponíveis para este propósito, o mais freqüente é o uso de coberturas instaladas sobre as bacias de rejeito ou pilhas de estéril existentes. No entanto, os custos envolvidos com essas coberturas são muito altos, sendo que as estimativas giram em torno de 50.000 a 100.000 US\$/hectare para uma cobertura simples e entre 200.000 a 400.000 US\$/hectare para uma cobertura de selagem (GOLDER ASSOCIATES).

Atualmente, devido às restrições ambientais existentes, a selagem de bacias de rejeito ou pilhas de estéril reativos, configura-se como sendo o maior item do custo, dentro do ciclo de vida de uma mina. O tratamento do efluente ácido, manuseio da polpa do rejeito e custos de fechamento, podem mesmo serem maiores do que os custos da construção inicial e operação. Além das medidas de controle retro mencionadas para minimizar a oxidação dos sulfetos, algumas estratégias de disposição e operação do material reativo podem ser desenvolvidas com a mesma finalidade, a saber:

- a pilha de estéril pode ser compactada para reduzir os espaços, inibindo desta forma o aceso do oxigênio e umidade;

- camadas de solo impermeável inclinadas podem ser inseridas durante a disposição do material, de forma a inibir o acesso do ar e água, além de “direcionar” o escoamento da drenagem para a região perimetral da pilha;
- como alguns tipos de cobertura por serem preferencialmente requeridos para os materiais reativos, a altura do local de disposição deve ser maximizada de forma a reduzir a área superficial a ser coberta, devido ao alto custo da cobertura;
- preferencialmente colocar o material mais reativo, com maiores teores de enxofre, nos locais mais profundos, de forma que possa ser facilmente encoberto ou submerso; e,
- utilizar somente material não reativo para a construção de estradas, barragens e diques (WELCH, 1997).

A infiltração da água para o interior de uma pilha ou bacia de rejeito pode ser facilmente controlada; no entanto, uma vez que não seja utilizado um material de comprovada impermeabilidade (p. ex. membrana sintética), parte dessa água residual conseguirá penetrar através da cobertura. Uma barreira que reduza efetivamente a infiltração, necessita apresentar um alto grau de saturação que limitará a difusão do oxigênio para o interior da pilha. Como regra geral, é muito mais fácil controlar o fluxo de oxigênio através de uma cobertura seca do que controlar a infiltração (exceção feita às membranas sintéticas). Dessa forma, uma importante função da cobertura seca é propiciar uma barreira ao transporte do oxigênio atmosférico até a superfície do mineral sulfetado. Outra finalidade a ser alcançada é a de reduzir a infiltração da água para a massa de material reativo, diminuindo dessa forma a quantidade de efluente contaminado. De acordo com as considerações acima (MEND PROJECT 2.20.1, 1994), os materiais para serem empregados em uma cobertura seca devem ser classificados como se segue:

Classificação do Material	Função da cobertura na inibição da DAM
Barreiras contra o transporte de O_2	<ul style="list-style-type: none"> atuam na retenção da umidade, propiciando dessa forma uma barreira com baixa difusão para o oxigênio atmosférico.
Barreiras consumidoras de O_2	<ul style="list-style-type: none"> atuam como consumidoras de oxigênio, propiciando uma baixa concentração de O_2 na interface.
Barreiras inibidoras da reação de oxidação	<ul style="list-style-type: none"> atuam no sentido de inibir a reação através da neutralização do ácido e elevação do pH.

Dentre as três condições acima mencionadas, as barreiras geoquímicas podem ser incluídas na terceira categoria durante sua formação e na primeira categoria após sua formação, pois impedem o fluxo de oxigênio e água para o interior do material reativo.

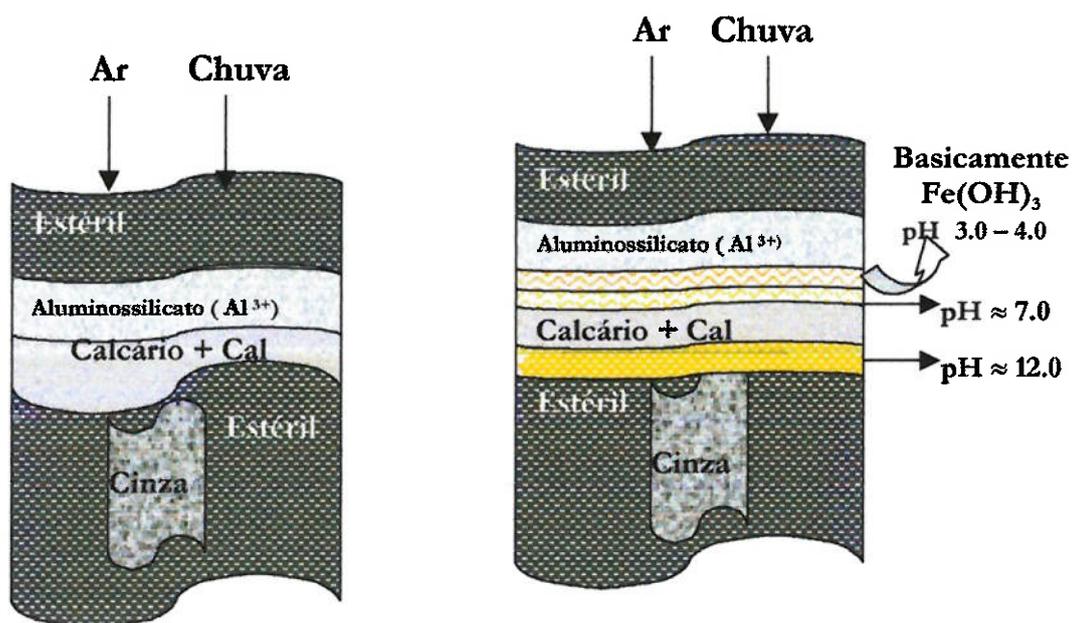


Figura 1.1 - Ilustração simplificada do processo de formação da barreira geoquímica.

Diversos autores, BOORMAN; WATSON (1976), SIWIK; PAYANT e WEEKLAND (1989), KALIN, EVERDINGEN, McCREADY (1992), AHMED (1994, 1995), TASSÉ et al. (1997) e ETTNER, BRAASTAD (1999), dentre outros, têm especulado sobre o potencial da formação das camadas duras, com o objetivo de restringir tanto o transporte dos metais dissolvidos, como a difusão do oxigênio atmosférico ao longo de uma pilha e/ou bacia de rejeito. As restrições para os dois casos

estão baseadas nos dados obtidos na bacia de rejeito da mina de Heath Steele (New Brunswick) e Waite Amulet (Quebec), onde dois tipos de camadas formaram-se naturalmente ao longo dos anos.

A função dessa barreira é criar um ambiente no qual resulte uma significativa redução das taxas intrínsecas de oxidação dos sulfetos. Tanto a taxa de oxidação bacteriológica quanto a química, são dependentes das condições do micro ambiente. A Figura 1.1 ilustra o esquema adotado nos experimentos para a formação da barreira geoquímica. Sob a influência do ar atmosférico e da água da chuva, haverá a formação de drenagem ácida que ao entrar em contato com uma camada de albita e/ou nefelina sienito, reagirá, uma vez que os silicatos participam fortemente na neutralização do ácido em pH baixo (BLOWES; PTACEK 1994, PERKINS et al. 1995). A dissolução pode ser total ou pode envolver um rearranjo para uma fase mais estável. Em consequência das reações do aluminossilicato com o ácido, primeiramente ocorrerá a liberação do Al^{3+} e em seguida a elevação do pH da solução para a faixa 3.5 – 4.5, com a formação do $Fe(OH)_3$. A precipitação do hidróxido de ferro não só libera H^+ , como também remove o $Fe(III)$ da solução, interferindo dessa forma na oxidação dos sulfetos pelo $Fe(III)$. Os oxidróxidos de alumínio e ferro recém precipitados, também podem criar sítios propícios à sorção de metais traços. Ao contato com a camada de calcário/cal hidratada, ocorrerá a elevação do pH da solução para valores superiores a 7,0, ensejando a precipitação do $Al(OH)_3$, além da formação de outras fases mineralógicas secundárias. Nos sistemas de drenagens ácidas, a oxidação da pirita produz quantidades elevadas de sulfato. Em um sistema que se utiliza aluminossilicatos e cal como agentes neutralizantes, além do próprio alumínio que encontra-se em solução, ainda ocorrerá mais um acréscimo do referido íon, devido à presença do silicato. Uma vez que ocorrerá também a elevação do pH, o sistema terá todos os pré requisitos necessários para a precipitação do sulfoaluminato de cálcio hidratado como por exemplo a etringita $\{Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26 H_2O\}$ retardando a hidratação dos aluminatos tricálcicos, agregando-os sob a forma de um cimento e concreto (METHA; MONTEIRO 1986, apud MOHAMED et al. 1995).

Em uma mina com problema de drenagem ácida, as vantagens em se verificar o potencial de formação das barreiras geoquímicas é que, uma vez atingidos valores da ordem de 10^{-8} cm.s⁻¹ para a condutividade hidráulica da camada dura formada, haverá tão somente a necessidade de uma cobertura simples, que é muito menos dispendiosa do que uma cobertura de selagem. Em função de uma condutividade hidráulica desta ordem de grandeza, haverá um volume mínimo de efluente necessitando de tratamento.

Indubitavelmente a química do sistema proposto neste trabalho é bastante complexa e existe a possibilidade da formação de um considerável número de minerais. Além disso o sistema é complicado pelo fato de que os minerais formar-se-ão sob condições oxidantes. Porém com o passar do tempo, o micro ambiente deverá tornar-se redutor. Em outras palavras, os minerais inicialmente formados não devem ser somente meta-estáveis termodinamicamente, como também terão que readaptar-se as mudanças eletroquímicas do ambiente (MOHAMED et al. 1995).

CAPÍTULO II

2 REVISÃO DA LITERATURA

Um dos desafios ambientais que a mineração e a indústria mineira de um modo geral vêm enfrentando atualmente, são os crescentes níveis de metais lançados ao meio ambiente devido às atividades de lavra, processamento e metalurgia. Efluentes líquidos, águas da mina, bacias de rejeitos e pilhas de estéreis, podem contribuir para a geração de resíduos potencialmente prejudiciais, contaminando solos e lençóis freáticos dentro, ao redor e fora do local da mina. Os rejeitos são constituídos de silicatos, óxidos e minerais sulfetados descartados durante o processamento mineral, e normalmente são descarregados em bacias sob a forma de polpa, predominantemente com partículas de tamanhos que variam de 1µm a 1mm (silte e areia fina). O estéril é essencialmente material da rocha encaixante e/ou de baixo teor que foi removido para que se tivesse acesso ao corpo mineral de interesse. Normalmente este material é composto de partículas que variam de silte até matacões, e freqüentemente encontra-se disposto em grandes pilhas.

Os resíduos da mineração incluem metais, radionuclídeos e vários ânions solúveis. A liberação desses metais dos resíduos da mineração é facilitada pela geração de ácido. Juntamente com os contaminantes dissolvidos, os efluentes acidificados geralmente são denominados como drenagem ácida de mina (DAM) ou drenagem ácida de rochas (DAR) (PAKTUNCK, 1999).

2.1 Geração de Acidez

Os minerais sulfetados oxidam-se, gerando drenagens com baixos valores de pH, contendo altas concentrações de SO_4^{2-} , Fe(II)/Fe(III) e outros metais que foram solubilizados. Além desses inconvenientes, a percentagem de sólidos dissolvidos também é bastante elevada, sendo que com o passar do tempo, ocorre o fenômeno da infiltração e percolação através do corpo da

barragem/pilha de estéril, e a conseqüente possibilidade de contaminação das águas de superfície e do lençol freático (BLOWES et al. 1995).

As minerações de carvão são responsáveis por uma grande parcela dos problemas de drenagens ácidas em muitos locais no mundo, principalmente nos Estados Unidos, que é um dos maiores produtores mundiais desse bem mineral. Por outro lado, um outro grande problema é quando os sulfetos disseminados em distintos materiais geológicos usados em construções, minas de minério metálicas e outros tipos de escavações profundas, também ficam expostos às intempéries.

Muito embora existam diversos tipos de minerais sulfetados, os sulfetos de ferro (pirita e a marcassita), são os que ocorrem com mais freqüência nas minerações de carvão. Além do ferro, outros metais também combinam-se com o enxofre ou podem complexar-se com os sulfetos de ferro (Tabela 2.1). Esses outros sulfetos metálicos também podem causar drenagens ácidas nas minerações de cobre, chumbo, zinco e níquel, mas os principais produtores de ácido são a pirita e a marcassita (GEORGOPOULOU et al. 1995).

O enxofre encontrado no carvão e nas rochas encaixantes pode ocorrer como enxofre orgânico, enxofre sob a forma de sulfato e enxofre pirítico. Algumas espécies parecem ter sido introduzidas nos interstícios do carvão após a conversão da turfa, como evidencia-se através das coberturas de pirita localizadas nas trincas ou fendas verticais. Grande parte da pirita presente nas encaixantes e estéreis, ocorre como grãos cristalinos muito pequenos, intimamente misturados com os constituintes orgânicos do carvão. A pirita também pode estar disseminada nas camadas dos folhelhos e arenitos (TEMPLER; KOELER, 1954, apud SKOUSEN, 1997).

Tabela 2.1 - Sulfetos mais comuns e respectivos produtos de oxidação ⁽¹⁾.

Minerais	Composição	Produtos Aquosos Finais da Oxidação Completa ⁽²⁾	Possíveis Minerais Secundários formados a pH neutro ⁽³⁾
Pirita	FeS_2	Fe^{3+}, SO_4^{2-}, HO^-	Hidróxido férrico e sulfatos; gesso
Marcasita	FeS_2	Fe^{3+}, SO_4^{2-}, HO^-	Hidróxido férrico e sulfatos; gesso
Pirrotita	$Fe_{1-x}S^{(4)}$	Fe^{3+}, SO_4^{2-}, HO^-	Hidróxido férrico e sulfatos; gesso
Amorfo	FeS_2	Fe^{3+}, SO_4^{2-}, HO^-	Hidróxido férrico e sulfatos; gesso
Calcopirita	$CuFeS_2$	$Cu^{2+}, Fe^{3+}, SO_4^{2-}, H^+$	Hidróxido férrico e sulfatos. Hidróxidos e carbonatos de cobre; gesso
Arsenopirita	$FeAsS$	$Fe^{3+}, AsO_4^{3-}, SO_4^{2-}, H^+$	Hidróxidos e sulfato férrico; Arsenatos de ferro e cálcio; gesso
Galena	PbS	Pb^{2+}, SO_4^{2-}, H^+	Hidróxido, sulfato e carbonato de chumbo; gesso
Esfalerita	ZnS	Zn^{2+}, SO_4^{2-}, H^+	Carbonato e hidróxido de zinco; gesso

(1) Referência: Grupo de Trabalho da Universidade de British Columbia, 1989.

(2) Espécies intermediárias como Fe^{+2} e $S_2O_3^{2-}$ podem ser importantes.

(3) Dependendo da química aquática global, outros minerais podem se formar com, ou ao invés, desses aqui listados.

(4) Onde $x = 0$ a 2

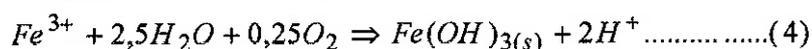
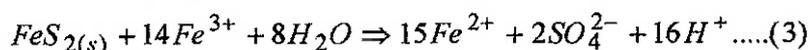
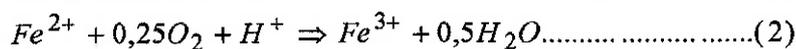
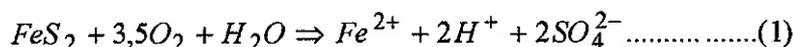
Fonte: HUTCHISON; ELLISON (1990).

No capítulo referente à discussão dos resultados, teremos a oportunidade de discutir a caracterização mineralógica dos estéreis do carvão de Candiota, onde verificou-se que o sulfeto de ferro ocorre tanto na forma de cristais liberados, como inclusos em partículas de matriz argilo-ferruginosa, e localizado nas trincas verticais do carvão.

Quando da não existência de calcário suficiente para neutralizar a acidez, e ao pH atingir valores inferiores a 3,5, ocorre a atuação de bactérias (*Thiobacillus ferrooxidans* e *Thiobacillus thiooxidans*), catalisando e acelerando a oxidação do sulfeto (GEORGOPOULOU et al. 1995). As bactérias acima mencionadas, já há bastante tempo são reconhecidas como responsáveis pela formação de ácido e geralmente essas drenagens ácidas tendem a intensificar-se com o passar do tempo. Os locais onde essas bactérias proliferam-se para produzir um efeito

prejudicial ao ambiente, recebem a denominação de “espólios” (HARRISON, 1978).

O processo geral de geração ácida quando a pirita fica exposta, pode ser descrito pela seqüência das reações, abaixo relacionadas:



Conforme descrito por STUMM; MORGAN (1996), a oxidação do sulfeto da pirita para sulfato – química ou biológica, libera o Fe(II) e acidez para o meio ambiente produzindo 2 mols de H^+ para cada mol de pirita reagido (Equação 1). Subseqüentemente, o Fe(II) dissolvido é oxidado para Fe(III), que por sua vez hidrolisa-se para a forma insolúvel de hidróxido de ferro, liberando mais acidez e recobrando as partículas do material (Equação 4). Através da Equação 3 verifica-se que a pirita também pode ser oxidada pelo Fe(III), sendo o enxofre novamente oxidado liberando acidez e Fe(II) adicional, o qual retorna ao ciclo através da Equação (2). A oxidação da pirita pelo O_2 é intermediada pelo sistema Fe(II)/Fe(III); sendo oxidada pelo Fe(III), que forma uma superfície complexa com a partícula do mineral (LUTHER, 1990 apud STUMM; MORGAN, 1996). A Figura 2.1 apresenta um esquema simplificado da atuação catalisadora das bactérias *T. ferrooxidans* e *T. thiooxidans*.

Ainda segundo os mesmos autores, a etapa determinante em valores de pH relativamente baixos freqüentemente encontrados para a dissolução da pirita, é a oxidação do Fe(II) para Fe(III), processo esse que sofre a atuação catalisadora da bactéria autotrófica (STUMM; MORGAN, 1970). Nos estudos realizados por WALSH; MITCHELL (1975), verificou-se que a oxidação da pirita processa-se quimicamente até o pH do sistema decrescer para a faixa de 3,5 – 4,0. Nesta região, o processo passa a ser catalisado bioticamente pela bactéria *Thiobacillus ferrooxidans*. Posteriormente KLEIMAN et al. (1981), demonstraram que esta bactéria também apresentava uma efetiva aceleração

da reação no primeiro estágio, quando o pH encontra-se em uma faixa superior a 4,5. A atuação catalisadora do microorganismo na oxidação do Fe(II) para Fe(III) pelo oxigênio, poderia também exercer alguma influência para a dissolução oxidante do silicato em determinados ambientes ácidos.

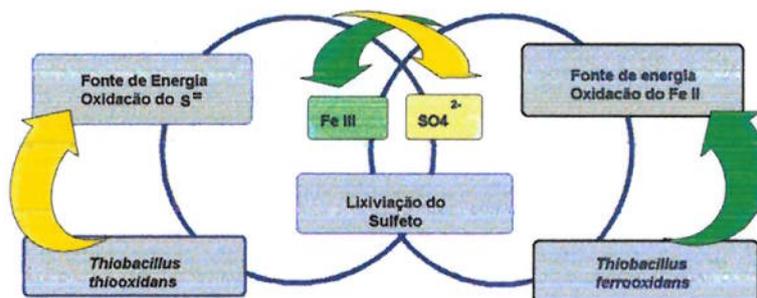


Figura 2.1 – Atuação das bactérias no processo de oxidação da pirita.

Como é de conhecimento geral, todas as reações clássicas envolvendo a seqüência da oxidação de sulfetos necessitam da presença do oxigênio atmosférico. Normalmente a quantidade de oxigênio requerida é muito pequena, ou seja, menor do que 10% do oxigênio contido no ar. Entretanto, naqueles locais onde a água representa uma fonte de oxigênio, concentrações inferiores a 0,5 mg/l, 5% da saturação nominal em águas superficiais, pode ser suficiente para contribuir para o processo de oxidação.

As equações de (1) a (4) representam genericamente, a química básica do problema da geração de ácido. Entretanto, o problema em si pode ser bem diferente, dependendo das características físicas do material, bem como das condições climáticas da região, uma vez que a água não age somente como um dos reagentes, mas também como o meio pelo qual os contaminantes são transportados para o meio ambiente. Tomando como exemplo uma determinada região árida em que jamais chove, ou chove muito pouco durante o ano, será impossível ocorrer o fenômeno das drenagens ácidas.

As possíveis fontes de geração de ácido são as seguintes:

- Mina subterrânea
- Barragem de rejeitos
- Pilhas de lixiviação
- Pilhas de estéreis
- Cava da mina
- Pilhas de estoque

Uma vez que o presente estudo refere-se às pilhas de estéril (carvão), as demais fontes potenciais geradoras de ácido não serão abordadas nesta revisão bibliográfica.

2.2 Pilhas de Estéreis

Os fatores que afetam as reações de geração de ácido, aplicam-se tanto para pilhas de estéreis quanto para bacias de rejeitos. Existe uma variedade de fatores ambientais que controlam as taxas de dissolução de um determinado metal, bem como a geração de ácido que se processa tanto para rejeitos quanto para pilha de estéril (O'KANE, 1995).

Entretanto, a DAR (drenagem ácida de rochas) é um problema muito diferente das bacias de rejeitos, devido à heterogeneidade dos tamanhos de partícula da pilha de estéril, que apresentam grandes diferenças entre si, fazendo com que a água e o ar possam penetrar livremente por todo o corpo da pilha. Estudo realizado por ROBERTSON (1988) apud BRIDGES et al. (1990), assinala que os processos controladores da geração e migração de ácido em pilhas de estéril e bacias de rejeitos, enquanto química e biologicamente similares, apresentam grandes diferenças no que diz respeito às condições físicas. As diferenças entre as condições aplicáveis para uma pilha e para uma bacia de rejeitos podem ser verificadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Comparação dos fatores de drenagem ácida em pilhas de estéril e bacias de rejeitos.

Geração de Ácido	Pilha de Estéril	Bacia de Rejeitos
(i) Fonte de enxofre	Variável em concentração e local. Condições podem variar desde bolsões ricos em enxofre até material alcalino dentro de pequenos espaços.	Condições uniformes frequentemente com altos teores de sulfetos.
(ii) Variação de pH	Condições altamente variáveis em pequenos intervalos.	Condições satisfatoriamente uniformes com algumas zonas horizontais principais.
(iii) Iniciação de uma rápida oxidação	Usualmente começa imediatamente após os primeiros estéreis serem empilhados ("disparadores do processo").	Usualmente inicia após o encerramento das atividade da mina.
(iv) Entrada de oxigênio	Penetra livremente ao longo de canais preferenciais com fluxos altamente condutivos bem como através de grandes espaços vazios na base da pilha. Efeitos "chaminé e "pulmão".	Restrito pela água nos espaços intersticiais e baixa difusividade nos espaços parcialmente saturados.
(v) Temperatura	Temperatura na pilha produzida pelo fluxo convectivo de fora para dentro da pilha. Altas taxas de oxidação são obtidas resultando em altas temperaturas distribuídas convectivamente através da pilha.	Transmissão de temperatura principalmente por condutância - baixa transmissão. Baixas taxas de oxidação resultam em baixos efeitos de temperatura localizados.
(vi) Infiltração	Infiltração rápida ao longo dos canais preferenciais.	Infiltração lenta e uniforme.
(vii) Liberação das drenagens ácidas	Grandes infiltrações ao longo da pilha ocorrendo o mesmo na base e para o lençol freático. Rápida liberação seguindo-se à geração da drenagem, algumas vezes ocorrendo ambas: neutra ou ácida.	Grande área superficial para escoamento da água de um modo em geral. Baixa infiltração. Transmissão gradual do fluxo dos processos aquáticos, de drenagem ácida neutralizada, para drenagem ácida.

Fonte: BRIDGES et al. (1990).

Os processos que contribuem para influenciar ou serem influenciados pela drenagem ácida nas pilhas de estéril, podem ser agrupados dentro das seguintes categorias:

- Processos e variáveis externas;
- Construção das pilhas de estéril;

- Infiltração e fluxos dentro das pilhas;
- Transporte de oxigênio e calor;
- Processos geoquímicos locais;
- Transporte e descarga dos contaminantes da pilha;
- Impactos causados pelas drenagens; e,
- Medidas de reabilitação.

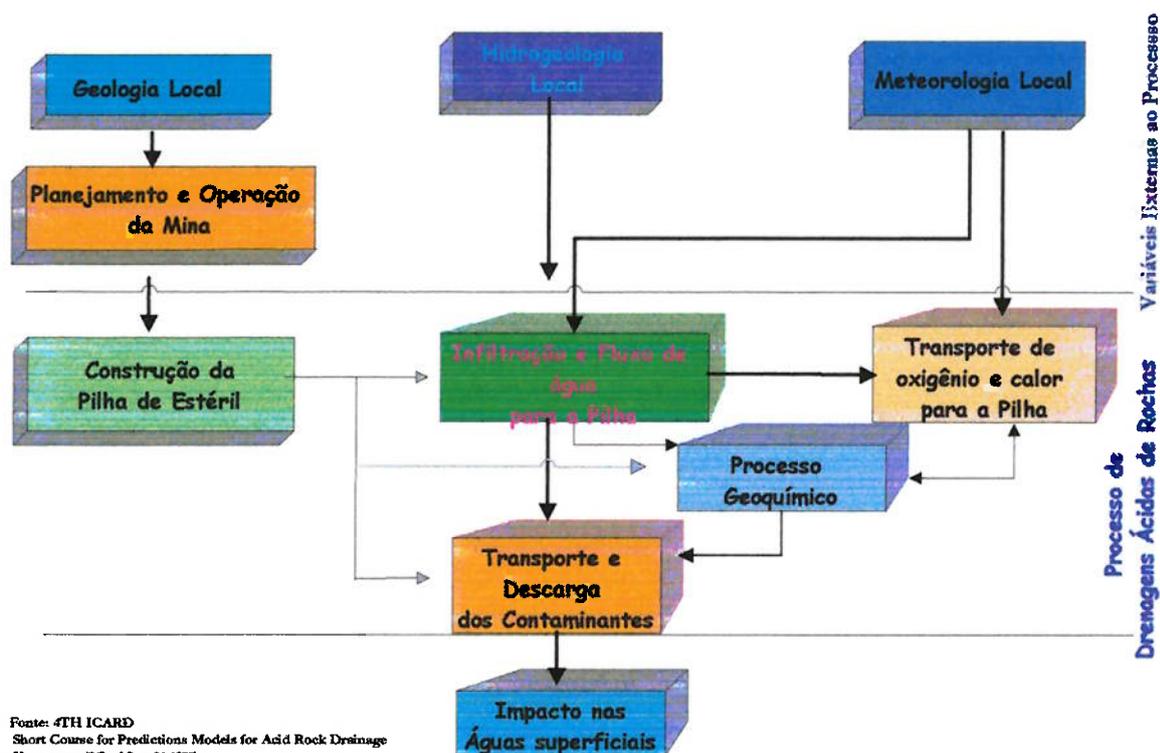


Figura 2.2 - Interação dos grupos de processo entre si e com as variáveis e processos externos.

Na Figura 2.2, podemos observar como os grupos de processos interagem entre si e com os processos e variáveis externas. A figura denota uma forte interação em uma só via quando representado por uma seta e uma dupla interação forte, quando representado por duas setas. As influências indiretas são indicadas pelas setas mais claras.

2.2.1 Processos externos e suas variáveis:

- geologia local;
- operação e plano de lavra;
- hidrogeologia local; e,

- meteorologia local.

A ligação existente entre os processos externos e os processos de drenagem ácida de rochas (DAR), geralmente ocorrem em uma só via. Em outras palavras, enquanto os fatores externos influenciam os processos de geração de ácido, estes geralmente não exercem influência sobre os fatores externos.

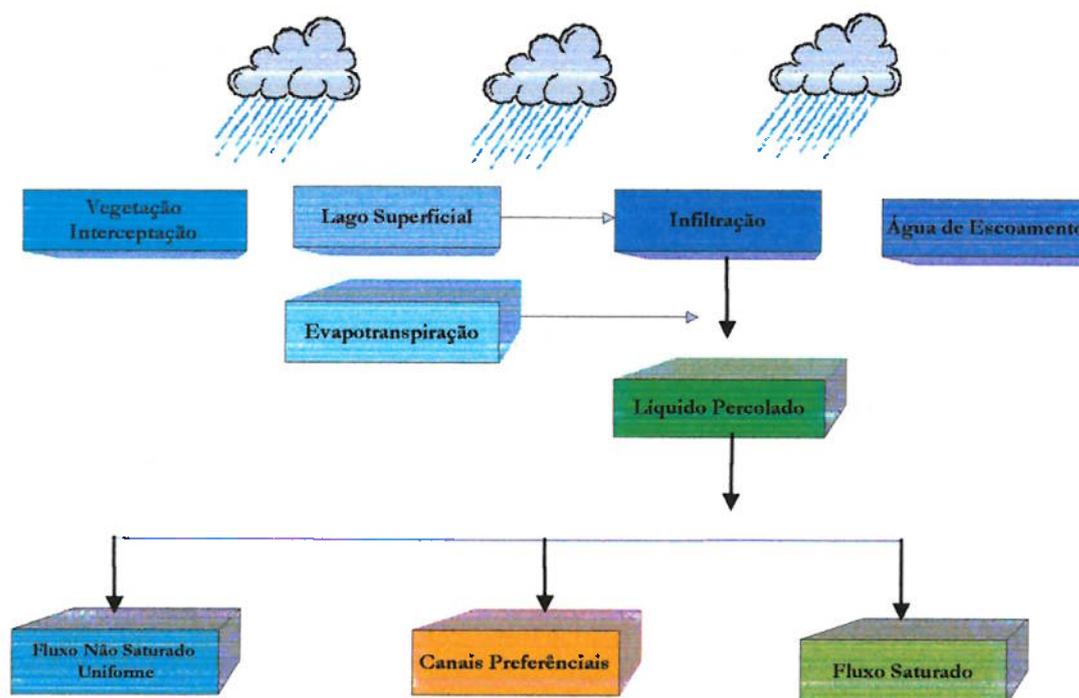
2.2.2 Construção das pilhas

O elo de ligação existente entre a construção de uma pilha e outros processos de drenagens ácidas de rochas é exclusivamente em um único sentido. O processo de construção, determina a geometria, composição e em determinado grau, as propriedades físicas, o que de certa forma afeta os demais processos. A maneira pela qual a pilha for construída também tem uma influência direta na distribuição do material com diferentes propriedades geoquímicas. Nos estudos realizados nas pilhas de estéreis da mina de Heath Steele, próximo a New Castle, na Província de New Brunswick – Canadá, os autores mencionam que a distribuição das partículas varia consideravelmente desde as frações silte/argila, até partículas grosseiras e matações, sendo que os referidos autores atribuem tal fato ao método de construção da pilha, que afeta sobretudo a distribuição das partículas. (MEND PROJECT 2.31.1^a, 1992).

2.2.3 Infiltração e fluxo de água para o interior das pilhas

Os hidrólogos usam o termo “infiltração” para se referirem à porção da chuva que não é diretamente interceptada pela vegetação superficial, coletadas em barragens, ou transportada diretamente para os riachos como água de escoamento. Na literatura concernente às drenagens ácidas de rochas (DAR), o termo “infiltração” também refere-se ao processo pelo qual a água penetra através da superfície da pilha. Na Figura 2.3 podemos observar a distinção entre “infiltração” e “percolação”, sendo que esta última refere-se somente à porção de água que penetra por todo o corpo da pilha, atingindo inclusive o lençol freático. Conseqüentemente, esta porção de água não é perdida pela evapotranspiração. A maioria dos autores não levam em consideração este

pormenor e usam o termo infiltração no sentido genérico. Para o emprego de coberturas secas é importante o conhecimento dos fluxos de água infiltrados e percolados. Para este tipo de cobertura, são utilizados materiais com diferentes condutividades hidráulicas, justamente para evitar a penetração das águas da chuva para o interior das pilhas, contribuindo com isso para o abatimento das drenagens. O fluxo da água percolada através do corpo de uma pilha pode se processar por três vias distintas (Figura 2.3).



Fonte: 4TH ICARD - Short Course for Predictions Models For Acid Rock Drainage
Vancouver, BC - May, 31 1997

Figura 2.3 - Influência da precipitação pluviométrica no processo de drenagem ácida de rochas.

O fluxo uniforme não saturado refere-se ao fluxo em resposta às forças de sucção e gravidade. A sucção resulta da afinidade da água com a superfície da rocha e a capilaridade dos poros, e depende do tamanho das partículas do solo, grau de saturação, características de molhabilidade/secagem do material. FREEZE e CHERRY (1979), HILLEL (1980), apud HOCKLEY et al. (1997), apresentam uma abordagem bem detalhada sobre o assunto.

Com relação ao fluxo através de canais preferenciais acima da linha d'água, MORIN et al. (1991), apud HOCKLEY (1997), descrevem, em trabalho realizado no campo, as evidências para a formação de canais preferenciais em pilhas de estéril, isto é, o fluxo de água através de diminutos canais. Os fatores que causam a formação de canais preferenciais são difíceis de serem incorporados em modelos matemáticos determinísticos, haja vista que, esses canais formam-se aleatoriamente.

BRIDGES et al. (1990), descrevem que os processos físicos que determinam o ambiente químico (em micro e macro escalas) em uma pilha, vêm sendo estudados cada vez mais, afim de que seja possível o desenvolvimento de um modelo matemático global. Em uma pilha de estéril constituída de material recente, podem ocorrer "bolsões" com concentrações de sulfetos mais reativos e com melhores condições para a geração de ácido, que são considerados como locais ou pontos "disparadores" ou "iniciadores" do processo. Essa região é aquela na qual o pH decresce, abaixo dos valores onde a rápida oxidação biológica se inicia. Esses locais são considerados como sendo potentes fontes (na realidade funcionam como uma série de reatores internos) de drenagem ácida de rochas que será transportada, infiltrando-se para o interior da pilha. A capacidade de neutralização nesses pontos (se houver), será consumida acarretando a queda do pH, permitindo o início da oxidação biológica. Dessa forma, a geração de ácido avança rapidamente em função dos distintos e numerosos fluxos (canais preferenciais), espalhando-se por todo o corpo da pilha.

Nas pilhas de estéril, onde as reações de oxidação dos sulfetos geram suficiente calor, a evaporação e o movimento da água sob a forma de vapor, também podem ser de grande importância.

Para melhor compreensão, o monte (pilha) pode ser dividido em colunas de fluxo vertical, sendo cada uma dessas colunas representada por um ou mais "bolsões" reativos, responsável por um canal preferencial. Na Figura 2.4 podemos melhor observar o que foi acima descrito.

Com o passar do tempo, a geração de ácido nos canais preferenciais resulta na total remoção de todo o controle de neutralização ao longo do corpo da pilha, e as reações químicas atingem a base da mesma. Isto resulta em grandes acúmulos de sais precipitados no interior e nas bases das pilhas como resultado da evaporação (Fotos 2.1 e 2.2).

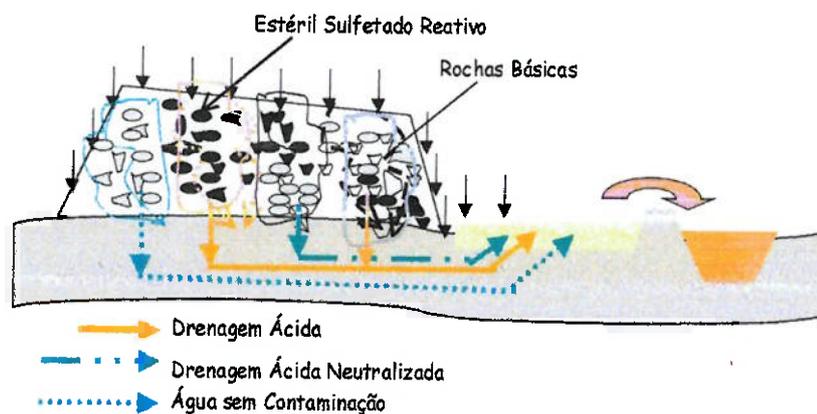


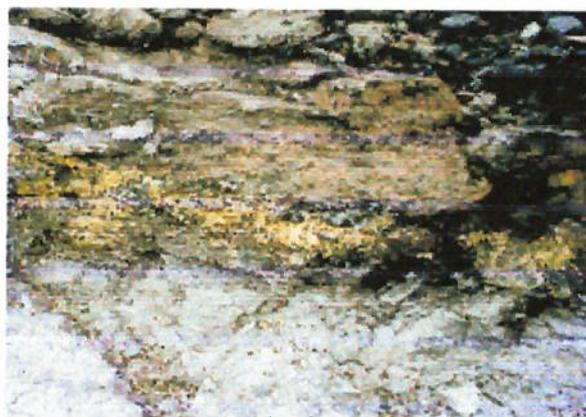
Figura 2.4 - Modelo para a geração da acidez por um longo período.

O fluxo saturado abaixo da linha d'água, refere-se ao processo de circulação da água na zona saturada. Nesta região, a água constitui-se na única fase presente dentro dos interstícios. Diferentemente do fluxo que percorre os canais preferenciais, o comportamento do fluxo saturado é bem conhecido. A equação que governa este tipo de fluxo é a equação da lei de Darcy. FREEZE e CHERRY (1979), DOMENICO e SCHWARTZ (1990), apud HOCKLEY (1997), discutiram o tema detalhadamente em muitas publicações.



Fonte: Norecol, Dames & Moore (1994).

Fotografia 2.1 - Seção de uma pilha de estudos da Mina de Cinola (ouro) localizada em Queen Charlotte Island, B.C. – Canadá. Chama-se a atenção para o material de tonalidade ocre (reagido) e o material de coloração esverdeada ou cinza escuro (não reagido).



Fotografia 2.2 - Pirita oxidada (coloração amarelo ocre) na base de uma pilha de estéril de carvão da Mina de Candiota localizada em Candiota, Bagé - RS.

2.2.4 Transporte de calor e oxigênio

Conforme podemos observar na Figura 2.2, o transporte de oxigênio através de uma pilha, desempenha uma função central no controle do processo geoquímico local, o que por sua vez irá influenciar as drenagens ácidas de rochas. Em muitos locais o transporte de oxigênio tem se demonstrado como

sendo a etapa limitante na produção das drenagens ácidas. Os processos de transporte de oxigênio e de calor estão de tal forma interligados que não se pode discutir um processo sem discutir o outro, sendo que o transporte de oxigênio e calor estão também interligados com o processo geoquímico local. O transporte de oxigênio incrementa as reações de oxidação do sulfeto, que por sua vez incrementam o transporte de calor, que por sua vez propicia o aumento no movimento do ar e conseqüentemente o transporte de oxigênio.

Os principais mecanismos através os quais o oxigênio infiltra-se para o interior da pilha de estéril são os seguintes:

- transporte pelas águas de infiltração;
- advecção do ar causado pela diferença de pressão;
- convecção; e,
- difusão.

