

TRATAMENTO OXIDATIVO EM ÁGUAS RESIDUAIS DA MINERAÇÃO DE URÂNIO COM OXIDAÇÃO AVANÇADA DE OZÔNIO

Mirna Marianne Suzin e Silva, Elita Fontenele
Urano de Carvalho e Humberto Gracher Riella

INTRODUÇÃO

As atividades de mineração são de suma importância, nos dias atuais, para atender à demanda dos mais diversos setores da indústria, da construção civil e do agronegócio, principalmente da agricultura. É na mineração que se obtém a matéria-prima para uma infinidade de produtos necessários à vida moderna.

Durante a exploração de uma mina, vários impactos negativos são causados no meio ambiente, afetando todos os ecossistemas em seu entorno. O mais crítico é que alguns desses problemas continuam existindo e deteriorando o meio ambiente mesmo após o fechamento da mina, contaminando o solo e as águas superficiais, como é o caso da Drenagem Ácida de Mina (DAM).

A DAM consiste na geração e liberação de águas com acidez e teor de metais muito elevados, acima do permitido pelas legislações ambientais. Conforme mencionado por Stumm e Morgan (1989), a drenagem ácida ocorre quando os minerais sulfetados, dentre eles a pirita, oxidam-se por exposição ao oxigênio, à água e a microrganismos, produzindo ácido sulfúrico que, por sua vez, dissolve e lixivia os metais dos minérios, contaminando as águas. É um dos problemas mais graves enfrentados por diversas mineradoras em todo o mundo.

As Indústrias Nucleares do Brasil (INB), responsáveis pela exploração de urânio no País, iniciaram o desenvolvimento da tecnologia do ciclo

do combustível nuclear para geração de energia elétrica, atuando desde a extração do minério até a produção do combustível nuclear. Na unidade de Caldas, efetuaram a céu aberto a lavra, que consiste na extração da rocha, a qual contém urânio, e na separação desse elemento dos demais componentes da rocha, processo do qual resulta o concentrado de urânio chamado *yellowcake*.

Por causa dessa lavra, todo material de cobertura escavado com baixos teores de urânio – chamados estéreis – e os rejeitos do processo foram sendo colocados em pilhas – chamadas *bota-foras* (figura 1) – nos pátios de rejeitos (figura 2) ou em cavas abertas e em bacias de água que foram se formando. Toda essa imensa quantidade de material foi armazenada a céu aberto durante e após o encerramento das atividades de mineração.

A consequência foi que todo esse material – apresentando altos teores de sulfetos na forma de pirita, exposto ao oxigênio, à água e a bactérias – vem, ao longo de todos esses anos, formando a drenagem ácida (figuras 3a e 3b), que lixivia os metais presentes nesse minério em proporções suficientemente altas para contaminar as águas e proporcionar sérios riscos ao meio ambiente.

Figura 1- Bota-fora 4 situado na UTM de Caldas, MG.



Fonte: Acervo dos Autores.

Figura 2 - Pátio de rejeitos situado na UTM de Caldas, MG.



Fonte: Acervo dos Autores.

Figuras 3a e 3b - Pátio de rejeitos situado na UTM de Caldas, MG.



A



B

Fontes: Acervo dos Autores.

De acordo com a INB, desde o início da operação em Caldas, as ações de controle foram realizadas para minimizar o potencial de poluição daquela área, por meio do desenvolvimento de programas de controle e proteção ao meio ambiente. No entanto, hoje enfrentam, como em muitas minas ao redor do mundo, o problema da DAM.

Hoje, na Unidade de Tratamento de Minérios (UTM) de Caldas, existem algumas áreas que são fontes de drenagem ácida, como as áreas de estocagem de rejeitos, as pilhas de estéreis, a cava da mina e uma barragem de rejeitos (dreno de fundo). Essas áreas geram águas ácidas com pH em torno de 3,0, as quais contêm flúor e metais como ferro, zinco, manganês, cério, lantânio, entre outros, por vezes em níveis de concentração muito acima dos valores permitidos pela legislação para o lançamento em corpos d'água no meio ambiente – como é o caso do manganês –, com a possibilidade, ainda, de conter valores de urânio, tório e seus filhos, os radionuclídeos Ra^{226} e Ra^{228} . Assim, acrescidos aos riscos ambientais, temos nas minas de urânio os riscos radiológicos e os efeitos radiotóxicos no meio ambiente, que devem ser considerados e evitados.

Segundo a INB, a estação de tratamento na UTM de Caldas, operando à plena capacidade, trata cerca de $350m^3/h$ de águas contaminadas, com um consumo médio de 1,4 Kg de cal por m^3 de água tratada. Ela funciona 24 horas por dia, todos os dias do ano.

Atualmente, o tratamento da DAM na INB utiliza cal hidratada para elevar o pH de 3 para 11,5; isso porque, para a precipitação do manganês, é necessário pH elevado, e nas águas da INB, o teor de Mn pode chegar a $90 mg.L^{-1}$, aproximadamente, sendo que o limite para emissões de manganês em corpos d'água determinado pelo CONAMA¹ é de $1mg.L^{-1}$.

A INB, com o objetivo de remediar os impactos ambientais e recuperar a área da mina, contratou a empresa Golder Associates Brasil Consultoria e Projetos Ltda. para a elaboração de um projeto conceitual do Plano de Recuperação de Áreas Degradadas (PRAD) para a UTM de Caldas. No seu relatório, a empresa contratada, após vários estudos, afirmou que com o atual método de tratamento, em

¹ Conselho Nacional do Meio Ambiente.

ritmo contínuo, serão necessários 700 anos para a remediação desse problema.

Nesse contexto, a presente pesquisa foi realizada visando apresentar uma nova alternativa para a preservação dos recursos hídricos com a remoção e, talvez, uma possível recuperação e reaproveitamento do manganês presente nos efluentes da UTM de Caldas, por meio da utilização do gás ozônio, a fim de oxidar os metais presentes nas águas ácidas. Essa ação poderá:

- diminuir a geração da complexa mistura de subprodutos sólidos precipitados no processo que, atualmente, é desenvolvido na cava da mina, e também os seus custos associados;
- agilizar e aliviar o sistema de tratamento de efluentes;
- minimizar o consumo de insumos industriais.

A escolha do processo oxidativo avançado, no qual o radical hidroxila (OH^\cdot) participa como principal agente oxidante, deve-se ao alto poder oxidativo, ao tempo curto de reação e ao fato de ser gerado *in situ*, não gerar resíduo na água e utilizar o ar atmosférico como principal insumo.

CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROJETO TECNOLÓGICO

ÁREA DE ESTUDO

Esta pesquisa foi realizada visando contribuir com soluções para a recuperação do manganês presente nos efluentes da mina de urânio na Unidade de Tratamento de Minérios (UTM) das Indústrias Nucleares do Brasil (INB), localizada em Caldas, Minas Gerais. A figura 4, a seguir, apresenta o cenário da área de estudo.

O complexo UTM de Caldas localiza-se no planalto de Poços de Caldas, na região sudoeste do estado de Minas Gerais, a 180 km da cidade de São Paulo, 350 km de Belo Horizonte e 360 do Rio de Janeiro, ocupando uma área de 15 km². O centro do planalto está localizado pelas coordenadas latitude 21°45'S e longitude 46°35'W (FERNANDES, 1997).

Os principais cursos d'água na região do planalto onde está localizada a UTM de Caldas são o Rio das Antas – principal bacia hidrográfica da região, que drena uma área de 423 km², o que representa 70% do planalto de Poços de Caldas –, o

Figura 4 - Vista da cava da mina na UTM de Caldas.



Fonte: Acervo dos Autores.

Rio Verde – no lado oriental do planalto, que drena uma área de 213 km² – e a oeste tem-se o Ribeirão da Prata.

DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS (DAM)

A drenagem ácida de minas (DAM) é uma fonte de água residual ácida, rica em altas concentrações de sulfatos dissolvidos de metais ferrosos e não ferrosos e sais (SIMATE; NDLOVU, 2014).

De acordo com Ritcey (1989), a DAM ocorre pela ação do intemperismo, pelo ar, pela água e por microrganismos. Ela degrada os minerais sulfetados, levando à formação de ácido sulfúrico, que promove a dissolução de metais presentes em depósitos de estéreis e de minas subterrâneas ou a céu aberto.

A produção de DAM geralmente, mas não exclusivamente, ocorre em agregados de rochas de sulfeto de ferro (FeS₂) e é caracterizada pelo baixo pH e pelas altas concentrações de metais pesados e outros elementos tóxicos que podem contaminar severamente os recursos hídricos, bem como solos (AKCIL; KOLDAS, 2006), sendo, desse modo, um dos problemas ambientais mais graves da indústria da mineração, como a de metais (ouro, níquel, cobre, urânio, entre outros) ou a de carvão.

Simate e Ndlovu (2014) lembram que a ocorrência da DAM não está limitada à mineração, embora nesta seja comum, visto que poderá ocorrer onde materiais de sulfeto são expostos ao ar e à água como em autoestradas, túneis e outras escavações.

Embora o processo de drenagem ácida possa ocorrer naturalmente, as atividades de mineração aceleram a geração da DAM, porque aumentam a exposição de minerais de sulfeto para o ar e

para a água e os microrganismos (AKCIL; KOLDAS, 2006). Sendo assim, a DAM é destaque em locais de mineração inativa ou abandonada e em operações em túneis subterrâneos e poços, fossas abertas, pilhas de estéril e rejeitos de moinho (BLOWES et al., 2003).

A DAM é considerada menos importante quando ocorre em mina que está em produção ativa, porque os lençóis freáticos são mantidos baixos por bombeamento, o que diminui o seu contato com o lençol freático; porém, é considerada mais grave em minas encerradas e abandonadas, onde as bombas são desligadas, visto que resulta na recuperação dos lençóis freáticos e na mistura com a DAM gerada (SIMATE; NDLOVU, 2014).