RITCHIE et al. (1993), destacam que em relação às taxas de oxidação dentro de uma pilha, deve-se deixar bem claro a diferença existente entre velocidade intrínseca de oxidação e velocidade global (pilha) de oxidação. Com relação à primeira, a taxa de oxidação se aplica quando não existe limitação pelo suprimento de oxigênio ou água, enquanto a taxa de oxidação global ou da pilha, freqüentemente é limitada pelo suprimento de oxigênio. Estudos realizados pelos autores envolvendo a taxa de oxidação intrínseca, apresentaram resultados indicando que por razões ainda não muito bem elucidadas, as taxas de oxidação intrínseca observadas nas pilhas de estéril, foram em geral 100 vezes menores do que aquelas observadas no laboratório.

Na realidade, o mecanismo de oxidação $\text{Fe(II)} \Rightarrow \text{Fe(III)}$ não necessita ser posto em questão ao se considerar a taxa de oxidação global. Segundo os autores, está claro que vários fatores contribuirão para o controle da taxa de oxidação intrínseca da pirita em uma pilha. Muito provavelmente, determinados detalhes do estado físico da pirita bem como da rocha matriz, exercerão alguma influência.

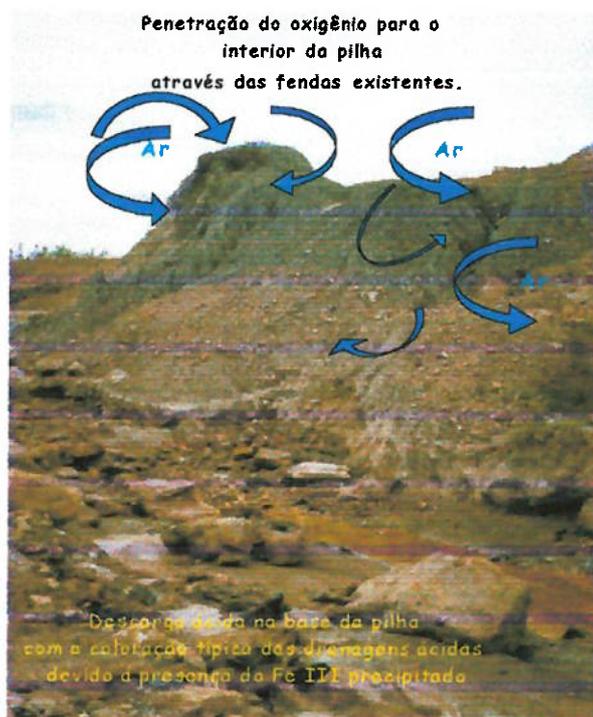


Figura 2.5 – Fendas na pilha de estéril de carvão na Mina de Candiota causadas pelo intemperismo e drenagens ácidas provenientes da oxidação da pirita.

2.2.5 Processos geoquímicos locais

Todos os processos abaixo mencionados sofrem influência pela infiltração e fluxo de água, bem como pelas propriedades dos materiais resultantes da construção da pilha. Por outro lado, também são influenciados - muito embora por extensão, pelo oxigênio e transporte de calor. Alguns processos geoquímicos, em particular as reações de oxidação dos sulfetos, consomem oxigênio e/ou liberam calor:

- oxidação dos minerais sulfetados;
- dissolução do carbonatos, oxi-hidróxidos e silicatos;
- precipitação dos oxi-hidróxidos; e,
- dissolução e precipitação dos sulfatos.

Essa particularidade pode ser observada na Figura 2.2 que mostra a ligação dupla (dois sentidos) entre os blocos “transporte de oxigênio e calor para a pilha” e “processos geoquímicos”. O transporte dos contaminantes no interior bem como no ponto da descarga da pilha, também é fortemente influenciado pelos processos geoquímicos, e podem de alguma forma exercer algum efeito sobre esse transporte. No quadro que se segue, podemos observar as reações geoquímicas que ocorrem em uma pilha ou bacia de rejeitos.

Processo	Efeito na Transferência de Massa
Oxidação dos sulfetos	Liberação de H ⁺ e Metais
Precipitação de hidróxidos	Liberação de H ⁺ e consumo de Metais
Dissolução e Precipitação de sulfatos	Liberação e consumo de H ⁺ e Metais
Dissolução de hidróxidos, carbonatos e silicatos	Consumo de H ⁺
Co-precipitação	Consumo de Metais

A Figura 2.6 mostra a influência do pH sobre a importância relativa dos mecanismos de oxidação da pirita bem como das outras reações acima mencionadas.

2.3 Abatimento das Drenagens

As tecnologias para controle das drenagens ácidas, são providências que podem ser tomadas logo no início do processo de geração ou mesmo deveriam ser antecipadas. Um método de controle na origem, seria tratar a fonte geradora diretamente e paralisar ou retardar a produção da acidez, enquanto

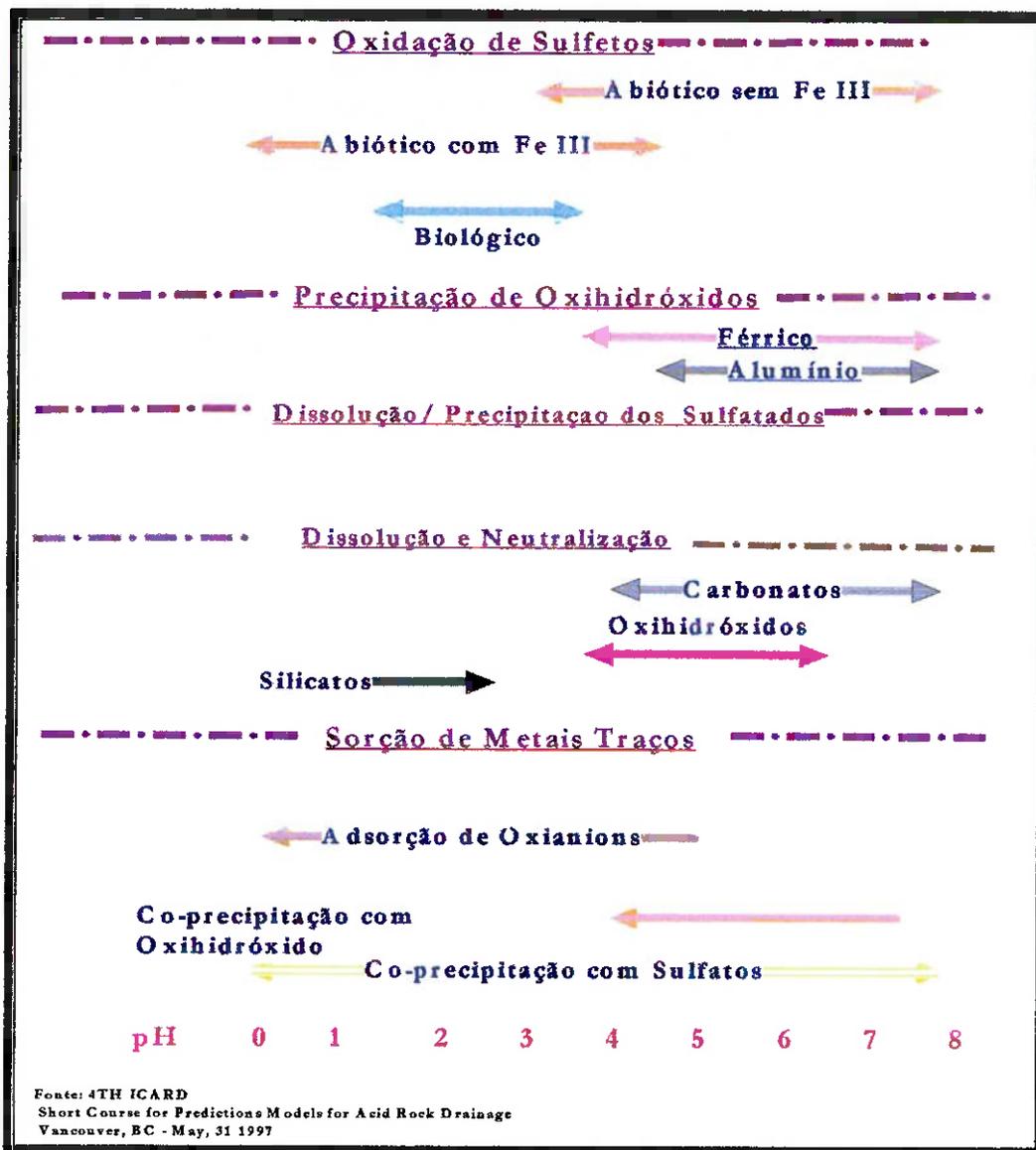


Figura 2.6 - Influência do pH nos processos geoquímicos.

os outros métodos de tratamento adicionam reagentes químicos diretamente às águas acidificadas provenientes da(s) fonte(s) geradora(s). ZIEMKIEWICZ; SKOUSEN (1996), descrevem que as companhias de mineração de carvão geradoras de drenagens ácidas no leste dos Estados Unidos da América, que necessitam tratar as águas ácidas com freqüência, enfrentam uma perspectiva de indefinição para o tratamento dessas águas por um longo período, bem como a contínua responsabilidade sobre esse problema. É óbvio que os métodos que apresentam um custo efetivo que previnem a formação de DAM na sua fonte seriam preferíveis. Alguns métodos de controle são muito satisfatórios para minas abandonadas e outros são mais efetivos para minas

em operação. Ainda existem práticas de tratamento que aplicam-se tanto para um caso quanto para outro.

2.3.1 Neutralização da acidez

A presença de sulfeto ou sulfeto reativo em um rejeito ou estéril de mineração, não indica necessariamente que ocorrerá a geração de ácido, mesmo que ocorra a infiltração suficiente para causar a descarga a partir do material. A geração de ácido pode ser inibida ou seus produtos modificados pela reação com outros componentes alcalinos do próprio material, estéril ou rejeito, que atuam como agentes de neutralização. Estudo realizado por YANFUL et al.; (1997) nos estéreis da Mina de Stratma, próximo a New Castle, em New Brunswick, e da Mina de Selbaie, próximo de Joutel, Quebec, verificou-se que na composição da lixívia ocorreu a predominância de Fe(III) e SO_4^{2-} , porém também registrou-se concentrações significativas de Mg, Fe(II) e Al. Isto sugere que quantidades substanciais de minerais portadores de Mg e Al foram lixiviados. Neste caso, os únicos minerais portadores de Mg eram a dolomita e clorita contendo magnésio, sendo que a última era 20 vezes mais abundante que a dolomita. A fonte mais provável de Mg e Al seria a clorita contendo magnésio. Certamente a albita também cedeu parte do Al para a solução, uma vez que as concentrações de Na nas lixívias apresentaram valores 100 vezes menores do que aquelas registradas para o Mg. Semelhantemente, a dissolução da dolomita produziria as mesmas quantidades de Ca e Mg durante a dissolução (825 mg/l de Ca para cada 500 mg/l de Mg). O teor de Ca demonstrou claramente que pouca dolomita foi solubilizada. Dessa forma, a grande parte do Mg foi proveniente da única outra fonte mineralógica ou seja, da clorita contendo magnésio.

Existem três grupos de reações que são importantes em termos de seus efeitos sobre a geração de ácido e seus produtos, que são os seguintes:

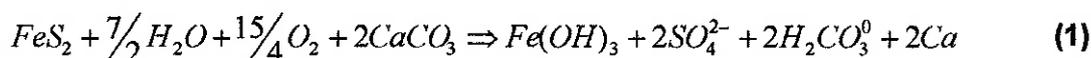
- Reações com carbonatos;
- Reações com aluminossilicatos; e,
- Reações com, ou formação de oxidróxidos.

Reações com carbonatos.

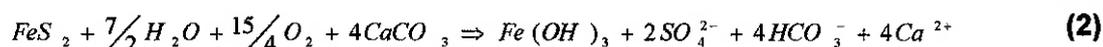
O calcário é um abundante e eficiente agente neutralizante que ocorre nos materiais alcalinos. Além do calcário, existem outros materiais capazes de atuarem como neutralizantes, mas a rocha calcária é sem dúvida a mais eficiente em termos de drenagem ácida, devido ao maior grau de liberação de alcalinidade (PN – Potencial de Neutralização), que ela apresenta em relação a outros materiais alcalinos.

FERGUSON; MORIN (1991) apud HUTT; MORIN (1994), mencionam que nos locais em que a calcita esteja presente e ao mesmo tempo reativa, a reação global de oxidação e neutralização depende do pH. Duas reações simplificadas de neutralização com a calcita, considerando-se que nem cálcio nem sulfato sejam perdidos através de precipitações secundárias, são as seguintes:

pH < 6,3



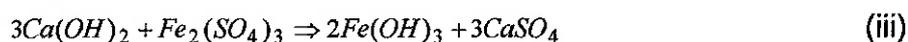
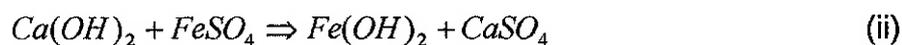
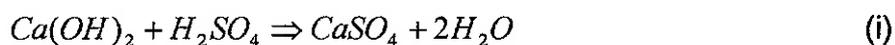
6,3 < pH < 10,3



As equações (1) e (2) mostram que são necessários o dobro da quantidade de calcita para a faixa compreendida no intervalo 6,3 < pH < 10,3, para que se alcance a total neutralização da acidez derivada da oxidação da pirita. Adicionalmente, a razão resultante de Ca/SO₄ em solução é 1:1 em meio ácido e 2:1 em meio neutro. As equações (1) e (2) são simplificações das reações do tipo água – mineral; fatores potencialmente importantes tais como complexação aquosa e atividade química foram ignorados.

Para os casos em que seja utilizada a cal, a mesma encontra-se disponível em várias formas, sendo que as duas formas mais comuns são respectivamente a

“cal viva” (CaO) e a cal hidratada {Ca(OH)₂}. A cal é aplicada como uma polpa diluída (5 a 20% de sólidos) ou pulverizada. Para o caso em que a cal hidratada for o agente neutralizante, as principais reações no sistema Ca(OH)₂ – Fe⁺² – Fe⁺³ – H₂SO₄ são as seguintes:



Além do Fe, outros metais como Al, Cu e Zn também precipitam-se. Por outro lado, também deve ocorrer a formação de outras espécies químicas mais complexas, dependendo da especiação e concentrações relativas dos ânions e cátions presentes. Na prática, essa complexidade química significa que é extremamente difícil, se não impossível, predizer as interações que ocorrerão seja em uma bacia de rejeitos ou em um pilha de estéril, após a deposição do material. Normalmente adota-se como prática os experimentos de laboratório como o melhor meio de se prever qualquer impacto futuro que poderá vir a ocorrer nas águas de superfície ou subterrâneas. Entretanto, a relevância dos testes de lixiviação para as condições de campo, freqüentemente apresenta dificuldades para uma boa identificação o que pode levar a uma avaliação dos resultados muito otimistas ou pessimistas no que diz respeito a uma estabilidade por um longo período (MITCHELL; ATKINSON, 1995).

Reações com aluminossilicatos.

O intemperismo dos silicatos como fornecedor de próton é uma observação bem estabelecida (LONGMAN, 1969; OLLIER, 1984), e em função disso a avaliação da capacidade de tamponamento desses silicatos, também deve ser considerada. Baseado em estudos de acidificação dos solos, SVERDRUP, 1990 (apud KWONG, 1993), dividiu os solos minerais mais comuns em seis grupos de

acordo com a dependência do pH, em função das taxas de dissolução e da taxa intrínseca de dissolução (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 - Grupo de minerais de acordo com a suas capacidades de neutralização (Segundo SVERDRUP, 1990 apud KWONG, 1993)*.

Grupo	Mineral	Reatividade Relativa
1. Solúveis	Calcita, aragonita, dolomita, magnesita e brucita.	1.0
2. Intemperismo rápido	Anortita, nefelina, olivina, garnet, jadeita, leucita, espodumênio e wolastonita.	0.6
3. Intemperismo intermediário	Epidoto, zoisita, enstatita, hiperstênio, augita, tremolita, actinolita, antofilita, serpentinita, crisolita, talco, clorita e biotita.	0.4
4. Intemperismo lento	Albita, oligoclasio, labradorita, vermiculita, montmorillonita, gibbsita e kaolinita.	0.02
5. Intemperismo muito lento	K- feldspato e muscovita.	0.001
6. Inerte	Quartzo, rutilo e zircão.	0.004

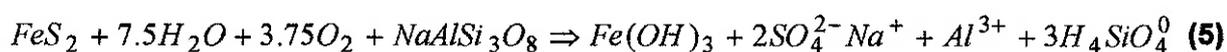
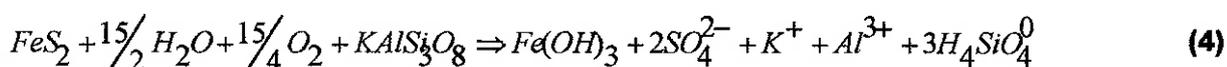
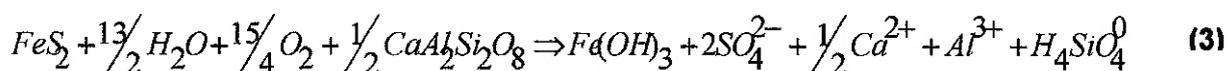
*Baseado em 100% de abundância do mineral (i.e., um solo mono-minerálico).

LAPAKO (1988); LAPAKO; ANTONSON (1993); MOSS; EDMUNDS (1992) apud HUTT; MORIN (1994), mencionam que na ausência de carbonato ou quando o mesmo não é reativo, os feldspatos e os minerais máficos componentes da rocha matriz podem prover alguma neutralização da acidez. Entretanto, MELCHOIR; BASSET (1990), STUMM (1990), destacam que a estequiometria dessas reações de neutralização podem ser complexas e específicas para aquele local. No estudo realizado por KWONG (1993), o autor menciona que para fins práticos, minerais nas faixas de intemperismo lento, muito lento e grupos inertes, não reagem satisfatoriamente com o íon H^+ , constituindo-se desta forma em minerais inadequados para controlar a acidez. Em geral, as taxas e natureza da neutralização alcançadas pelos feldspatos, dependem de vários fatores (SVERDRUP; WARFVINGE, 1993), e a completa neutralização somente é possível onde os minerais tenham uma grande área superficial, sendo que até mesmo para minerais incluídos nas classes intermediária e de intemperismo rápido, os minerais têm que ocorrer respectivamente em

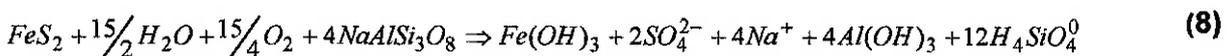
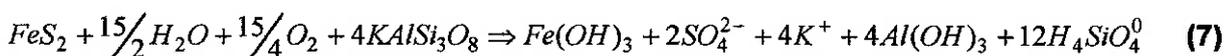
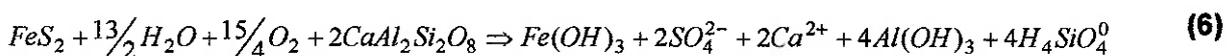
percentuais »10% e »5% respectivamente, antes deles se tornarem praticamente efetivos para a neutralização da acidez (KWONG, 1993).

A dissolução dos feldspatos (aluminossilicatos em geral), são reações complexas, envolvendo uma série de mecanismos. Por esta razão serão discutidos exemplos simplificados, apresentados por HUTT; MORIN (1994). Nestes casos, (i) todo o enxofre contido na pirita oxida-se totalmente para sulfato; (ii) o ferro da pirita oxida-se e precipita como $Fe(OH)_3$; (iii) o silício do feldspato forma $H_4SiO_4^0$ aquoso ou uma fase sólida; (iv) o alumínio não se hidrolisa na faixa de pH compreendida entre 3,5 e 4,5, mas hidrolisa-se e precipita-se com $Al(OH)_3$, em torno do pH 7,0, e (v) os metais alcalinos não se hidrolisam e não se precipitam na faixa de pH compreendida entre 3,5 e 7,0. Conseqüentemente, as reações de neutralização para os três membros mais comuns dos feldspatos, são as seguintes:

Faixa - 3,5 < pH < 4,5



pH no entorno de 7.



Com base nas equações acima apresentadas, as razões de cátion do agente neutralizante (cálcio, potássio ou sódio) para sulfato, variam de 1:1 até 2:1 na faixa neutra de pH, e de 1:1 até 1:4 na faixa ácida de pH. Estas razões representam a taxa de consumo do mineral alcalino em relação ao mineral sulfetado, o qual por sua vez revela a quantidade reativa PN/PA (Potencial de

neutralização/Potencial de acidificação) necessária para manutenção do pH em condições neutras no futuro.

Reações com oxi-hidróxidos ou com formação de oxi-hidróxidos.

A oxidação dos minerais sulfetados pelo oxigênio atmosférico produz oxi hidróxidos de Fe(III) sobre a superfície da pirrotita/pirita (PRATT et al. 1994^a, NESBITT; MUIR 1994 apud PERKINS et al. 1995). A espessura dessas coberturas varia numa faixa de uns poucos Angstroms até décimos de microns. Quando isto ocorre, ou os oxidantes devem difundir-se através dessas coberturas para oxidar o sulfeto contido nas camadas inferiores, ou o Fe do sulfeto difunde-se da parte interna do mineral para a superfície, reagindo com o oxigênio (oxidante) para formar o oxidrato (PRATT et al. 1994^a). Dessa forma, a taxa da reação necessariamente decresce em função da espessura da cobertura. A remoção do ferro conforme acima descrito, acarreta a formação de placas quebradiças e a formação de uma série de trincas (rachaduras) no oxidrato formado na superfície da pirrotita/pirita, expondo a camada residual rica em enxofre (PRATT et al. 1994^b). A formação das lascas é favorecida distintamente pelas diferentes características da camada de oxidrato de Fe(III), que apresenta um significativo componente iônico, e a camada rica em enxofre, que é predominantemente covalente. A interface entre as duas camadas é frágil, e a camada de oxi hidróxido torna-se facilmente removível (desmancha-se) durante os ciclos de umidificação e secagem (PRATT et al. 1994^b).

Outras fases tamponadoras são: hidróxido de ferro $\text{Fe}(\text{OH})_3$, goethita $\alpha\text{-FeOOH}$, K-Jarosita $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

2.3.2 Coberturas úmida e seca

Objetivando limitar o fluxo de oxigênio e/ou água para o interior de uma bacia de rejeitos ou de uma pilha de estéril, atualmente são empregados dois tipos de coberturas: úmida (*wet cover*) e seca (*dry cover*). Para o primeiro caso, o material reativo fica submerso sob uma lâmina d'água, reduzindo desta forma o

fluxo de oxigênio a níveis desprezíveis. Entretanto, este tipo de cobertura é de difícil construção bem como sua manutenção ao longo do tempo, sendo que a topografia e estabilidade por um longo período das barragens de rejeitos, tornam-se fatores fundamentais para o sucesso do projeto. Em se tratando dos estéreis, para que este tipo de cobertura venha a ser empregado, necessário se faz retornar com o estéril para a cava da mina, inundando-o em seguida.

Para as coberturas secas, segundo SKERMER; RÖHRS (1992), um novo conceito classificando ou definindo as barreiras naturais e artificiais, seria que o termo *artificial* pode ser empregado tanto para plásticos como para argilas. O termo barreiras naturais, seria tão somente aplicado para argila ou outro tipo de solo nas condições originais, ou seja, em que o substrato não tenha sofrido qualquer tipo de alteração. O termo geossintético pode ser mal interpretado e por esta razão aplicado erroneamente, uma vez que a maioria das pessoas o restringiria à categoria dos plásticos.

No entanto, uma grande variedade de argilas e outros materiais altamente absorventes como zeólitas, definitivamente são materiais geossintetizados. Por outro lado, muito embora quando "*in situ*" as argilas sejam naturais, para serem utilizadas como cobertura ou revestimento, devem ser refinadas, processadas, misturadas cuidadosamente em proporções com areia fina e compactadas. O mais importante é a consideração óbvia sobre o controle que deve ser exercido sobre o material manufaturado, seja ele plástico ou argila, e o grau de segurança que o mesmo pode oferecer para um determinado sistema contaminante. Dessa forma, as barreiras podem ser agrupadas em duas classes:

- Barreiras geológicas naturais, onde o solo ou rocha hospedeira apresentam características suficientemente impenetráveis para atuarem como um eficiente receptáculo sem qualquer tipo de tratamento; e,
- Barreiras artificiais, onde são empregados materiais que são processados ou manufaturados e construídos no campo, sob condições cuidadosamente controladas para alcançar o mais próximo possível a constituição de um produto uniforme.

Mencionam os referidos autores, que a seleção de uma barreira seja ela geosintética ou de argila, é governada pela qualidade e custo do transporte da fonte de argila, até ao local onde será executado o projeto. As membranas geosintéticas são caras e podem até mesmo atingir uma alta percentagem do custo total da instalação. Como exemplo, as instalações de membranas sintéticas em Elliot Lake foram estimadas a um custo entre 1/3 e 1/5 do preço total das bacia de rejeitos, custo este que foi calculado entre Can\$ 74 e Can\$ 89 milhões segundo a GOLDER ASSOCIATES (1984) apud DIAZ (1998). Dois problemas associados com as membranas sintéticas são dignos de serem mencionados:

- esse tipo de material é caro e demanda um alto padrão de qualidade de construção e qualidade de segurança (QC/QA - *Quality of construction and Quality assurance*) para uma correta instalação, assegurando todos os benefícios, que em princípio estariam associados aos revestimentos sintéticos; e,
- as questões que têm sido levantadas acerca da performance das membranas sintéticas por um longo período, quando em contato com fluidos químicos (SKERMER; RÖHRS, 1992).

2.3.3 Formação da camada impermeável ou camada dura "*hard pan*"

Geralmente o termo "*hard pan*" refere-se a uma crosta espessa de pirrotita e pirita oxidadas, de coloração marrom avermelhada e que se forma nas bacias de rejeito, particularmente nas camadas superiores expostas ao ar e água. Essas formações consistem de partículas de sulfetos consolidadas em uma matriz de oxidrato de ferro. A camada também pode vir a se formar nas regiões submersas da bacia de rejeito, uma vez que o Fe II e Fe III dissolvidos penetram pelo corpo da barragem e precipitam-se como oxidratos de ferro, dependendo do pH.

A formação dessas camadas tem despertado a atenção de vários pesquisadores, uma vez que podem ser utilizadas como coberturas para evitar

a penetração da água no corpo da barragem, abatendo dessa forma as drenagens ácidas. Entretanto, esse tipo de cobertura normalmente apresenta rachaduras e fissuras permitindo com isso a infiltração da água. Muito embora estável quando em contato com o ar, a camada formada que não for suficientemente densa e permanecendo a pirita exposta, ocorrerá a hidrólise e conseqüente produção de ácido e grandes quantidades de ferro dissolvido que promoverá a oxidação do sulfeto presente no rejeito.

As camadas duras formadas naturalmente em bacias de rejeito ricos em pirrotita (FeS), normalmente consistem de grãos de FeS cimentados nas estruturas dos oxidatos de ferro lepidocrocita $\text{FeO}(\text{OH})$ e goethita $\text{FeO}(\text{OH})$. Com o objetivo de elucidar os mecanismos que levam à formação natural dessa camadas, estudos envolvendo química da superfície e métodos eletroquímicos realizados em laboratório por AHMED (1994,1995), demonstraram ser possível a formação de camadas duras com altas densidades e mesma estrutura. O fenômeno, segundo o autor, deve ser atribuído ao fato do Fe^{+2} ser oxidado para oxidato férrico, formando as camadas em áreas seletivas. Uma vez que a pirita é um eletrocatalisador para a redução do oxigênio, diminui sua própria capacidade para oxidar-se; em função disso raramente são encontradas na natureza as camadas duras formadas a partir da pirita. A geração "*in situ*" de uma cobertura rígida "*hard pan*", que envolve a adição de cal, calcário, hidróxido de sódio em proporções distintas aos estéreis reativos é alternativa às opções acima apresentadas no concernente às coberturas secas (CHEMAK; RUNNELS, 1995 apud DIAZ, 1998). Neste caso os autores realizaram estudos experimentais em laboratório, utilizando-se de oito colunas e simularam água da chuva, sendo que a adição dos corretivos alcalinos foi feita como misturas em alguns casos e em outros foram utilizados como camadas. A camada rígida formou-se após 390 dias, somente naquelas colunas onde houve o contato direto entre o estéril e o calcário/cal. A composição mineralógica da referida camada constituía-se em gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de ferro [$\text{Fe}(\text{OH})_3$]. A permeabilidade desta camada rígida foi calculada como sendo da ordem de $10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

DAY (1994), menciona em seu estudo que muitas incertezas ainda permanecem com relação ao objetivo de misturar estéril de mineração com agente(s) alcalino(s). Muito embora algumas dessas incertezas estejam relacionadas com a prática de manuseio dessas pilhas no dia a dia sob determinadas condições de operação, publicações mais fundamentadas ressaltam a quantidade de material alcalino necessário para uma neutralização efetiva do ácido produzido pela oxidação da pirita e/ou pirrotita/marcasita. MEHLING (1997), menciona que após uma revisão dos estudos que foram realizados, não foram identificadas misturas seguras que poderiam prevenir as drenagens ácidas de rochas em minas metálicas. No entanto, prossegue o autor, a identificação e documentação referentes a outros locais, é encorajadora no que se refere ao uso desta técnica mitigadora.

DAUB (1994), estudou a adição de material alcalino (rocha calcária e cal) ao estéril de carvão da Mina Emigh – 1, situada aproximadamente 3 km ao norte de Phillipsburg, PA, Estados Unidos, com a finalidade de inibir ou neutralizar as drenagens ácidas, geradas com a oxidação do estéril que continha 7% de S, obtendo relativo sucesso. Relatam os autores que os significantes níveis de acidez observados no material, provavelmente resultaram devido ao fato das águas intersticiais não terem ficado suficientemente alcalinas para prevenir ou inibir a acidez nos microambientes, nos quais a bactéria pode catalisar a reação formadora de ácido. A utilização de partículas grosseiras do calcário (2 a 5 mm de diâmetro), também deve ter contribuído para o resultado. Contrastando com os resultados obtidos com o calcário, o tratamento realizado com a cal (CaO), parece ter demonstrado a completa prevenção da geração das drenagens ácidas, prevenindo até mesmo a mobilidade do Mn.

Outro estudo, OPTIZ; SHERWOOD (1984) apud DIAZ (1998), objetivou reduzir a mobilidade dos contaminantes. Os experimentos foram conduzidos em um conjunto de colunas contendo estéril reativo misturado com 5% de Ca(OH)_2 . As colunas foram alimentadas com solução de pH 1,9, sólidos totais dissolvidos de 9300 mg/l principalmente com os íons sulfato, magnésio, ferro, cálcio e alumínio. Após a percolação do equivalente a 20 volumes de drenagem ácida

sintética, a permeabilidade decresceu de $3,5 \times 10^{-6}$ para 4×10^{-8} cm/s^{-1} , e 2/3 dos sólidos ficaram retidos nas colunas. O pH do efluente cresceu até 12,8, o que em termos ambientais encontra-se fora dos padrões para a descarga.

LAPAKO et al. (1997), examinaram o potencial da mistura de calcário com rocha estéril reativa moída do Complexo de Duluth ao nordeste de Minnesota (simulando um rejeito), para produzir: (i) um efeito mitigador a curto prazo através da neutralização do ácido produzido pela oxidação da pirita; e (ii) efeito mitigador a longo prazo, propiciando a passivação da superfície dos minerais sulfetados. Nos estudos experimentais realizados pelos autores, trabalhou-se com cargas cujas relações foram de 0, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 e 5,0 g de calcário/g de enxofre na rocha estéril, sendo que o calcário encontrava-se na granulometria $<1,68$ mm, misturado com 75 g de rocha estéril na granulometria de $0,053 < d < 0,149$ mm com teor de enxofre de 2,1%. Os testes realizados de 17 de maio de 1988 a 26 de dezembro de 1995, tiveram a duração de 397 semanas submetidas ao ciclo alternado de contato com a água e contato com o ar. Os resultados demonstraram que nos experimentos somente com a rocha estéril reativa, a drenagem apresentou pH inferiores a 3,3 em 117 semanas, e o teor de sulfato não decresceu com o tempo. Nos experimentos que foram adicionado o calcário ($<1,68$ mm), o pH da drenagem elevou-se, bem como a alcalinidade e a liberação de sulfato foi inibida. O pH da drenagem do experimento em que misturou-se 0,5 de calcário/1 de enxofre, foi inicialmente neutro, decrescendo abaixo de 6,0 após 109 semanas, alcançando um mínimo de 5,0 após 116 semanas, com aumento subsequente para a faixa 5,5 – 6,3. A não ocorrência de acidez mais elevadas, deveu-se a um decréscimo de 84% na taxa de oxidação do sulfeto, possivelmente devido a cobertura dos grãos por produtos de precipitação, acrescentados pela presença do calcário. A dissolução dos silicatos tais como plagioclásio e olivina, foi adequadamente rápida para neutralizar grande parte do ácido produzido à uma lenta taxa de oxidação do sulfeto de ferro.

MEHLING (1997), estudando o problema do abatimento das drenagens ácidas usando as técnicas de misturar o material alcalino ou formando camadas com o estéril, em minas de carvão ao leste dos Estados Unidos e no Canadá, relata

que poucas minerações foram identificadas como tendo deliberadamente examinado ou aplicado essas técnicas como um método de prevenção. O que ocorreu na realidade, foi que as minerações mais antigas que mantiveram o controle da qualidade das águas por um longo período para atestar o sucesso ou insucesso dessa técnica, não dispunham de informações suficientes sobre as pilhas, bem como o nível da mistura utilizada, enquanto nas minerações mais recentes, quando se dispunha de dados suficientes com relação ao material, o trabalho não se prolongou por tempo suficiente para demonstrar a validade ou não da técnica. Dados de campo e estudos realizados em colunas pelos autores demonstraram o seguinte:

- a mistura de material alcalino com rocha estéril não reduzem as taxas de oxidação dos sulfetos nos materiais potencialmente geradores de ácido, a menos que um material neutralizante altamente reativo (calcário), seja aplicado, e a mistura seja tão próxima do ideal, como o que foi obtido nas colunas;
- camadas com espessura menores do que 10 cm não reduzem as taxas de oxidação em estéreis potencialmente geradores de ácido;
- mistura ou camadas foram efetivas em retardar o início da acidez, reduzindo a força iônica da lixívia do material combinado. A presença de drenagem alcalina a partir de materiais básicos, “temperou” a drenagem ácida de forma que o licor final foi menos ácido e os níveis de metal foram mais baixos, devido ao decréscimo da solubilidade das fases hidróxidos e carbonatos em pH elevados; e,
- a prevenção de drenagem ácida não impediu necessariamente que os níveis de metais dissolvidos, deixassem de se constituir em um problema para o meio ambiente.

Por outro lado, na prática não é fácil alcançar uma mistura completamente uniforme do material alcalino com a rocha reativa em todo corpo da pilha, uma vez que o estéril normalmente é depositado em quantidades definidas pelo volume da caçamba do caminhão. Por esta razão, a disposição do material alcalino em camadas é que tem sido proposta como uma alternativa de se combinar material reativo com o material alcalino. A disposição do material em

camadas tem como objetivo causar a precipitação principalmente do Fe e Al, formando camadas resistentes e impedindo com isso a infiltração tanto do oxigênio atmosférico quanto da água, o que em última análise viria contribuir para a inibição da atuação das bactérias *oxidantes* (*Thiobacillus thiooxidans* e *ferrooxidans*), interrompendo o ciclo de geração de drenagens ácidas.

Estudos bastante interessantes foram realizados por MOHAMED et al. (1995) e posteriormente por HOSSEIN et al. (1999), objetivando a formação do sulfoaluminato hidratado de cálcio $\{CA_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O\}$, nos locais em que o calcário ou cal é usado como agente neutralizante e o alumínio é liberado. Um desses minerais (etringita), forma agregados fortemente ligados, formando como que uma espécie de cimento ou concreto muito resistente. A formação da etringita requer uma quantidade suficiente de íons alumínio, cálcio e sulfato em sua estrutura. Mencionam os autores, que quando os estéreis ou rejeitos contém íons sulfatos, os mesmos podem se combinar com o Al_2O_3 , e formar uma série de compostos (sulfoaluminato de cálcio hidratado), levando em última instância à formação da etringita. De forma a fornecer o teor de cal adequado e assegurar o pH de 12,4 ou próximo deste valor, garantindo a resistência via reação pozolânica, os autores citam que realizaram uma série de testes baseados no método descrito por EADES; GRIM (1966). Amostras de rejeito (<0,42 mm) secas ao ar, foram misturadas com uma quantidade pré determinada de cal (CaO), sendo que a relação sólido/líquido mantida em 1. As amostras foram misturadas por 48 horas usando uma mesa vibratória, e o pH da polpa registrado ao final de 24 e 48 horas e subsequente por vários dias. Após estabelecido o nível ótimo de teor de cal, esta quantidade foi ligeiramente aumentada e o efeito do excesso de cálcio na formação da etringita foi estudado. As análises foram executadas com o emprego da difração de raios-X para monitorar a formação do mineral nas referidas amostras.

Sob a forma de camadas ou como mistura, os corretivos alcalinos têm sido propostos e/ou implementados em muitos locais (principalmente Estados Unidos e Canadá). DONOVAN; ZIEMKIEWICZ (1994), realizaram um estudo na mina de carvão de Upshur Country próximo de Buckhannon, Virgínia Ocidental.

Foram construídas 11 pilhas de 400 toneladas de estéril rico em enxofre, sendo o estéril proveniente da mineração de carvão retro mencionada. Os corretivos alcalinos mais empregados são rocha calcária britada, hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio e carbonato de sódio, e os mesmos são aplicados para suplementar a alcalinidade natural das rocha matriz, afim de que a velocidade de oxidação da pirita e sulfetos correlatos, seja superada pela velocidade de neutralização. No estudo realizado pelos autores no período compreendido entre os anos de 1982 à 1993, as pilhas foram construídas para que fosse possível avaliar as seguintes condições de operação:

- sem nenhum tipo de tratamento;
- corretivos aplicados em camadas; (CaCO_3 , CaO e PO_4); e,
- lauril sulfato de sódio.

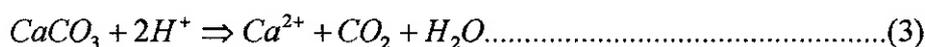
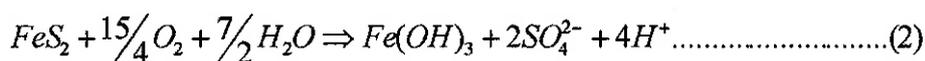
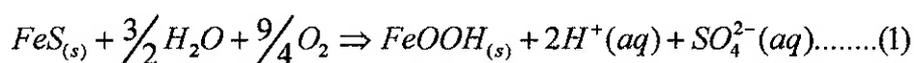
Concomitantemente com as medidas de vazão de fluxo, as amostras de água foram coletadas para determinar a presença de elementos maiores e fluxo de massa. Apesar da amostragem ter sofrido descontinuidade ao longo dos dez anos, no momento o alvo está sendo o de observar os impactos e sucessos causados devida a adição dos corretivos (principalmente o bactericida). Com relação ao uso do lauril sulfato de sódio como agente bactericida, DUNGAN (1987), também utilizou além deste, outros bactericidas como sulfonato de aquil - benzeno, e ácido benzóico e combinações dos três. Segundo o autor, a formação do sulfato e geração de ácido foram efetivamente inibidas, quando a mistura foi aplicada em concentrações superiores a 50 mg/l em polpa de rejeito de carvão com alto teor de enxofre.

Diversos fatores podem contribuir para o êxito ou não de uma mistura ou disposição em camadas no que diz respeito à oxidação do sulfeto e a química de neutralização que controla o mecanismo das drenagens ácidas a saber:

- mineralogia e cinética das reações;
- proporção relativa do material gerador de ácido, tipos de rochas consumidoras e resultado global da razão **PN/PA** (Potencial de Neutralização/Potencial de Acidificação);

- proximidade e arranjo do material gerador e consumidor de ácido;
- geometria do corpo mineralizado e plano de lavra;
- métodos de construção;
- hidrogeologia da pilha; e,
- monitorização e plano operacional de desativação.

A drenagem de uma mina torna-se ácida a medida que a taxa de produção de ácido supera a taxa de neutralização. Teoricamente a quantidade necessária de um álcali pode ser calculada considerando-se que cada mol de enxofre produz dois mols de ácido, enquanto que cada mol de carbonato neutraliza dois mols de ácido (Reações 1 – 3):



Como se observa pela reação (3) 1 mol de $CaCO_3$ reage com $2H^+$ proveniente da oxidação de 1 mol de enxofre da pirita FeS_2 que contém 64 g de enxofre (S). Desta forma, se nenhum outro material alcalino neutralizar o ácido produzido, a massa de carbonato necessária seria 3.125 vezes a massa de enxofre (1 mol de $CaCO_3$ /1 mol de S) ou seja $100/32 = 3.125$ o que significa o mesmo que 2 mols de $CaCO_3$ /1 mol de FeS_2 . Esse valor de 3.125 teq $CaCO_3$ /t S é correntemente citado na literatura internacional com base no cálculo padrão ácido-base (ABA - *acid-base accounting* SOBEK et al., 1978), como sendo o valor de referência de **31,25 ton $CaCO_3$ eq/ 1000 t de estéril contendo 1% de S**. ROSE; DAUB (1994), LAPAKKO et al. (1997), mencionam que muitos trabalhos foram desenvolvidos baseados nesta relação de 2:1, como sendo adequada para impedir ou neutralizar a drenagem ácida porém em alguns casos essa relação não alcançou o sucesso desejado podendo mesmo ser dobrada ou seja, $6,24 \times \%S$. Isto explica-se pelo fato de que o Potencial Neutralização calculado pelo método de SOBEK et al., é baseado na equação

(3) porém quando o pH atinge valores acima de 6.5 a reação (4) produz HCO_3^- em detrimento do CO_2 (g).



Dessa forma para completar a neutralização uma razão molar $\text{CaCO}_3:\text{FeS}_2$ entre 2 e 4 seria a mais indicada. No presente estudo conforme anteriormente mencionado, não se pretende misturar o material e sim colocá-lo em camadas. Desta forma, a albita e o nefelino sienito que dissolvem-se mais rapidamente em pH mais baixos, contribuirão para neutralizar parte da acidez, e provendo o meio reacional de Al^{3+} . Ao entrar em contato com a camada de $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$, o pH da drenagem sofrerá um acréscimo precipitando o Al e o Fe(III), propiciando a formação das fases mineralógicas secundárias (Tabela 2.4).

Tabela 2.4 - Alguns minerais que poderão ser formados na barreira geoquímica.

Mineral	Volume Molar (cm^3)	Fórmula
Calcita	36,93	CaCO_3
Gesso	75,93	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Gibbsita	33,99 a 32,49	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Goethita	20,33	FeOOH
Melanterita	146,27	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Siderita	30,25 a 29,86	FeCO_3
Lepidocrocita	21,72	γFeOOH
Jarosita	156,49 ±	$\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$
Jurbanita	125,71	$\text{AlOHSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Estrengita	65,78	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Alunita	159,3 a 147,9	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2((\text{OH})_6)$
Basaluminita	217,8	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Natrojarosita	125,4	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)((\text{OH})_6)$
Thenardita	53,0	Na_2SO_4
Variscita	61,5	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fonte: Diaz, 1998.

Observando-se os volumes molares dos compostos da tabela acima, fica evidente o porquê do gesso e minerais contendo alumínio são minerais mais eficientes para o decréscimo da permeabilidade do que os minerais de Fe^{+3} , exceção feita à jarosita.

CAPÍTULO III

3 MINERAÇÃO DE CARVÃO NA MINA DE CANDIOTA - RS

3.1 Localização e Descrição

A Mina de Candiota situa-se junto à sede do Município de Candiota, localidade antes denominada de Dario Lassance e onde localizava-se a Estação Férrea homônima, no ramal ferroviário extinto que ligava Hulha Negra - Seival - Pedras Altas. Candiota dista 65 e 45 km das cidades de Bagé e de Pinheiro Machado respectivamente, e a 410 km de Porto Alegre, capital do Estado.

Esta localidade apresenta ligação rodoviária em percurso asfaltado de aproximadamente 11 km até a BR 293 (estrada que liga Pelotas a Santana do Livramento, fronteira com o Uruguai). O município possui uma boa infraestrutura, e atualmente conta com uma população de aproximadamente 12.000 habitantes, e com uma área total de 910 km² (SCHULTZE, 1998). Na Figura 3.1, observa-se a localização da jazida de Candiota dentro do Estado do Rio Grande do Sul.

3.2 Considerações Climáticas

Os estéreis ou rejeitos da mineração geralmente estão sob a influência de dois diferentes ciclos: (i) o ciclo artificial que inclui a adição ou retirada de água como parte do processo de mineração ou metalúrgico; e (ii) o ciclo natural, que inclui as chuvas, águas de escoamento, infiltração e evaporação

As considerações dos fatores climáticos no planejamento da disposição dos estéreis, tornam-se importantes quando o estéril ou material a ser disposto, encontra-se a um teor de umidade suficientemente baixo para que o escoamento contínuo da água intersticial não ocorra, e o clima seja suficientemente árido, de forma que não ocorram infiltrações significativas.

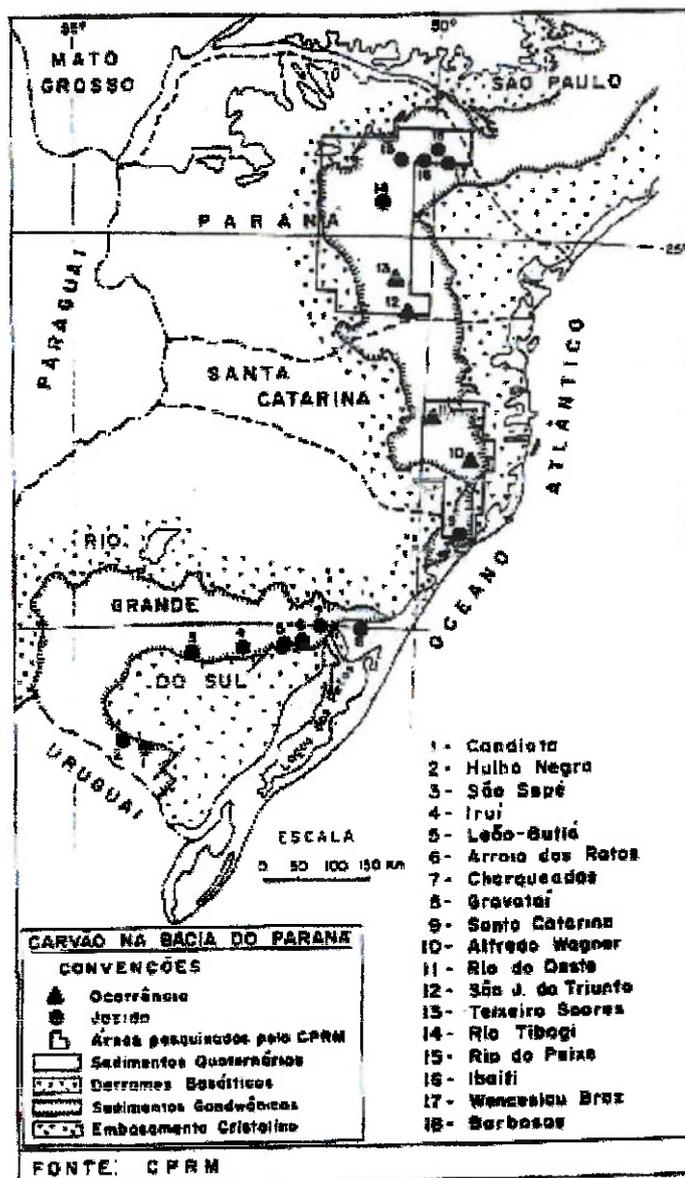


Figura 1 - Localização das Ocorrências e Jazidas de Carvão Brasileiras.

Fonte: CPRM (CAMPOS e CHAVES, 1996).

Figura 3.1 - Localização das ocorrências e das principais jazidas de carvão brasileiras.

Nesses casos, os quais geralmente envolvem estéreis, material proveniente do processo de lixiviação em pilhas (*heap leach*), rejeitos depositados secos ou subaéreos, esses materiais não geram efluentes e as condições do clima árido propicia uma contenção adequada. Essas mesmas condições não se aplicariam para um rejeito sob a forma de polpa, que usualmente é descartado

com uma densidade de 25 a 50% de sólidos, independente das condições climáticas. Esse tipo de rejeito apresenta um componente líquido que deve ser retido pelas próprias condições geológicas do terreno ou através de um sistema de retenção artificial como revestimento.

Fatores climáticos como temperatura, insolação, ventos, umidade relativa e taxa de evaporação são de fundamental importância na opção da tecnologia mais adequada (coberturas secas ou inundamento), para o abatimento das drenagens ácidas de um modo em geral. Geralmente em ambientes áridos e semi-áridos, as taxas de infiltração e percolação são muito lentas, e a água se move através do estéril sob condições não saturadas (i. e., os espaços entre as partículas sólidas não estão completamente preenchidos com água). Sob estas condições a quantidade de lixívia gerada não pode ser quantificada. Somente sob condições climáticas de chuvas é que ocorre o fluxo de saturação em uma pilha de estéril, desenvolvendo-se quando a taxa de infiltração é igual ao superior a condutividade hidráulica de saturação do material. A taxa de migração da água de saturação usualmente é muitas vezes superior às taxas de fluxo sob condições de não saturação (HUTCHISON; ELLISON, 1990).

Para o caso da Mina de Carvão de Candiota conforme veremos adiante, não existe a produção de rejeito, uma vez que o carvão é somente britado. O manuseio é do estéril da mineração que se encontra seco. Quanto às condições climáticas, as mesmas serão descritas a seguir. Após britagem o carvão é enviado para a Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM).

Esta breve introdução teve o objetivo de mostrar uma melhor compreensão dos fatores climáticos da região de estudo. Sucintamente segue a descrição das condições climáticas da região de Candiota conforme o "Estudo de Impacto Ambiental – EIA", da Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC, de Junho/1998, realizado para a Mina de Candiota – Malha VII. Da mesma forma, serão apresentados dados sobre a variações de pH e concentração de sulfato ao longo do tempo, sendo que estes últimos foram obtidos junto à CRM. Chama-se a atenção para o fato de que essas informações não serão cruzadas o que proporcionaria estabelecer uma correlação entre as condições climáticas

e a geração de drenagens ácidas. Para o caso de um estudo em escala piloto, e de posse um número maior de dados, este tipo de correlação obrigatoriamente terá que ser levado a efeito. Desta forma, os dados apresentados são para que se possa ter um melhor conhecimento das condições climáticas da região em que está situada a Mina Candiota.

3.2.1 Temperatura

Os dados meteorológicos registrados em Bagé e Candiota indicam variações bastante grandes de temperatura entre o inverno e o verão. No inverno, as mínimas chegam próximas a -4°C e no verão, podem atingir máximas de $+40^{\circ}\text{C}$. A média anual de temperatura, mesmo com tão pronunciada diferença entre verão e inverno, situa-se em $17, 2^{\circ}\text{C}$, sendo que o mês de julho é considerado o mais frio e janeiro o mais quente. Verifica-se que o período mais quente compreende o fim da primavera e o início do verão, sendo que o período mais frio está compreendido entre o final do outono e o inverno, quando é comum a ocorrência de geada nos meses de junho a setembro.

3.2.2 Ventos

Os ventos predominantes na região são de nordeste nos meses de maio a agosto, quando a velocidade média é de $2,5 \text{ m/s}$.

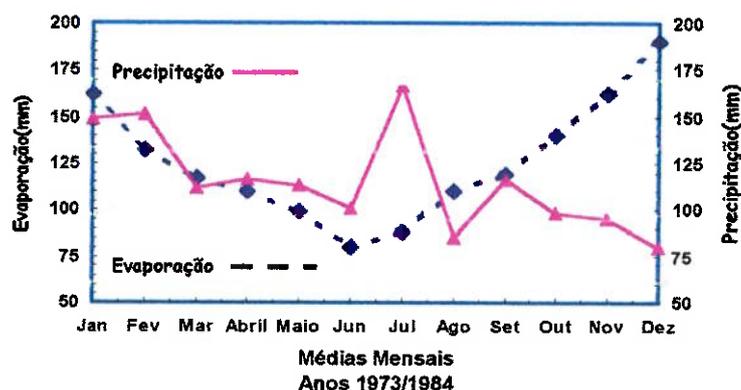
3.2.3 Insolação

A altura solar é máxima em dezembro, quando forma um ângulo de $82^{\circ}06'$ sobre o plano do horizonte local, ao meio-dia verdadeiro, e a mínima em julho, formando em ângulo de $35^{\circ}14'$ com a superfície ao meio-dia local. Aos maiores ângulos solares correspondem maiores períodos de insolação e, em tais condições, a insolação além de ser mais intensa é mais duradoura, teoricamente, na dependência da nebulosidade.

3.2.4 Umidade relativa e evaporação

A umidade relativa do ar é um pouco mais elevada no inverno, em consequência das temperaturas inferiores nesta estação, já que tanto a massa mT quanto a mP possuem elevado teor de umidade. A massa mT é, entretanto, mais úmida em função de sua temperatura mais elevada.

De forma contrária, a evaporação é maior nos meses de verão (Figura 3.2), quando a insolação é máxima, e menor nos meses de inverno, mas não chega a caracterizar-se um déficit hídrico porque a precipitação é suficiente o ano todo.

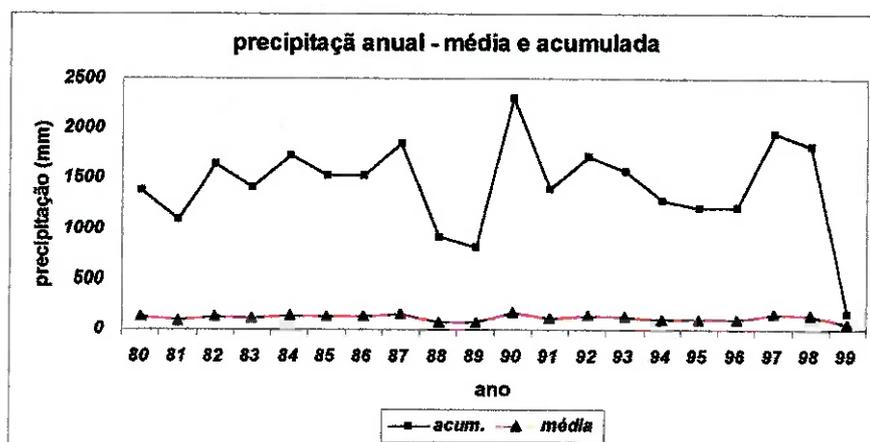


Fonte: Estação Meteorológica Usina Candiota – CEEE.

Figura 3.2 – Dados meteorológicos coletados entre 1973 e 1984 pela Companhia Estadual de Energia Elétrica - CEEE.

3.2.5 Chuvas

O clima da região de Candiota pode ser considerado do tipo Cfa – chuvoso com inverno frio e verão quente, precipitações pluviométricas durante o ano inteiro, mais pronunciadas entre julho e outubro (Figura 3.2). As umidades relativas médias são de 73% e 83% no verão e inverno respectivamente, com insolação média aproximada de 2.440 horas por ano. A precipitação pluviométrica anual acumulada fica em torno de 1.400 mm (Figura 3.3).



Fonte: CRM.

Figura 3.3 - Gráfico demonstrativo das precipitações pluviométricas acumulada e média anual em Candiota.

3.3 Área de Mineração

A Companhia Riograndense de Mineração conta na região de Candiota com 15 áreas concedidas para pesquisa e para lavra, denominadas de Malhas, das quais já efetuou a mineração na Malha I (onde há uma reserva residual de 9×10^6 t de carvão) e na Malha II (exaurida).

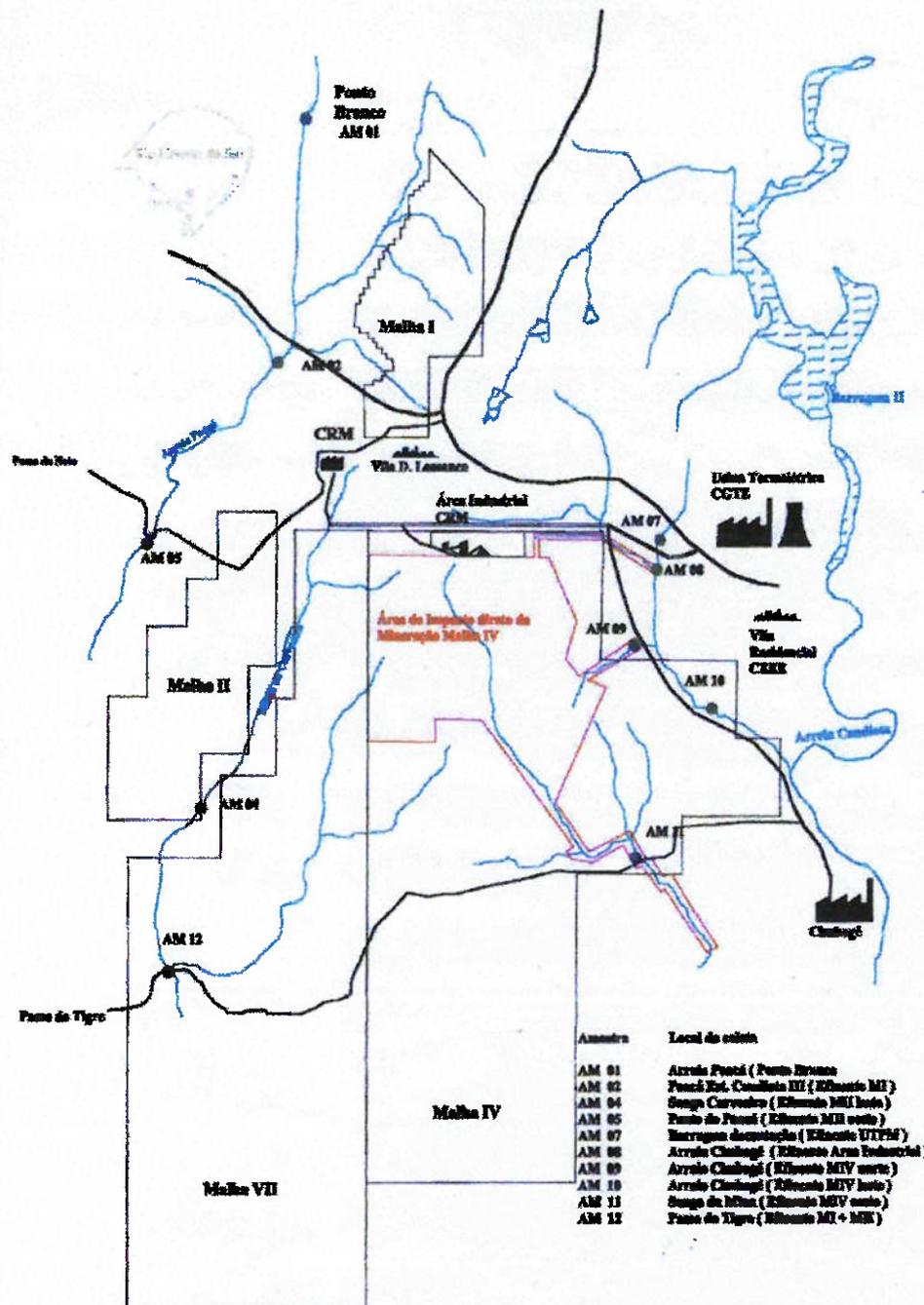
A área de mineração atualmente em atividade é a Malha IV conforme processo DNPM nº 816.817/73, contígua à Malha VII e situada a leste, na Mina de Candiota (Figura 3.4), de onde já foram extraídas mais de $8,5 \times 10^6$ t de carvão ROM "run of mine" apresentando uma REM (Relação Estéril/Minério) da ordem de $1,6 \text{ m}^3/\text{t}$, o que significa $13,6 \times 10^6 \text{ m}^3$ de material estéril piritoso. Essa área possui uma reserva residual de 144×10^6 t (SCHULTZE; 1998; EIA, 1998).

Conforme anteriormente mencionado, atualmente encontra-se em operação a Malha IV, com toda infra-estrutura instalada e operante. Do ponto de vista prático, o início das operações na área física da Malha VII deverá constituir-se na única atividade com data marcada, e dependia exclusivamente da aprovação do EIA/RIMA e licença ambiental correspondente. O ritmo das operações é que poderá sofrer alterações ao longo do tempo, uma vez que são projetados distintos cenários de consumo de carvão, sendo que dois cenários

apontam para o atual nível de produção de 1.700.000 t/ano de carvão ROM (o que representará em torno de $2,72 \times 10^6$ m³/ano de estéril piritoso potencialmente gerador de ácido), e outro que corresponde a expectativa mais otimista em termos de demanda de carvão, com uma produção anual de 4.800.000 t/ano ROM ($8,16 \times 10^6$ m³ de estéril).

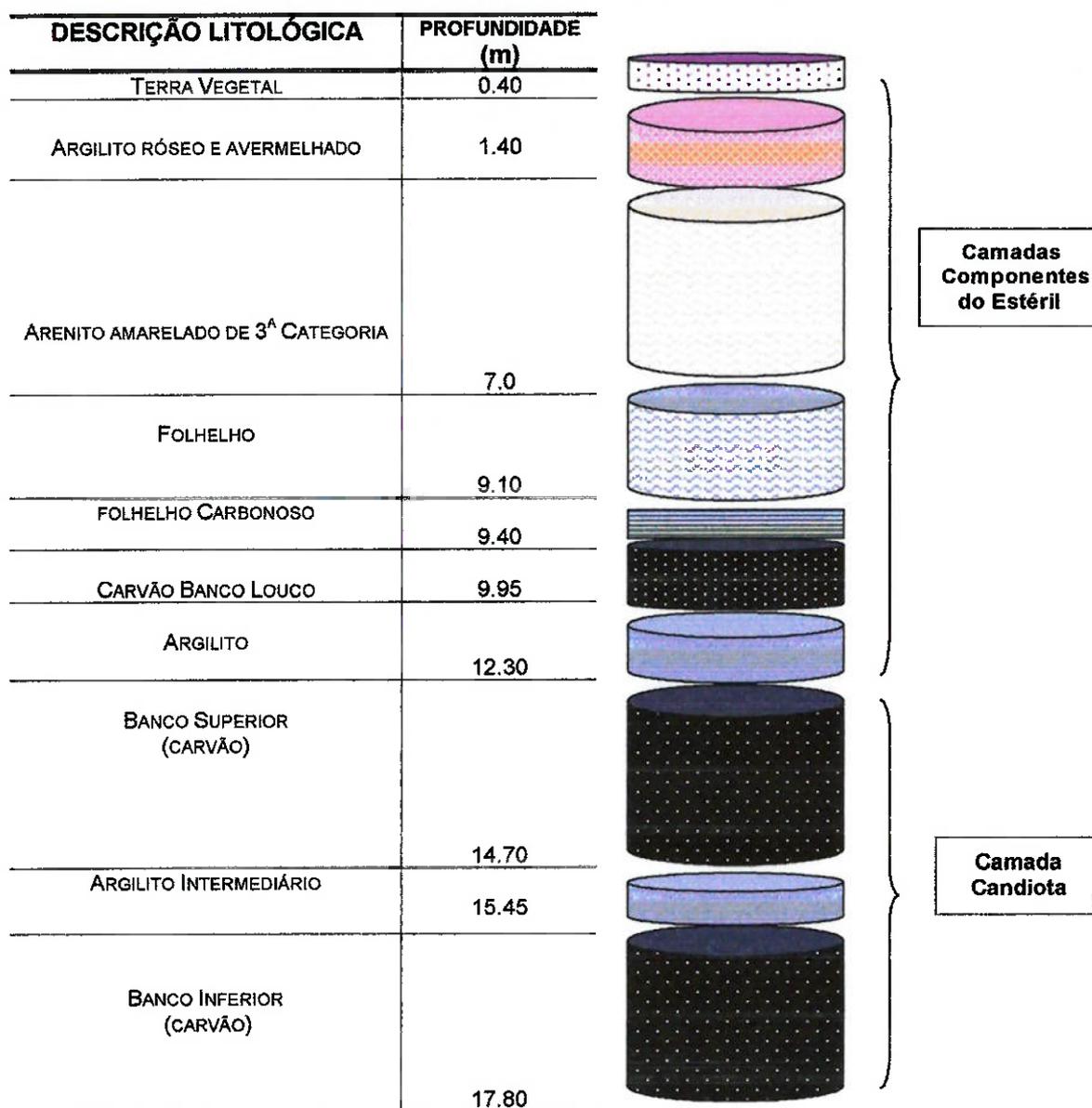
O carvão lavrado em Candiota pertence à formação Rio Bonito, descrita por SCHULTZE (1998), como constituída por 2 leitos de carvão (banco superior e banco inferior), que totalizam uma espessura média de 5 metros. Esses dois leitos encontram-se separados por uma camada de argilito cinza com uma espessura média de 70 cm, e apresentam-se como preferenciais à lavra devido a suas características, praticamente constantes, de possança e qualidade. As camadas argilosas repetem-se na estratigrafia da região em questão, sempre confinando os bancos de carvão da formação Rio Bonito, garantindo assim, o ambiente impermeável e redutor propício à gênese do carvão (Figura 3.5).

CRM - Assessoria de Meio Ambiente
Monitoramento hídrico da Região da Mina de Candolita



Fonte: CRM.

Figura 3.4 - Mapa de localização do empreendimento e dos pontos de monitoramento ambiental das águas de superfície.



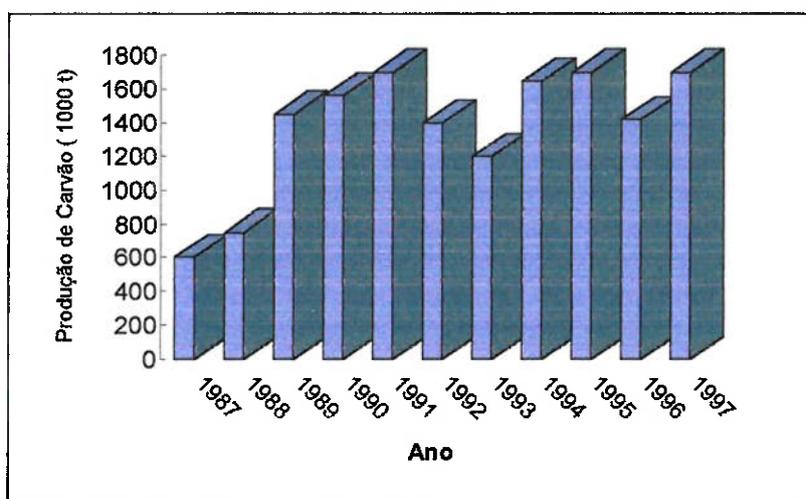
Fonte: CRM.

Na figura acima está representado apenas até a Camada Candiota, contudo o perfil geológico médio da Malha IV – Zona Norte atinge a cota 59,80 m.

Figura 3.5 - Perfil geológico médio elaborado pela CRM a partir de sondagens disponíveis, válido como indicativo para o setor norte da Malha IV, representativo das áreas atualmente em processo de lavra.

O teor médio de cinzas do ROM, base seca, é de 50,3%; a faixa de variação é de 42,2 a 55,2%. Para o carvão flutuado na densidade 1,5, o teor de cinzas é de 24%, sendo portanto um carvão de alta cinza. O teor médio de enxofre total é de 2,4%, com uma faixa de variação de 1,0 a 3,0%. Desse teor de enxofre total, 0,2 a 0,3% é constituído de enxofre orgânico, sendo o restante enxofre pirítico (CAMPOS; CHAVES, 1996). Além das cinzas, o carvão contém metais pesados e elementos inertes, de forma que no processo de queima na termelétrica, parte desses elementos são liberados na atmosfera e o restante retorna para as cavas da mina, ou mais precisamente, para os intercones das pilhas de estéril como veremos adiante.

Conforme ADE (1993), apud SCHULTZE (1998), "... a Camada Candiota, como um todo, caracteriza-se por apresentar um carvão fortemente listrado. A concentração de vitrênio é abundante na base, decrescendo em direção ao topo, onde predominam carvões foscos (durênio + fusênio), sendo que idênticos comportamentos encontramos no teor de enxofre..."



Fonte: CRM.

Figura 3.6 - Produção anual de carvão ROM da Mina de Candiota nos últimos 11 anos.

O crescimento da produção anual de carvão ROM da Mina de Candiota a partir de 1987, está associado à entrada em operação da Usina Termelétrica Presidente Médici - Fase B, com uma potência de 320 MW, como pode ser observado no gráfico da Figura 3.6. A extração de carvão na Mina de Candiota

desenvolve-se a céu aberto, adotando o método de lavra em tiras, seguindo o seguinte esquema operacional:

- planejamento e demarcação dos cortes a serem lavrados, a partir de perfis de sondagem e dados geológicos conhecidos;
- retirada de “terra vegetal” (solo orgânico + argilas vermelhas) a ser utilizada na cobertura de áreas recuperadas topograficamente;
- perfuração e detonação do arenito existente nas litologias da cobertura do carvão (Camada Candiota);
- decapeamento do carvão através de uma “*walking drag-line*” modelo BE 1.260, equipada com um caçamba de 38 jardas cúbicas;
- perfuração e detonação do carvão do banco superior;
- extração e carregamento do banco superior;
- retirada do argilito intermediário;
- perfuração e detonação do carvão do banco inferior;
- extração e carregamento do banco inferior;
- recuperação topográfica da área minerada, com ou sem aproveitamento de vazios para deposição de cinzas;
- deposição de uma camada de terra vegetal sobre as áreas já recuperadas topograficamente; e,
- plantio de espécies vegetais, árvores ou gramíneas.

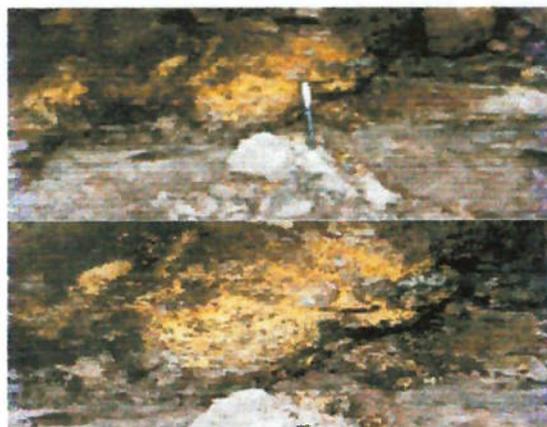
3.4 Impactos Ambientais

Com relação aos impactos ambientais, existe a publicação “Estudo de Impacto Ambiental - EIA”, da Fundação de Ciência e Tecnologia - CIENTEC, de Junho/1998, estudo esse realizado para a Mina de Candiota - Malha VII, onde encontramos uma descrição detalhada de todos os impactos. Dessa forma, neste capítulo apenas será abordado o problema específico das pilhas de estéril e as drenagens daí decorrentes.

3.4.1 Pilhas de estéril

Como único produto resultante da mineração, o carvão após britagem é transportado para a usina termelétrica distante 4 km da frente de lavra para a geração de energia elétrica. Após a queima do carvão, resulta uma cinza, da qual pequena parte é consumida pelas cimenteiras e o restante retorna para os vazios deixados pelos cortes ou nos intercones na área da mineração. Quanto aos materiais da cobertura (Figura 3.5) - folhelho, arenito, banco louco de carvão e argilito superior - como aquele intermediário às duas camadas mineradas (argila intermediária), por ocasião do desmonte, todos esses componentes acabam por misturar-se formando um só material que vem a constituir-se no estéril da mineração. Chama-se a atenção para o fato de que na mineração do carvão de Candiota, a céu aberto, devido às condições de jazimento e das características da lavra, são geradas grandes quantidades de "resíduos". Os materiais estéreis como dito anteriormente, são removidos e depositados no espaço deixado pelo corte anterior ou no limite externo da jazida no caso do primeiro corte (corte pioneiro) (SCHULTZE; EIA; SOARES, 1998).

Estes materiais, devido à sua composição mineralógica, quando ficam expostos às ações das chuvas e dos ventos, propiciam o desenvolvimento e crescimento das bactérias das espécies *Thiobacillus ferrooxidans* e *Thiobacillus thiooxidans* acelerando as reações de oxidação da pirita (Foto 3.1), e iniciando o ciclo de geração das drenagens ácidas carregadas de considerável carga poluente conforme observa-se nas Fotos 3.2, 3.3 e 3.4.



Mina Candiota - Dez./98.

Fotografia 3.1 - Detalhes da oxidação química e biológica da pirita, apresentando a coloração amarelo ocre característica do sulfato ferroso.

ZANELLA (1988), mencionava que: "... sabe-se porém que as etapas de extração e beneficiamento do carvão, bem como a sua combustão, são acompanhadas de grande risco ambiental. Atualmente, na Mina Candiota, vem sendo realizada uma exploração intensiva do carvão mineral, sem os devidos cuidados com a reconstituição da paisagem, permitindo assim grande arraste de poluentes para o sistema hídrico regional, que além de comprometer a existência de ecossistemas vitais, impede o aproveitamento destas águas em atividades agropastoris ..."; *ibid.* "... a contaminação de lençóis freáticos, a longo prazo, é outro sério problema, pois permanecendo a sobrecarga ambiental, o solo deixará de atuar eficientemente como filtro de águas subterrâneas ...".

A sobrecarga a que se refere o autor é que além do problema da geração de drenagens ácidas devido ao intemperismo dos estéreis piritosos, também existe o das emissões gasosas e particulados finos enriquecidos em metais tóxicos emitidos pela termelétrica que dispersam-se no meio ambiente, causando danos imprevisíveis.



Mina Candiota - Dez./98.

Fotografia 3.2 - Drenagem ácida das pilhas de estéril da Malha II exaurida. Observar a tonalidade vermelho - amarelada característica dos precipitados do Fe III.



Mina Candiota - Dez./98.

Fotografia - 3.3 - Drenagens ácidas de uma pilha de estéril. Observa-se que a pilha apesar de apresentar algum tipo de vegetação, não foi suficiente para evitar o surgimento das drenagens ácidas. O exemplo é bem ilustrativo, mostrando claramente que existe a necessidade de uma cobertura efetiva, diminuindo com isso o coeficiente hidráulico evitando a penetração do oxigênio e da água da chuva, elementos essenciais à geração de ácido.



Mina Candiota - Dez./98.

Fotografia 3.4 - Detalhe da drenagem ácida dos estéreis da mineração de carvão.

SOLARI e FIELDER (1988), realizaram um estudo do impacto ambiental da lavra do carvão de Candiota, sobre as águas superficiais da região. O estudo envolveu a caracterização das drenagens da mina bem como dos principais cursos aquáticos atingidos pela mineração. Os resultados das análises químicas e físico-químicas das águas coletadas *in situ* (Figura 3.7), apresentaram valores de pH e de concentração de metais dissolvidos fora dos padrões permitidos pela Resolução nº 20/1986 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) (Tabela 3.1). Segundo os autores, ficou evidenciada a relação com a descarga das drenagens ácidas da mineração nestes cursos aquáticos. Na ocasião, devido ao aumento da produção de carvão que iria ocorrer, chegaram a seguinte conclusão: *"..... a menos que se tomem medidas de prevenção da geração de drenagens ácidas na mina, o tratamento do efluente da Mina de Candiota será imperativo ..."*.

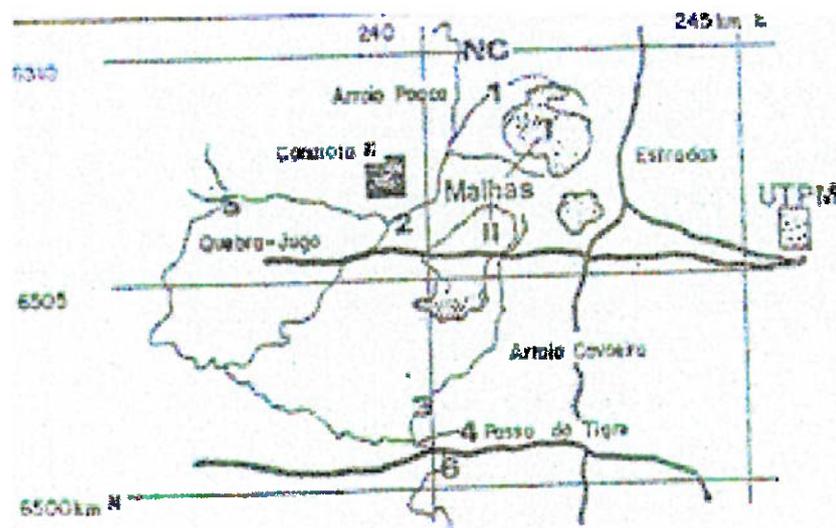
Tabela 3.1 - Análise comparativa de águas da Região de Candiota.

Elementos (mg l ⁻¹)	Drenagem da Mina Candiota	Arroio Carvoeira*	Arroio Poacá#		Padrão CONAMA
			Nascente	Após Mina	
pH	2,3 - 3,0	3,1 - 3,6	6,0 - 7,7	3,2 - 4,6	6,0 - 9,0
Fe	10 - 237	3,9 - 6,3	0,3	0,9	0,3
Zn	0,35 - 1,72	0,14 - 0,24	0,02	0,04	0,18
Co	0,28 - 0,63	0,07 - 0,09	0,009	0,016	0,2
Ni	0,26 - 1,17	0,10 - 0,15	0,011	0,028	0,025
Mn	2,80 - 12,3	1,15 - 1,33	0,15	0,59	0,10
Cd	0,004 - 0,01	0,002 - 0,004	0,002	<0,001	0,001
Cr	0,01 - 0,03	<0,01	<0,01	<0,01	0,5
Cu	0,01 - 0,10	0,009 - 0,016	0,004	<0,002	0,02
Pb	0,036 - 0,082	0,024 - 0,030	0,026	0,02	0,03

* Arroio Carvoeira recebe todos os efluentes e drenagens da Mina Candiota.