De acordo com o que consta no *site*² da INAP (*International Network for Acid Prevention*), no guia de 2009, intitulado *Global Acid Rock Drainage Guide* (GARD), parar a formação de DAM é essencial, uma vez que iniciada e não detida continuará até que um ou dois de seus reagentes (minerais sulfurosos, oxigênio ou água) se esgotem ou saiam da reação. O processo de DAM poderá produzir impactos ambientais por décadas, mesmo depois de a mina ter sido fechada.

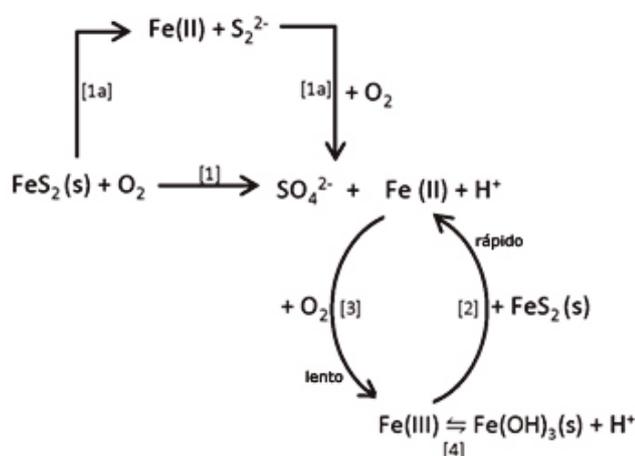
O processo de geração de DAM é extremamente complexo, uma vez que envolve reações eletroquímicas que variam com as condições ambientais química e biológica. Ainda de acordo com Simate e Ndlovu (2014), os minerais de sulfeto, em depósitos de minério, são formados sob condições redutoras na ausência do oxigênio. Quando a DAM é exposta ao oxigênio atmosférico ou às águas oxigenadas, devido à mineração, processamento mi-

²Disponível em: <<http://www.gardguide.com/images/2/26/ModelfortheOxidationofPyrite.gif>>. Acesso em: 29 ago. 2015.

neral, escavação ou outros processos de movimentação de terras e sulfetos minerais, pode se tornar instável e oxidar.

A seguir, a figura 5 apresenta um modelo simplificado da oxidação da pirita. Essa reação pode ocorrer abioticamente ou bioticamente, mediante a presença de microrganismos.

Figura 5 - Modelo de oxidação da pirita.



Fonte: Adaptada. Disponível em: <<http://www.gardguide.com/images/2/26/ModelfortheOxidationofPyrite.gif>>. Acesso em: 29 ago. 2015.

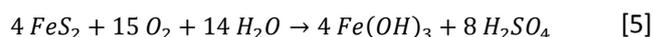
Na maioria das circunstâncias, o oxigênio atmosférico atua como oxidante. No entanto, o íon férrico pode oxidar a pirita, como descreve a equação 2 da figura 6. Essa reação é consideravelmente mais rápida que a reação com oxigênio e gera mais acidez por mol de pirita oxidada, mas está limitada às condições de pH abaixo de 4,5 e à presença de íon férrico.

A oxidação do íon ferroso por oxigênio na equação 3 da figura 6 é necessária para gerar e repor o íon férrico, visto que exige condições ácidas para continuar na solução e participar da geração de DAM. Como demonstrado na figura, é necessário oxigênio para gerar o íon férrico a partir do íon ferroso. As bactérias que podem catalisar essa rea-

ção são aeróbias e também necessitam de oxigênio, porém em quantidades menores que nas reações abióticas.

O destino do íon ferroso da equação 1 na figura 6 é importante para a geração de DAM e pode ser removido da solução em condições de ligeira acidez alcalina, mediante a oxidação e hidrólise, formando um hidróxido de ferro insolúvel como mostra a equação 4.

Quando as equações 1 e 4 se combinam, como geralmente ocorre com pH menor que 4,5, a oxidação da pirita produz o dobro da quantidade de acidez que a demonstrada na equação 1, conforme é possível se verificar na equação abaixo, que é a forma mais comum de descrever a oxidação da pirita (INAP 2009)³:

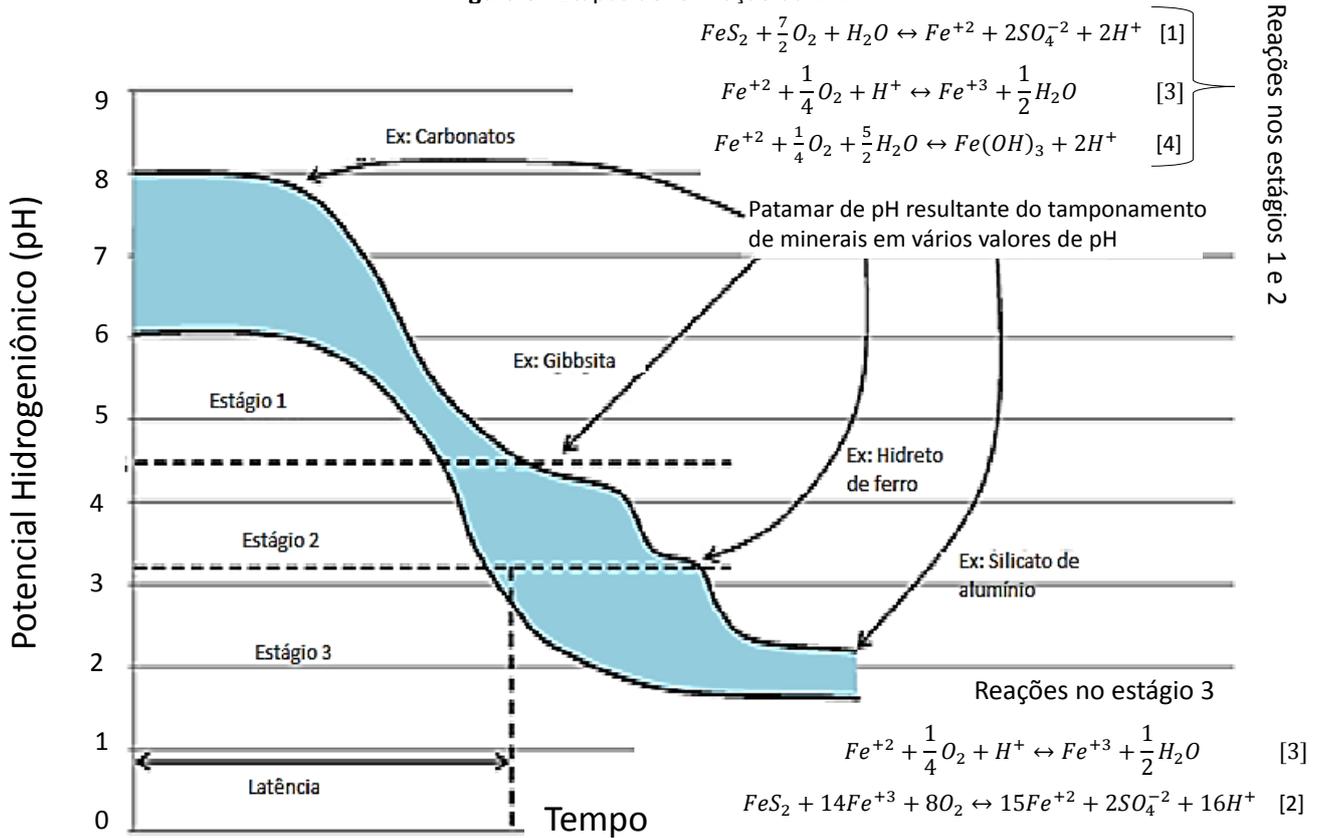


Como vimos, a pirita é o principal mineral de sulfeto em minas, mas não o único, outros sulfetos minerais, que seguem novas reações, também são suscetíveis à oxidação e liberam elementos como alumínio, arsênio, cádmio, cobalto, cobre, mercúrio, níquel, chumbo e zinco para a água que flui por meio dos resíduos da mina.

As etapas de formação de DAM não acontecem de um dia para o outro, seguem uma combinação de vários fatores e reações ao longo do tempo, como mostra a figura 6, que foi obtida no site do grupo *International Network for Acid Prevention* (INAP), do guia "Guide GARD", já mencionado.

³Fonte: INAP (2009). Disponível em: <<http://www.gardguide.com/images/2/26/ModelfortheOxidationofPyrite.gif>>. Acesso em: 29 ago. 2015.

Figura 6 - Etapas de formação da DAM.



Fonte: Adaptada de INAP (2009). Disponível em: <<http://www.gardguide.com/images/1/16/StagesintheFormationofARD.gif>>. Acesso em: 29 ago. 2015.

Desse modo, a DAM causa graves contaminações das águas superficiais e subterrâneas, que podem durar muitos anos, o que acarreta danos a toda biodiversidade da região. Além disso, alguns efluentes gerados pela indústria de mineração de metais contêm grandes quantidades de substâncias tóxicas, tais como cianetos e metais pesados, os quais provocam graves implicações ecológicas e à saúde humana, animal e vegetal (AKCIL; KOLDAS, 2006).

Além da contaminação dos recursos hídricos, a drenagem ácida torna muito mais dispendiosa a recuperação das áreas contaminadas, devido a maior dificuldade de reflorestamento (RITCEY, 1989).

De acordo com os estudos realizados por Johnson e Hallberg (2005), é mais efetivo e,

geralmente, menos custoso controlar a geração de DAM nas etapas iniciais.

TRATAMENTO DE DAM

O reconhecimento dos riscos ambientais gerados pela DAM tem conduzido ao desenvolvimento de várias técnicas para minimizar o impacto dessas águas ácidas nos ecossistemas.

Os sistemas convencionais de neutralização de DAM, que utilizam reagentes alcalinos como CaO e CaCO₃, são os mais empregados em áreas de mineração. Esses sistemas consistem no aumento do pH e na remoção de metais na forma de hidróxidos. A principal característica da neutralização com reagentes alcalinos é a formação de resíduos (lama) decorrentes do processo de precipitação dos sólidos.

Em geral, o processo de precipitação de constituintes químicos se dá em função do pH. Entretanto, outros fatores podem contribuir nesse processo, como força iônica, temperatura, estado de oxidação dos metais, concentrações dos metais em solução e suas interações com sólidos precipitados (WHEELER, 2006 apud CAMPANER; SILVA, 2009).

Akcil e Koldas (2006) afirmam que o impacto da DAM pode ser minimizado em três níveis básicos: primeiro, por meio da prevenção do processo de geração de ácido; segundo, da implantação de medidas de prevenção da migração da drenagem ácida e, terceiro, pelo controle, recolhimento e tratamento de efluentes.

Para Rubio e Silva (1998), o controle da drenagem ácida pode ser realizado por meio de métodos de prevenção, contenção e remediação. O tratamento ativo de DAM é, de modo convencional, realizado pela neutralização/precipitação dos íons metálicos dissolvidos no efluente, a qual é seguida pelas etapas de floculação e separação do sólido e do líquido.

Estudos prévios apontaram que a eficiência da neutralização por reagentes carbonáticos é fortemente influenciada pelas elevadas concentrações de ferro em solução. O revestimento das partículas dos reagentes por precipitados de hidróxidos de Fe pode afetar a taxa de reações químicas que consomem H^+ da solução. O estado de oxidação do ferro e sua remoção da DAM dependem muito do controle do pH no sistema de neutralização. Em drenagens ácidas, nas quais o valor de pH é muito baixo, predomina a forma iônica Fe^{2+} sobre a Fe^{3+} . O íon férrico é facilmente removido da drenagem ácida devido à sua baixa solubilidade e precipitação incipiente como hidróxido com pH 3,5. O íon Fe^{2+} também pode

ser removido da solução como hidróxido, embora em valores de $pH < 7,5$ a precipitação seja lenta e incompleta. Devido à baixa solubilidade dos reagentes carbonáticos em $pH > 7$, condições físico-químicas para a pré-oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} e remoção efetiva do ferro da drenagem ácida são necessárias (CAMPANER; SILVA, 2009).

Outra questão relacionada aos métodos convencionais de neutralização de DAM é apontada por Rubio (1998a) como sendo a dificuldade de remoção dos íons sulfato em concentrações inferiores a 2000 mg.L^{-1} . Os íons sulfato apresentam baixa toxicidade quando comparados com os parâmetros acidez e íons de metais nos sistemas aquáticos. Os principais efeitos causados por esses ânions são corrosões de tubulação, acidez do solo e, principalmente, danos de desidratação humana (efeitos laxativos) em caso de ingestão de grandes quantidades de íons sulfato.

Devido a essa condição, as organizações internacionais determinam um limite na concentração de íons sulfato em águas potáveis entre 250 e 500 mg.L^{-1} . O Brasil, por meio de deliberações normativas do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), determina um limite máximo de 250 mg.L^{-1} para as águas superficiais. O padrão para água potável no País também é de 250 mg.L^{-1} , definido pelo Ministério da Saúde, por meio da portaria nº 518 de 2004.

Os principais métodos de remoção de íons sulfato da água são realizados por meio de precipitação química (formação de gipsita e sulfato de bário), redução biológica a sulfetos, processos de troca iônica e adsorção (OLIVEIRA, 2006).

No Brasil, os limites de emissão de efluentes em corpos hídricos são orientados pelas

normativas do CONAMA, juntamente com as resoluções instituídas pelos conselhos estaduais. As resoluções nº 357 de 2005 e nº 430 de 2011, ambas do CONAMA, estabelecem as condições e padrões de lançamento de efluentes no âmbito nacional. O enquadramento dos efluentes ácidos nos padrões determinados por essas resoluções enfrentam problemas quanto aos parâmetros pH e metais dissolvidos, principalmente Mn, Fe e Al (RUBIO; SILVA, 1998).

Outra dificuldade nos métodos convencionais de precipitação de metais está associada à remoção de manganês da DAM, que tem apresentado baixa eficiência em diversos estudos. Em condições oxidantes, o Mn^{2+} deveria sofrer oxidação espontânea para manganês tetravalente, precipitando na forma de óxidos. No entanto, isso requer elevada quantidade de energia, o que torna lento o processo de oxidação desse metal, especialmente em $pH < 8$. Em pH próximo a 7, essa oxidação pode ser catalisada por meio de microrganismos, o que não procede na presença de concentrações elevadas de Fe^{2+} na solução. De modo geral, o íon ferroso reduz a capacidade de oxidação do Mn^{2+} , e a remoção significativa de Mn na drenagem ácida ocorrerá apenas quando as condições forem favoráveis para baixar a concentração de Fe^{2+} (CAMPANER; SILVA, 2009).

Campaner e Silva (2009) apontam em seu estudo que um dos problemas encontrados em neutralização de DAM por meio de adição de CaO está relacionado à deficiência na remoção de manganês. Nos ensaios, pôde-se notar que a diminuição na concentração de Fe(II) contribuiu para a remoção de parte do Mn(II). Os resultados do estudo mostraram que em pH extremamente alcalino (10,8) ocorreram condições para a remoção eficaz

do manganês, uma vez que houve a aceleração da cinética de oxidação do íon ferroso para férrico.

Ao contrário do que ocorre nos tratamentos convencionais acima citados, este estudo propôs planejar e elaborar ensaios de processo oxidativo para a remoção do manganês presente na drenagem ácida, pela oxidação avançada com ozônio, como será mostrado adiante, sem que ocorra a necessidade de elevação do pH para sua precipitação.

Embora exista uma vasta gama de tecnologias disponíveis para o tratamento de DAM, a sustentabilidade de qualquer sistema de remediação é um fator que está se tornando cada vez mais crítico na tomada de decisão. Desse modo, muitos processos tradicionais para o tratamento de água ácida normalmente dão origem a novos fluxos de resíduos que requerem maior tratamento ou eliminação. Esses resíduos e emissões contêm todos os elementos e compostos retirados da drenagem ácida e os aditivos e suplementos dosados durante os processos de tratamento. Eles podem estar na forma de lodo, salmouras, lamas ou emissões gasosas. Nenhuma consideração de tecnologias de tratamento de drenagem de minas é completa sem uma compreensão desses resíduos e emissões (SIMATE; NDLOVU, 2014).

Nesse sentido, um desafio a mais existe para as mineradoras de urânio, cujo minério contém, além de urânio, o tório, os quais são elementos naturalmente radioativos que sofrem decaimento, gerando outros núcleos radioativos numa sucessão de decaimentos por emissão de partículas alfa e beta e radiação gama até a formação do Pb^{210} estável. O sistema convencional de neutralização da DAM gera grandes volumes de lama de baixo teor

de materiais radioativos, devido à precipitação do urânio, do tório e de seus filhos como rádio (Ra^{226} , Ra^{228}) e chumbo (Pb^{210}), que estão presentes solubilizados nas águas da DAM em baixa proporção.

O foco não está apenas em neutralizar a água ácida de minas, mas também no desenvolvimento de processos que utilizem resíduos como matéria-prima.

Segundo Simate e Ndlovu (2014), a recuperação de produtos úteis, a partir dos processos de tratamento da DAM, pode incluir a recuperação de metais e de subprodutos vendáveis, tais como enxofre, ácido sulfúrico ou de sulfato; a produção de eletricidade; a recuperação dos reagentes alcalinos, tais como $CaCO_3$; materiais de construção, tais como gesso e cimento; o uso agrícola (por exemplo, fertilizantes); a recuperação da água para reuso e pigmentos (por exemplo, ferridrita).

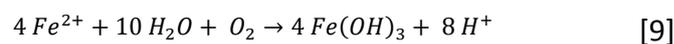
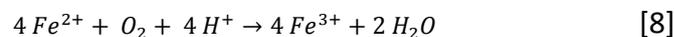
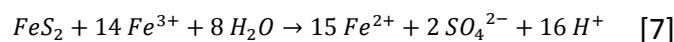
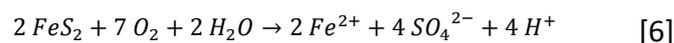
A problemática que a DAM representa para o meio ambiente não será resolvida em curto prazo, pois muitos estudos são necessários. Sua resolução não se dará por uma única intervenção ou tecnologia, mas sim por uma gama de processos, medidas e técnicas integradas, antes de sua geração como prevenção e onde ela já esteja instalada para ser remediada.

No Brasil, o problema de Drenagem Ácida de Mina tem se destacado não apenas nas minas de urânio, mas também nas minas de exploração de outros metais e, principalmente, na região carbonífera do sul do País. Por essa razão, esta pesquisa vem trazer luz à problemática e apresentar mais uma solução tecnológica para a remoção de certos metais dissolvidos na água.

DAM NA INB

O processo de acidificação ocorre por meio do contato da água com a superfície exposta de minério nos bota-foras e na cava da mina, pois na presença de atividades bacterianas – *Thiobacillus Ferrooxidans*, Pirita (FeS_2) e oxigênio (O_2) – ocorre uma reação de oxidação que acidifica o meio e produz ácido sulfúrico, solubilizando os metais ali presentes, tais como ferro, alumínio, manganês e urânio.