Arroio Carvoeira é afluente do arroio Poacá após a Mina Candiota.

Fonte: FIEDLER e SOLARIS (1988).



Fonte: FIEDLER e SOLARIS (1988).

Figura 3.7 - Mapa da Região de Candiota.

No mapa da Figura 3.7, observa-se que a exploração do carvão estava sendo realizada nas Malhas I e II, não havendo portanto todos os pontos de coleta hoje apresentados no mapa da Figura 3.4.

Diversos autores, há mais de dez anos, vêm chamando a atenção para os problemas ambientais causados pela mineração de carvão em Candiota, e em especial, os problemas das drenagens ácidas e das cinzas que retornam da termelétrica para serem encapsuladas nos intercones das pilhas de estéril.

ANDRADE (1985), menciona que a crescente utilização do carvão de Candiota na geração de energia pela termelétrica, tem acarretado grande produção de cinzas volantes, de características pouco conhecidas. Estas, são liberadas ao meio ambiente; parte pela chaminé e parte como rejeito sólido que é abatido pelo precipitador eletrostático e depositado nas frentes exploradas da mina de Candiota. Problemas ambientais têm sido detectados na região em recentes trabalhos, os quais foram atribuídos, em parte, às cinzas volantes.

FIEDLER (1987), estudou o impacto ambiental do processamento de carvão no complexo mineiro - termoelétrico localizado em Candiota, e os resultados mostraram que existe contaminação das águas superficiais próximas à mina, por metais dissolvidos (Fe, Mn, Zn, Ni e Cd), em concentrações acima dos padrões de qualidade estabelecidos pela Resolução nº 20, de 8 de Junho de 1986, do CONAMA. Sendo ácido o pH dessas águas, esta contaminação impede o uso das águas dos rios para a irrigação, abastecimento público e preservação da vida aquática. Além disso, a maioria dos sedimentos de arroios, também se encontram contaminados com os mesmos elementos presentes nas águas superficiais. Prosseguindo, o autor conclui que isto pode ser considerado como indicação de um longo tempo de contaminação, pois na prática constata-se que as águas do Arroio Poacá perto da mineração, não são utilizadas. Baseado nos resultados obtidos, foi sugerido que:

- (i) uma diminuição no nível de poluição aquosa nesta região, seria possível se fosse realizada uma estocagem adequada dos rejeitos e cinzas que voltam à mina, bem como um tratamento químico das águas de drenagem; e,
- (ii) como os poluentes metálicos estão principalmente concentrados na fração inorgânica do carvão, a instalação de uma unidade de beneficiamento poderá também amenizar os problemas ambientais descritos.

Com relação a última sugestão, o assunto pode ser melhor compreendido nos estudos realizados por GOMES; BRITO (1983), LEUSIN; DUARTE (1989), SAMPAIO (1989) e CAMPOS; CHAVES (1996).

ZANELLA (1988), da mesma forma procurando obter um maior conhecimento do impacto ambiental decorrente da exploração intensiva do carvão mineral e da queima do mesmo na UTPM (Usina Termoeletrica Presidente Médici) em Candiota - RS, efetuou um acompanhamento analítico da situação, com coletas periódicas de amostras de carvão, das cinzas pesada e leve, de diferentes tipos de água e de outros materiais ambientais. Foram determinados 25 parâmetros analíticos, cujos resultados foram submetidos a tratamento estatístico e computacional, sendo possível avaliar a mobilização de elementos-traço, elementos menores e macroelementos no meio ambiental regional. No estudo ficou evidenciado a elevada emissão de gases ácidos e de elementos-traço pela UTPM, bem como, a influência da mineração sobre as águas da região, causando intensa acidificação e mobilização de metais tóxicos. Da mesma forma, o autor após a conclusão dos estudos, sugere as seguintes medidas visando a minimização da poluição da região:

- (i) adoção de sistemas para contenção de gases ácidos e de elementos volatilizados, e a adequação das caldeiras para a combustão eficiente do carvão de Candiota; e,
- (ii) estabilização dos rejeitos da mineração, com auxílio da revegetação, deposição adequada das cinzas – rejeitos, e tratamento das águas de drenagem, como medida indispensáveis para a contenção da poluição do meio ambiente da região.

SOARES (1995), ressalta a importância da Mina de Candiota - RS, constituir-se na maior jazida de carvão mineral do país, porém, por outro lado, também salienta que a atividade mineira é potencialmente poluente, o que pode representar elevado comprometimento ambiental para a região. Menciona o autor, que nos últimos 30 anos foram minerados aproximadamente 10×10^6 t de carvão, em uma área correspondente a cerca de 360 ha. A Companhia Riograndense de Mineração (CRM) é responsável pela exploração e detém a

portaria de lavra de mais de 22.000 ha. De acordo com o plano 2010 da Eletrobrás, esta exploração deverá ser incrementada para 25×10^6 t/ano, significando um incremento de 75 vezes na atividade mineira para um futuro próximo. Tendo em vista que a região se caracteriza como produtora de arroz e carne, abastecendo parte dos mercados nacional e internacional, e que estas atividades dependem dos recursos hídricos regionais, teme-se a incorporação de metais pesados na cadeia alimentar. Tal perspectiva, justifica plenamente os estudos com o intuito de avaliar a contaminação dos recursos hídricos da região, e buscar alternativas para minimizar esse problema.

Objetivando identificar as proporções de alguns metais pesados acumulados nos estratos sedimentares que compõem a Formação Rio Bonito em Candiota - RS, tendo em vista a viabilidade do uso de medidas preventivas no controle da drenagem ácida, tais como, disposição seletiva e tratamento seletivo, Soares (1998), determinou os teores de enxofre e metais nesses estratos, através de digestão em diferentes concentrações de ácido sulfúrico. Os dados obtidos foram relacionados com a quantidade e mobilidade em meio ácido para os metais pesados, além de avaliar o Fe, S e pH, relacionando-os com a presença de piratas em cada camada. Em seu estudo o autor concluiu que a grande maioria dos metais pesados se concentram nos bancos exploráveis de carvão, o que sugere concentrações relativamente elevadas de Ni, Cr, Cu, Zn, Mn. As piratas, de modo geral, também se concentram nas camadas com presença de materiais carbonosos. No entanto, prossegue, a despeito de serem evidenciadas camadas com maior concentração de metais pesados e pirita, a grande diferença de teores entre perfis, sugere uma alta variação, o que restringe a possibilidade de recomendação, no sentido de uma disposição e tratamento seletivo destes estratos. As concentrações de metais pesados em todas as camadas, de modo geral, sugere risco de contaminação severa das águas de drenagem.

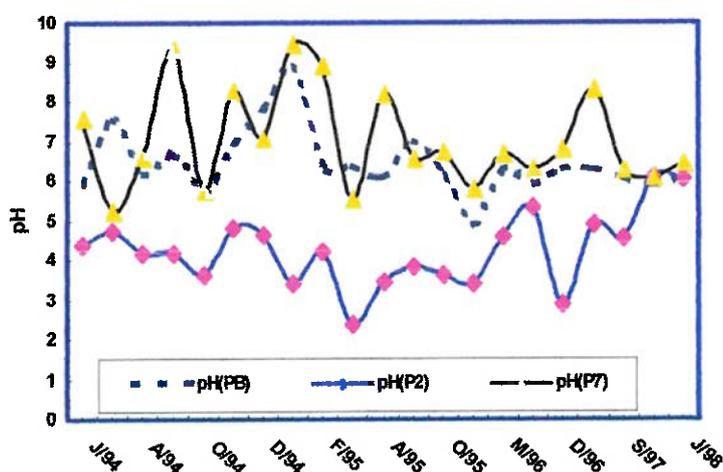
3.4.2 Situação atual

Como podemos observar nos gráficos de variação de pH e concentração de sulfato, representados nas Figuras 3.9 a 3.12, a produção de ácido continua a se processar devido à oxidação da pirita presente nos estéreis da mineração e até o presente momento, não existe nenhum sistema de captação e conseqüente tratamento das águas ácidas.

Tabela 3.2 – Análise química das drenagens da Mina Candiota.

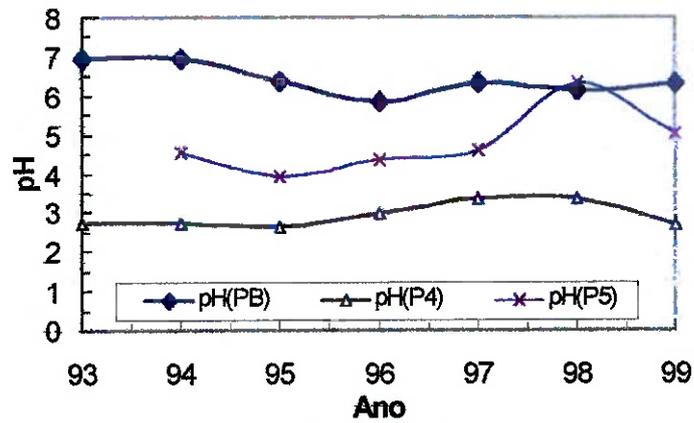
Pontos	pH	SO ₄	Mn	Al	Zn	Fe
AM 2	3,04	136,93	1,4	5,8	0,05	0,3
AM 4	1,88	485,96	4,0	13,5	0,18	4,8
AM 5	2,9	103,45	2,3	<0,2	0,04	1,5
AM 6	2,02	821,28	4,6	58,4	0,48	0,8
AM 11	5,51	776,28	4,1	5,6	0,04	2,0
AM 12	2,1	262,88	2,5	<0,2	0,12	2,2

Amostragem realizada em Maio/99 nos pontos de monitoramento ambiental da Mina Candiota.



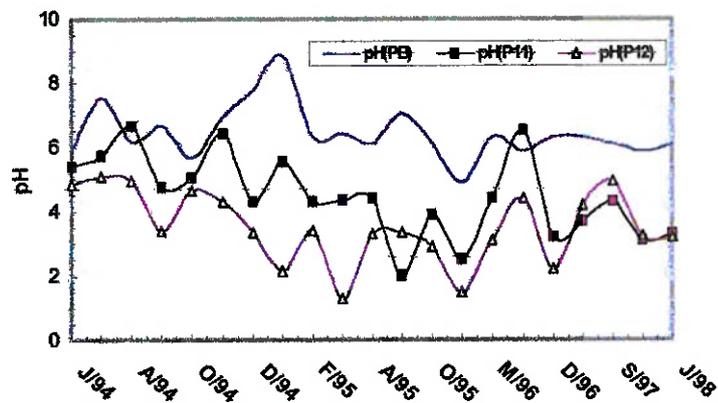
Fonte: CRM.

Figura 3.8 - Variação do pH para os pontos Branco (B), 02 e 07.



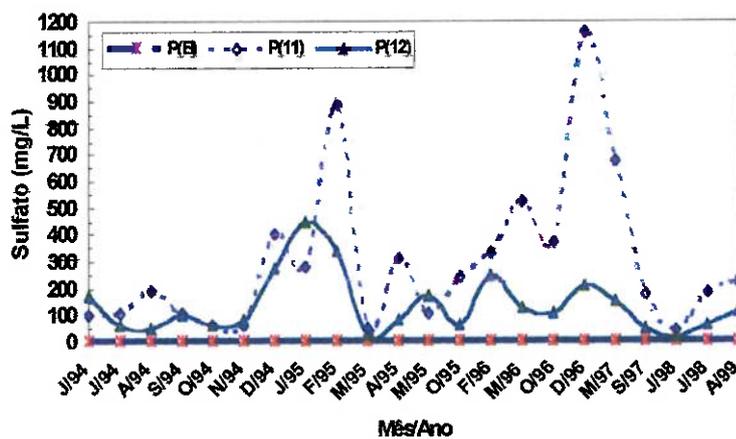
Fonte: CRM.

Figura 3.9 - Variação do pH para os pontos Branco (B), 04 e 05.



Fonte: CRM.

Figura 3.10 - Variação do pH para os pontos Branco (B), 11 e 12.

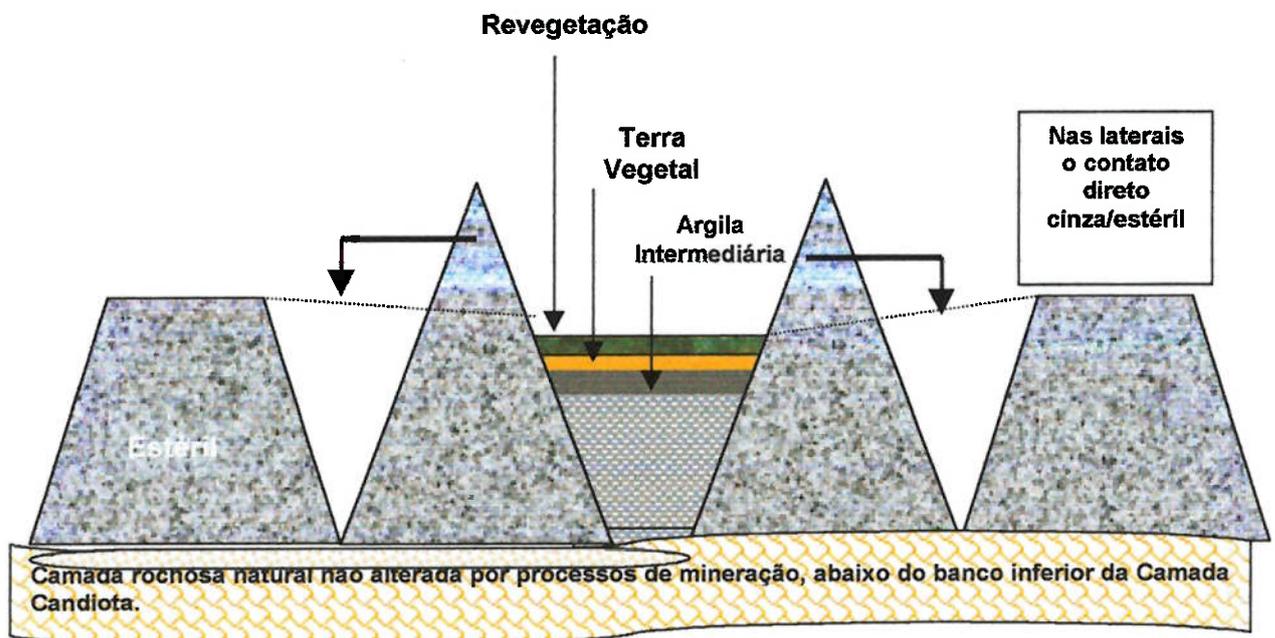


Fonte: CRM.

Figura 3.11 - Variação do sulfato para os pontos Branco (B), 11 e 12.

3.4.3 Deposição das cinzas

O PCA (Plano de Controle Ambiental), documento existente junto ao órgão ambiental, prevê o lacre do depósito de cinzas, contudo, na prática, o lacre não é total conforme pode-se observar por desenho esquemático abaixo, ocorrendo o revestimento com material argiloso na parte de baixo e na parte superior. Nas laterais há grandes dificuldades, no campo, de conseguir-se efetuar um revestimento lateral pois além dos empecilhos topográficos também há o fato que o depósito em andamento apresentar uma certa quantidade de água acumulada.



Com base em esboço elaborado por SHULTZE, 1998.

Figura 3.12 - Perfil típico dos depósitos de cinzas localizados nos vazios dos cortes centrais da área de mineração, na Mina de Candiota.

Este modelo serve para todos os depósitos de cinzas em desenvolvimento nos vazios dos cortes centrais.

3.4.4 Plano de recuperação de áreas degradadas

SCHULTZE (1998), menciona que atualmente encontra-se em andamento o processo de recuperação de áreas que objetiva fundamentalmente a recuperação topográfica, que é realizada através do emprego de tratores de

esteiras, efetuando-se a quebra dos cones de estéril deixados pela “*drag-line*” durante o decapeamento, sempre visando a obtenção de uma conformação final compatível e harmônica com a paisagem existente na região. Estes cones caracterizam-se conforme já citado, como depósitos tecnogênicos, do tipo construído, e são formados por uma mistura de litologias diversas (argilas, arenitos, folhelhos, carvão, etc.), das rochas existentes na cobertura da Camada Candiota (Figura 3.8). Segundo o autor, os vazios deixados pelos cortes ou nos intercones das pilhas de estéril, podem ser parcialmente preenchidos com as cinzas oriundas da Usina Termelétrica. Neste caso, cuidados especiais devem ser tomados para evitar problemas ambientais, pois este material apresenta grande erodibilidade. A área de deposição da cinza deverá ter o devido lacre com materiais adequados (preferencialmente argilas), antes da colocação da terra vegetal Fotografias 3.5, 3.6 e 3.7.



Mina Candiota - Dez./98.

Fotografia 3.5 - Encapsulamento das cinzas: (i) em primeiro plano a cobertura simples de argila; (ii) bordas laterais com o estéril da mineração; e (iii) ao fundo parte clara observa-se as cinzas a serem encapsuladas.



Mina Candiota - Dez./98.

Fotografia 3.6 - Estéril exposto às intempéries e parte do lago da foto anterior.



Mina Candiota – Dez./98.

Fotografia 3.7 - Vista parcial de local onde a cinza foi encapsulada, observando-se em primeiro plano a cobertura de argila vermelha, e em segundo plano o estéril.

O autor supra mencionado, destaca que ao longo de 1988 foram emitidas algumas sugestões/recomendações para a alteração da forma como a atividade de recuperação estava sendo conduzida, a partir das observações e da determinação de suas causas prováveis. Ao todo são nove itens que deverão ser tratados, para que a recuperação da área alcance seus objetivos, e dentre eles ressaltamos o quinto item que trata da acidez elevada nas drenagens das áreas de mineração, confirmadas por trabalhos anteriormente

mencionados, bem como trabalhos executados pela CPRM em 1984, FEPAM (Fundação Estadual de Proteção Ambiental) em 1992, e o próprio monitoramento da CRM que confirmam os impactos causados pela mineração sobre os recursos hídricos. As causas para que ocorra a acidez das águas já é um fato sobejamente conhecido, mormente nas minerações que operam com minerais sulfetados ou minas de carvão devido principalmente a pirita que sofre o processo de oxidação quando exposta às intempéries. Esta oxidação é um processo geoquímico natural, originando ácido sulfúrico que solubiliza os metais presentes no estéril e/ou rejeito sulfetado.

No caso da Mina de Candiota, a recomendação com relação às drenagens ácidas foram as seguintes:

- "... Os rejeitos de mineração expõem materiais contendo pirita, aumentando a superfície de exposição dos sulfetos para a oxidação, incrementando por muitas ordens o processo natural. A melhoria do lacre dos rejeitos, através da utilização de maiores espessuras de recobrimento diminuirá o contato destas fontes de acidez com o ambiente, e, conseqüentemente diminuindo os processos de acidificação das águas de drenagem".
- "..... a primeira medida, sem dúvida, diz respeito a eliminação da fonte de contaminação, para só então se focar a recuperação de águas já contaminadas. A construção das pequenas barragens de contenção permitirá o tratamento nos casos críticos junto á água de saída de seus vertedores. Neste caso, o tratamento convencional parte para a neutralização através da adição de produto químico alcalino" (SHINOBE; BEZERRA e PINTO, 1997 apud SCHULTZE, 1998).

CAPÍTULO IV

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostragem e Preparação das Amostras

4.1.1 Amostras líquidas

Objetivando a coleta de material para os estudos experimentais realizados no CETEM, foram amostrados, entre os dias 03 e 05 de Maio de 1999, os seguintes locais na Mina de Candiota: pilhas de estéril intemperizado na Malha II, e estéril fresco na frente de lavra, depósito de cinzas (leve e pesada), rios e córregos dentro e fora da área de influência da mineração (Figura 3.4). Por ocasião da coleta das amostras, a temperatura ambiente girava em torno dos 25°C. As amostras líquidas, foram coletadas em cinco pontos de monitoramento ambiental da Mina de Candiota, descritos na Tabela 4.1.

O ponto 01 (Ponto Branco) serve como referência, uma vez que encontra-se fora da área de influencia da mineração. A coleta das águas superficiais ocorreu naqueles pontos críticos (02, 04, 05 e 12 sob influência da Malha II e ponto 11 da Malha IV), cujos valores de pH encontram-se na região de acidez, a saber:

- AM 02 Poacá Est. Candiota III (Efluente MI);
- AM04 Sanga Carvoeira (Efluente MII Leste);
- AM 05 Ponte do Poacá (Efluente MII Oeste);
- AM 06 Lago AFUCAM (esse não é um ponto de monitoramento ambiental encontrando-se contudo dentro da M IV);
- AM 11 Sanga da Mina (Efluente MIV Oeste); e,
- AM 12 Passo do Tigre (Efluente MI + MII).

Como se observa, tomou-se o devido cuidado de coletar amostras nos mesmos pontos do monitoramento realizado pelo pessoal do controle ambiental da Mina

Candiota, e esses pontos abrangem tanto as Malhas I e II exauridas, como as Malhas IV, em atividade, e VII, que entrará em operação. As drenagens foram coletadas com o objetivo de se realizar estudos em laboratório - o que não consta desta tese - bem como análises químicas e medidas dos parâmetros físico-químicos. O conhecimento desses dados, dentre outras finalidades, serviu para a compor a lixívia sintética que foi usada nos experimentos. Uma vez que não se dispunha de infra-estrutura adequada para evitar a oxidação principalmente do Fe(II) em contato com o O₂ atmosférico, o critério adotado para coleta das amostras líquidas foi o preenchimento dos frascos coletores em sua totalidade.

Tabela 4.1 - Pontos de monitoramento das drenagens da Mina de Candiota.

Malha I (AM 01) Ponto Branco (Poacá)	Período	
	⁽¹⁾ Rotina CRM	⁽²⁾ Rotina Básica
	15 em 15 dias	6 em 6 meses
* (AM 02) Junção Arroio Poacá e Drenagem da Mina (Efluentes da Malha I)	15 em 15 dias	30 em 30 dias
Malha II	15 em 15 dias	30 em 30 dias
* (AM 04) Sanga da Carvoeira		
* (AM 05) Arroio Poacá Estrada Jaguarão	15 em 15 dias	30 em 30 dias
* (AM 12) Passo do Tigre (Efluentes Malha I e II)	15 em 15 dias	30 em 30 dias
Malha IV	15 em 15 dias	30 em 30 dias
(AM 07) Efluente Bacia U.T.P.M.		
(AM 08) Arroio Cimbagé 10 Bueiro	15 em 15 dias	30 em 30 dias
(AM 09) Arroio Cimbagé 20 Bueiro	15 em 15 dias	30 em 30 dias
(AM 10) Arroio Cimbagé (Efluentes lado Leste Malha I)	15 em 15 dias	30 em 30 dias
* (AM 11) Barragem I (Efluentes lado Oeste Malha IV)	15 em 15 dias	30 em 30 dias

⁽¹⁾ Rotina CRM - Análise quinzenal: pH, ALC, DVR, DQO, Sólidos e Vazão.

⁽²⁾ Rotina Básica (ions) - Análise externa.

A acidez foi ajustada com solução de HCl concentrado, para um valor de pH \approx 1.0, visando a preservação das amostras para análise dos cátions Al, Fe, Mn, Zn, Ca, Mg, Cu, Pb, K e Na. Exceção feita ao Al, que foi analisado por titulação potenciométrica no aparelho 682 TITROPROCESSOR 665 DOSIMAT da

METROHM, os demais elementos foram analisados por espectrometria de absorção atômica com chama, em equipamento VARIAN AA6. O Sulfato foi analisado gravimetricamente por precipitação com BaCl_2 , sendo que o enxofre total foi analisado no analisador Leco SC 232. Os parâmetros físico-químicos pH, Eh, condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$ ou mS/cm), foram determinados respectivamente nos aparelhos ANALION – Íon - Analisador digital IA/601, com eletrodo de vidro Analion - SENSOTEC/V-620 combinado, ORION RESEARCH - Digital pH/millivolt meter 611, com eletrodo de vidro combinado ANALION ROX 673A. e M90 CHEKMATE da CORNING. A calibragem dos equipamentos foi realizada com o equipamento pH/mV CALIBRATOR da COLE PARMER e soluções tampões MERCK e ANALION. Todas as análises foram realizadas nos laboratórios do CETEM.

4.1.2 Amostras sólidas

Geralmente, aceita-se que a determinação do que venha a constituir-se em uma "amostra representativa" de uma pilha de estéril, é uma tarefa desafiadora. Em primeiro lugar, deve ser decidido quais características da pilha de estéril, e quais os parâmetros estatísticos que serão empregados para que se tenha acesso ou seja garantida a representatividade. Acrescido a isto, quais estratégias deveriam ser usadas para se determinar quantas amostras seriam requeridas, e os locais que estas amostras deveriam ser coletadas.

Essas considerações principais devem assegurar:

- objetivos claramente definidos para o programa de amostragem;
- um plano de amostragem bem programado, o que é essencial para estimativa de custos e modelagem; e,
- que o método de disposição de pilha de estéril determinará o escopo para o plano de amostragem (KNAPP, R. A; PETTIT, C. M., MARTIN 1995).

Na mina de carvão de Candiota, o resíduo da mineração, em última análise, é composto por material rochoso (arenitos, folhelhos e fragmentos de carvão),

além da rocha decomposta (argilas), constituindo-se numa miscelânea que forma um único material denominado de "estéril".

No total foram coletadas vinte e sete amostras, sendo vinte e uma do estéril e seis das cinzas. O estéril foi amostrado, em diferentes locais da pilha mais recente, ou seja, a que era proveniente da lavra realizada naquela semana, e armazenado em sacos de amostra pesando entre 20 e 25 kg. As cinzas (frações pesada e leve), não comercializadas pela Termelétrica e que são depositadas nos intercones formados pelas pilhas de estéril, também eram recentes.

As amostras primárias do estéril chegaram ao CETEM acondicionadas em sacos plásticos resistentes, totalizando uma massa inicial de 525 kg. A preparação, constituiu-se nas seguintes etapas:

- determinação da umidade do material;
- corte da fração < 400# em hidrociclone;
- homogeneização e quarteamento em pilha tronco de pirâmide;
- análise granulométrica a úmido, utilizando-se a série de peneiras TYLER;
- análises químicas;
- análise mineralógica;
- determinação do Potencial de Neutralização utilizando os métodos de SOBEK et al., 1978;
- determinação das densidades – aparente e real;
- determinação dos Volumes intersticiais (*Pore Volume*) e de Retenção; através do seguinte procedimento:
 - pesar coluna vazia (a mesma deverá conter uma escala (cm, p. ex.));
 - carregar a coluna (descarregar o material na coluna, utilizando um funil) e compactar o material adequadamente;
 - determinar o peso da coluna carregada (P_1);
 - alimentar a coluna com água destilada no sentido “de baixo para cima”, lentamente de forma que todo o ar possa ser expulso do leito. Adicionar a água até mais ou menos 1 cm acima do nível do sólido;

- drenar o suficiente até que a água não seja mais visível no topo do material sólido;
 - pesar a coluna novamente (P_2) e anotar;
 - escoar toda a água da coluna até que pare de pingar (após 2 ou 3 horas. Pesar a água (V_1) e pesar a coluna (P_3)).
- **Volume Intersticial** $\Rightarrow (P_2) - (P_1)$.
 - **Retenção** $\Rightarrow (P_3) - (P_1)$.

4.1.3 Agentes de neutralização

Foram utilizados para este propósito os seguintes materiais: calcário, nefelinasienito, albita e a própria cinza proveniente da queima do carvão. Para todos os materiais foram realizadas análises química e granulométrica bem como cálculo do potencial de neutralização.

4.2 Ensaio Preliminares

Esta etapa consistiu em testes cinéticos realizados em reatores, com o objetivo de se verificar o comportamento dos corretivos alcalinos no que diz respeito à solubilidade do alumínio. Os testes foram realizados com solução ácida (H_2SO_4), na faixa de pH compreendida entre 1,9 – 4,5. A escolha desses valores, em primeiro lugar deveu-se ao fato de que os menores valores de pH medidos nas drenagens no campo, estarem em torno de 1,88 – 2,0. Em segundo lugar, porque a taxa de dissolução dos aluminossilicatos é relativamente rápida em ambientes ácidos. Com relação ao limite superior 4,5, quando o pH atinge a faixa 3,0 – 3,5 a cinética de reação torna-se extremamente lenta. Por outro lado, quando ainda em pH baixos, a dissolução dos aluminossilicatos é responsável por concentrações relativamente altas de alumínio em solução, tendendo-se a estabilizar com o aumento do pH. O objetivo foi justamente obter soluções com concentrações de alumínio relativamente altas ($\sim 10^{-3}$ M), para que em contato com o carbonato ou a cal, o mesmo se precipite juntamente com o Fe(III), ensejando dessa forma a formação da barreira geoquímica. Os experimentos constituíram-se na

realidade em se verificar a variação da concentração de Al^{+3} versus a variação do pH.

4.3 Procedimentos Experimentais

Esta etapa consistiu na realização dos experimentos utilizando-se lisímetros medindo 40 x 30 x 25 cm, respectivamente - comprimento, altura e largura, bem como colunas 10 cm diâmetro e 50 cm de altura, todos confeccionados em acrílico. Ao todo foram carregados 5 lisímetros e 5 colunas nas condições que podem ser verificadas nas Tabelas 4.2 e 4.2(a) bem como nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, que ilustram a maneira pela qual os materiais foram dispostos nas colunas e nos lisímetros, variando evidentemente o tipo e misturas dos agentes neutralizantes.

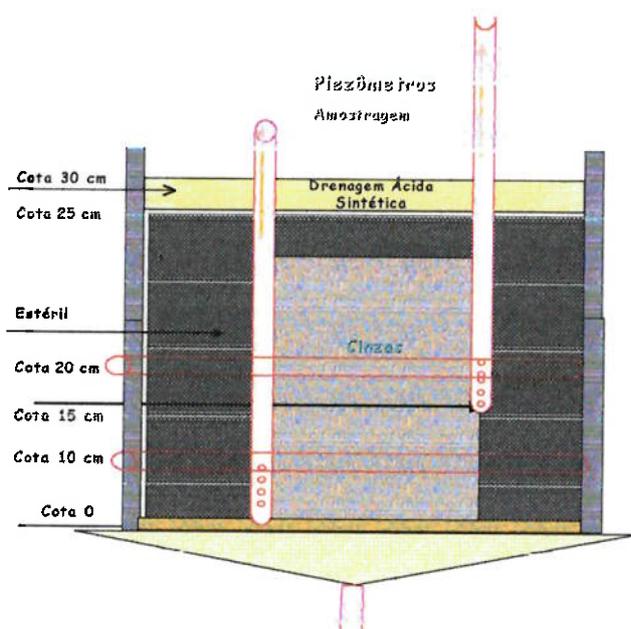


Figura 4.1 – Esquema simplificado do lisímetro carregado com cinza encapsulada pelo estéril reativo.

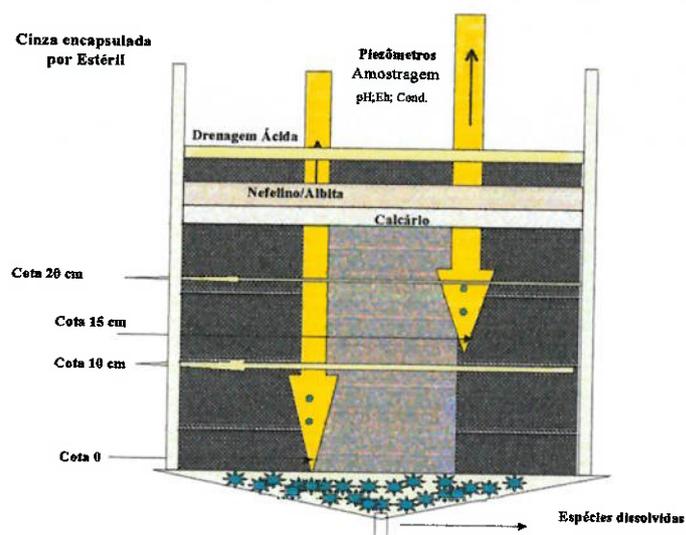


Figura 4.2 – Lisímetro carregado com cinza encapsulada pelo estéril, acrescido dos corretivos alcalinos.

Tabela 4.2 - Disposição dos materiais nos lisímetros.

MATERIAL	LI	L II	L III	L IV	L V
	Massa/Altura (Kg)/(cm)	Massa/Altura (Kg)/(cm)	Massa/Altura (Kg)/(cm)	Massa/Altura (Kg)/(cm)	Massa/Altura (Kg)/(cm)
Estéril	21,0/25,0	17,0/16,0	17,0/16,0	17,0/16,0	17,0/16,0
Cinza	8,5/16,0	4,5/16,0	4,5/16,0	4,5/16,0	4,5/16,0
Nefelino		4,0/2,0			
Albita			4,0/2,0		
Nef. + Albita ⁽¹⁾				4,0/2,0	4,0/2,0
CaCO ₃					7,5/4,0
Ca(OH) ₂ + CaCO ₃ ⁽²⁾		4,5/4,0	4,5/4,0	4,5/4,0	

⁽¹⁾75% Albita + 25% Nefelino

⁽²⁾75% CaCO₃ + 25% de Ca(OH)₂

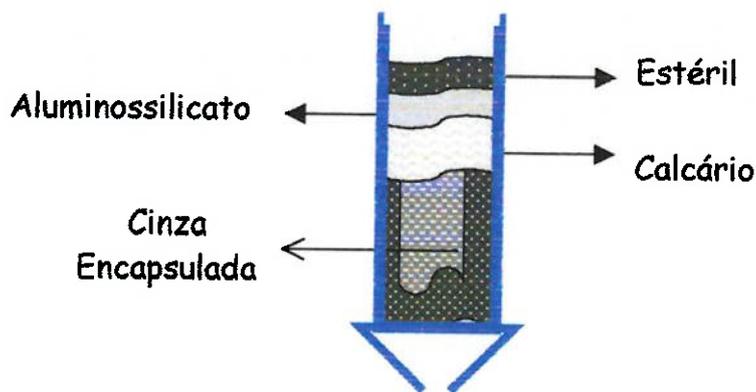


Figura 4.3 - Disposição do material nas colunas.

Tabela 4.2(a) - Disposição dos materiais nas colunas.

MATERIAL	C I	C II	C III	C IV	C V
	Massa/Altura (Kg)/(cm)	Massa/Altura (Kg)/(cm)	Massa/Altura (Kg)/(cm)	Massa/Altura (Kg)/(cm)	Massa/Altura (Kg)/(cm)
Estéril	1,5/20,0	1,5/20,0	1,5/20,0	1,5/20,0	1,5/20,0
Cinza	0,3/20,0	0,3/20,0	0,3/20,00	0,3/20,0	0,3/20,0
Nefelino	0,55/4,0				
Albita		0,5/4,0			
CaCO ₃	1,0/8,0	1,0/8,0	1,0/8,0		
Ca(OH) ₂ + CaCO ₃ ⁽¹⁾				0,75/8,0	
Cinza			0,3/4,0	0,3/4,0	
Cinza + Ca(OH) ₂					1,0/6,0

⁽¹⁾75% CaCO₃ + 25% de Ca(OH)₂

⁽¹⁾75% Cinza + 25% de Ca(OH)₂

Chama-se a atenção para o fato que de em todos os experimentos a cinza encontra-se encapsulada pelo estéril. Dessa forma, foram simuladas as condições de campo, uma vez que a CRM tem a obrigatoriedade do recebimento da cinza após a queima do carvão.

Quando do recebimento desse material, conforme já foi descrito no Capítulo III, o procedimento adotado pela CRM é o encapsulamento do mesmo. Na Figura 4.4 podemos observar através do esquema simplificado, o modo de encapsulamento das cinzas adotado no campo.

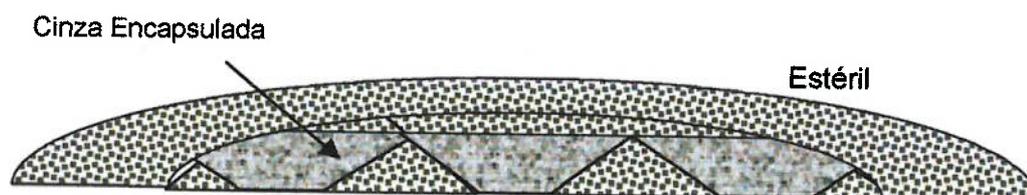


Figura 4.4 – Representação esquemática do encapsulamento das cinzas na Mina de Candiota.

Em todos os experimentos, a camada de calcário foi colocada sob a camada dos aluminossilicatos. A colocação de uma camada de estéril sobre as camadas dos corretivos alcalinos foi tão somente para simular as condições de campo. Nos experimentos realizados no laboratório essa camada exercerá muito pouca ou nenhuma influência, uma vez que utilizou-se drenagem sintética (Tabela 4.3). No entanto, para a situação em que os estudos sejam realizados no próprio local, essa camada de estéril será a responsável pela geração da drenagem ácida, devido à oxidação da pirita contida no estéril, quando em contato com a água e o oxigênio atmosférico.

Tabela 4.3 - Composição química da solução sintética (drenagem ácida).

COMPOSIÇÃO	SOL. I	SOL. II
Fe ₂ SO ₄ · 7 H ₂ O	32 mg l ⁻¹	
Fe ₂ (SO ₄) ₃ · nH ₂ O	60 mg l ⁻¹	-
ZnSO ₄	5 mg mg l ⁻¹	-
Al ₂ (SO ₄) ₃	153 mg l ⁻¹	-
MnSO ₄ ·2H ₂ O	20 mg l ⁻¹	-
H ₂ SO ₄ (98%)	500 μl/l	500 μl/l
Eh	671 mV	
Cond	8,67 mScm ⁻¹	
pH	1,90	

Deliberadamente, os ciclos não obedeceram intervalos de tempo rígidos, mesmo porque não haveria como simular em laboratório as condições

climáticas da região de Candiota. O sistema de aplicação de solução foi "wet and dry", ou seja, ciclos alternados em que a solução era aplicada, infiltrava-se e percolava através dos lisímetros e colunas, permanecendo um determinado tempo em repouso. Sobre os lisímetros/colunas, foi colocado equipamento com lâmpadas que mantinha a temperatura em torno do 30°C. Para as condições de campo a solução que percola através de uma pilha pode ser ilustrada conforme Figura 4.5, e representada pela equação abaixo:

I = Infiltração

P = Precipitação

E = Evaporação

Ae = Água de Escoamento

Pc = Percolação

T = Transpiração (se houver vegetação)

$$I = P - E + Ae$$

$$Pc = I - E + T$$

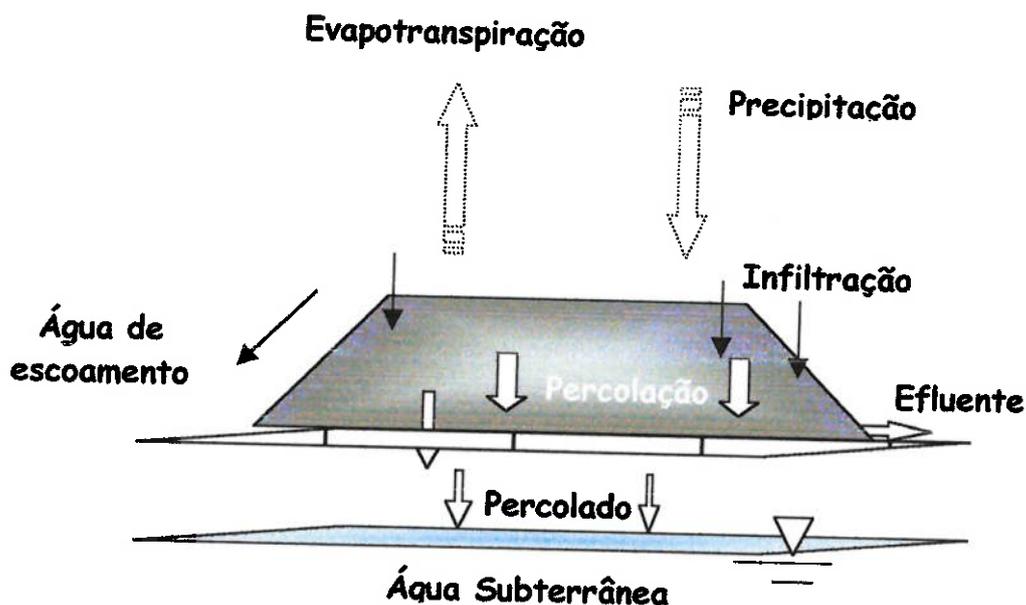


Figura 4.5 - Esquema simplificado do ciclo hidrológico típico para uma pilha de estéril.