O processo de geração de DAM pode ser representado pelas equações:



Atualmente, as águas da DAM são tratadas na UTM de Caldas da INB, por meio da neutralização com suspensão de cal hidratada na área AA 440, Unidade de Tratamento de Águas Marginais (TAM), que recebe águas ácidas provenientes da cava da mina, das bacias BIA e BNF e das bacias B1 e B2, as quais recebem águas de drenagem das pilhas de lixiviação estática, do pátio de estocagem de minério e do tanque de estocagem TQ-4302 (MD-UTM-02/09).

TRATAMENTO ATUAL DE DAM NA INB

A unidade de Tratamento de Águas Marginais (TAM) da UTM de Caldas foi projetada para tratar uma vazão de $350m^3 \cdot h^{-1}$ de água ácida. As águas ácidas são transferidas para essa área de tratamen-

to por meio de bombas centrífugas independentes, assim somente a captação das águas da cava da mina opera em regime contínuo de 24 horas/dia, visto que as outras operam conforme o regime pluviométrico no local e têm como parâmetro os níveis máximos de segurança de cada bacia.

Na DAM, as águas ácidas são neutralizadas com suspensão de cal Ca(OH)_2 (150g.L^{-1}) até pH 11,5 para correção de pH e eliminação dos contaminantes presentes na água, especialmente sulfatos, flúor, alumínio, ferro, manganês e urânio.

A lama resultante do processo de neutralização é denominada diuranato de cálcio (DUCA), a qual é bombeada para o corpo A da cava da mina, conforme pode ser visto na figura 7.

Figura 7 - Corpo A da cava da mina onde são depositados rejeitos do processo de tratamento da DAM.

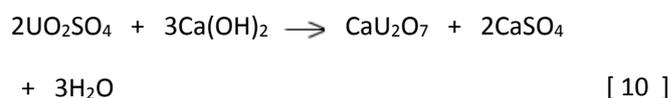


Fonte: Acervo dos Autores.

A reação da neutralização ocorre em reatores que funcionam em um sistema de cascata em que é adicionada, com agitação, a suspensão de cal hidratada por transbordo, num tempo total de 36 minutos de residência para completar a reação. Os reatores são interligados de tal maneira, que possibilitam o desvio para manutenção e/ou para tratar um menor volume de águas.

Após a neutralização, as águas são enviadas aos decantadores, nos quais é adicionado um polímero sintético aniônico de alto peso molecular (floculante) com a função de aglutinar os sólidos em suspensão, formando flocos, o que aumenta a sua massa e, conseqüentemente, sua velocidade de precipitação.

A lama do *underflow* é o DUCA (gesso e hidróxidos minerais). A reação de formação é mostrada na equação 10.



Quando a massa específica do DUCA fica entre $1,05\text{ g.cm}^{-3}$ e $1,10\text{ g.cm}^{-3}$, ele é transferido por intermédio de bombeamento para o corpo A da cava da mina. Seu teor de urânio varia entre 0,1% a 0,4%.

O *overflow* do espessador – água limpa e isenta de urânio, ferro, alumínio e manganês – é liberado para o meio ambiente, passando pelas bacias de segurança D3 e D4 e desaguando na represa de Águas Claras. Ele compõe os afluentes do Ribeirão do Antas.

Análises diárias são realizadas nas águas tratadas antes de sua liberação para o meio ambiente para comprovação da eficiência de remoção dos elementos que antes estavam acima do limite estabelecido pelas normas brasileiras (CONAMA nº 430 e nº 357 e CNEN⁴) quanto aos elementos radioativos.

Observa-se, nesse sistema, que há um ciclo constante de tratamento e contaminação devi-

⁴Comissão Nacional de Energia Nuclear.

do ao retorno da lama residual para a cava da mina e as permanentes adições de águas ácidas marginais nesse mesmo ponto, a fim de que sigam novamente para tratamento.

A quantidade de cal utilizada no processo de neutralização é cada vez mais elevada quanto maior for o pH exigido, chegando a quase o dobro para elevar o pH de 10,5 para 11,5. A principal razão para a elevação do pH é a remoção do Mn, o qual somente é removido da água em pH acima de 10,5, caso não ocorra a adição de nenhum oxidante.

LEGISLAÇÃO DE INTERESSE PARA DESCARTE DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

A demanda de água potável cresceu muito, tanto para o consumo humano quanto para a produção de uma infinidade de produtos dos mais diversos segmentos. A água vem se tornando um bem escasso e, conseqüentemente, caro.

Visando ao desenvolvimento sustentável e sabendo do valor intrínseco à natureza, tratados de proteção às águas e legislações foram estabelecidos, como, por exemplo, a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357/2005, que foi complementada e alterada pela resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, a qual dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos d'água.

Essa legislação determina que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições-padrão exigidas na resolução.

Para esta pesquisa, foram considerados os parâmetros estabelecidos nessas resoluções, com foco nos parâmetros físicos e inorgânicos, conforme descrito na tabela 1.

Tabela 1- Padrões de lançamento de efluentes (resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, e resolução nº 357, de 17 de março de 2005).

ITEM	LIMITE	
pH	Entre 5 e 9.	
Temperatura	Inferior a 40 °C, com variação inferior a 3°C do corpo receptor.	
Materiais sedimentáveis	Ausentes em lagos e lagoas c/ velocidade de circulação nula ou nos demais até 1ml/L.	
Materiais flutuantes	Ausentes.	
Elemento	Limite	Símbolo
Arsênio total	0,5 mg/L	As
Bário total Ba	5,0 mg/L	Ba
Boro total	5,0 mg/L	B
Cádmio total	0,2 mg/L	Cd
Chumbo total	0,5 mg/L	Pb
Cobre dissolvido	1,0 mg/L	Cu
Cromo	0,1 mg/L / 1,0 mg/L	Cr ⁺⁶ / Cr ⁺³
Cobalto	0,05mg/L	Co
Estanho total	4,0 mg/L	Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L	Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L	F

Manganês dissolvido	1,0 mg/L	Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L	Hg
Níquel total	2,0 mg/L	Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L	N
Prata total	0,1 mg/L	Ag
Selênio total	0,30 mg/L	Se
Sulfato	250mg/L	SO ₄ ⁻²
Sulfeto	1,0 mg/L	S
Zinco total	5,0 mg/L	Zn
Vanádio	0,1mg/L	V
Urânio	0,02mg/L	U
Cloreto	250mg/L	Cl

Fonte: Elaborada pelos Autores.

PROCEDIMENTOS EM ESCALA LABORATORIAL DA OZONIZAÇÃO DOS EFLUENTES DA INB

EFLUENTES ESTUDADOS NAS INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL (INB)

Neste estudo, foram realizados ensaios de Oxidação avançada com Ozônio em amostras dos efluentes das seguintes bacias:

a) BNF (Bacia Nestor Figueiredo), figura 8, com localização E=346.184,00 e N=7.573.030,00,

cujas águas são resultantes da drenagem do bota-fora 4.

b) BIA (Bacia Ivan Antunes), figura 9, com localização E=344.188,00 e N=7.571.041,00, cujo efluente resulta da percolação das águas do bota-fora 8.

c) Cava da Mina, figuras 10 e 11, com localização E=345.200,00 e N=7.572.335,00, cujas águas têm sua origem nas surgências que ficam em seu interior, nas contribuições pluviométricas e na drenagem contínua da Bacia BNF, que é bombeada para a cava da mina.

Figura 8 – Vista superior da Bacia Nestor Figueiredo (BNF)



Figura 9 – Vista superior da Bacia Ivan Antunes (BIA).



Figura 10 – Vista superior da Cava da Mina.



Figura 11 – Vista do ponto de coleta de água da Cava da Mina.



Fontes: Acervo dos Autores.

d) 027E – Barraginha (dreno de fundo da barragem de rejeitos), figura 12, com localização E=345.836,00 e N=7.569.599,00, cuja água é proveniente da drenagem da bacia de rejeitos.

Figura 12 - Vista da Bacia 027E (amostra coletada no ponto 540).



Fonte: Acervo dos Autores.

Todas essas bacias possuem pH entre 3 e 4,5; estão contaminadas com metais diversos e coincidem com as águas hoje tratadas na UTM de Caldas.

Os ensaios foram feitos, inicialmente, no laboratório e, posteriormente, em campo, na UTM de Caldas, na INB, mas a montagem de uma unidade piloto para geração e transferência de Ozônio foi feita pela empresa Brasil Ozônio.

No início, foi realizada a caracterização físico-química das bacias em estudo, entre elas a análise do pH e a presença dos elementos a seguir: Mn,

Fe, Al, Ni, Cu, Zn, B, Cr, Se, Ag, Ba, Pb, P, Ca, La, Na, Mg, K, Co, Mo, Y, Nd, Ce, V, U, Hg, As, F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻.

Foram realizadas as análises radiométricas ambientais, tais como de Ra²²⁶, de Ra²²⁸, de Pb²¹⁰ e também de alfa e de beta totais.

ESTUDOS EM LABORATÓRIO DE PRECIPITAÇÃO DO Mn COM O₃

Utilizou-se para os ensaios o laboratório do Centro de Combustível Nuclear (CCN) do IPEN/CNEN-SP, no qual foi montada uma instalação para ozonização, composta por um concentrador de oxigênio, um gerador de ozônio BRO3-Plus2 da Brasil Ozônio, um tubo de Venturi, uma bomba autoescorvante, caixa reservatório, os quais operaram como reator, e acessórios para recirculação do efluente a ser tratado. O concentrador de O₂ e o gerador de O₃ foram instalados e cedidos pela empresa Brasil Ozônio para realização dos ensaios. Estes foram realizados por meio de um gerador de ozônio, alimentado por concentrador de oxigênio com eficiência de 94% de oxigênio e que opera em 5L.min⁻¹. A capacidade de produção do gerador de ozônio era de 10g.h⁻¹ e concentração de 33 g.m⁻³. A capacidade hídrica desse sistema é de 40L de efluente por ensaio.

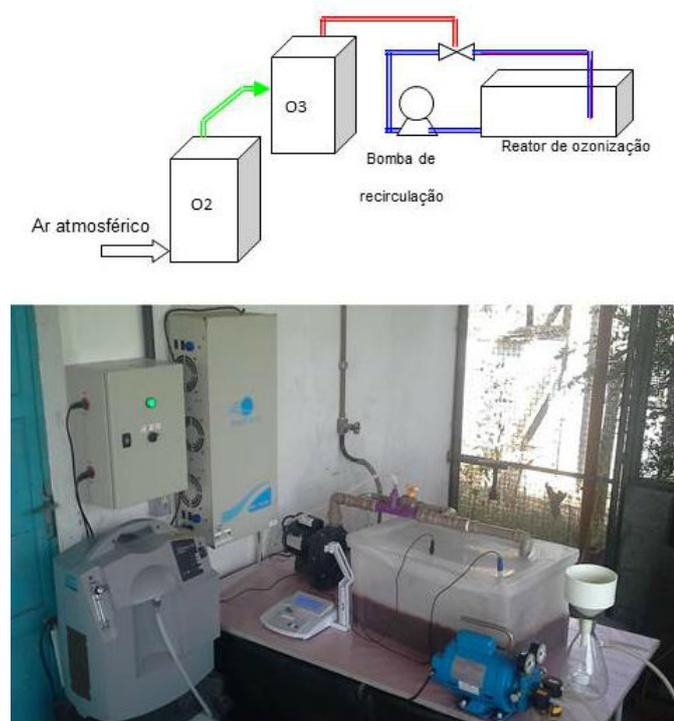
Com o auxílio da bomba, o efluente foi recirculado no reator, e, por meio de tubulações e mangueira de silicone, foi adicionado ozônio ao sistema, o qual passou primeiro por um tubo de Venturi, para melhorar a transferência do gás na água.

O tempo de aplicação do ozônio no efluente testado foi um parâmetro de estudo e variou de 1 a 60 minutos, enquanto a concentração de oxigênio para geração do ozônio teve o seu padrão mantido em 5L.min⁻¹.

ESQUEMA DO SISTEMA LABORATORIAL DE OZÔNIO

Os ensaios de ozonização foram realizados por meio do uso do sistema mostrado na figura 13.

Figura 13 – Sistema de ozonização montado no laboratório do CCN.



Fonte: Acervo dos Autores.

Foi implementado um sistema de aquecimento para ensaios de variação de temperatura e de adição de reagente ácido ou alcalino para variação de pH do efluente, a fim de realizar diversos ensaios que possibilitaram a montagem de um planejamento experimental.

A presença de elementos radioativos foi analisada antes e após a ozonização para que fosse investigado o comportamento dos radionuclídeos no processo de oxidação com ozônio.

NEUTRALIZAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO

Foi efetuada no laboratório a neutralização do efluente após o tratamento com ozônio, até atingir o pH 6,5-7, conforme os limites indicados pela legislação (Resolução CONAMA nº 430, de 2011) para liberação de efluentes em corpos d'água (pH entre 5-9). Em paralelo, foi replicado no laboratório o atual sistema de neutralização, realizado na UTM de Caldas, com a utilização da cal hidratada – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – e comparados os dois sistemas para verificar o consumo da cal em cada método.

RESULTADOS LABORATORIAIS DA OZONIZAÇÃO DOS EFLUENTES DA INB

Antes dos ensaios de oxidação dos metais pesados nas amostras de efluentes das bacias da INB, foram realizadas análises para caracterização físico-química dessas águas. Foi avaliada a presença e os teores de metais pesados e realizada a comparação com a legislação vigente. Isso serviu para planejar os ensaios, testar o sistema e determinar os elementos de estudo.

Na tabela 2, discriminamos os resultados da caracterização das amostras coletadas em cada uma das bacias e a comparação com os limites estabelecidos pela legislação para lançamento de efluentes em águas doces.

Tabela 2 – Caracterização físico-química dos efluentes da INB.

	BNF	Bacia – BIA	Bacia 027E 540	Cava da Mina	Limite (Conama 357/430)
Elemento	mg .L ⁻¹	mg .L ⁻¹	mg .L ⁻¹	mg .L ⁻¹	mg .L ⁻¹
As	1,01 ± 0,01	1,37 ± 0,01	< 0,100	0,90± 0,01	0,5
Al	139 ± 2	184 ± 1	15,14± 1	44,7± 1	0,2
Si	10,9 ± 0,4	19,1 ± 0,2	2,74± 0,1	9,8± 0,2	----
Mn	67,94 ± 0,01	79,3 ± 0,5	32,5± 0,01	52± 0,01	1,0
Zn	10,2 ± 0,1	13,6 ± 0,1	1,31± 0,1	10,7± 0,1	5,0
Ca	64 ± 1	130 ± 1	175± 1	382± 1	---
Fe	0,2110 ± 0,0001	2,17 ± 0,04	0,296± 0,006	0,45± 0,004	15,0
B	<0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	5,0
Cr	0,053 ± 0,001	< 0,040	< 0,010	0,31	0,1Cr ⁺⁶ /1,0Cr ⁺³
Ni	0,1083 ± 0,0001	0,082 ± 0,002	0,081± 0,001	0,092± 0,001	2,0
Cu	0,056 ± 0,006	0,042 ± 0,001	0,045± 0,001	0,40± 0,001	1,0
Se	0,38 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,17± 0,02	0,33± 0,05	0,30
Ag	0,064 ± 0,003	< 0,050	< 0,050	< 0,050	0,1
Cd	< 0,020	0,0431 ± 0,0001	0,038± 0,001	0,24± 0,02	0,2
Sn	0,182 ± 0,006	0,280 ± 0,001	0,082± 0,001	0,38± 0,08	4,0
Ba	0,0278 ± 0,0001	0,0191 ± 0,0002	0,028± 0,0002	0,0160± 0,0001	5,0
Pb	0,299 ± 0,001	0,451 ± 0,001	< 0,100	< 0,100	0,5
P	<0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	0,075
Zr	0,121 ± 0,002	0,0707 ± 0,0001	0,05± 0,003	0,065± 0,003	----
Li	< 0,020	0,0292 ± 0,0001	< 0,020	< 0,020	2,5
Na	1,96 ± 0,01	3,73 ± 0,02	0,9± 0,02	2,34± 0,01	----
Mg	5,70 ± 0,04	7,08 ± 0,07	6,5± 0,02	14± 0,2	----
S-(sulfato)	1307 ± 0,10	468 ± 6	543	449	250,00
K	6,91 ± 0,07	10,78 ± 0,05	1,82± 0,1	14,2± 0,1	----
Co	0,095 ± 0,002	0,127 ± 0,003	0,03± 0,001	0,47± 0,09	----
Sr	1,74 ± 0,02	3,0 ± 0,2	1,02± 0,02	5,0± 0,02	----
Mo	<0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	----
V	< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	0,1
Hg	<0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,01
La	40,0 ± 0,2	49,8 ± 0,3	2,16± 0,1	10,3± 0,2	----
Ce	26,9 ± 0,8	38,2 ± 0,5	0,487± 0,4	10,5± 0,2	----
Nd	11,4 ± 0,2	14,2 ± 0,3	0,820± 0,05	2,94± 0,08	----
Sm	1,08 ± 0,02	1,94 ± 0,02	0,12± 0,01	0,23± 0,01	----
Y	0,455 ± 0,003	0,617 ± 0,002	0,178	0,781± 0,002	----
U	20,8 ± 0,1	4,1 ± 0,1	<0,100	4,68	0,02
Th	0,514 ± 0,002	0,308 ± 0,008	<0,100	0,144± 0,003	----
F-	89,7 ± 0,2	78,5 ± 0,4	13,6± 0,1	17,5± 0,2	10,0
Cloreto	591 ± 1	1,9 ± 0,1	0,5± 0,05		250,0

	BNF	Bacia – BIA	Bacia 540	027E	Cava da Mina	Limite (Conama 357/430)
Sólidos dissolvidos	1700	2550			1578	500,0
pH	3,8 ± 0,2	3,3 ± 0,1	4,5 ± 0,2		3,6 ± 0,1	5 a 9

Fonte: Elaborada pelos autores.

Tabela 3 – Emissão de radiação α, β totais.

Radiação	BNF – (Bq.l ⁻¹)	BIA-(Bq.l ⁻¹)	027E-(Bq.l ⁻¹)
Alpha - α	249 ± 26	90 ± 6,4	0,82
Beta - β	364 ± 26	191 ± 14	1,7

Fonte: Elaborada pelos autores.

Com os resultados na tabela 2, foi identificado que os elementos Mn, Zn, As, Al, Se, F, U e Th estão acima do limite estabelecido pelo Ministério do Meio Ambiente, por meio do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nas resoluções nºs 357/2005 e 430/2011.

Percebe-se, na tabela 3, a atividade radioativa devido à presença de radionuclídeos da família do urânio e/ou do tório. Com base nesses dados, iniciamos os ensaios de oxidação no modelo montado no laboratório com os efluentes das Bacias BNF e BIA e, posteriormente, 027E (Barraginha – dreno de fundo da barragem de rejeitos) e Cava da Mina.

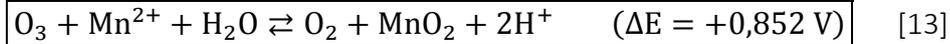
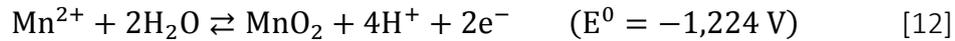
OZONIZAÇÃO DOS EFLUENTES ENSAIOS EM ESCALA LABORATORIAL

Neste ensaio, o concentrador de oxigênio foi ajustado para 5L.min⁻¹, o que gera uma concentração máxima de O₃ no gás de 32g.Nm⁻³ e uma capacidade de produção de ozônio de 9,6 g.h⁻¹. A capacidade hídrica desse sistema é de 40L de efluente por ensaio.