Somente no primeiro ciclo a solução foi aplicada em fluxo ascendente para que ocorresse um perfeito contato sólido/líquido, com a eliminação do ar, minimizando a formação de canais preferenciais. A partir do 2º ciclo, a

aplicação da drenagem/água deionizada (lisímetro I, cujo objetivo foi tão somente simular a formação de drenagens ácidas), passou a ser realizada de forma descendente com o emprego de bombas peristálticas, com taxas de vazão que variaram entre 0,021/0.040 l min⁻¹ m⁻².

Para o controle da variação da permeabilidade do leito em função do tempo, foram realizadas medições do tempo de retenção para todos os equipamentos. Essas medições constituíram-se na verificação do intervalo de tempo em que a solução consumia desde o início de aplicação, até que a mesma atingisse a base do lisímetro ou coluna. As vazões de descarga, volume final e volume retido, também foram registrados para todos os ciclos. Paralelamente foram analisados os parâmetros químicos (espécies dissolvidas) e físico-químicos na solução final.

Conforme anteriormente mencionado, o método de aplicação da solução não foi o inundamento e sim subaéreo, ou seja, aplicação de solução com a saída dos recipientes abertos permitindo o escoamento da solução. Para cada lisímetro adotou-se 2.000/2.500 ml e para as colunas, 500 ml, para cada ciclo, correspondendo aproximadamente aos volumes intersticiais respectivamente dos lisímetros e das colunas.

4.4 Medida da Condutividade Hidráulica

O valor da condutividade hidráulica pode ser medido em laboratório utilizando-se um dispositivo denominado "permeâmetro". FETTER (1988), menciona que: "..... todos os permeâmetros possuem um tipo de câmara (recipiente) para conter a amostra sólida ou sedimento. Para materiais não coesivos tais como areia e rochas, utiliza-se o permeâmetro do tipo "coluna d'água de altura constante" (*constant head permeameter*). Uma câmara é mantida permanentemente sob condições de inundamento para que o nível d'água seja constante e a água mova-se através da amostra sólida uniformemente (Figura 4.6). A condutividade hidráulica é determinada a partir de uma variação da lei de Darcy $Q = -KA(h_A - h_B / L)$, a qual fornece o fluxo do fluido por unidade de tempo ou descarga, Q. Ao se coletar o líquido percolado de um permeâmetro

em um determinado intervalo de tempo t , o volume total V , é o produto da descarga pelo tempo. Multiplicando-se ambos os lados da equação de Darcy pelo tempo t , e rearranjando a equação teremos:

$$Qt = -\frac{KA t(h_A - h_B)}{L}$$

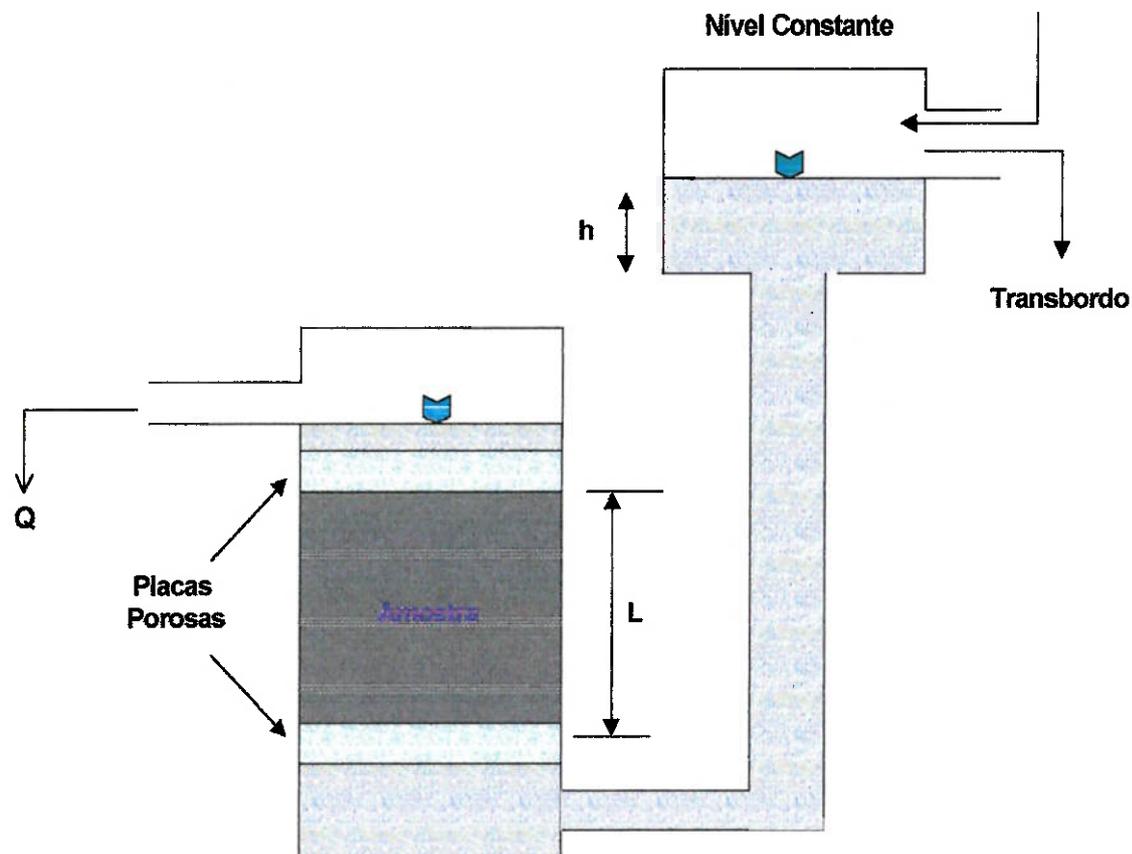


Figura 4.6 – Permeômetro de nível constante.

Substituindo-se Qt por V e usando-se h para $-(h_A - h_B)$, a equação acima, após os devidos rearranjos torna-se:

$$K = \frac{VL}{Ath}$$

onde:

V – volume de água que percolou através da amostra em um intervalo de tempo t (L^3 ; cm^3 , e T ; s)

L – altura da amostra (L ; cm)

A – área seccional da amostra (L^2 ; cm^2)

h – altura da coluna d'água (L ; cm)

K – condutividade hidráulica (L/T ; $cm.s^{-1}$).....”

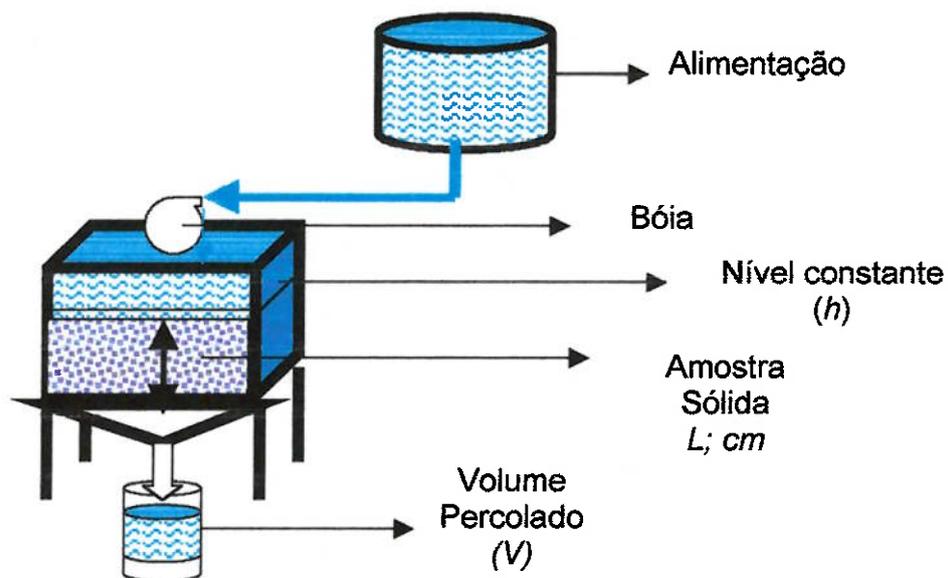


Figura 4.7 - Representação esquemática para a medida da condutividade hidráulica.

No presente estudo, somente ao final dos experimentos será possível a medição da condutividade hidráulica, utilizando-se o método descrito na Figura 4.6. Uma vez que não é possível a retirada do material dos lisímetros/colunas colocá-lo em um permeâmetro e depois retornar com o mesmos para os equipamentos originais, empregou-se o método representado esquematicamente na Figura 4.7. Quando a vazão de descarga atingiu valores

da ordem de $\mu\text{l}/\text{min}$, sendo medida a cada 24 horas, o sistema acima foi empregado com a medição também sendo realizada a cada 24 horas de contato.

4.5 Análises Mineralógicas

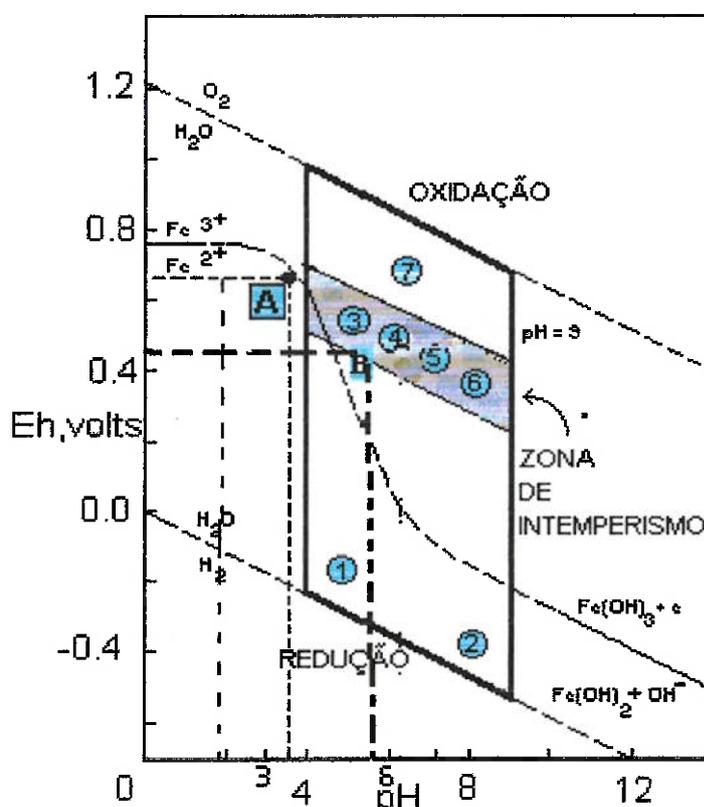
Da mesma forma, quando por ocasião do início dos estudos, as amostras sólidas foram enviados para as análises mineralógicas (difração de raios-X e microscopia eletrônica). O material foi obtido com o auxílio de um amostrador de acrílico graduado, medindo 50 cm de comprimento, 12 mm de diâmetro interno e 15 mm de diâmetro externo.

CAPÍTULO V

5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Amostras Líquidas

Conforme anteriormente mencionado, a coleta das amostras líquidas foi para que se tivesse conhecimento das condições químicas e fisico-químicas das drenagens (Tabela 5.1 e diagrama Eh - pH da Figura 5.1). De posse desses dados, preparou-se a solução sintética utilizada para os experimentos.



(A) - Drenagem dos pontos sob influência direta das Malhas II e IV.

(B) - Drenagem do ponto fora da influência.

Figura 5.1 - Representação esquemática do diagrama Eh-pH, onde se observa os limites mais usuais de Eh e Ph próximos à superfície. Limite superior da zona de intemperismo está em contato direto com o ar, enquanto o limite inferior considera-se como a linha d'água. Os números indicam os demais ambientes: (1) pântanos e solos encharcados; (2) sedimentos marinhos redutores; (3) águas ácidas de mina; (4) chuva; (5) águas dos rios; (6) água dos oceanos; (7) depósitos de sulfetos de chumbo oxidados. O potencial de oxi-redução para os íons simples e hidróxidos de ferro estão indicados (25°C e 1atm). A porção tracejada no topo da linha, representa a reação do $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$, a porção sólida ao fundo, $\text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + e^-$, e a maior inclinação da linha tracejada $\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + 3\text{H}^+ + e^-$ (Levinson, 1980).

Tabela 5.1 - Análise química das drenagens da Mina Candiota.

Pontos	pH	Condutividade	Eh	SO ₄ ²⁻	Mn	Al	Zn	Fe
		(mS cm ⁻¹)	(mV)	mg/l				
AM 2	3,04	6,74	662	136,93	1,4	5,8	0,05	0,3
AM 4	1,88	10,10	740	485,96	4,0	13,5	0,18	4,8
AM 5	2,9	6,26	698	103,45	2,3	<0,2	0,04	1,5
AM 6	2,02	8,67	709	821,28	4,6	58,4	0,48	0,8
AM 11	5,51	4,07	489	776,28	4,1	5,6	0,04	2,0
AM 12	2,1	6,73	729	262,88	2,5	<0,2	0,12	2,2

Amostragem realizada em Maio/99 nos pontos de monitoramento ambiental da Mina Candiota.

5.2 Amostras Sólidas

5.2.1 Determinação da umidade do material

Antes da secagem do material ao tempo, foram recolhidas aleatoriamente alíquotas de oito das 25 amostras. Essas amostras foram secas em estufa a peso constante, realizando-se dessa forma as medidas relativas da umidade do estéril que estão apresentadas na Tabela 5.2. O valor médio da umidade do material foi de 18,6%, valor este coerente com a diferença do peso total das amostras conforme recebidas no CETEM, e após a secagem, 525 e 426 kg, respectivamente, que foi de 18,8%.

Tabela 5.2 – Valores relativos da umidade do estéril da Mina de Candiota - RS.

Lote	Peso úmido (kg)	Peso seco (kg)	Umidade (%)
06	26,2	20,4	22,1
08	28,6	22,2	22,4
09	31,8	25,4	20,1
16	28,0	22,2	20,7
17	22,0	18,2	17,3
18	26,8	23,7	11,2
19	26,4	20,6	22,0
20	24,2	21,1	12,8

5.2.2 Análise granulométrica

A homogeneização da amostra foi realizada em homogeneizador do tipo Y e em seguida formou-se pilha triangular. A formação da pilha foi realizada distribuindo-se o minério à velocidade constante ao longo de toda pilha. O material das extremidades foi retornado, distribuindo-se novamente na pilha, para obtenção das amostras finais com lotes representativos de cerca de 20 kg para o estéril e de 5 kg para as cinzas. Os resultados da análise granulométrica do material original e após deslamagem podem ser observados nas Tabelas 5.3 e 5.4 respectivamente.

Tabela 5.3 – Análise granulométrica do estéril original.

Fração	Abertura		Retido Acumulado	Passante Acumulado	
	micra	Tyler			
		(mesh)	(%)	(%)	
Cascalho	>	5600	3 ½	5,70	94,30
	>	1700	10	21,17	78,83
Areia	>	425	35	30,18	69,82
	>	74	200	45,30	54,70
Silte	>	45	325	48,86	51,14
	>	38	400	51,10	48,90
Argila	<	38	-400	100,00	0,00

Devido ao alto percentual de material verificado na fração abaixo de 37 micra, houve a necessidade de se efetuar um corte nesta faixa granulométrica, e para tanto utilizou-se um hidrociclone modelo D6B da CIMAQ. O corte foi devido ao fato de que com esse elevado percentual de finos (~ 50%), seria praticamente impossível distinguir-se a razão pela qual o líquido não percolaria; se devido a presença da fração argila ou pela precipitação de outros compostos. Chama-se a atenção para o fato de que tal procedimento foi adotado por tratar-se de experimento laboratorial, o que não se justificaria em uma escala piloto com os testes sendo realizados no campo.

Tabela 5.4. – Análise granulométrica do estéril deslamado.

Fração	Abertura		Peso (%)	Retido Acumulado (%)	Passante Acumulado (%)
	micra	Tyler (mesh)			
Cascalho	>	5600	3 ½	10,22	10,22
	>	1700	10	33,83	44,05
Areia	>	840	20	12,06	56,11
	>	425	35	9,73	65,84
	>	74	200	25,0	90,84
Silte	>	45	325	3,25	95,04
	>	38	400	1,10	95,19
Argila	<	38	-400	4,81	-
					100,0

5.2.3 Análises química e mineralógica

- Análises químicas

Os resultados das análises químicas podem ser verificados nas Tabelas 5.5 e 5.6, sendo que nesta última os resultados referem-se à distribuição do enxofre por fração granulométrica. Como se observa, a fração < 37 μ m (400 malhas) apresenta um baixo teor de enxofre, significando que em termos de geração de ácido, esta fração exerceria muito pouca influência.

Tabela 5.5 – Análise química do estéril deslamado.

Espécie	%
Al ₂ O ₃	6,57
SiO ₂	79,2
CaO	0,30
MgO	0,11
Fe ₂ O ₃	2,6
S	0,32
K ₂ O	1,35
MnO ₂	0,029
Zn	< 0,005
Cu	< 0,005
Pb	< 0,05

Chama-se a atenção para o fato de que somente para o S_t e SiO₂ houve variação significativa nos teores, sendo que para o enxofre o valor no estéril original era de 0,18% e para o óxido de silício o valor era de 53,5%.

Tabela 5.6 – Distribuição do enxofre por fração granulométrica.

Fração (mesh)	Peso %	S _t (%)
10	44,05	0,74
35	21,79	0,38
200	25,0	0,24
325	3,25	0,38
400	1,10	0,34
<400	4,81	0,076

- Análise mineralógica

Aproximadamente 2 kg de cada amostra do estéril foram homogeneizados e peneirados a úmido para a obtenção da distribuição granulométrica. As amostras foram classificadas segundo as seguintes frações granulométricas: +20, +35, +65, +150, +270, +400 e -400 malhas (série Tyler). As amostras de cinzas de carvão não foram classificadas granulometricamente, com exceção da mostra de cinza silicatada (-200 e +200 malhas).

As frações granulométricas, por sua vez, foram distribuídas em duas classes de densidade, maior e menor que 2,85 (densidade do bromofórmio), denominadas de fração afundada e flutuada, respectivamente. As frações afundadas foram ainda separadas em campo magnético de imã de mão e, em separador isodinâmico Frantz, em campo de 18.5 KG, buscando concentrar fases minerais em frações mais específicas (Figura 5.2). As subfrações gravimétricas e magnéticas foram analisadas em lupa binocular estereoscópica e, aquelas que apresentavam composição mineralógica diferenciada foram também analisadas por difração de raios-X (DRX).

O equipamento de difração de raios-X utilizado foi um Siemens/Brucker - AXS D5005, equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios-X, monocromador de grafite, quando necessário, e detetor de NaI de estado sólido. A radiação utilizada foi Cu K α (40 kV/40 mA); a velocidade do goniômetro foi de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos no PDF 02 (ICDD, 1996) em *software* Siemens Diffrac Plus.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado, LEO S440, é equipado com sistema de microanálise por dispersão de energia Link ISIS L300 com detetor de SiLi Pentafet, janela ultra fina ATW II, de resolução de 133 eV para 5,9 keV. Todas as análises foram executadas com 20 kV de tensão de aceleração de elétrons. As imagens foram geradas predominantemente por detetor de elétrons retro-espalhados (*backscatter electrons detector* – BSD), onde os níveis de cinza são proporcionais ao peso atômico médio dos elementos excitados pelo feixe de elétrons durante a varredura, sendo portanto imagens composicionais, com os tons mais claros representando as fases de peso atômico médio mais elevados. A resolução da microanálise por EDS é da ordem de 1 μm de raio em superfície e uma profundidade da ordem de 1,5 a 5 μm , dependendo da densidade do material no ponto analisado.

As análises qualitativas por DRX e MEV foram efetuadas em algumas frações das amostras de estéreis obtidas nas separações por peneiramento, gravítica e magnética, previamente escolhidas em observação em lupa binocular estereoscópica. As amostras de cinzas volantes foram analisadas sem pré-tratamento, ou seja, os resultados referem-se às amostras brutas. As amostras de cinzas silicatadas foram classificadas em frações >200 e <200#. Neste trabalho, não foi possível quantificar as fases minerais devido, principalmente, à ocorrência de carvão, no caso de estéreis, e à fase vítrea das cinzas (sílica amorfa rica em alumínio), que é gerada no processo de combustão do carvão, os quais por não apresentarem estrutura cristalina, não são identificados pelo método de difração de raios-X.

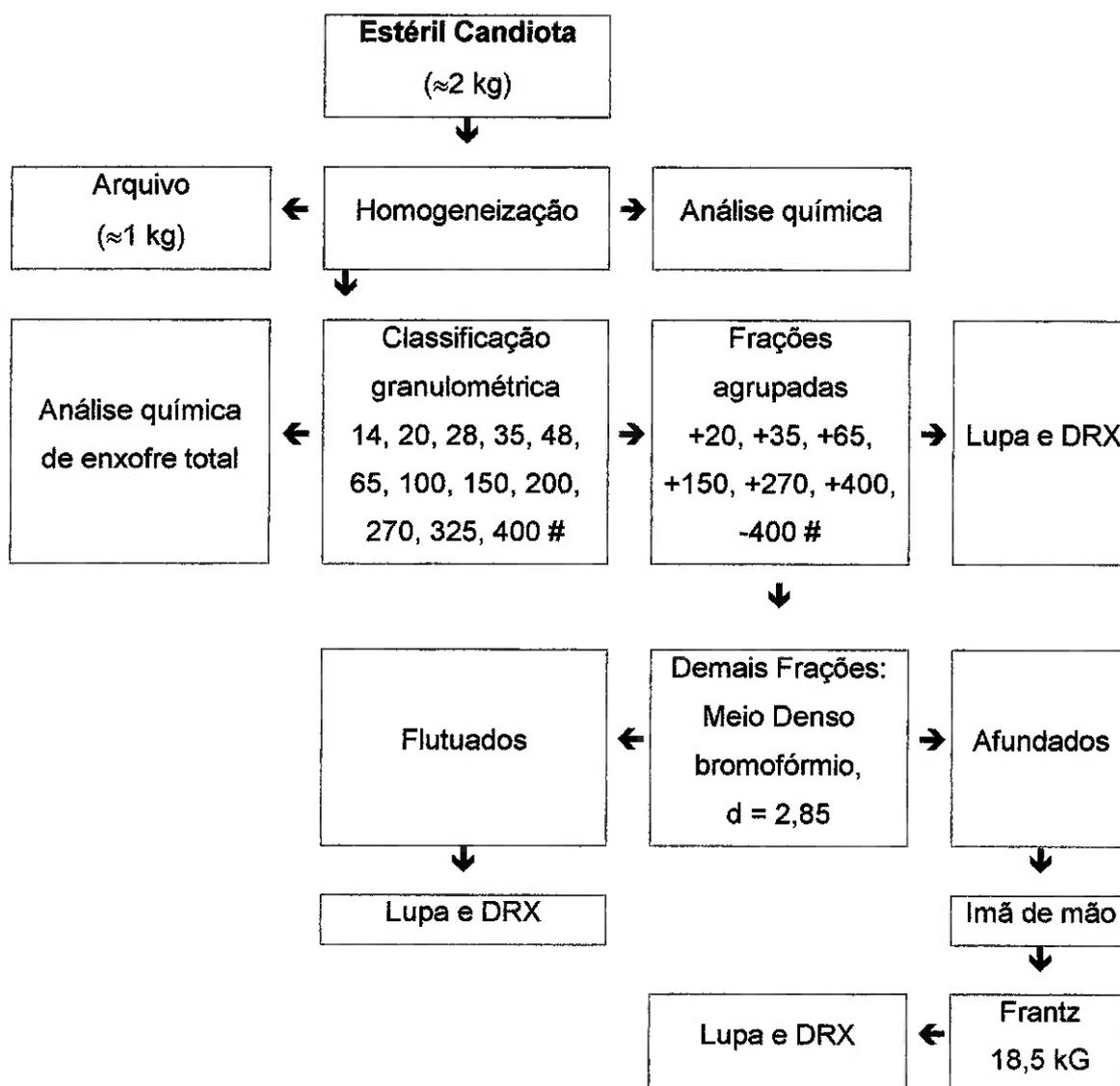


Figura 5.2 - Fluxograma de blocos ilustrando o procedimento de caracterização de estéréis da Mina de Candiota, Companhia Riograndense de Mineração.

Quartzo, microclínio, caolinita, muscovita e illita são os minerais mais abundantes na amostra de **estéril fresco**, enquanto que pirita, zircão, fluorapatita, magnetita, dolomita, barita e psilomelana ocorrem como minerais acessórios. A Tabela 5.7 apresenta os resultados obtidos.

A amostra de **estéril intemperizado** difere do estéril fresco principalmente pela ocorrência de jarosita, goethita e hematita, formados a partir da oxidação da pirita. O anatásio presente na amostra intemperizada também não foi identificado no estéril fresco. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.8.

Tabela 5.7 – Composição mineralógica determinada por DRX e MEV em algumas frações da amostra de estéril fresco.

Fração	Mineralogia
+48#, flutuado	Quartzo, Microclínio, Caolinita, Muscovita, Ilita e Carvão
+200#, flutuado	Quartzo, Microclínio, Caolinita, Muscovita, Ilita e Carvão
-400#, total	Quartzo, Microclínio, Caolinita, Muscovita, Ilita e Carvão
-20+35#, afundado, não magnético a 18,5 kG	Pirita, Quartzo e Carvão
-150+270#, afundado, magnético a imã de mão	Quartzo, Magnetita, Zircão, Pirita e Carvão
-150+270#, afundado, não magnético a 18,5 kG	Pirita, Zircão, Quartzo, Fluorapatita, Dolomita, Barita, Psilomelana e Carvão

Observou-se que a fração -400# total, ou seja, sem separação por densidade, caracteriza-se como a fração com os teores mais baixos de pirita, não tendo sido sequer identificada nos difratogramas. Esse dado foi confirmado pela análise de enxofre total (S total) efetuada nas diversas frações granulométricas. Enquanto nas frações mais grosseiras as concentrações de S total variam de 0,74% (+10#) a 0,34% (+400#), na fração -400#, a concentração de S total é de 0,076%.

Observou-se no MEV e DRX que ambas as amostras de estéreis apresentam teores de pirita mais elevados nas frações mais grosseiras, que segundo as análises de enxofre total variam de 0,6 a 1,5% de pirita.

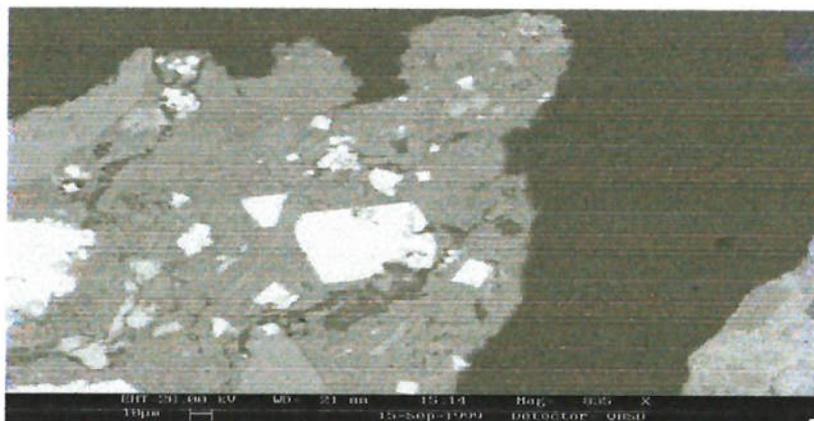
O sulfeto de ferro ocorre tanto inclusos em partículas de matriz argilo-ferruginosa e ou no carvão, como na forma de cristais liberados, conforme ilustrado nas Fotomicrografias 5.1, 5.3 e 5.4.

Na amostra de estéril intemperizado, os teores de pirita sofrem redução devido à formação de Jarosita (sulfato ferroso com potássio), em consequência da oxidação da pirita. A Fotomicrografia 5.2 ilustra o precipitado de Jarosita, cuja forma é típica de minerais de origem secundária formados a partir de soluções saturadas. O potássio presente na jarosita é provavelmente proveniente do

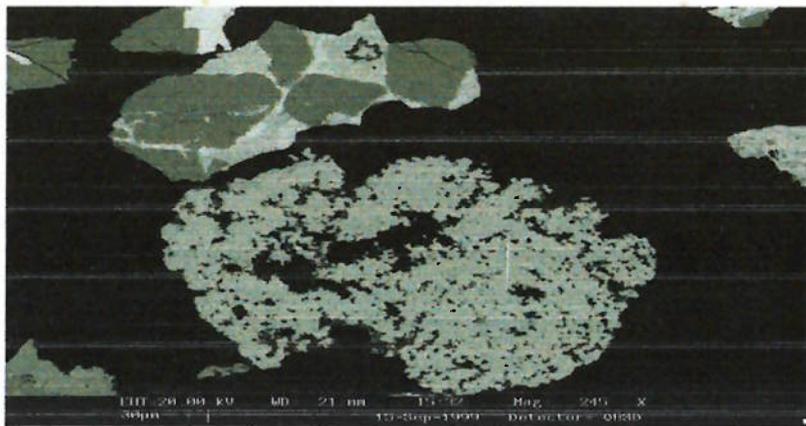
ataque de soluções ácidas ao feldspato potássico (microclínio).

Tabela 5.8 – Composição mineralógica determinada por DRX e MEV em algumas frações da amostra de estéril intemperizado.

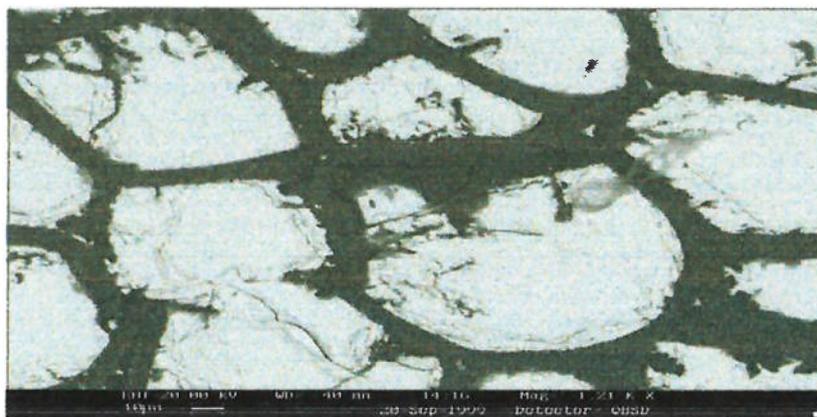
Fração	Mineralogia
+200#, flutuado	Quartzo, Microclínio, Caolinita, Jarosita, Muscovita, Ilita e Carvão
-400#, total	Quartzo, Microclínio, Caolinita, Jarosita, Muscovita, Ilita e Carvão
-20+35#, afundado, não magnético a 18,5 kG	Pirita, Quartzo, Goethita, Microclínio, Goethita, Jarosita, Barita e Carvão
-270+400#, afundado, não magnético a 18,5 kG	Quartzo, Pirita, Zircão, Microclínio, Caolinita, Hematita, Anatásio e Carvão
-270+400#, afundado, magnético a 18,5 kG	Quartzo, Muscovita, Caolinita, Goethita, Jarosita e Carvão



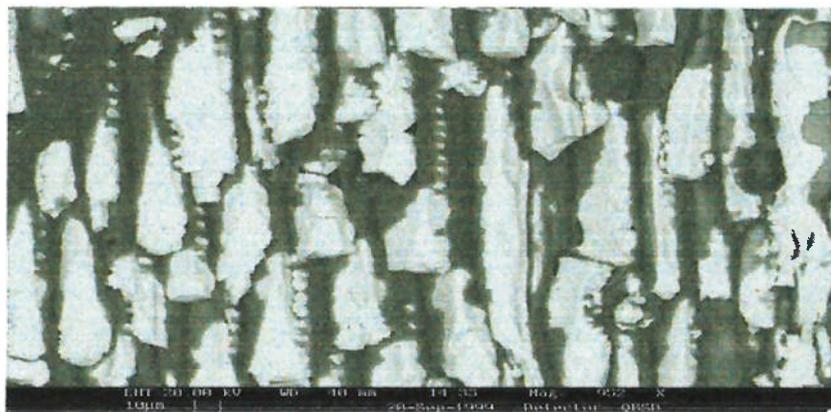
Fotomicrografia 5.1 – Grãos de pirita inclusos na matriz argilo-ferruginosa.



Fotomicrografia 5.2 - Precipitado de jarosita (estéril intemperizado).



Fotomicrografia 5.3 – Grãos de pirita liberados (estéril fresco).



Fotomicrografia 5.4 – Pirita inclusa nos interstícios do carvão.

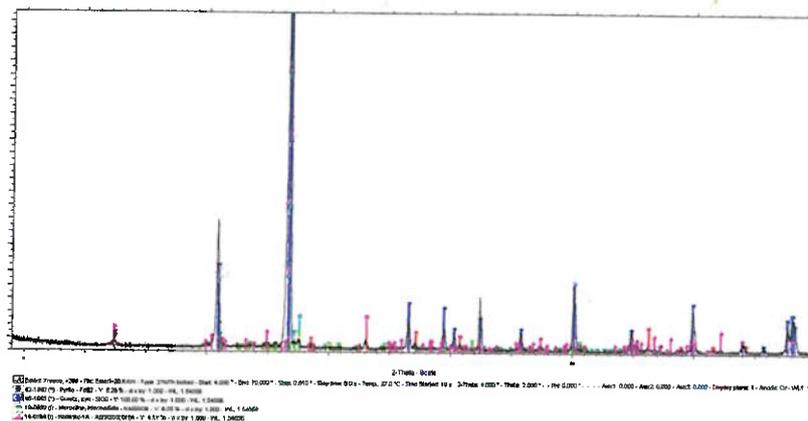


Figura 5.3 – Difratoograma da amostra global do estéril fresco.

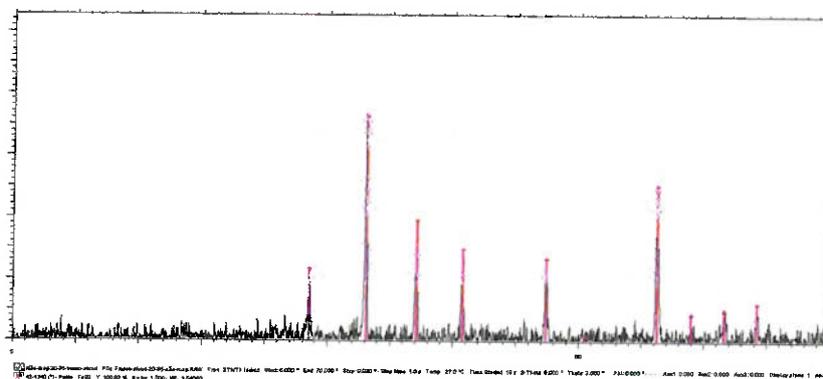


Figura 5.4 – Difratoograma do estéril fresco (fração 20 – 35 # não magnética afundado), com visível predominância de pirita, conforme visto nos resultados da análise química.

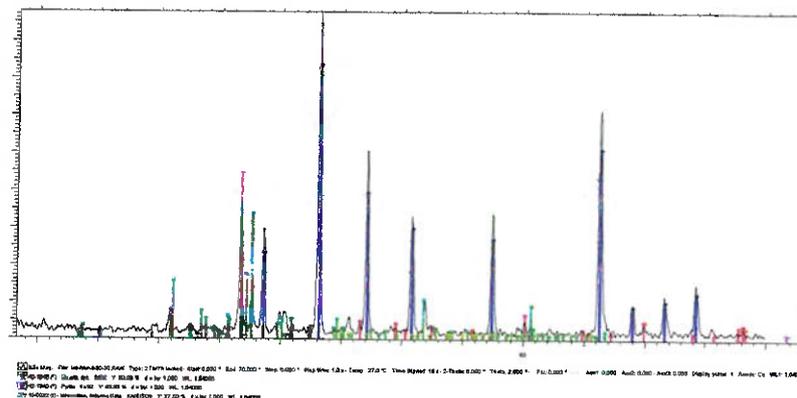


Figura 5.5 – Difratoograma do estéril intemperizado (fração 20 – 35# não magnética afundado), onde se observa a ausência de pirita que foi oxidada devido à exposição do material às intempéries.

(*) ANÁLISE MINERALÓGICA REALIZADA POR SAULO RODRIGUES PEREIRA, GEÓLOGO D.Sc.

5.2.4 Determinação do potencial de neutralização

Para um determinado corpo mineral, o prognóstico sobre se o mesmo apresentará ou não potencial de geração de drenagens ácidas e o tempo de duração dessas drenagens, é um parâmetro importante para que se estabeleça previamente, medidas visando evitar maiores perturbações futuras ao meio ambiente. Pelo que se depreende da literatura, o assunto é controverso e encontra-se abordado e bem documentado por SOUZA (1996). Baseado em estudos de acidificação do solo, SVERDRUP (1990) apud KWONG (1993), dividiu os minerais mais encontrados nos solos, em seis grupos de acordo com a dependência do pH em relação às suas respectivas taxas de dissolução (Tabela 5.9).

Comparando-se os dados da Tabela 5.9, com os resultados obtidos para o potencial de neutralização dos materiais empregados no presente estudo (Tabela 5.10), podemos observar que foram encontrados valores bastante próximos (calcita – 0,9; nefelina sienito – 0,65 e albita – 0,014), daqueles apresentados no estudo realizado pelo autor (calcita – 1,0; nefelina sienito – 0,6 e albita – 0,02).