O efluente tratado foi depositado no reator e com o auxílio da bomba recirculou no sistema, recebendo, ao passar pelo tubo de Venturi, o gás ozônio. Aplicou-se ozônio de forma contínua, por 60 minutos; além disso, amostras de 80 ml foram coletadas após 1 min de aplicação de O₃, depois em 2 min, 3 min, 4 min e 5 min. Em seguida, foram coletadas amostras a cada 5 minutos até completar 60 minutos.

Como o potencial de oxidação de Fe⁺² para Fe⁺³ é muito maior que a oxidação do Mn⁺² para possivelmente Mn⁺⁴, observamos que a precipitação de ferro ocorreu muito rapidamente, de 1 a 3 minutos de ozonização, antes do manganês. Também observamos que a adição contínua de ozônio no meio em que existe manganês solúvel conduz à formação do íon solúvel permanganato (MnO₄⁻¹). Esse íon possui uma coloração rósea característica que indica a ocorrência da remoção completa do manganês.

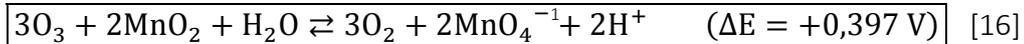
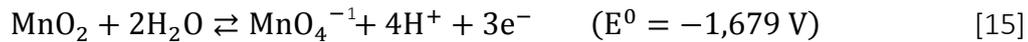
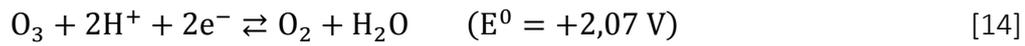
Devido ao potencial eletroquímico de redução do ozônio ser elevado, foi possível a precipitação do Mn em MnO₂ em meio ácido, como descrito na reação abaixo:



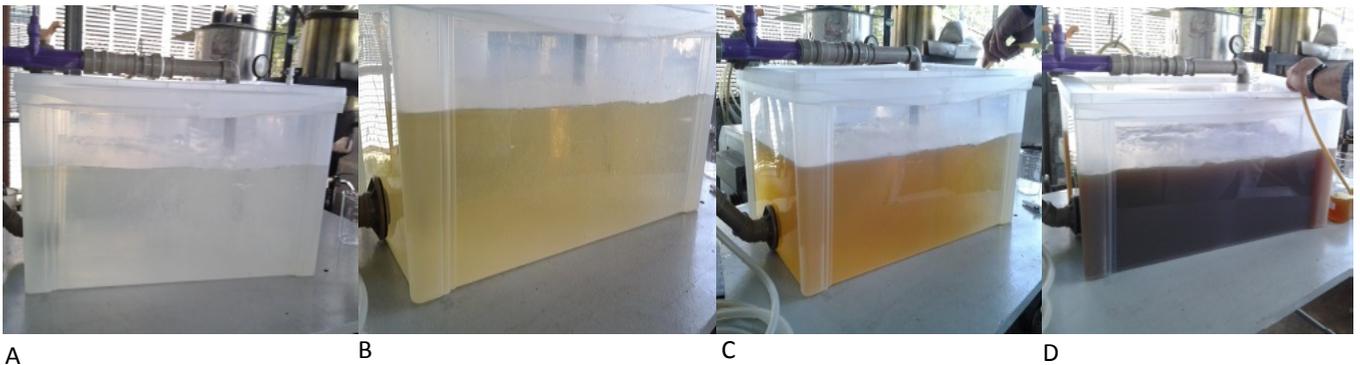
Ao continuar a aplicação de ozônio na água, onde o manganês foi precipitado, começa a ocorrer a formação de permanganato (MnO_4^-) conforme a reação a seguir:

Esse íon possui uma coloração rósea que indica a ocorrência de uma remoção máxima de

manganês. As figuras 14a, 14b, 14c, 14d, 15 e 16 mostram, respectivamente, a mudança de cor do efluente durante o processo de ozonização, as amostras coletadas a cada minuto e a mudança de cor do efluente tratado após a sedimentação do precipitado.

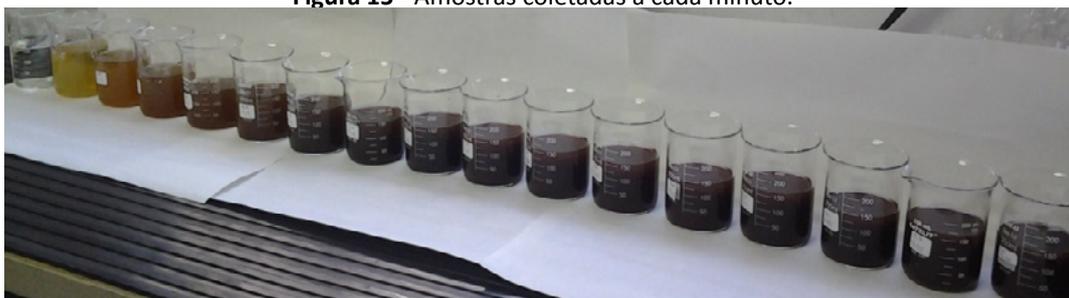


Figuras 14a, 14b, 14c e 14d – Mudança de coloração durante o processo de oxidação dos efluentes do início até 60 minutos de aplicação de O_3 .



Fonte: Acervo dos autores.

Figura 15 - Amostras coletadas a cada minuto.



Fonte: Acervo fotográfico dos autores.

Figura 16- Após a sedimentação observa-se a coloração rosada do permanganato.



Fonte: Acervo fotográfico dos autores.

Na tabela 4, são apresentados os resultados longo do tempo de exposição do efluente ao ozônio das concentrações dos elementos estudados ao das bacias BNF.

Tabela 4 – Resultado da oxidação por O₃ da Bacia BNF.

Elementos - mg.L ⁻¹										
Tempo min	Fe	As	Mn	Ce	U	Th	Zn	Al	La	Nd
0	0,261	0,0071	88	34,6	20,9	0,27	16,3	177	46,4	12,9
1	0,059	0,0078	86	34,4	20,3	0,177	15,8	179	47,3	13,2
2	0,05	0,0079	79,1	33,5	15,2	0,164	15,6	176	46,6	12,7
3	<0,05	<0,006	75,3	33,4	18	0,16	15,9	178	47	12,8
4	<0,05	0,0078	68,8	31,8	15,4	0,16	15,4	173	45,4	12,3
5	<0,05	0,0093	65	31,6	13,9	0,17	16,7	174	45,4	12,38
10	<0,05	0,009	41,3	30	9,8	0,181	14,78	173	45,3	12,4
15	<0,05	0,009	20,6	28	12,2	0,189	16,56	173,8	45,2	12,3
20	<0,05	0,0088	3,27	23,9	5,8	0,184	14,7	173	43,8	12,1
25	<0,05	0,0072	0,166	1,48	3,7	0,205	12,5	172,1	41,7	11,9
30	<0,05	0,0065	0,448	0,39	2,8	0,2	13,2	170,4	41,4	11,89
35	<0,05	0,0068	0,518	0,2	5,2	0,21	13,5	170	40,8	11,7
40	<0,05	0,007	0,556	0,19	6,4	0,22	12,2	169	41,2	11,7
45	<0,05	0,0082	0,543	0,18	12,6	0,22	9	172,6	41,8	12,1
50	<0,05	0,0078	0,534	0,12	20,2	0,216	13,1	172	41,4	12,2
55	<0,05	0,0082	0,453	0,29	11,9	0,21	12,71	170	40,6	11,5
60	<0,05	0,0072	0,468	0,3	12,5	0,21	11	172	41,5	11,8
% redução	>81%	>15,5%	99,81%	99,65%	86%	40,74%			12,50%	9%

Fonte: Elaborada pelos autores.

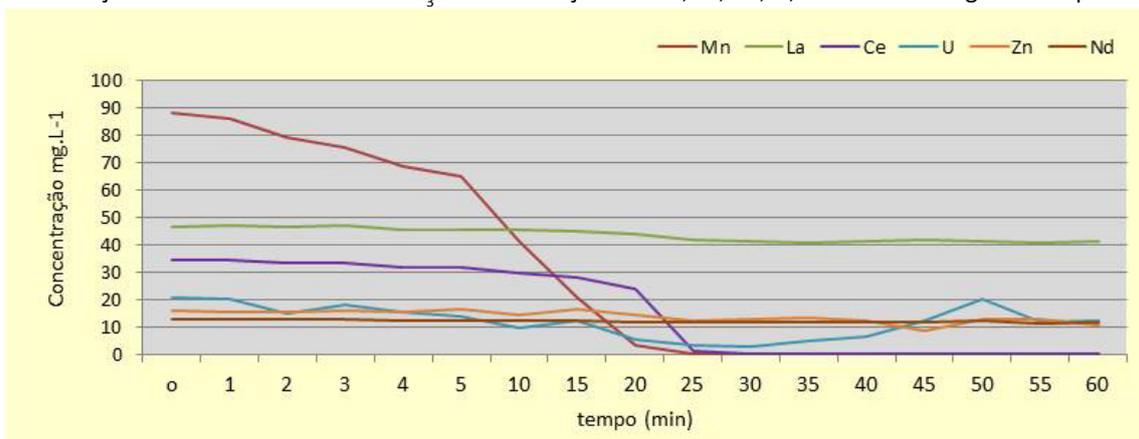
Houve uma excelente redução do manganês, do ferro e do cério e ainda observamos uma significativa redução do urânio que, posteriormente, volta a se solubilizar na água com a contínua adição de ozônio. O mesmo acontece com o tório, porém ao final manteve uma concentração menor que a inicial.

Os elementos arsênio, neodímio, zinco e lantânio sofrem uma menor influência com o ozônio, enquanto o alumínio se mantém praticamente inalterado.

Os gráficos a seguir (figuras 17, 18 e 19) permitem uma melhor visualização do comportamento desses elementos ao longo da aplicação de ozônio na amostra da Bacia BNF.

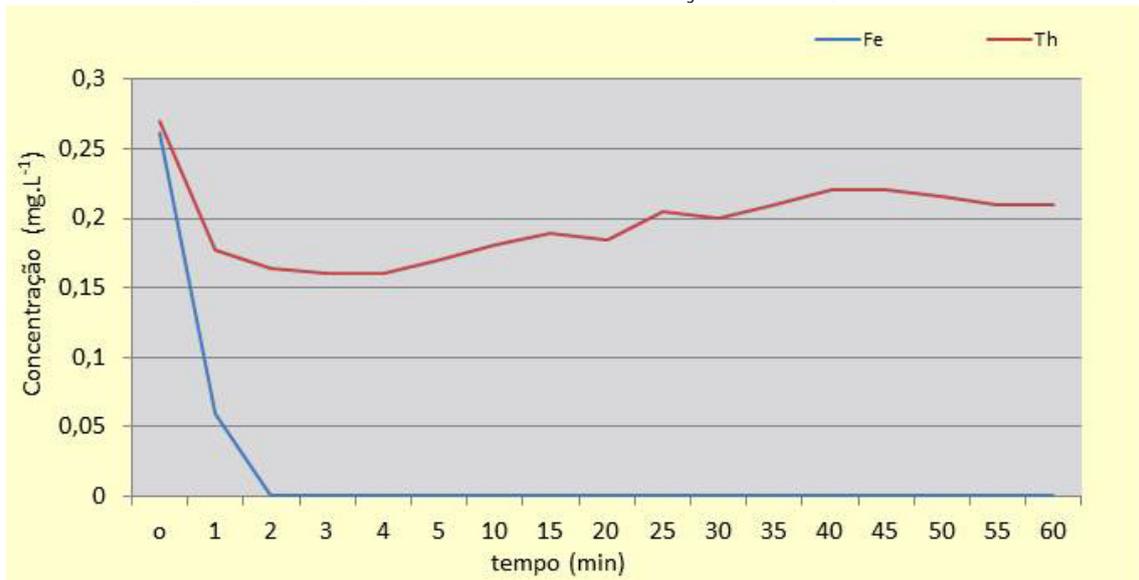
Verificou-se que o comportamento do cério é muito semelhante ao do manganês, como mostra a figura 17. Tanto a remoção do Mn quanto a do cério ocorreram aos 25min.

Figura 17 – Oxidação de amostra da BNF com O₃ – concentração de Mn, La, Ce, U, Zn e Nd ao longo do tempo de aplicação.



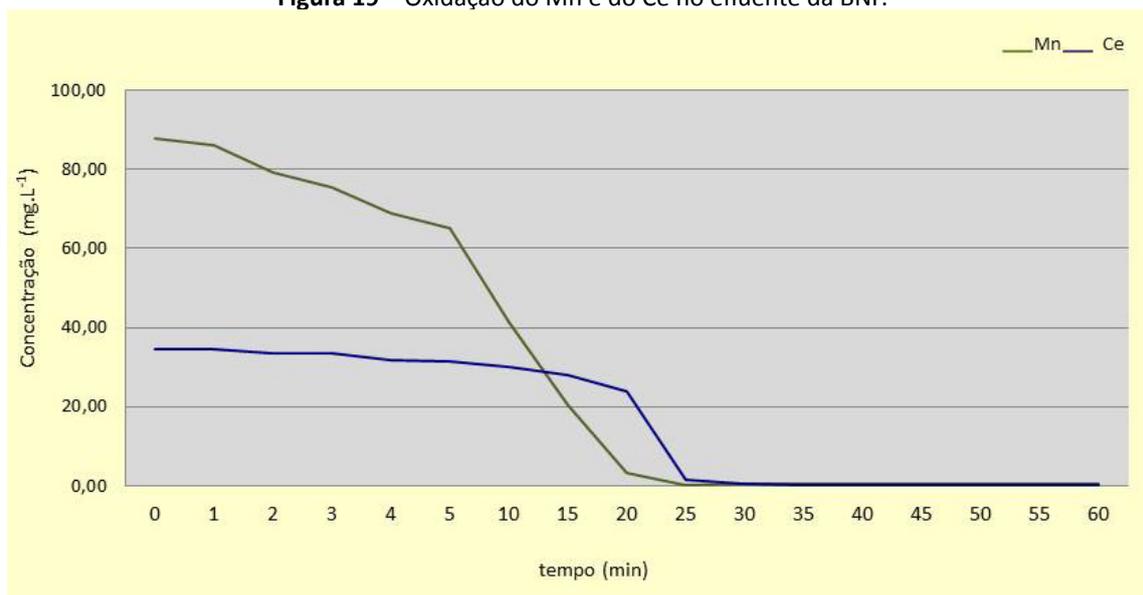
Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 18 – Oxidação de amostra da BNF com O₃ – concentração de Fe e Th.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 19 – Oxidação do Mn e do Ce no efluente da BNF.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Na tabela 5, apresentamos os resultados da Bacia BIA. Ressaltamos que houve uma redução das concentrações dos elementos estudados ao longo do tempo de exposição do efluente ao ozônio. Há uma drástica redução na concentração dos elementos Fe, Mn e Ce em 99, 98, 93 e 92%, respectivamente.

Tabela 5 – Resultado da oxidação com O₃ do efluente da bacia BIA.

Elementos (mg.L ⁻¹)									
Tempo (min)	Fe	As	Mn	Ce	U	Th	Zn	Al	La
0	4,13	<0,006	86,4	31,4	5,94	0,197	12,98	161,1	37,8
1	1,765	<0,006	83,7	30,6	5,98	0,132	13	159,9	37,7
2	1,071	<0,006	81,2	30,7	5,93	0,117	12,7	157,0	38,0
3	0,558	<0,006	75,5	30,7	5,99	<0,100	13,2	162,0	38,0
4	0,791	0,006	78,8	30,8	6,14	0,106	13,1	163,0	38,1
5	0,515	0,0062	72,2	30	5,86	<0,100	13,1	161,0	37,5
10	0,389	<0,006	58,8	28,5	5,98	<0,100	12,9	157,0	37,5
15	0,147	0,0068	42,1	28	5,96	<0,100	13,2	160,0	37,6
20	0,228	<0,006	28,8	27,1	5,91	<0,100	12,9	159,0	37,7
25	0,067	0,0067	14,2	25,1	5,98	<0,100	12,86	158,9	37,2
30	0,052	0,0068	3,21	23,3	5,91	<0,100	12,7	160,0	43,1
35	<0,05	0,007	1,035	4	5,9	0,145	12,4	156,0	36,8
40	<0,05	0,0074	1,074	5	5,98	0,149	12,3	156,0	41,4
45	<0,05	0,0067	0,923	2,5	5,97	0,148	9,4	147,0	27,7
50	<0,05	0,0067	1,125	3,5	5,95	0,144	12,38	155,0	37,4
55	<0,05	0,0071	1,077	3,6	6,13	0,145	12,52	158,3	38,6
60	<0,05	0,008	1,036	4	6,12	0,153	12,36	156,3	39,0
% redução	99%		98,93%	92%					

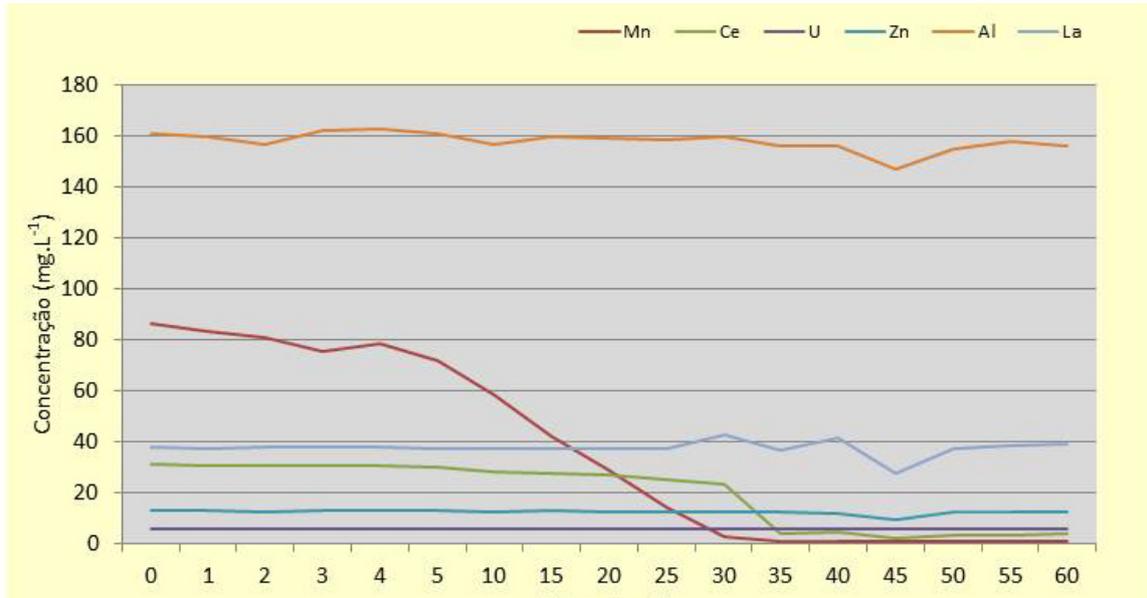
Fonte: Elaborada pelos autores.