Tabela 5.9 – Grupo de minerais de acordo com suas capacidades de neutralização (segundo SVERDRUP, 1990).*

Grupo	Minerais Típicos	Reatividade relativa
1. Dissolvem-se	Calcita, aragonita, dolomita, magnesita e brucita	1,0
2. Intemperismo rápido	Anortita, nefelina sienito, olivina, jadeita, leucita, espodumenio, siopsida e wollastonita	0,6
3. Intemperismo intermediário	Epidoto, zoisita, enstatita, hiperstênio, augita, hedenbergita, hornblenda, glaucofana, tremolita, actinolita, antofilita, serpentinita, crisótila, talco, clorita e biotita.	0,4
4. Intemperismo lento	Albita, oligoclasio, labradorita, vermiculita, montmorillonita, gibbsita e kaolinita.	0,02
5. Intemperismo muito lento	K- feldspato e muscovita	0,001
6. Inerte	Quartzo, rutilo e zirconio	0,004

*Baseado em 100% de abundância mineral (i.e., solo monominerálico).
Fonte: KWONG (1993).

Como se observa (Tabela 5.10), o estéril original apresenta um baixo potencial de neutralização, mas após o corte efetuado na fração 35 μ m, o valor do potencial de neutralização passou a ser negativo, ou seja, o material é francamente gerador de ácido.

Tabela 5.10 – Potencial de neutralização dos materiais.

Amostras	Borbulhamento	PN (t CaCO₃ eq/1000 t)
Estéril original	fraco	1,6620
Estéril deslamado	nenhum	- 0,7441
Calcáreo/Provale	forte	904,6438
Nefelina sienito	forte	656,3752
Albita	moderado	13,7370
Cal	forte	N.D.
Cinzas	nenhum	12,9065

Para se estabelecer o potencial de geração de ácido das rochas, bem como dos estéreis e rejeitos da mineração, a indústria mineira internacional e órgãos ambientais, confiam para um grande número de situações, em vários testes que podem ser executados habitualmente e que são relativamente baratos e rápidos. Estes testes provêm simples dados numéricos, que são facilmente assimilados pelo pessoal envolvido nas decisões sobre o projeto proposto, e freqüentemente os testes exercem influência sobre as decisões para os planos de lavra, deposição dos estéreis e plano de fechamento da mina. Um procedimento padrão, utilizado para a avaliação ambiental no período que antecede à mineração por ocasião da elaboração dos planos para gerenciamento de rejeitos e fechamento da mina, é a determinação do balanço ou contagem ácido-base, rotineiramente denominado ABA (*acid base accounting*). O objetivo destes testes é estimar analiticamente as quantidades dos minerais capazes de gerar ácido, bem como daqueles consumidores (neutralização) MEND (1991^a), apud JAMBOR e BLOWES (1998). A diferença entre a capacidade de produção de ácido (PA) e o potencial de neutralização (PN), fornece o valor do potencial de neutralização apurado (PNA):

$$PNA = PN - PA$$

sendo o valor expresso em *kg CaCO₃/tonelada de rocha*.

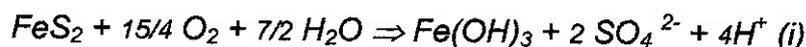
Quando o valor *PA* excede o valor de *PN*, *PNA* torna-se negativo e teoricamente é um indicativo de que o material é potencialmente gerador de ácido. Entretanto, na prática, a avaliação dos números encontrados para o *PNA* variam em diferentes jurisdições. Geralmente, valores do *PNA* ≥ 20 são considerados como indicadores de que o material apresenta um pequeno risco de gerar ácido, enquanto valores para o *PNA* da ordem de -20 ou menores, classificariam o material como gerador de ácido. Os valores compreendidos entre +20 e -20, são mais sensíveis dentro dos aspectos classificatórios jurisdicionais, e dessa forma devem ser designados dentro do campo das incertezas. A razão *PN/PA* ou *PN:PA* (razão do potencial de neutralização *RPN*), está cada vez mais sendo utilizada como uma maneira de se expressar os valores do *PNA*, porque essa razão fornece uma clara indicação das quantidades relativas dos constituintes produtores *versus* consumidores de ácido (LAWRENCE & WANG, 1996), apud JAMBOR e BLOWES (1998). A Tabela 5.11, apresenta alguns exemplos de valores da *RPN* especificados ou propostos em algumas jurisdições.

Tabela 5.11. Valores da *PN:PA* para a designação de material não gerador de ácido.

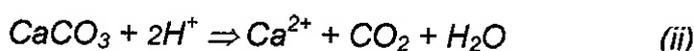
Jurisdição	PN:PA
British Columbia	3:1
Califórnia	3:1
Idaho	2:1
Montana	3:1
Nevada	1,2:1

Fonte: Lawrence & Wang (1996).

Muito embora os testes envolvendo a RPN tenha suas bases na mineralogia da amostra, nenhuma análise mineralógica é envolvida nos cálculos dos valores dessa razão. Da mesma forma, com relação ao PA (potencial de geração de acidez), o parâmetro de fato medido é o teor de enxofre da amostra, conforme anteriormente mencionado. A suposição teórica para a determinação do PA é que todo o potencial gerador de ácido está presente como FeS_2 , a qual é totalmente oxidada de acordo com a reação ideal:



Por sua vez, a base teórica para o cálculo do PN é a equação:



Da equação (i), cada mol de enxofre produz 2H^+ , o que de acordo com a equação (ii), pode ser neutralizado por 1 mol de CaCO_3 . Portanto, 1 mol de S equivale a 1 mol de CaCO_3 , ou $100,09 \div 32,06 = 3,122 \cong 3,125$. Dessa forma, 1 g de S é equivalente a 3,125 g de CaCO_3 . Uma vez que usualmente o teor de S é expresso em kg/ton, teremos:

$$\therefore PA = \%S \times 31,25$$

No presente estudo, o teor de enxofre do estéril é de 0,32%, que de acordo com a equação acima, fornece o **PA=10**. Como $PNA = PN - PA$, teremos: $PNA = -0,7441 - 10 = -10,7441$, valor esse compreendido dentro da faixa $-20 \leq PNA \leq +20$, ou trabalhando-se com a razão $PN:PA$ que vem sendo a mais utilizada teremos: -0,7441:10 ou **-0,07441:1**. Em termos práticos, significa que a capacidade de geração de ácido do estéril da Mina de Candiota é muito superior ao poder de neutralização. Tal fato pode ser observado no campo, sendo corroborado no presente estudo conforme veremos adiante.

5.2.5 Determinação das densidades e volume intersticial

Na Tabela 5.12 podemos verificar os volumes intersticiais determinados para os materiais, sendo que as densidades dos materiais empolados apresentaram os seguintes resultados expressos em g/cm^3 : estéril \Rightarrow 2,08; nefelina sienito, albita e calcário \Rightarrow 2,50.

Tabela 5.12 - Resultados obtidos nos testes para determinação dos volumes intersticial e de retenção.

Amostras	Nefelina sienito	Cinza	Est + cinza	Est + nef	Est + nef + Calcário	Est + cinza + Calcário	Albita
Volume Intersticial (%)	92,1	55,3	77,6	60	43,6	54,4	51,3
Volume retenção (%)	19,2	42,9	61,4	48,4	36,3	47,4	42,3

5.3 Agentes de Neutralização

Conforme anteriormente mencionado, no presente estudo foram empregados calcário, cal hidratada, aluminossilicatos (albita e nefelina sienito) e a própria cinza proveniente da queima do carvão, como agentes de neutralização. A composição química dos corretivos alcalinos encontra-se na Tabela 5.13. As distribuições granulométricas dos materiais encontram-se nas Tabelas 5.14 a 5.17 que se seguem.

Tabela 5.13 - Composição química dos corretivos alcalinos utilizados nos experimentos.

Espécie (%)	Nefelina sienito	Albita	Cinza
Na_2O	7,24	0,79(Na)	0,53
K_2O	5,57		1,77
Fe_2O_3	3,30		5,6
Al_2O_3	23,80	15,94	8,7
CaO	2,60	6,68(Ca)	
MgO	0,60		0,82
SiO_2	58,40		66,6

Tabela 5.14 - Distribuição granulométrica da cinza.

Abertura		Peso (%)	Retido acumulado (%)	Passante acumulado (%)
micra	Tyler (mesh)			
>420	35	8,80	8,80	91,20
>297	48	4,05	12,85	87,15
>210	65	6,57	19,42	80,58
>149	100	12,34	31,75	68,25
>105	150	8,34	40,09	59,91
>74	200	20,87	60,96	39,04
>53	270	25,73	86,68	13,32
>44	325	10,98	97,67	2,33
>37	400	0,12	97,79	2,21
<37	-400	2,21	100,00	0,00
		100		100

Tabela 5.15 - Distribuição granulométrica da albita.

Abertura		Peso (%)	Retido Acumulado (%)	Passante Acumulado (%)
micra	Tyler (mesh)			
> 5600	3 ½	-	-	-
> 1700	10	-	-	-
> 600	28	44,85	44,85	55,15
> 425	35	13,23	58,08	41,92
> 212	65	18,40	76,48	23,52
> 150	100	7,06	83,54	16,46
> 74	200	7,32	90,86	9,14
> 45	325	6,25	97,11	2,89
> 38	400	2,06	99,17	0,83
< 38	-400	0,83	100,00	0

Tabela 5.16 - Distribuição granulométrica do calcário.

Abertura		Peso (%)	Retido Acumulado (%)	Passante Acumulado (%)
micra	Tyler (mesh)			
> 5600	3 ½	-	-	-
> 1700	10	-	-	-
> 600	28	38,70	38,70	61,30
> 425	35	12,35	51,05	48,95
> 212	65	19,36	70,41	29,59
> 150	100	10,40	80,81	19,19
> 74	200	9,40	90,21	9,79
> 45	325	8,86	99,07	0,93
> 38	400	0,91	99,98	0,02
< 38	-400	0,02	100,00	0

Tabela 5.17 - Distribuição granulométrica do nefelina sienito.

Abertura		Peso (%)	Retido Acumulado (%)	Passante Acumulado (%)
micra	Tyler (mesh)			
> 1700	20	29,32	70,68	29,32
> 425	35	31,35	39,33	60,67
> 150	100	17,5	21,83	78,17
> 74	200	10,41	11,42	88,58
> 45	325	9,81	1,61	98,39
> 38	400	1,40	0,21	99,79
< 38	-400	0,21	100,0	-

5.3.1 Ensaios cinéticos

Com o objetivo de se verificar o comportamento dos aluminossilicatos (nefelina sienito e albita), quando em contato com a drenagem ácida sintética no que diz respeito às variações de pH e solubilização do alumínio/potássio, foram realizados experimentos de lixiviação por agitação mecânica sob as mesmas condições. Devido à sua complexidade e por não ser o tema central do presente estudo, chama-se a atenção para o fato de que a finalidade dos experimentos, não foi a de se verificar os comportamentos termodinâmico e ou cinético da dissolução dos aluminossilicatos. Dentre outros autores, STUMM (1992), HEGELSON et al. (1984), ACKER e BRICKER (1992), SINGH e MACKINNON (1996), AMRHEIN e SUAREZ (1988), CABRERA e TALIBUDEEN (1978), WOLLAST e CHOU (1992), tratam do assunto extensivamente em suas publicações.

Os gráficos representados nas Figuras 5.6 e 5.7, confirmam os dados apresentados na Tabela 5.10, onde verifica-se que a nefelina sienito apresenta uma rápida decomposição, não ocorrendo o mesmo com relação à albita. Com relação às variações das concentração de alumínio e potássio em função do tempo de contato, a albita apresentou resultados bem melhores do que a nefelina sienito no que diz respeito às maiores concentrações de alumínio em detrimento do potássio (Figuras 5.8 a 5.11). Por outro lado, a liberação do potássio para o meio reacional ocasionada pela decomposição do nefelina, poderá contribuir para a formação da jarosita $[KFe_3(OH)_6(SO_4)_2]$.

Apesar da albita ter apresentado melhores resultados em termos de concentração final de Al^{3+} , a nefelina sienito também foi utilizada, pois além do fator retro mencionado, apresenta um potencial de neutralização muito superior ao da albita (Tabela 5.10). Conforme observamos nas Tabelas 5.14 – 5.17, todos os materiais apresentam-se em granulometrias inferiores a 10# (1,68 mm).

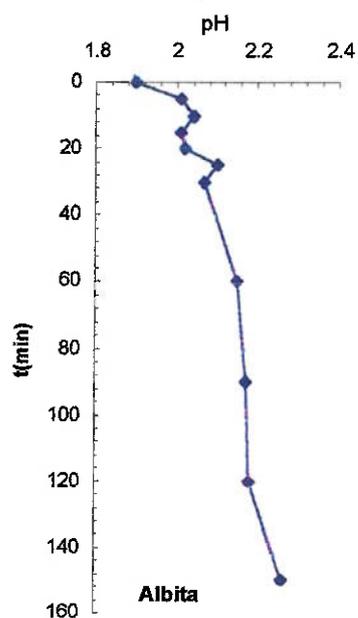


Figura 5.6 - Variação do pH em função do tempo para a albita.

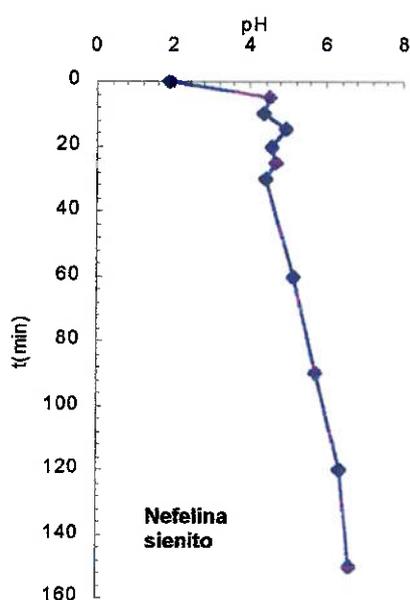


Figura 5.7 - Variação do pH em função do tempo para a nefelina sienito.

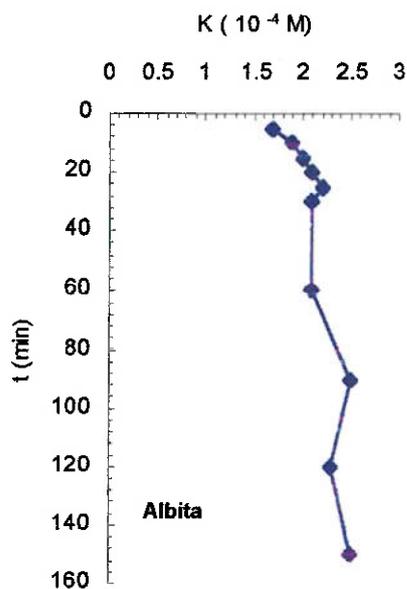


Figura 5.8 - Variação da concentração de potássio para a albita.

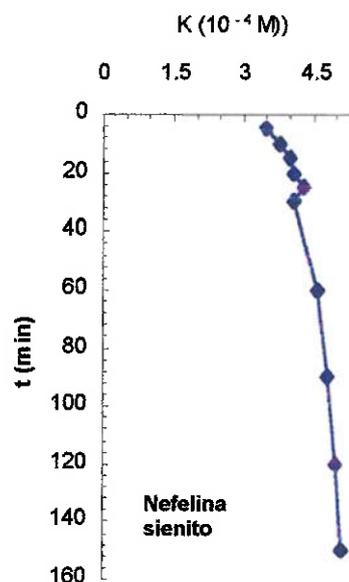


Figura 5.9 - Variação da concentração de potássio para a nefelina sienito.

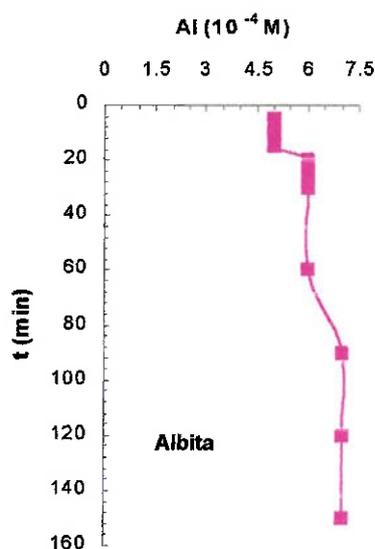


Figura 5.10 - Variação da concentração de alumínio para a albita.

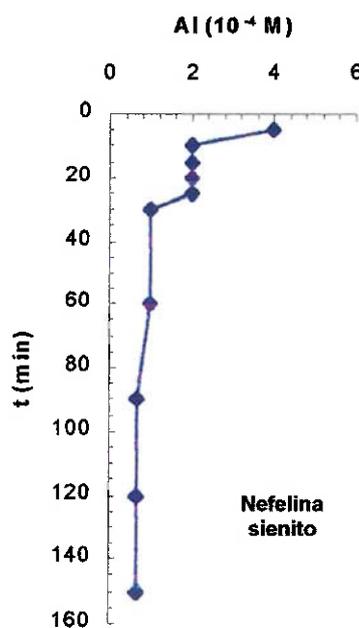


Figura 5.11 - Variação da concentração de alumínio para a nefelina sienito.

5.4 Geração de Drenagens Ácidas (Lisímetro I)

Nos intervalos dos ciclos de aplicação das soluções - água deionizada (Lisímetro I) e drenagem ácida sintética para os demais lisímetros e colunas, foram medidos os parâmetros físicos, químicos e físico-químicos nos efluentes

dos lisímetros e colunas. Conforme mencionado no Capítulo IV, o Lisímetro I simulou as condições de campo, ou seja, cinza encapsulada pelo estéril sem nenhum corretivo. Uma vez que o objetivo foi o de se verificar o potencial de geração de ácido do estéril (PA), a solução aplicada consistiu de água deionizada em todos os ciclos, sendo que o experimento teve uma duração de 55 semanas, iniciando-se em 13 de setembro de 1999, ou seja, cinco meses antes dos demais lisímetros e colunas com os corretivos alcalinos. Os parâmetros físico-químicos da água deionizada foram pH - 6,50; Eh - 437 mV; Condutividade - $3,42 \mu\text{Scm}^{-1}$ e Sólido em suspensão - $1,8 \text{mg l}^{-1}$.

GOULD et al. (1994), mencionam que as condições precisas em que o processo de geração de ácido tem início, ainda não estão de todo elucidadas, e que ainda não é possível prever com completa exatidão os locais que serão ou não geradores de ácido. WALSH e MITCHELL (1972), BRIERLEY (1978) KLEIMANN et al. (1981), LUNDGREN e SILVER (1980), McCREADY e GOULD (1990) apud GOULD (1994), sugerem e/ou defendem alguns mecanismos, objetivando explicar a atuação bacteriana na geração das drenagens:

- (i) a sucessão das atividades microbianas (dependente do pH), são as responsáveis pelo estabelecimento da acidez que propicia as condições favoráveis ao crescimento da bactéria oxidante do ferro e enxofre;
- (ii) a oxidação da pirita ocorre em três estágios, com as reações abióticas predominando no primeiro estágio (pH acima de 4,5);
- (iii) as atividades microbianas que catalisam a geração das drenagens ácidas, também estão associadas com a biolixiviação dos metais; e
- (iv) em valores de pH inferiores a 4,5, a bactéria oxidante do ferro (*Thiobacillus ferrooxidans*), catalisa a oxidação do íon ferroso (contido no mineral ou em solução) para íon férrico.

Tabela 5.18 - Reações responsáveis pela oxidação da pirita.

Eq.(1)	• $\text{FeS}_2 + 7/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
Eq.(2)	• $\text{Fe}^{2+} + 5/2 \text{H}_2\text{O} + 1/4\text{O}_2 \Rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{S}) + 2\text{H}^+$
Eq.(3)	• $\text{Fe}^{2+} + 1/4\text{O}_2 + \text{H}^+ \Rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$
Eq.(4)	• $\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$

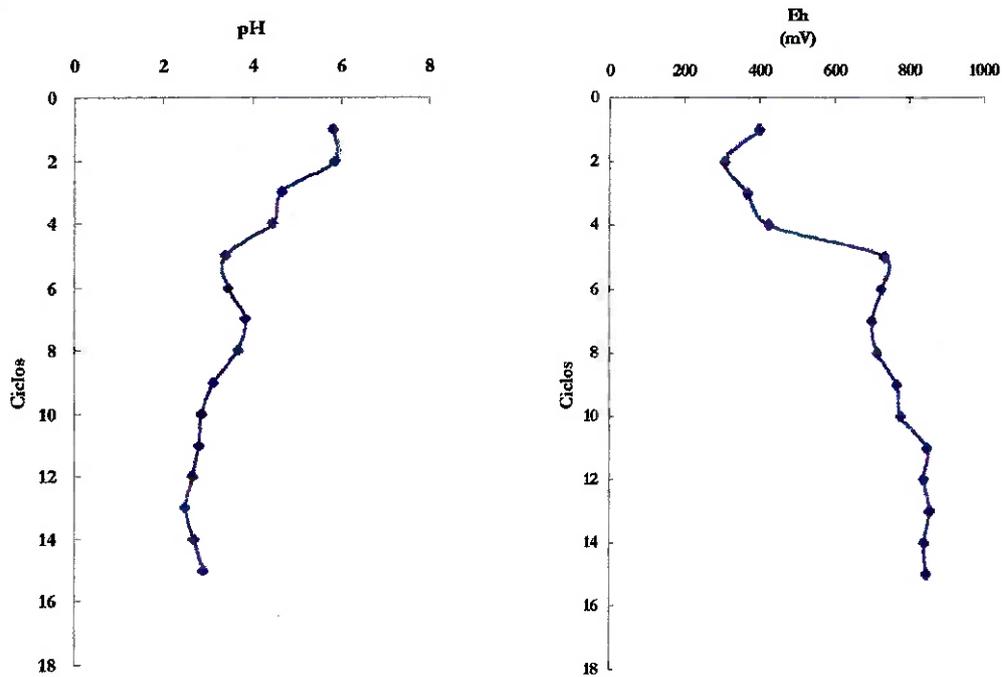
Fonte: KLEINMANN et al. (1981).

LYALIKOVA (1962); STUMM e MORGAN (1970); TEMPLE e DELCHAMPS (1953) apud KLEINMANN et al. (1981), mostram resumidamente na Tabela 5.18, as principais reações responsáveis pela oxidação da pirita. Acrescentam os autores, que o processo reacional ocorre em estágios múltiplos seqüenciais (Tabela 5.19), dependendo da atividade do *T. ferrooxidans*, bem como dos valores do Eh e pH da solução.

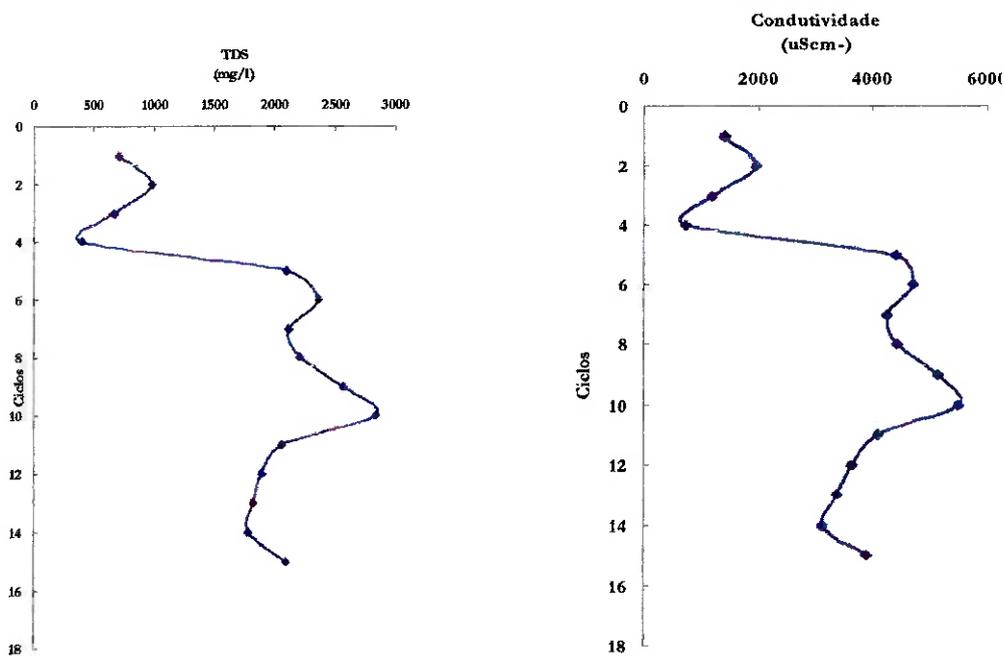
Tabela 5.19 - Estágios seqüenciais da oxidação da pirita.

ESTÁGIO I	
Mecanismo	<p>Reação (1): ocorre abioticamente e por ação oxidante direta da bactéria.</p> <p>Reação (2): processa-se abioticamente, velocidade decrescente com queda do pH.</p>
Quimismo	pH quando aproximadamente acima de 4,5; alta concentração de sulfato, baixa de ferro total e pouca ou nenhuma acidez.
ESTÁGIO II	
Mecanismo	<p>Reação (1): ocorre abioticamente e por ação oxidante direta da bactéria.</p> <p>Reação (2): ocorre a uma taxa determinada primeiramente pela atividade do <i>T. ferrooxidans</i>.</p>
Quimismo	pH na faixa de 2,5 - 4,5; alta concentração em sulfato, acidez e ferro total crescentes e razão Fe^{3+}/Fe^{2+} baixa.
ESTÁGIO III	
Mecanismo	<p>Reação (3): ocorre a uma velocidade totalmente determinada pela atividade do <i>T. ferrooxidans</i>.</p> <p>Reação (4): ocorre principalmente a uma velocidade determinada pela velocidade da reação (3).</p>
Quimismo	pH relativamente baixo ~ 2,5; alta concentração de sulfato, acidez elevada e razão Fe^{3+}/Fe^{2+} , também alta.

Fonte: KLEINMANN et al. (1981).



Figuras 5.12 e 5.13 – Variações do pH e do potencial Redox.

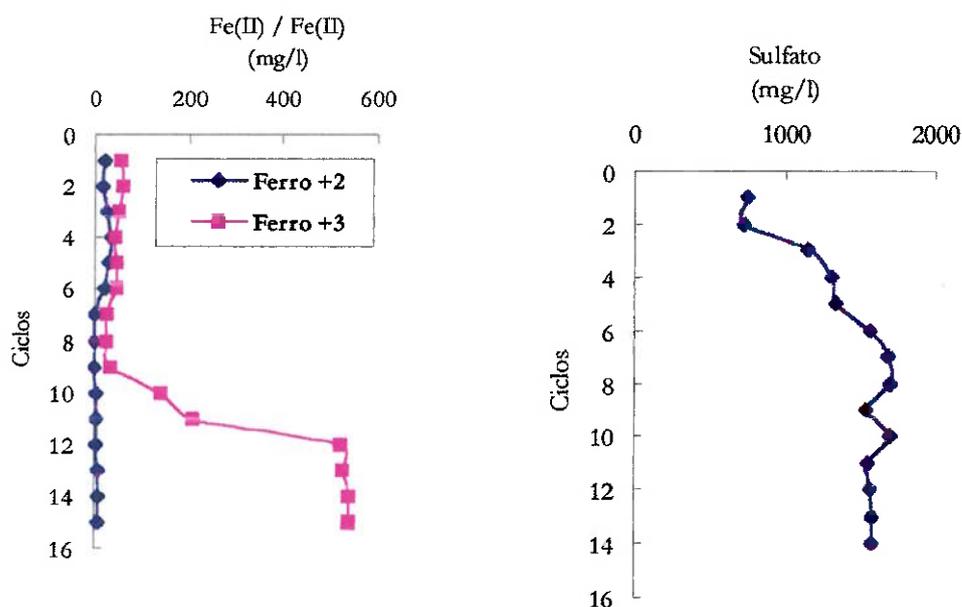


Figuras 5.14 e 5.15 – Variações da condutividade e sólidos em suspensão.

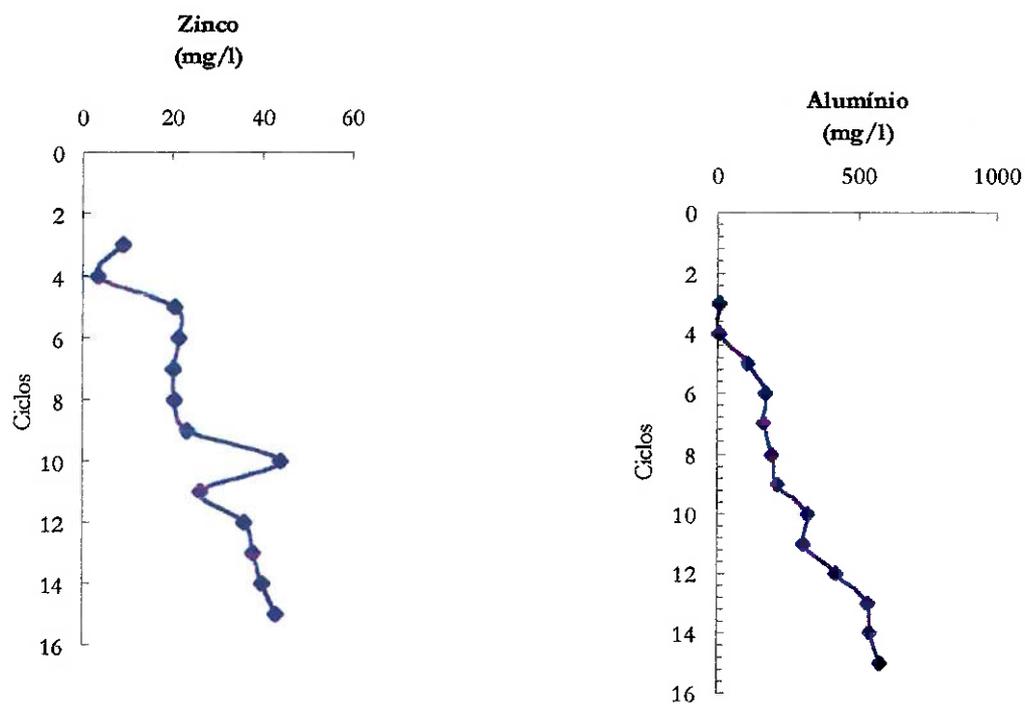
Analisando-se os dados expressos nos gráficos representados nas Figuras 5.12 e 5.13, verifica-se que até o quarto ciclo a reação de oxidação da pirita processa-se de acordo com o mecanismo e quimismo descritos para o primeiro estágio (Tabela 5.19).

Ao se efetuar as medidas dos parâmetros físico-químicos do efluente do quinto ciclo, verificou-se acentuadas variações com queda do pH e conseqüente crescimento do Eh, condutividade e sólidos em suspensão (Figuras 5.14 e 5.15).

A partir do quinto ciclo, conforme descrito para o Estágio II, o pH desloca-se para a faixa 4,5/2,5, concentração de sulfato crescente e razão Fe(III)/Fe(II) baixa. Finalizando, e de acordo com o descrito para o Estágio III, como o processo encontrava-se em franca evolução, verifica-se elevada acidez, razão Fe(III)/Fe(II) alta e aumento nas concentrações das espécies químicas dissolvidas.



Figuras 5.16 e 5.17 – Evolução das concentrações do par Fe (II)/Fe(III) e sulfato.



Figuras 5.18 e 5.19 – Evolução das concentrações do zinco e alumínio.

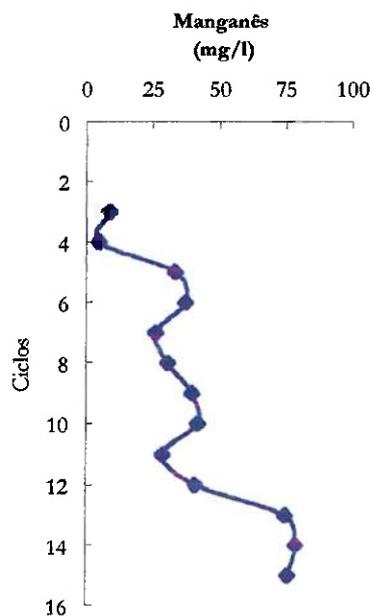


Figura 5. 20 - Evolução da concentração do manganês.

Com a finalidade de se constatar a presença das bactérias, retirou-se alíquotas do efluente que foram colocadas em meio de cultura apropriado e em solução

estéril (controle). O gráfico representado na Figura 5. 21, mostra a curva típica da taxa de oxidação $Fe(II) \Rightarrow Fe(III) + e$, causada principalmente pelo *Thiobacillus ferrooxidans* (baixo pH, alto Eh). A produção de ácido e altas concentrações de metal por estes mecanismos, são as principais características do processo de geração de drenagens ácidas.

O processo acima descrito, é baseado na habilidade natural das bactérias acidofílicas quimioautotróficas, em utilizar substâncias inorgânicas como fontes de energia para o seu metabolismo. Na prática, o que ocorre é uma cooperação ainda não bem conhecida entre os diferentes tipos de bactéria na oxidação dos sulfetos (*Leptospirillum ferrooxidans*, *Thiobacillus thioparus*, *Thiobacillus denitrificans*, *Thiobacillus novellus*). Contudo, os principais responsáveis pela dissolução dos metais são as bactérias das espécies *Thiobacillus ferrooxidans* e *Thiobacillus thiooxidans*.

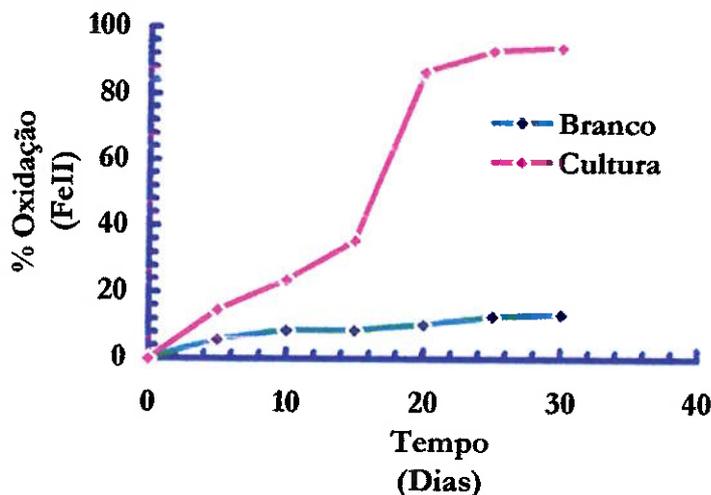


Figura 5.21 – Oxidações química e biológica do Fe(II).

Conforme verificado anteriormente, o estéril apresenta uma razão PN:PA = - 0,07441, o que para alguns autores, significa estar dentro da faixa de incerteza. Com os resultados obtidos no estudo experimental, fica comprovado que no presente caso, o estéril do carvão da Mina de Candiota é de fato gerador de acidez, o que só vem a corroborar as observações e medições realizadas no

campo. Muito embora ainda não se tenha o conhecimento mais pormenorizado das condições das pilhas de estéril do carvão da mina de Candiota, o fato é que por tratar-se de um sistema que opera de forma aberta, desenvolveram-se populações naturais de microrganismos.

Outro fato importante a ser destacado, é que a cinza encapsulada não apresentou qualquer efeito significativo no que diz respeito à neutralização das drenagens, muito menos no que se poderia supor que teria alguma influência no decréscimo da taxa de percolação (Figura 5.22). Ressalte-se que o comportamento da cinza modifica-se por completo, quando a mesma é utilizada com o corretivo alcalino, conforme veremos adiante.

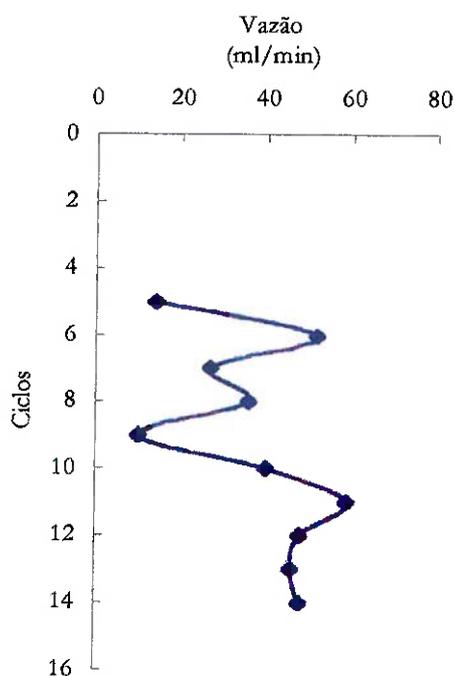


Figura 5.22 – Medições da vazão da descarga ao longo do tempo.

5.5 Precipitação Química e Formação da Camada Dura

5.5.1 Considerações gerais

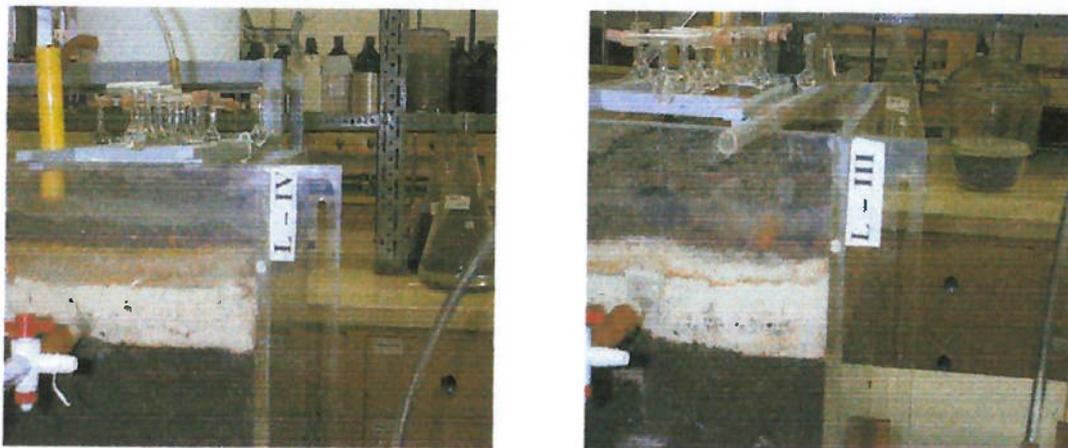
Diferentes tipos de camada dura podem se formar em função da composição mineralógica do estéril/rejeito, bem como da composição química da drenagem

ácida. ALPERS et al. (1994), mencionam que os minerais secundários podem se formar durante o intemperismo, quando os produtos de solubilidade estão muito altos, de forma que o estado de saturação ou super saturação são alcançados. A precipitação da fase mineralógica secundária poderá ocorrer na superfície do mineral, ocorrendo com isso uma dissolução incongruente, ou a precipitação poderá ocorrer como decorrência de uma série de processos que afetam a solução, incluindo oxidação, diluição, misturas, evaporação e neutralização.

O coeficiente de permeabilidade depende principalmente do tamanho médio dos poros entre as partículas, o qual por sua vez está relacionado com a distribuição do tamanho das partículas, forma e estrutura da camada. Ocorrendo a precipitação dos íons metálicos nos poros da estrutura da barreira, o coeficiente de permeabilidade deverá diminuir com o tempo. A estrutura da camada é influenciada por vários fatores, como por exemplo, grau de compactação. Desde que a água que percola pela barreira esteja dentro dos padrões da legislação ambiental, o tempo levado para a formação de camada dura torna-se fator secundário (DIAZ, 1998).

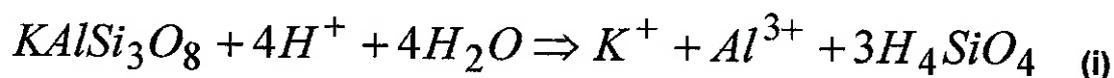
5.5.2 Interface aluminossilicato/calcário - cal hidratada

Nos intervalos dos ciclos de aplicação da solução sintética, foram medidos os parâmetros físicos, químicos e físico-químicos dos efluentes dos lisímetros e colunas. Nos lisímetros foi possível a análise desses parâmetros em diferentes cotas (10, 15 e 20 cm), além do efluente final na base, o que corresponde à cota 30 cm, sendo que não foram realizadas amostragens para todos os ciclos. Além das medições do pH e Eh, foram analisados os teores de Al^{3+} e Fe_t na água intersticial nas interfaces das camadas aluminossilicato/carbonato, carbonato/estéril e abaixo das camadas dos agentes neutralizantes. O monitoramento desses pontos teve início quando da percepção visual da precipitação dos oxi-hidróxidos de ferro, entre as camadas de aluminossilicato e carbonato (Fotografias 5.1 e 5.2).



Fotografias 5.1 e 5.2 – Início da precipitação dos oxí-hidróxidos de ferro entre as camadas do aluminossilicato e carbonato.

Na primeira região de tamponamento da seqüência de neutralização envolvendo a nefelina sienito ou albita (correspondendo a cota 10 cm), verifica-se que o pH da água intersticial apresenta valores na faixa 3,3 - 4,0 (Figura 5.23), devido às reações ocorridas com o aluminossilicato. Sob condições fortemente ácidas, essas reações são favorecidas, caracterizando-se pelo aumento de alumínio, potássio e sílica na água intersticial, conforme verificado por BLOWES et al. (1995), analisando a água intersticial da bacia de rejeitos da mina de Kidd Creek, Ontario. Um exemplo típico do que foi acima mencionado é a reação de dissolução completa do feldspato potássico:



Por outro lado, o tempo de contato sólido/líquido é pequeno, ou melhor, a taxa de dissolução é muito lenta em relação ao movimento da água intersticial, o que poderá acarretar em uma solução não saturada em relação às espécies da equação (i). Concomitantemente, em decorrência da elevação do pH – gráfico (a) da Figura 5.23, ocorre a precipitação de compostos amorfos do Fe (oxi-hidróxido e/ou hidroxissulfato), entre as camadas do aluminossilicato e calcário/cal hidratada (Fotografias 5.3 e 5.4). Com a precipitação, ocorreu um

sensível decréscimo na concentração do Fe_t , atingindo valores da ordem de 0,65mg/l na água intersticial, conforme pode ser observado na Figura 5.23(b).

Idealmente, quando se posse de um maior número de dados, o indicado seria o cálculo geoquímico envolvendo o coeficiente de atividade para os íons predominantes ($Ca, KMg, Na, Fe(II), HCO_3^-$ e SO_4^-), e o índice de saturação para as fases sólidas portadoras desses íons predominantes.

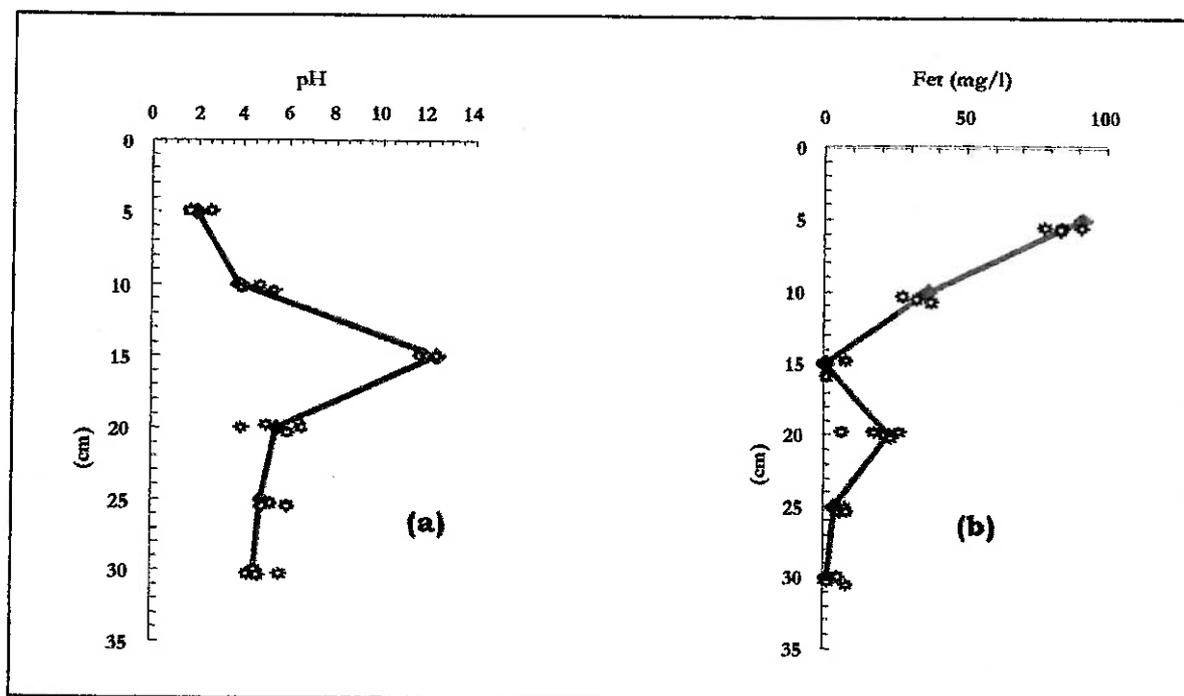
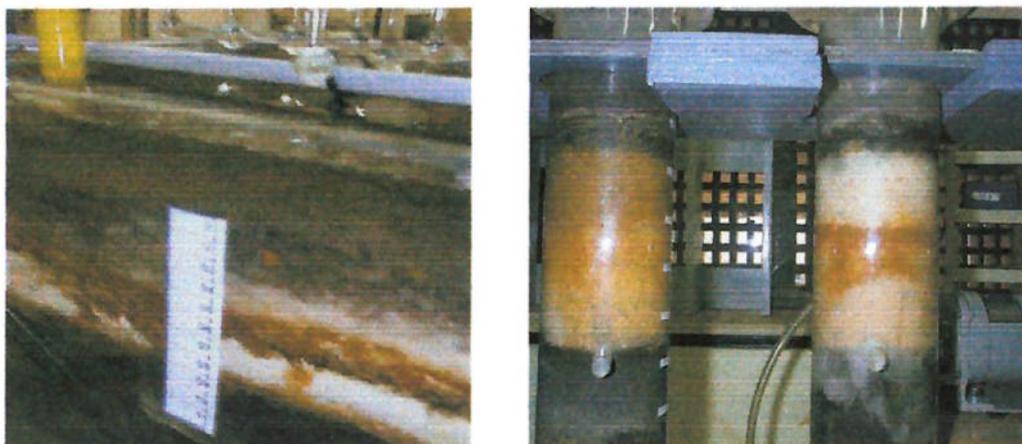


Figura 5.23 – Variação do pH e da concentração do Fe.

BLOWES et al. (1991), estudando a formação de camadas duras nas minas de Heath Steele (New Brunswick) e Waite Amulet (Quebec), utilizaram os modelos matemáticos PHRQPITZ (PLUMER et al., 1988 apud BLOWES et al., 1991), para os cálculos dos coeficientes de atividade e os modelos MINTEQA2 (BROWN e ALLISON, 1987, apud BLOWES et al., 1991)/WATEQ2 (BALL et al., 1979, apud BLOWES et al., 1991), de onde obtiveram os dados das constantes de equilíbrio K_{sp} para os cálculos dos índices de saturação definido como:

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sp}}$$

Onde S_I o índice de saturação, IAP o produto da atividade iônica calculado e K_{sp} a constante de equilíbrio para as fase mineralógicas secundárias. Como os experimentos terão continuidade, será verificada a possibilidade de aplicação dos modelos PHRQINPT (FLEMING e PLUMMER 1983), que é um programa computacional interativo para construção dos dados para o programa PHREEQE (PARKHURST et al., 1990) e o WATEQ4F (BALL e NORDSTROM, 1991), uma vez que encontram-se instalados e disponíveis no CETEM.

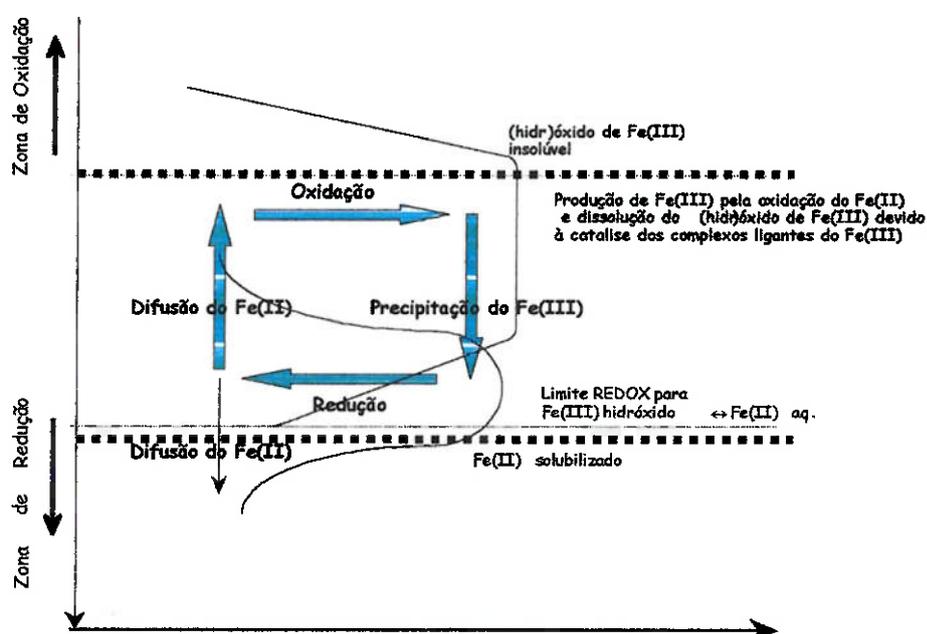


Fotografias 5.3 e 5.4 – Precipitação dos oxi-hidróxidos de ferro.

Devido à ordem seqüencial das camadas, preferencialmente, deverá ocorrer a formação de uma camada dura superior (mais próxima à região de oxidação), constituída de minerais formados pelo Fe(III) e uma outra camada inferior (próximo à região de redução), constituída de minerais formados pelo Al(III) e Fe(II). ALPERS et al. (1994), estudando a formação de minerais secundários em água acidulada de bacias de rejeito, mencionam que a geoquímica do ferro em ambientes de intemperismo é muito complicada devido à coexistência do par Fe(II)/Fe(III), o que conduz à formação de sulfatos de Fe(II), Fe(III) e sulfatos mistos, sendo que os sulfatos de Fe(II) ocorrem mais freqüentemente, enquanto que os mistos ocorrem com muito pouca freqüência, sendo todos altamente solúveis.

Na figura 5.24 podemos melhor observar o mecanismo de oxirredução do Fe em ambientes intemperizados, ilustrando o anteriormente exposto tanto no que

diz respeito à formação das camadas superior e inferior, contendo fases mineralógicas secundárias constituídas de Fe(III) e Fe(II)/Al(III) respectivamente. Por outro lado, também podemos observar que devido à meia reação $\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, ocorre a difusão desse último, bem como poderá ocorrer a de outros ions metálicos. Quando os minerais sulfatados formam-se em ambientes áridos ou semi-áridos, podem armazenar metais e acidez durante os períodos de estiagem e liberá-los durante os períodos de chuva. Esse tipo de ciclo pode resultar em consideráveis variações nas concentrações sazonais dos metais, com indesejáveis impactos sobre a biota (ALPERS et al. 1994).

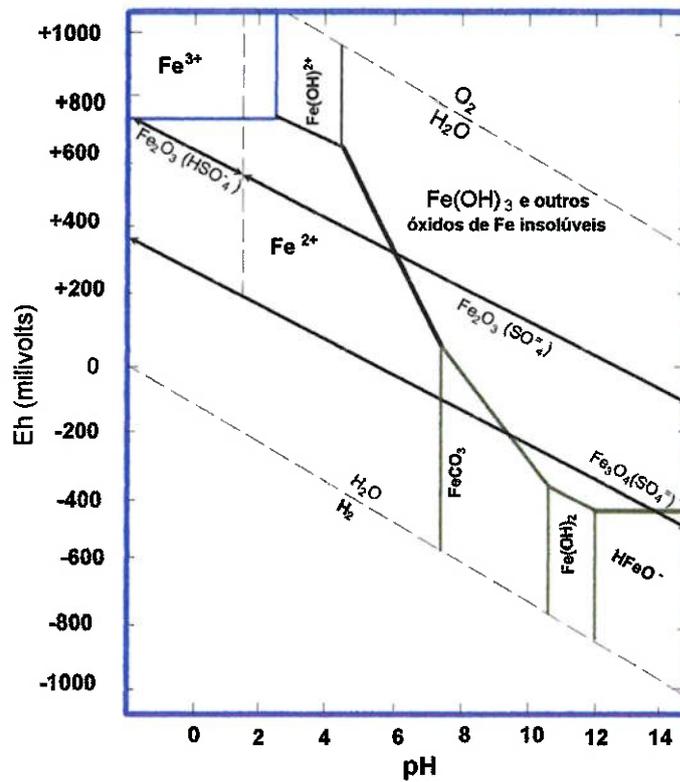


Fonte: STUMM (1992).

Figura 5.24 – Transformação do Fe(II,III) na interface de oxirredução na água ou em sedimentos.

O diagrama Eh/pH simplificado da Figura 5.25, ilustra as relações de estabilidade das diferentes espécies, descrevendo as distintas condições nas quais as espécies tenderão à estabilidade ou sofrerão modificações. De posse dessas informações, será possível prever a alteração dos minerais sob determinadas condições. No diagrama, verificamos que sob condições mais ácidas do que aquelas definidas pelas interfaces $\text{Fe(OH)}_3/\text{FeCO}_3$ e

$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}/\text{Fe}^{2+}$, o ferro tende a se dissolver. Exceto sob rigorosas condições ácidas e oxidantes, o ferro é mais estável sob a forma de ferro ferroso.



Fonte: adaptado de Garrels and Christ (1965) e Brokins (1987).

Figura 5.25 – Diagrama Eh/pH para o ferro.

Verifica-se também que em valores de pH acima de 1,7, a hematita e/ou outros precipitados tenderão a se formar, sendo que em presença dos íons sulfato (SO_4^{2-}), a tendência é a formação de minerais secundários como p. ex. jarosita e melanterita. Contrariamente, sob condições mais ácidas como podemos verificar no diagrama, o mesmo não tenderá a ocorrer pois nessa região predominam os ions bissulfato (HSO_4^-). Das prováveis fases mineralógicas secundárias que poderão se formar, as análises por difração de raios-X detectaram a presença da melanterita $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, metahohmanita $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e do gesso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, conforme podemos verificar nos difratogramas representados pelas Figuras 5.27 e 5.30.

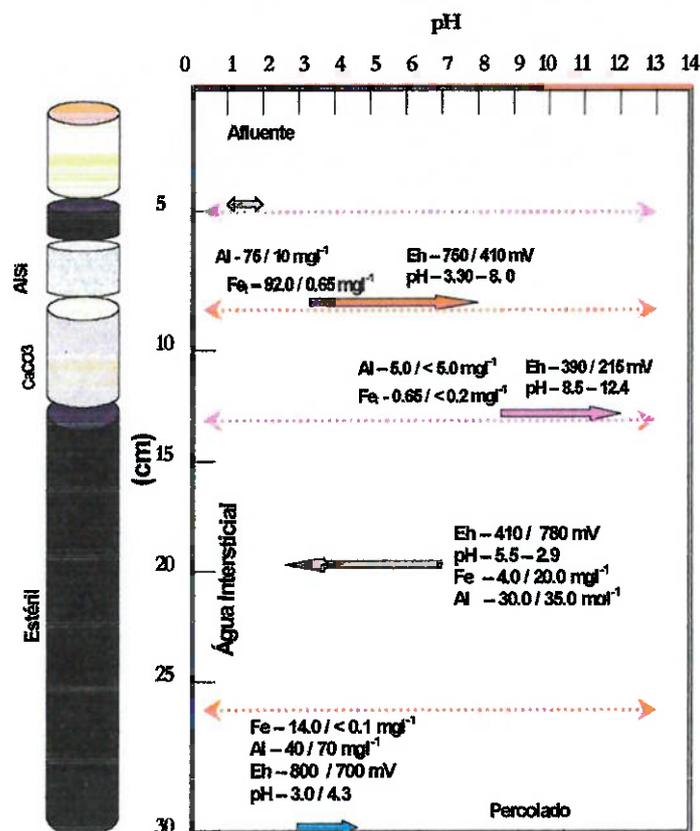


Figura 5.26 – Diagrama simplificado das reações de solubilização e precipitação para o Fe e Al ocorridas no interior dos lisímetros.

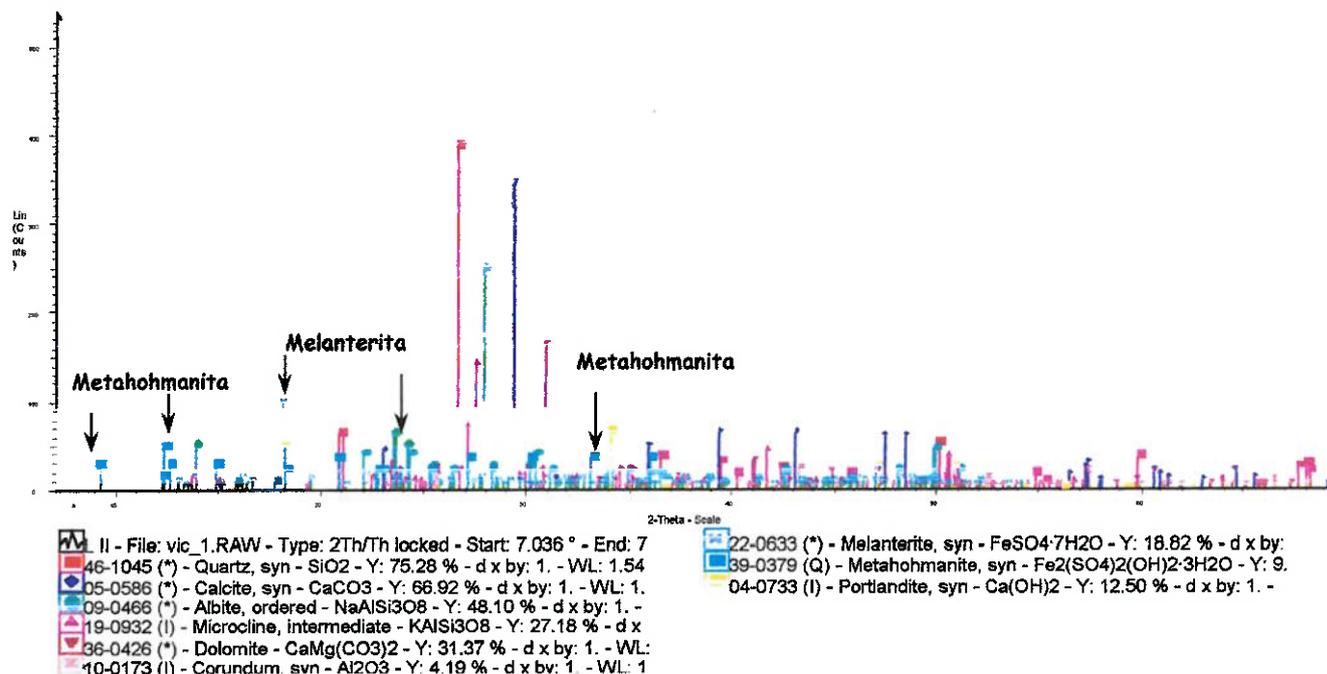
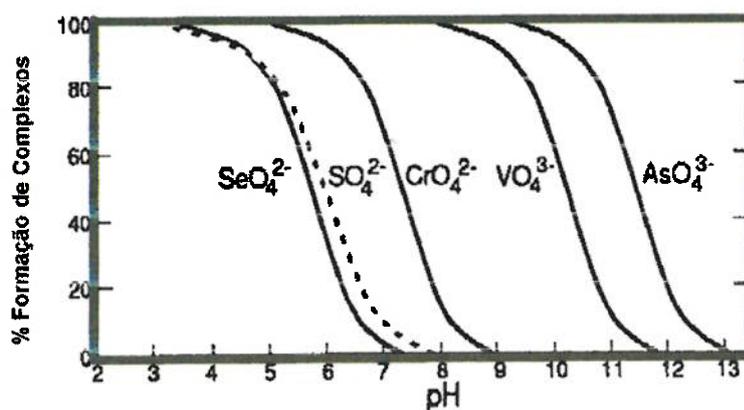


Figura 5. 27 – Difratograma DRX para a amostra coletada no Lisímetro II seqüência: nefelina sienito/calcário-cal hidratada.

Analisando-se os dados obtidos experimentalmente da Figura 5.26 com o diagrama Eh – pH, da Figura 5.25, os resultados da difração de raios-X vêm corroborar a previsão teórica de formação de oxi-sulfatos, uma vez que na interface aluminossilicato/calcário o pH varia de 3,3 a 8,0 e o Eh de 750 a 410 mV, dentro portanto da região de formação desses complexos. Por outro lado, através da Figura 5.28, podemos verificar que a possibilidade de formação de complexos como p. ex., a metahohmanita ($Fe_2(SO_4)_2(OH)_2.3H_2O$) detectada pela DRX é uma função do pH, sendo que em torno do pH 3,5 existe a possibilidade de 100% de ligação do ânion sulfato com o íon central Fe(III) do oxi-hidróxido. Com base nos dados de DZOMBAK E MOREL (1990), apud STUMM(1992), esse último descreve que o principal mecanismo de adsorção do ligante é a permuta desse ligante, onde o grupamento hidroxila (OH^-) é trocado por um outro radical. A formação desse complexo também é competitiva; ou seja, os íons OH^- e outros ligantes competem pelos íons centrais dos oxi-hidróxidos de Al(III) e Fe(III), devido ao fato dos mesmos apresentarem um comportamento de um ácido de Lewis (capazes de absorver um par de elétrons do radical a ser adsorvido). O grau de formação desses complexos com os íons metálicos, é fortemente dependente do pH. Uma vez que a adsorção dos ânions é realizada com a liberação do radical OH^- , a adsorção é favorecida em condições de baixos valores de pH.



Fonte: STUMM (1992)

Figura 5. 28 – Formação de complexos com os ligantes (ânions) em função do pH em soluções diluídas.

Cumprе salientar que conforme mencionado no Capítulo referente à revisão da literatura, após um ano é que foram detectadas a formação de fases

mineralógicas secundárias em trabalhos semelhantes. Uma vez que no presente trabalho as amostras foram analisadas com 35 semanas, tudo indica que com o passar do tempo, a tendência é que os compostos ainda amorfos venham a apresentar formas cristalinas bem definidas.

5.5.3 Interface carbonato-cal hidratada/estéril

Na região de tamponamento do calcário/cal hidratada, correspondente à cota 15 cm (dissolução da calcita), os valores do pH variam de 8,5 na interface AlSi/carbonato até 12,4 na parte inferior em contato com o estéril. Da mesma forma como ocorreu com o Fe na interface anterior, à medida que a acidez da água intersticial foi consumida, a concentração do Al decresceu, atingindo valores na faixa 2,0 a <0,2 mg/l, demonstrando que praticamente ocorreu a total precipitação do íon em questão (Figura 5.29), como provavelmente dos demais metais presentes na drenagem (Tabela 5.20).

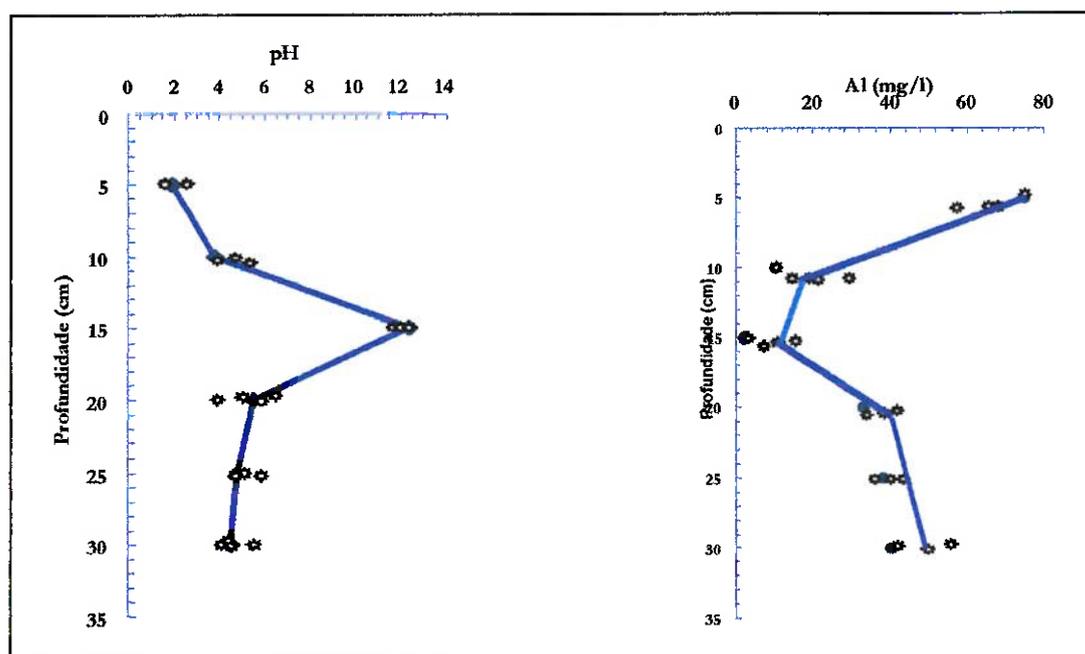


Figura 5.29 – Variações do pH e da concentração de Al.

Concomitantemente com a precipitação dos hidróxi-metálicos, nessa região também ocorre a precipitação de sulfatos ou hidroxí-sulfatos, gibbsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorfos, ferrihydrita, goethita e schwertmanita. Nas amostras

analisadas para todos os lisímetros, o único composto de alumínio detectado foi o Al_2O_3 (coríndon), mesmo assim com certa parcimônia o que pode ser considerado um bom indicador para o tempo de duração do experimento, conforme já foi salientado.

ALPERS et al. (1994), mencionam que o crescimento da gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$ e do diásporo $\text{AlO}(\text{OH})$, apresenta uma cinética lenta o que resulta no controle da solubilidade do alumínio em valores de pH acima de 5,0, através de uma reação que reproduz à semelhança a solubilidade da gibbsita. Ainda segundo os mesmos autores, essa reação pode ser causada pela solubilidade reversível que a gibbsita apresenta quando encontra-se na fase amorfa/pobremamente cristalina ou em composição similar, ou ainda, devido à reação superficial envolvendo a troca $\text{Al}^{3+}/3\text{H}^+$ sobre a superfície de qualquer mineral contendo o alumínio.

Tabela 5.20 – Ordem de precipitação em soluções diluídas, com o aumento do pH.

Ion	PH	Ion	pH
Fe^{3+}	2,0	Ca^{2+}	6,7
Al^{3+}	4,1	Cd^{2+}	6,7
Cr^{3+}	5,3	Co^{2+}	6,9
Cu^{2+}	5,3	Zn^{2+}	7,0
Fe^{2+}	5,5	Hg^{2+}	7,3
Pb^{2+}	6,0	Mn^{2+}	8,5

Fonte: Dean e Bosqui (1972).

Em processo semelhante, a goethita e hematita também apresentam uma cinética de crescimento lenta, de forma que os produtos iniciais da hidrólise do Fe^{3+} são muito pouco cristalinos, fases metaestáveis como a ferrihidrita ou goethita microcristalina (CHUKHROV et al., 1973, apud ALPERS et al., 1994). O acentuado decréscimo verificado nas concentrações de Al e Fe, bem como as significativas reduções da permeabilidade observadas nos lisímetros e colunas,

são fortes indícios de que ocorreram as precipitações nos interstícios das camadas.

Como podemos observar no difratograma da Figura 5.30, além da melanterita, também ocorreu a precipitação do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), devido à dissolução do carbonato:

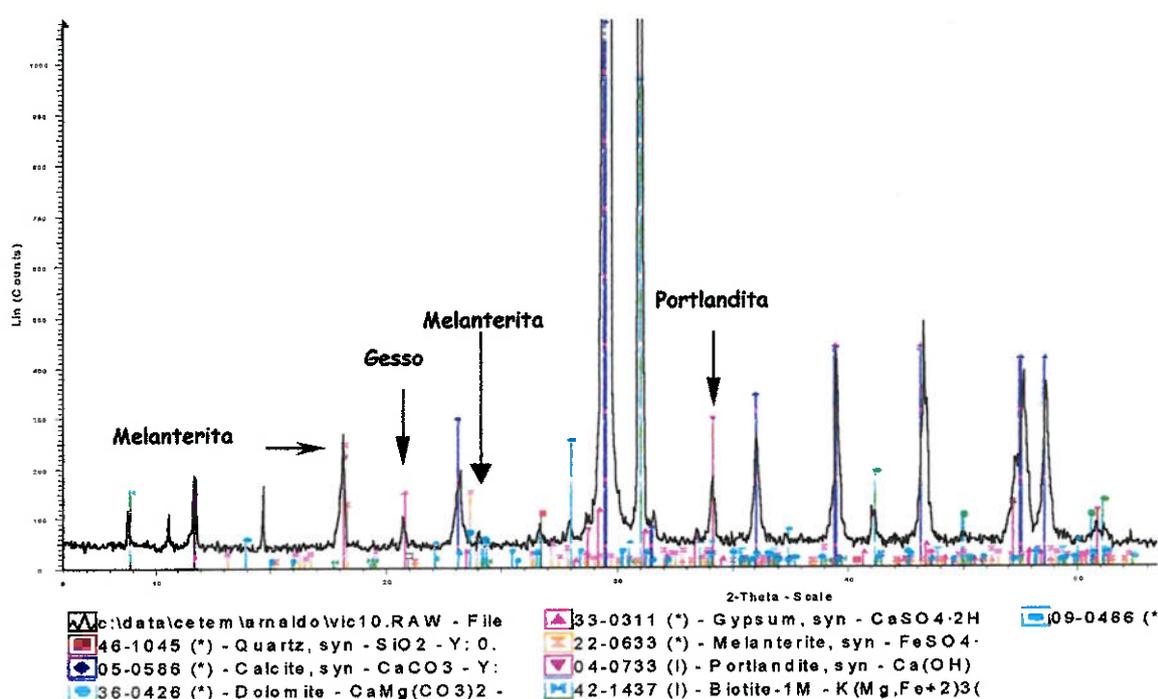
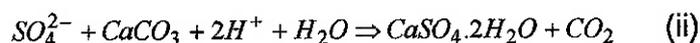


Figura 5.30 - Difratograma DRX para a amostra coletada no Lisímetro III seqüência: albíta/calcário-cal hidratada.

A dificuldade nesta etapa foi identificar exatamente em quais regiões determinadas fases mineralógicas ocorreram. Para que se realize uma interpretação detalhada, necessário se torna a retirada de amostra suficiente para que se possa analisar as camadas e interfaces, o que impossibilitaria a continuidade dos experimentos. Em função disto, o material foi coletado utilizando-se uma espécie de trado de $\frac{1}{2}$ " de diâmetro e comprimento variando de 10 a 20 cm, sendo que nos locais de retirada das amostras, foram colocados tubos de PVC, o que não impediu alterações na permeabilidade.

Observações no MEV não forneceram informações suficientes para um melhor entendimento do que está ocorrendo, como por exemplo, formas amorfas ou cristalinas ou se a maioria dos poros ainda permaneciam abertos para que futuras precipitações de fases mineralógicas secundárias viessem a ocupar esses espaços.

5.5.4 Potencial Redox

Contrariamente à variação dos valores de pH, nessas mesmas regiões de tamponamento, o potencial Redox decresce para o entorno de 400 mV na interface aluminossilicato/calcário+cal, diminuindo ainda mais (215 mV) na interface calcário+cal/estéril. Conforme podemos verificar no diagrama Eh/pH representado na Figura 5.25, a região de estabilidade do Fe^{+3} é bem restrita, ou seja, $pH < 2,3$ e $Eh > 770$ mV, significando condições fortemente ácidas e oxidantes. Devido à elevação do pH ocorre primeiramente a precipitação do Fe^{+3} , acarretando o declínio do potencial Redox, uma vez que o $Eh = f\left(\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}\right)$.

Com a conseqüente elevação do pH (12,0), ocorre uma mudança relativamente rápida do Eh para valores no entorno de 200 mV (Figura 5.31), fazendo com que a água intersticial se desloque da região ácida/oxidante para a região que tende para alcalino/redutora. Em função disto, o $Fe(OH)_3$ deve sofrer uma redução para Fe(II), $FeCO_3$ (dependendo da disponibilidade das espécies carbonato presentes no meio, ou até mesmo pode ocorrer a precipitação do $Fe(OH)_2$, pois a tendência é que o micro ambiente torne-se ainda mais redutor com o decorrer do tempo.

Em função das reações geoquímicas que ocorrem nas regiões de neutralização acarretando as variações nos parâmetros físico-químicos (principalmente pH e Eh), é que se mencionou anteriormente que idealmente deverá ocorrer a formação de uma camada dura superior (mais próxima à região de oxidação), constituída de minerais formados pelo Fe(III) e uma outra camada inferior (próximo à região de redução), constituída de minerais formados pelo Al(III) e Fe(II).

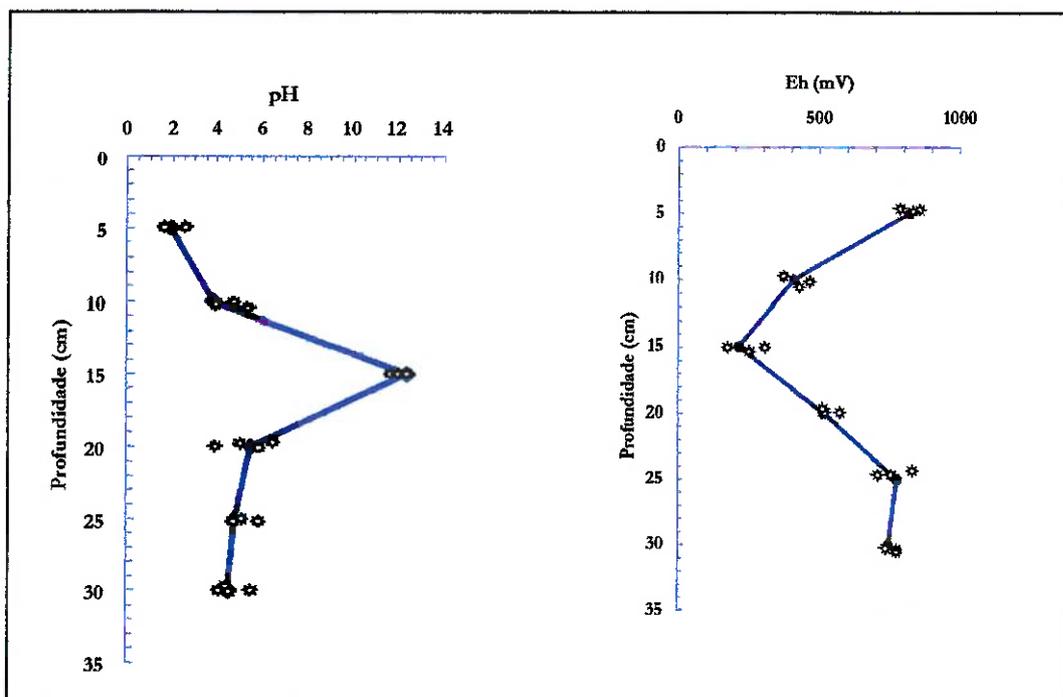
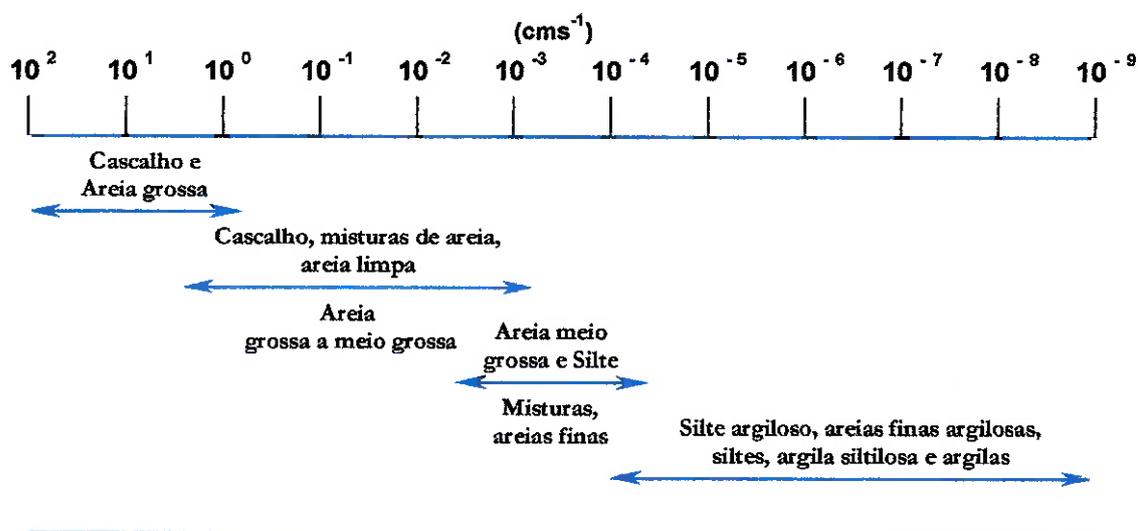


Figura 5.31 – Variações do pH e Eh ao longo dos lisímetros.



Fonte: Hutchison e Ellison (1990).

Figura 5.32 – Faixas de condutividade hidráulica para diferentes materiais.

5.5.5 Permeabilidade

Um dos parâmetros fundamentais para que uma camada dura seja eficiente é evitar ao máximo os fluxos de água e oxigênio para o interior da bacia de

rejeito e/ou pilha de estéril. Na Figura 5.32 podemos observar as faixas de condutividade hidráulica em cm.s^{-1} para diversos materiais.

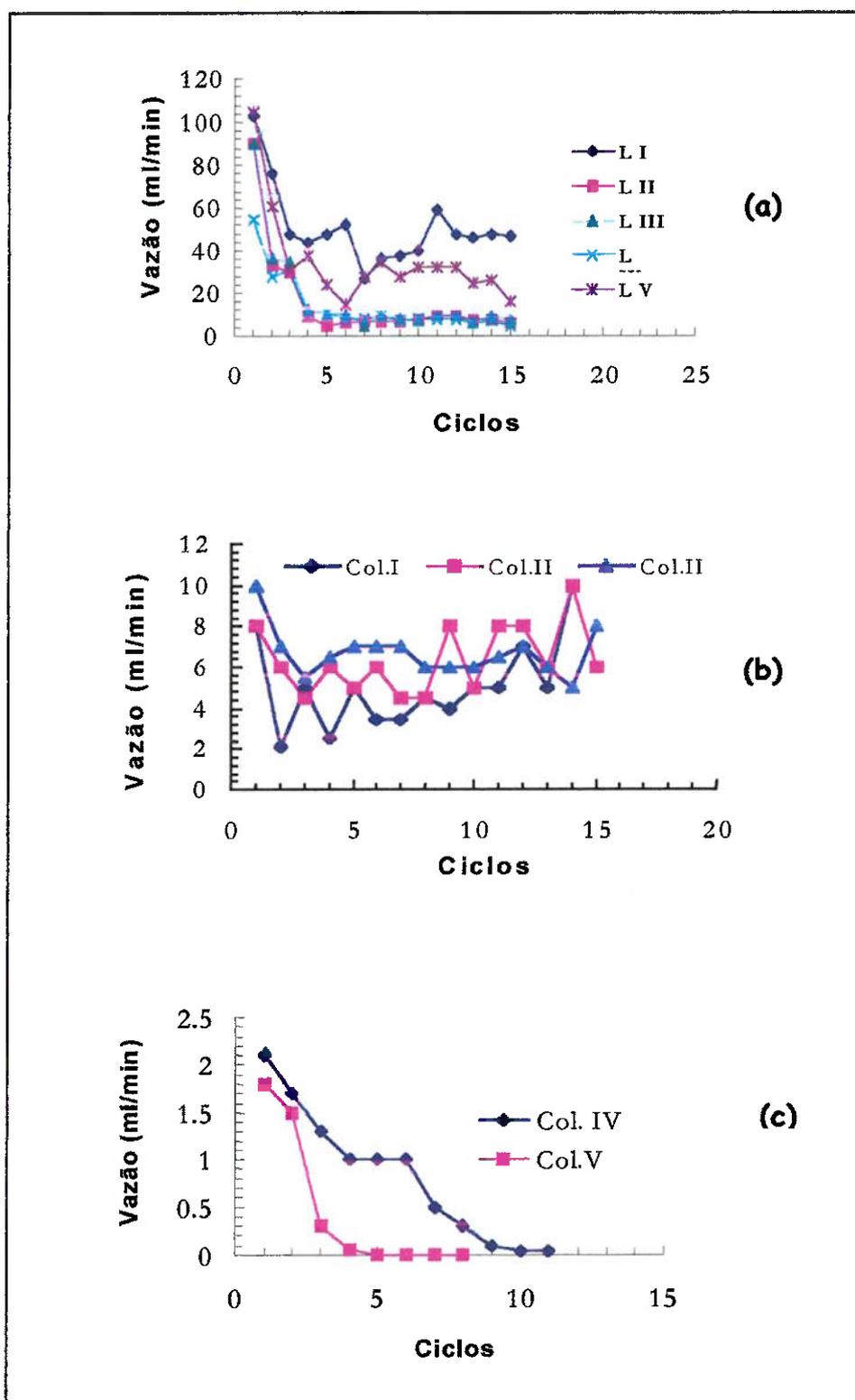


Figura 5.33 – Vazões de descarga: (a) – Lisímetros, (b) e (c) – colunas.

Como podemos observar na Figura 5.33 (a) que representa a vazão de descarga dos lisímetros, verifica-se que no lisímetro (L I) que não contém qualquer tipo de corretivo alcalino, a vazão permaneceu alta ($\cong 50$ ml/min) após os 15 ciclos, enquanto nos lisímetros (LII), (LIII) e (LIV), as vazões sofreram reduções significativas ($\cong 5$ ml/min), devido às precipitações ocorridas nas interfaces conforme anteriormente discutido. Interessante assinalar que o lisímetro (LV), que contém somente carbonato, enquanto os demais contêm 25% de Ca(OH)_2 e 75% CaCO_3 , até o presente momento, não vem apresentando os mesmos resultados que os demais - não só com relação à permeabilidade, bem como no que diz respeito à formação de compostos secundários.

As colunas (CI), (CII) e (CIII) {gráfico (b)}, que também contêm somente carbonato vêm apresentando comportamento similar ao lisímetro (LV). Chama-se a atenção para as colunas (CIV) e (CV) {gráfico (c)}, onde na primeira, a camada de aluminossilicato foi substituída por cinza e na segunda a cinza foi misturada com corretivo alcalino.



Fotografia 5.5 – Retirada da camada dura da coluna CV.



Fotografia 5.6 – Camada dura formada a partir da cinza + corretivo alcalino.

Para esta última, o coeficiente hidráulico (K), calculado conforme descrito no Capítulo IV, atingiu o valor de $1,22 \times 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$. Archibald et al., (1995), estudando a formação de pozolanas para servir como enchimento em minas subterrâneas (*backfill*), descrevem que as pozolanas podem ser descritas como sendo qualquer material silicatado ou alumino-silicatado, de natureza predominantemente amorfa do que cristalina e suficientemente fino, os quais são capazes de reagir com a cal em presença da água, para formar um cimento insolúvel tal como o silicato de cálcio hidratado (ATSM C 595-86). A utilização das cinzas teve um caráter puramente exploratório, porém como vem apresentando os melhores resultados principalmente na coluna (CV), onde ocorreu uma reação pozolânica formando-se um cimento hidráulico, havendo inclusive a necessidade do uso de prensa para retirada do tarugo formado (Fotografias 5.5 e 5.6), os estudos serão aprofundados. A análise por difração de raios-X do tarugo retirado da coluna (CV), detectou as presenças da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e etringita $\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}\}$ (Figura 5.34), provavelmente as principais responsáveis pelo coeficiente de condutividade hidráulica registrado.

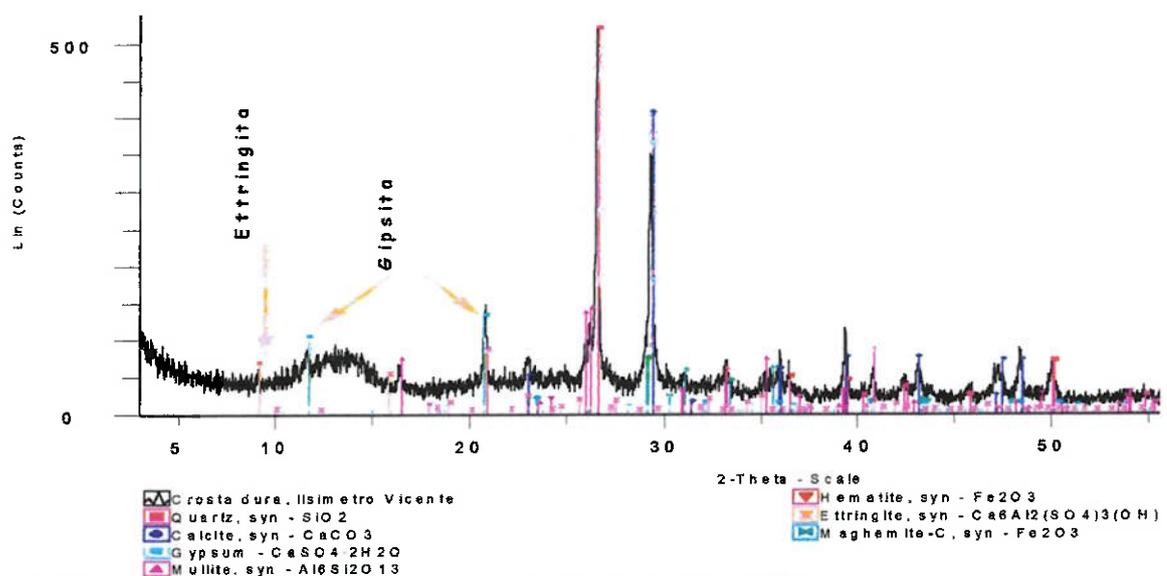


Figura 5.34 – Difratograma DRX para a amostra da coluna (CV).

Infelizmente, a coluna não dispunha de dispositivo para coleta e controle das concentrações do alumínio, cálcio e sulfato na água intersticial, uma vez que a formação da etringita requer uma quantidade suficiente desses ions em sua estrutura. Como as cinzas constituem-se num sério problema local, os estudos serão otimizados buscando-se uma aplicação tecnológica para o referido material.

5.5.6 Reações geoquímicas abaixo da camada de calcário

Conforme verificado, os valores de pH/Eh da água intersticial logo abaixo da camada de carbonato, são da ordem de 12,4/215 mV respectivamente, enquanto as concentrações de Fe_t e Al^{3+} atingem valores menores do que 0,2 e 0,5 mg/l.

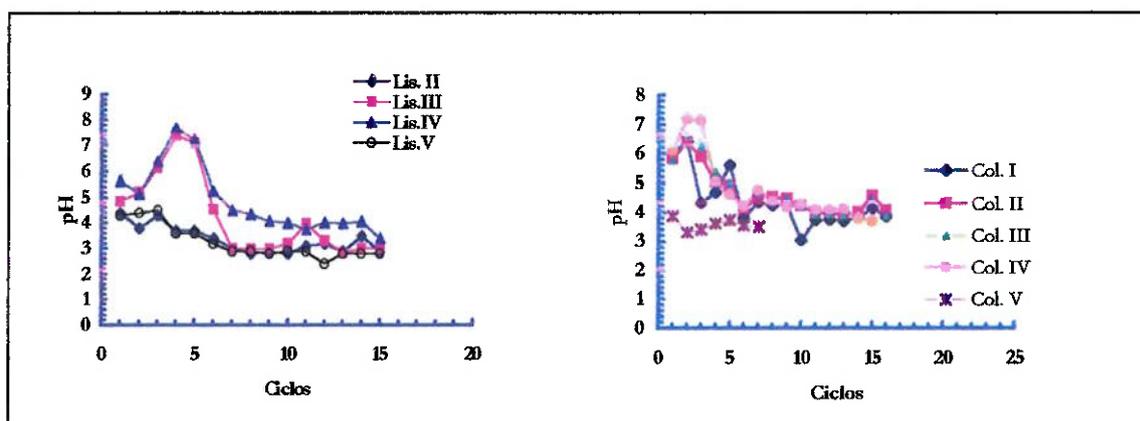


Figura 5.35 – Variação do pH na base das colunas e lisímetros.

Ao atingir a base das colunas/lisímetros, como se observa nos gráficos representados nas Figuras 5.34 e 5.35, os valores de pH/Eh, são da ordem de 3,5 – 4,0/700 – 800 mV respectivamente, enquanto as concentrações de Fe_t variam de 14 a < 0,10 mg/l, sendo que para o Al^{3+} as variações encontram-se na faixa de 40 a 70 mg/l (Figura 5.26). Para as demais espécies foi verificada a mesma tendência.

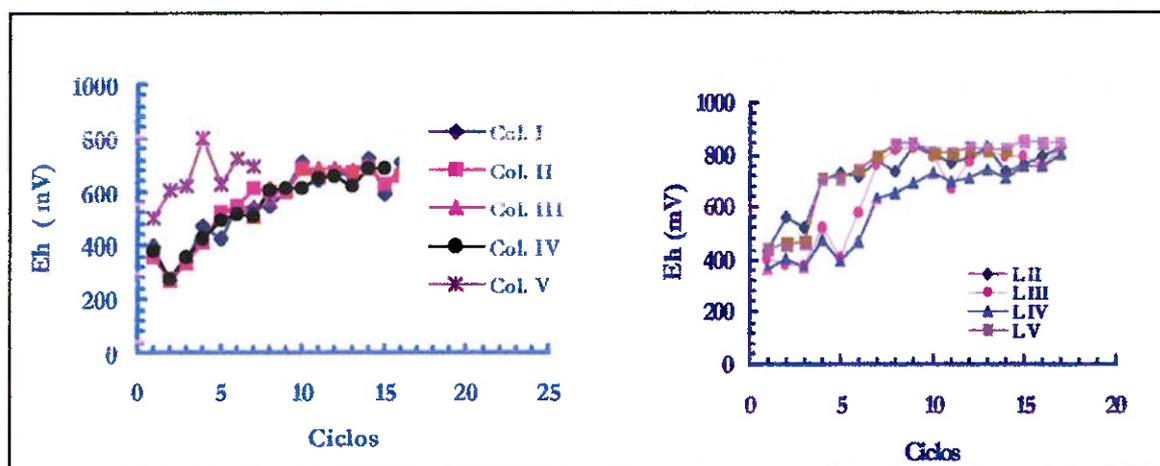


Figura 5.36 – Variação do Eh da água intersticial nas bases das colunas e lisímetros.

Em função disso, alguns pontos devem ser levados em consideração, a saber:

- em primeiro lugar, o decréscimo do pH, aumento do potencial Redox e a presença de espécies dissolvidas no efluente final, deve-se ao fato de que embora a água intersticial ao abandonar a camada de calcário apresente alta alcalinidade, o potencial de acidificação do estéril está sendo superior ao potencial de neutralização dessa mesma água intersticial, favorecendo assim a ocorrência de reações geoquímicas. Dubrovsky et al., 1984 apud Blowes et al., 1991), reconheceram uma série de reações tamponadoras em uma bacia de rejeito de urânio inativa próximo de Elliot Lake, Ontario;
- em segundo lugar, nas condições atuais o efluente final não poderia ser liberado para o meio ambiente sem um tratamento prévio. Por outro lado, há que se levar em consideração que muito embora as camadas em formação ainda não tenham atingido coeficientes hidráulicos desejáveis (10^{-7} , 10^{-8} cm/s), observou-se que a permeabilidade sofreu decréscimos consideráveis devido às precipitações ocorridas nas interfaces. Dessa forma, em um sistema aberto (no qual a solução não fica confinada), ocorreria um decréscimo na vazão do fluido percolado, devido aos escoamentos laterais (*run off*), o que diminuiria sensivelmente o efluente final a ser tratado;

- em terceiro lugar, quando o coeficiente hidráulico (K), atingir valores da ordem de 10^{-7} , 10^{-8} cm.s⁻¹, as colunas e lisímetros serão desmontados o que possibilitará as análises mineralógicas (DRX e MEV), mais detalhadas das interfaces; e,
- finalmente, à medida que a camada dura torne-se mais consistente devido à formação das fases mineralógicas secundárias bem definidas, haverá um volume mínimo de drenagem a ser tratado, o que é o objetivo final de um selante de boa qualidade.

CAPÍTULO VI

6 CONCLUSÕES

Os estudos realizados em laboratório visando à formação das camadas duras ou barreiras geoquímicas, para o abatimento das drenagens ácidas das pilhas de estéril do carvão da mina de Candiota, vêm sendo conduzidos, devido às condições específicas do local a saber:

- o estéril (material cobertura); apresenta uma distribuição de tamanho de partículas apropriado para este tipo de aplicação, não apresentando predominância de matacões;
- o tipo de tratamento que vem sendo dado na recuperação topográfica da área, com o encapsulamento das cinzas proveniente da usina termelétrica, favorece em muito a colocação de uma camada intermediária de corretivos;
- os materiais a serem utilizados, encontram-se em abundância próximo à mina, e justamente por ser a barreira geoquímica uma opção para a diminuição dos custos com a cobertura seca, sua formação induzida vem sendo estudada em várias partes do mundo;
- as cinzas constituem-se em verdadeiro estorvo, sendo que elas representam cerca de 50% do carvão que é queimado, e a empresa tem a obrigatoriedade de recebê-las de volta. Uma vez que se defina uma aplicação tecnológica para este material, existe a possibilidade de se resolver dois problemas ambientais.

Dos resultados obtidos, os seguintes pontos merecem destaque:

- (1) estéril é composto por uma mistura de distintos materiais e a pirita encontra-se disseminada em todos esses materiais;
- (2) a tentativa de se trabalhar no laboratório com a amostra do estéril em sua totalidade foi impossível, devido à presença da fração argila (< 37 μ m), que impedia a passagem do fluxo. Esse material representa aproximadamente 50% da massa total do estéril e apresenta um

baixo teor em S_t (0,076%), sendo que a pirita encontra-se distribuída predominantemente nas frações superiores. Dessa forma, seria interessante um estudo pormenorizado das características e propriedades desse material, para que fosse verificada a possibilidade de utilização do mesmo como material de cobertura final;

- (3) estéril é potencialmente gerador de ácido e o encapsulamento das cinzas com esse material reativo, seguido de uma cobertura com uma simples camada de 10 cm de solo, não evita a geração de drenagens ácidas;
- (4) as cinzas têm um baixo poder de neutralização e, quando encapsuladas, não apresentaram qualquer influência tanto no que diz respeito ao efeito tamponante como também não contribuíram para redução da permeabilidade;
- (5) os testes cinéticos realizados com os minerais albita e nefelina foram de utilidade para demonstrar que, para o primeiro, as concentrações de Al^{3+} atingem valores dentro da faixa recomendada pela literatura, enquanto para o segundo esses valores são menores. Porém, nos lisímetros e colunas, as condições foram de lixiviação estática, onde o tempo de contato sólido/líquido evidentemente não é o mesmo, influenciando dessa forma a cinética da reação. Seria necessário a coleta sistemática da água intersticial nas camadas e nas interfaces para realização das análises químicas não só do Al^{3+} , como também das demais espécies. A impossibilidade de realizar estas coletas durante este experimento, deveu-se ao fato de que ocorreu o entupimento das canaletas de dreno, obtendo-se volumes abaixo daqueles necessários para o envio de solução para as análises químicas. Duas opções se nos apresentam, a saber: estudo em separado das camadas sob condições estáticas; ou confecção do equipamento modular em função das localizações das camadas e com sistema de drenagem eficiente;

- (6) até o presente momento, nos lisímetros **(LII)**, **(LIII)** e **(LIV)**, contendo respectivamente camadas de [nefelina/carbonato + cal hidratada], [albita/carbonato + cal hidratada] e [nefelina + albita/carbonato + cal hidratada] observa-se a precipitação dos oxihidróxidos amorfos de Fe(III), o que com o decorrer do tempo deverão converter-se em formas cristalinas bem definidas. Evidente que com o aumento do pH e em função das razões das concentrações entre Al^{3+} , K^+ , SO_4^{2-} e Fe(III), diversas fases mineralógicas secundárias com p. ex., $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2((\text{OH})_6)$, $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$, γFeOOH , dentre outras, poderão se formar. Provavelmente ocorrerá a formação da etringita ($3\text{CaO} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$), uma vez que a solução contendo ions SO_4^- , quando passa através da camada do aluminossilicato, fica carregada dos ions Fe(II)/Fe(III), K^+ e Al^{3+} (principalmente em se tratando da albita). Na etapa subsequente, a solução entra em contato com a camada de carbonato/cal, quando o pH eleva-se para a faixa 11,4 – 12,0, condição que favorece a formação do referido mineral. Apesar de ainda não ser possível a realização de uma análise mineralógica mais detalhada, as fases mineralógicas secundárias detectadas até o momento - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foram provenientes dos lisímetros **(LII)**, **(LIII)** e **(LIV)**.
- (7) os experimentos que vêm sendo realizados no lisímetro **(LV)** e nas colunas **(CI)** e **(CII)**, não estão apresentando até o momento, o mesmo desempenho dos demais - muito embora e em menor intensidade, também estejam ocorrendo as precipitações dos óxi-hidróxidos amorfos de Fe(III). Observa-se que nos lisímetros onde a cal foi misturada ao carbonato, os tempos de residência da solução sobre as camadas dos corretivos, são muito superiores àqueles observados nos experimentos onde a mistura não foi efetuada. Em função disso, o tempo de contato entre a solução e as camadas dos corretivos também é maior, favorecendo as reações geoquímicas de dissolução e precipitação. Chama-se a atenção para o fato de que no

início dos experimentos não se verificava esta diferença, a qual vem acentuando-se progressivamente. Atribui-se a menor permeabilidade às precipitações que vêm se processando com muito maior intensidade quando em contato com a cal hidratada, que apresenta dois fatores preponderantes: área superficial e poder de neutralização superiores ao carbonato de cálcio.

- (8) nos experimentos realizados nas colunas **(CIII)**, **(CIV)** e **(CV)** a albita e a nefelina sienito foram substituídos por cinzas sendo que nas duas primeiras, as camadas de cinza foram superpostas às camadas de [calcário e calcário+cal] respectivamente, e na última, a cinza foi misturada com o corretivo. As duas últimas vem apresentando excelentes resultados no que se refere ao decréscimo da permeabilidade, sendo que na coluna onde os materiais foram misturados, ocorreu via reação pozolanica a formação da etringita (cimento hidráulico) $\{Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O\}$, e da gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), provavelmente responsáveis pela condutividade hidráulica $K=1,22 \times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Em função destes dados preliminares, estima-se que seja possível alcançar valores para o coeficiente hidráulico da ordem de 10^{-7} , $10^{-9} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Dessa forma, esse material, que constitui-se em sério problema, passaria a ter uma aplicação tecnológica.

BIBLIOGRAFIA

- ACKER, J. G.; BRICKER, O. P. The influence of pH on biotite dissolution and alteration kinetics at low temperature. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 56, 1992. p. 3073 – 3092.
- AHMED, S. M. Chemistry of pyrrhotite hardpan formation. In: '95, CONFERENCE ON MINING AND THE ENVIRONMENT, Sudbury, Ontario, 1995, p. 171-180.
- AHMED, S. M. Surface chemical methods of forming hardpan in pyrrhotite tailings and prevention of the acid mine drainage. In: PROC. INTERNATIONAL LAND RECLAMATION AND MINE DRAINAGE CONFERENCE AND THE THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE ABATEMENT OF ACIDIC DRAINAGE, Pittsburgh, PA, 1994. p. 57-66.
- ALPERS, C. N. et al. **Secondary minerals and acid mine-water chemistry**. In: Louis J. Cabri and David J. Vaughan – (eds.). Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy. Mineral Association of Canada. Short Course Series, v.27, Ottawa, Ontario. p. 367-401. 1998
- AMRHEIN, C; SUAREZ, D. L. The use of a surface complexation model to describe the kinetics of ligand promoted dissolution of anorthite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 52, 1988. p. 2785 – 2793.
- ANDRADE, A. **Caracterização das cinzas volantes do carvão de Candiota**. Porto Alegre, 1985. 120p. Dissertação (Mestrado) - PPGEEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- ARCHIBALD, J. F. et al. Ground waste glass as a pozzolanic consolidation agent for mine backfill. **CIMM Bulletin**, v. 88, n. 995, p. 80 – 87. 1995.

BALL, W. J.; NORDSTROM, D. K. **USER'S MANUAL FOR WATEQ4F, WITH REVISED THERMODYNAMIC DATA BASE AND TEST CASES FOR CALCULATING SPECIATION OF MAJOR TRACE AND REDOX ELEMENTS IN NATURAL WATERS.** U.S. Geological Survey. Open File Report 91-183, 1991 189p.

BLOWES, W. D. et al. Microbial, chemical and mineralogical characterization of the Kidd Creek Mine tailings impoundment, Timmins Area, Ontario. **Geomicrobiology Journal**, v. 13, p. 13-31, Feb. 1995.

BLOWES, W. D. et al. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 55, p. 965-978, 1991.

BOORMAN, R. S. and WATSON, D. M. "Chemical processes in abandoned sulphide tailings dumps and environmental implications for Northern Brunswick" **CIM Bull.**, 69, p. 86-96, Aug.1976.

BRIDGES, J. B.; ROBERTSON, A. MACG. Cost effective methods of long term acid mine drainage control from waste rock piles. Acid Mine Drainage: Designing for Closure – In: PROC. GAC – MAC ANNUAL MEETING, Vancouver, B.C. 1990 p. 153-175.

CABRERA, F.; TALIBUDEEN, O. The release of aluminum from aluminosilicate minerals. I. Kinetics. **Clay and Clays Minerals**, v. 26, n. 6 1978. p. 434 – 440.

CALOW, R. W.; HENEVOR, D.; STOGRAN, D. M. Comparison of the B. C. research and EPA acid mine drainage predictive static tests. In: '95 CONFERENCE ON MINING AND THE ENVIRONMENT, Sudbury, Ontario, Canada., 1995. v. 2, p. 869-877.

CAMPOS, A. R.; CHAVES, A. P. **Aspectos tecnológicos do beneficiamento do carvão de Candiota (RS)**. São Paulo: EPUSP, 1996 (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP – BT/PMI/047).

CIENTEC. V. 1 – **Estudo de Impacto Ambiental/Mina Candiota – Malha VII**. Companhia Riograndense de Mineração/CRM. Junho/98.

DAUB, G. A.; ROSE, A. W. Simulated weathering of pyritic shale with added limestone and lime. In: PROC. INTERNATIONAL LAND RECLAMATION AND MINE DRAINAGE CONFERENCE AND THE THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE ABATEMENT OF ACIDIC DRAINAGE, Pittsburgh, PA, 1994. p. 334-340.

DAY, S. J. Evaluation of acid generating rock and acid consuming rock mixing to prevent acid rock drainage. In: PROC. INTERNATIONAL LAND RECLAMATION AND MINE DRAINAGE CONFERENCE AND THE THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE ABATEMENT OF ACIDIC DRAINAGE, Pittsburgh, PA, 1994. p. 77 - 86.

DÍAZ, M. A. **Hard-pan barriers for acid mine drainage (AMD) containment: Preliminary results**. Environment & Innovation in Mining and Mineral Technology. In: M. A. Sanchez; F. Vergara and S. H. Castro, (Eds). University of Concepción, Concepción – Chile 1998.

DONOVAN, J.; ZIEMKIEWICZ, P. F. **Early weathering behavior of pyritic coal spoil piles interstratified with chemical amendments**. In: PROC. INTERNATIONAL LAND RECLAMATION AND MINE DRAINAGE CONFERENCE AND THE THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE ABATEMENT OF ACIDIC DRAINAGE, Pittsburgh, PA, 1994. p. 119 - 128.

DEAN, G. J.; BOSQUI, F. L. **Removing heavy metals from waste water**. Environmental Science Technology, v. 6, n. 6, Jun 1973. p. 518 – 528.

- DUGAN, P. R.; APEL, W. A. Bacterial and acidic drainage from coal refuse: Inhibition by sodium lauryl sulfate and sodium benzoate. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 46, p. 279 - 282. 1983.
- DUNCAN, D. W.; BRUYNESTEYN, A. Determination of acid production potential of waste materials. **Met. Soc. AIME**, paper A - 79 - 29, 10p. 1979.
- ENVIRONMENT AUSTRALIA - **Managing sulphide mine waste and acid drainage** SERIES BEST PRACTICE ENVIRONMENTAL MANAGEMENT IN MINING. 0 642 19418 1 - 1997.
- ETTNER, D. C. **Induced hardpan formation in a historic tailings impoundment, Roros, Norway.** In PROC. OF THE SIXTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON TAILINGS AND MINE WASTE'99. Fort Collins/Colorado/USA. 1999 p. 457 - 464.
- FETTER, W. C. **Applied Hydrogeology.** Macmilam Publishing Company (Ed.). NY. 581p. 1981.
- FIEDLER, H. D. **Caracterização do carvão de Candiota e implicações ambientais do seu reprocessamento.** Porto Alegre, 1987. 156p. Dissertação (Mestrado) - PPGEEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- FLEMING, G. W.; PLUMMER, L. N. **PHRQINPT - An Interactive computer program for constructing input data sets to the geochemical simulation program PHREEQE - U.S. GEOLOGICAL SURVEY - Water - Resources Investigation Report 83-4236, Feb 1987**
- GARRELS, M. R.; CHRIST, C. L. **Solutions, Minerals, and Equilibria.** Freeman, Cooper & Company (eds. 1965). 449 pp.

GEORGOPOULOU, Z. J.; FYTAS, K.; SOTO, H. & EVANGELOU, B. Pyrrhotite coating to prevent oxidation. In: '95, CONFERENCE ON MINING AND THE ENVIRONMENT, Sudbury, Ontario, 1995, p. 7 - 15.

GOLDER ASSOCIATES LIMITED CONSULTANTS, Vancouver – Canadá – Short Course: **SEM Environment Management Systems: Theory and Case Studies**. Rio de Janeiro, CETEM, 2000. Seminário realizado no CETEM.

GOULD, W. D.; BÉCHARD, G.; LORTIE, L. **The nature and role of microorganism in tailings environment**: Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulphide Mine Wastes. Waterloo, Ontario. Jambor, Blowes Eds., May 1994.

HARRISON Jr.; P. A. P. Microbial succession and mineral leaching in an artificial coal spoil. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 36, n. 6, p. 861 - 869, Dec. 1978.

HELGESON, H. C.; MURPHY, W. M.; AAGAARD, P. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 48, 1984. p. 2404 – 2432.

HOCLEY, D. **Modelling acid drainage from waste rock piles**. Draft Report S1202P9 for Ministry of Energy Mines & Petroleum Resources and Environment Canada. 1995.

HOSSEIN, M. et al. Ettringite formation in lime-remediated mine tailings: II. Experimental study. **CIM Bulletin – Rock Mechanics**. v. 92, n. 1029, p. 75 - 80, April 1999.

HUTCHISON, I. P. G.; ELLISON, R. D. (Editores). **Mine Waste Management – A resource for mining industry professionals, regulators and consulting engineers**. Lewis Publishers, Boca Raton. 630 p. 1990.

JAMBOR, J. L.; BLOWES, D. W. **Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide bearing mine wastes**. In: Louis J. Cabri and David J. Vaughan – (eds.). *Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy*. Mineral Association of Canada. Short Course Series, v. 27, Ottawa, Ontario. p. 367 - 401. 1998.

KALIN, M.; EVERDINGEN, R. C. e MC CREADY, R. G. L. Ecological engineering – Interpretation of hydrogeochemical observations in a sulphide tailing deposit. **CIM BULL. – Mineral Processing**. v. 85, n. 965, 1992.

KLEINMANN, R. L. P. et al. 1981. Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. **Mining Engineering**, n. 30, p. 300 - 305. Mar. 1981.

KNAPP, R. A.; PETTIT, C. M.; MARTIN, J. C. 1995. "Waste rock sampling techniques for acid rock drainage (ARD) assessment". In: **PROCEEDINGS OF SUDBURY '95 - MINING AND ENVIRONMENT SYMPOSIUM**. Sudbury, Ontario, 1995. v. 2, p. 589 - 585.

KWONG, Y. T. J. "**Prediction and prevention of acid mine drainage from a geological and mineralogical perspective**". Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Program – Environment Canada - MEND Project 1.32.1. Oct. 1993. 47 p.

LAPAKKO, K. A.; ANTONSON, D. A.; WAGNER, J. R. Mixing of limestone with finely – crushed acid – producing rock. In: **PROC. FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ACID ROCK DRAINAGE**. Vancouver B.C. 1997. p. 1345 - 1361.

- LAWRENCE, R. W. **Prediction of the behaviour of mining and processing wastes in the environment.** In: Doyle FM (Ed.), Western regional symposium on mining and mineral processing wastes. Littleton, Colorado, 1990: AIME SME Publication. p. 115 - 121.
- MEHLING, P. E.; DAY, S. J.; SEXSMITH, K. S. Blending and layering waste rock to delay, mitigate or prevent acid generation: a case study review. In: PROC. FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ACID ROCK DRAINAGE. Vancouver, B.C. 1997. p. 951 - 969.
- MELCHIOR, D. C., BASSER, R. L. (Eds.). Chemical modelling of aqueous systems II. American Chemical Society, Washington, D.C., USA. 556 p.
- MEND PROGRAM - Environment Canada - **Evaluation of alternative dry covers for the inhibition of acid mine drainage from tailings** Mend Project 2.20.1 CANMET, 1994, 80p.
- MEND PROGRAM - Environment Canada **Heath Steele Waste Rock Study Phases 1 to 3**, Mend Project 2.31.1(a) CANMET, 1992, 87p.
- MITCHELL, P. B.; ATKINSON, K. The treatment of acid rock drainage: a preliminary study of enhanced lime treatment by the co-application of soluble sodium silicate. In: '95, CONFERENCE ON MINING AND THE ENVIRONMENT, Sudbury, Ontario, 1995, p. 467 - 543.
- MOHAMED, A. M. O. et al. Ettringite formation in lime – remediated mine tailings: I. Thermodynamic modelling. **CIM Bulletin – Mineral Processing**, v. 88, n. 995, Nov./Dec. 1995. p. 69 - 75.

- MORIN, A. K.; NORA, M. H. Observed preferential depletion of neutralization potential over sulfide minerals in kinetic tests: site – specific criteria for safe NP/AP ratios. In: PROC. INTERNATIONAL LAND RECLAMATION AND MINE DRAINAGE CONFERENCE AND THE THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE ABATEMENT OF ACIDIC DRAINAGE, Pittsburgh, PA, 1994. p. 148 - 156.
- O'KANE, M. **Instrumentation and Monitoring of an Engineered Soil Cover System For Acid Mine Generating Mine Site.** Saskatoon, Saskatchewan, Canada 1995. 303p. Dissertação (Mestrado) - University of Saskatchewan.
- OPTIZ, B. E.; SHERWOOD, D. R. Neutralizing barrier for reducing contaminant migration from a uranium mill tailings disposal pond. In: PROC. SIXTH SYMPOSIUM ON URANIUM MILL TAILINGS MANAGEMENT, Fort Collins, Colorado, 1984. p. 93 - 103.
- PAKTUNC, A. D. Characterization of mine wastes for prediction of acid mine drainage. In José M. Azcue (Ed.) **Environmental Impacts of Mining Activities.** Berlin 1999. p. 20 - 40.
- PARKHURST et al. PHREEE – A computer program for geochemical calculations. U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Water-Resources Investigations 80-96 August 1990. 195p.
- PERKINS, E. H.; NESBITT, H. W.; GUNTER, W. D.; ST-ARNAUD, L. C.; MYCROFT, J. R. **Critical review of geochemical processes and geochemical models adaptable for prediction of acid drainage from waste rock.** Mend Project 1.42.1, April 1995, CANMET.
- PRATT, A. R., MUIR, I. J. ,& NESBITT, H. W. X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic studies of pyrrhotite and mechanisms of air oxidation. **Geochim. Cosmochim. Acta** 58, p.827-841. 1994^a

- PRATT, A. R., NESBITT, H. W. ,& MUIR, I. J. Generation of acids from mine waste: Oxidative leaching of pyrrhotite in dilute H₂SO₄ solutions at pH 3.0. **Geochim. Cosmochim. Acta** 58, p. 5147 - 5159. 1994^b.
- PREDECTIVE MODELS FOR ARD – Short Course #3 In: FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ACID ROCK DRAINAGE. Vancouver, B.C. Canada. 1997.
- RITCHIE, A. I. M.; GIBSON, D. K.; PANTELIS, G. **Inhibition of Oxidation in waste rock dumps**. A Report to Nolan, Davis & Associates (NB) LTD for the MEND project on Gas Transfer in Waste Rock Dumps at the Heath Steele Mine. 11pp. 1993.
- SCHULTZE, J. P. S. Recuperação de Áreas Degradadas: Estudo da Mina de Carvão de Candiota, RS – Seminário I. UNISINOS.– 1998. Publicação Interna.
- SHERLOCL, E. J.; LAWRENCE, R. W. e POULIN, R. On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. **Environmental Geology**, 1995 25: p. 43 - 54.
- SINGH, B.; MACKINNON, D. R. Experimental transformation of kaolinite to halloysite. **Clays and Clay Minerals**, v. 44, n. 6, 1996. p. 825 – 834.
- SIWIK, R. S.; PAYANT, S. E.; WEELAND, K. **Control of acid generation from reactive waste rock piles with the use of chemicals**. In: M.E. Chalkley, B.R. Conard, V. I. lakshmanan and k.G. Weeland (eds.), Tailing and Effluents Management. Pergamon, New York (1989), 173p.
- SKERMER, N. A.; RÖHRS, R. G. **Natural and artificial barriers to seepage**. In: Singhal et al. (eds). Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production, Balkema. © 1992. p. 711 - 723.

- SKOUSEN, J. AMD at Coal Mines Short Course # 4 - AMD Prevention/Treatment for Coal Mining - In: FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ACID ROCK DRAINAGE. Vancouver, B.C. Canada. 1997.
- SOARES, E. R. **Cinética da Oxidação de Pirita e Metais Pesados em Sedimentos de Depósitos Carboníferos da Formação Rio Bonito em Candiota – RS.** Viçosa 1998. 142 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, MG.
- SOARES, E. R. **Mobilidade de metais pesados em materiais provenientes do complexo carboenergético de Candiota – Viçosa 1995.** Dissertação (Mestrado) 58p.– Universidade Federal de Viçosa, MG.
- SOBEK, A. A.; SCHULLER, W. A.; FREEMAN JR. e SMITH, R. M. **Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils.** Washington, DC: Environmental Protection Agency. EPA 600/2-78-054. 203p.
- SOUZA, V. P. **Drenagens ácidas do estéril piritoso da Mina de urânio de Poços de Caldas: Interpretação e implicações ambientais.** São Paulo 1996. Dissertação (Mestrado) 140 p. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP.
- STRÖMBERG, BO et al. **Mass balance assessment of initial weathering processes derived from oxygen consumption rates in waste sulfide ore.** In: PROC. INTERNATIONAL LAND RECLAMATION AND MINE DRAINAGE CONFERENCE AND THE THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE ABATEMENT OF ACIDIC DRAINAGE, Pittsburgh, PA, 1994. p. 363 - 370.
- STUMM, W., ed. 1992. **Chemistry of the Solid Water Interface.** Wiley – Interscience, Toronto. 427 p.

- STUMM, W., ed. 1990. *Aquatic Chemical Kinetics*. Wiley – Interscience, Toronto. 545 p.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry - Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters** 3rd. Ed. 1996. John Wiley & Sons, Inc, (eds.). 1022 pp.
- STUMM, W.; SINGER, P. C. Acid mine drainage: The rate - determining step. **Science**, v. 167, February, 1970 p. 1121 - 1123.
- SVERDRUP, H. U. **The Kinetics of Base Cation Release Due to Chemical Weathering**. Lund University Press, Lund, Sweden, 1990. 246 p.
- TASSÉ, N.; GERMAIN, D.; DUDOUR, C.; TREMBLAY, R. Hard-pan formation in the Canadian Marlitic mine tailings: implication for the reclamation of the abandoned impoundment – In: **FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ACID ROCK DRAINAGE**. Vancouver, B.C. Canada, 1997. p. 1797 - 1812.
- WALSH, F.; MITCHEL, R. A pH dependent succession of iron bacteria – **Environmental Science and Technology**. v. 6, n. 9, September 1972. p. 809 - 812.
- WELCH, D. **Notes on some aspects of tailings and mine rock management**. Golder Associates Ltd., Ontario, Canada. February 1999.
- WOLLAST, R., CHOU, L. Surface reactions during the early stages of weathering of albite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 56, 1992. p. 3113 – 3121.

YANFUL E. K., MICROFT, J., PRATT, A. R., ST ARNAUD, L. Factors controlling metal leaching from mine rock: the case of Stratmat and Selbaie waste rocks. In: FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ACID ROCK DRAINAGE. Vancouver, B.C. Canada, 1997. p. 663 – 679.

ZANELLA, R. **Investigação dos problemas ambientais relacionados com a exploração intensiva e queima de carvão termoelétrico em Candiota.** Santa Maria, RS. 1988. 74p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Santa Maria, RS.

ZIEMKIEWICZ, P.; SKOUSEN, J. AMD at Coal Mines Short Course # 4 - AMD Prevention/Treatment for Coal Mining – In: Fourth International Conference on Acid Rock Drainage. Vancouver, B.C. Canada, 1997.