Como é demonstrado na figura 20, os elementos tório, zinco e alumínio praticamente não sofreram interferência, já os elementos U e La tiveram um leve aumento na sua concentração ao final do processo. Assim como ocorreu na Bacia BNF, na ozonização da amostra da BIA ocorreu rapidamente

a oxidação do ferro (figura 21) após o início da precipitação do manganês.

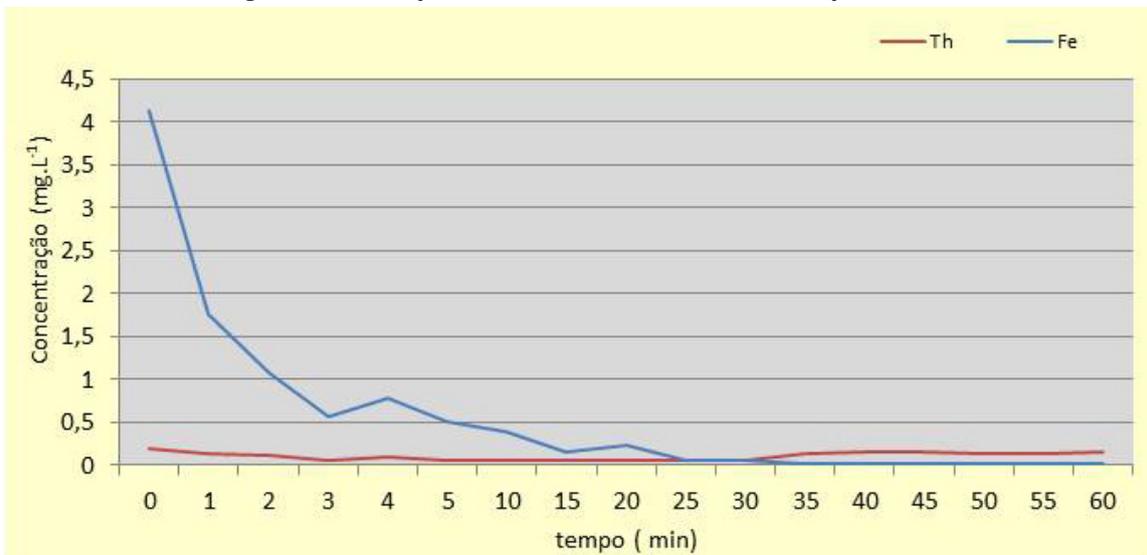
A quantidade de ferro presente nessa bacia é superior à das demais, com $4,13\text{mg.L}^{-1}$ (figura 21), o que acarretou um maior tempo para a oxidação do manganês (40 min) e do cério (45min).

Figura 20 – Oxidação com O_3 do Mn, La, Ce, U, Zn e Al por 60 min – efluente BIA.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 21 – Oxidação do Fe e do Th – 60 min de ozonização – BIA.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Nos experimentos realizados com o efluente da Bacia 027E, denominada Barraginha (dreno de fundo da barragem de rejeitos), observamos que a quantidade de elementos dissolvidos é inferior à quantidade de outras bacias, com ausência de ferro, arsênio, tório e urânio. Manganês e cério tiveram os respectivos teores de 28 e 0,487 mg.L⁻¹.

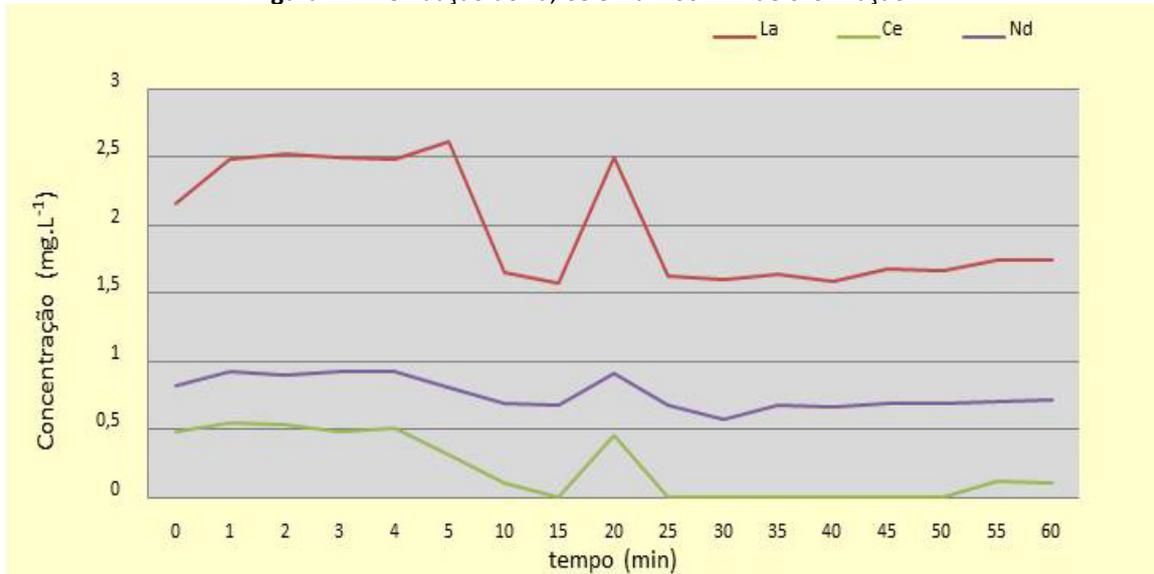
A redução do Mn, Ce, Zn, La e Nd foi de 99, 6, 80, 65, 27 e 30%, respectivamente, com apenas 15 mi-

nutos de oxidação e O₃ no efluente da bacia Barraginha da INB.

Como é apresentado na figura 22, dos elementos do grupo terras raras, apenas o cério conseguiu ser removido da fase líquida.

Pela ausência do ferro e poucos elementos na água, o manganês pôde ser removido com 5 minutos de aplicação de ozônio (figura 23).

Figura 22 – Oxidação do La, Ce e Nd – 60 min de ozonização.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 23 – Oxidação do Mn da bacia 027E ao longo de 60 min de ozonização.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Nos experimentos realizados com o efluente da Bacia Cava da Mina, observamos que a quantidade de elementos dissolvidos é formada, de modo predominante, por Fe, As, Mn, Ce, U, Th, Zn, Al e La, conforme apresentado na Tabela 6.

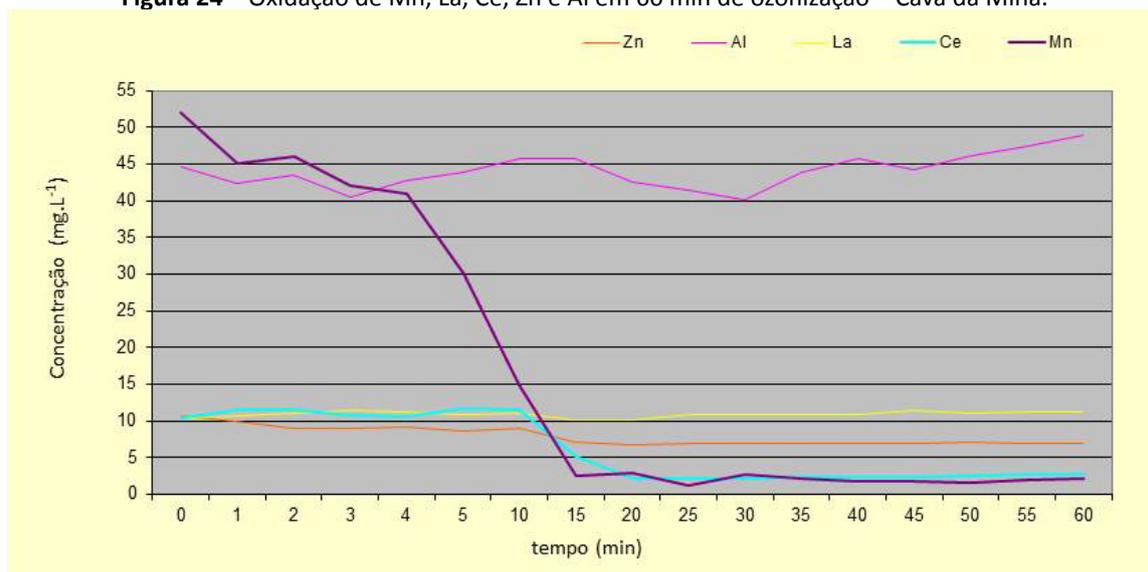
Nessa bacia, 97,70% do manganês foi removido da fase líquida em 25 minutos de aplicação de ozônio (como mostra a figura 24) e ocorreu uma maior concentração dos elementos As, Al e La enquanto que o elemento U manteve-se inalterado (figura 25).

Tabela 6 - Resultado da oxidação por O₃ da Cava da Mina.

Elementos (mg.L ⁻¹)									
tempo (min)	Fe	As	Mn	Ce	U	Th	Zn	Al	La
0	0,45	0,9	52	10,5	1,76	0,144	10,7	44,7	10,3
1	0,15	1,04	45	11,5	1,72	<0,1	9,9	42,4	10,7
2	0,11	0,83	46	11,5	1,67	<0,1	9,05	43,5	11
3	0,12	0,9	42	10,7	1,7	<0,1	9	40,5	11,4
4	0,2	0,88	41	10,6	1,76	<0,1	9,12	42,7	11,3
5	0,1	0,88	30	11,7	1,55	<0,1	8,72	43,9	10,8
10	0,18	1,15	15	11,6	1,8	<0,1	8,95	45,7	11,1
15	0,27	1,41	2,6	5,2	1,72	<0,1	7,14	45,8	10,1
20	0,15	1,1	2,9	2,1	1,63	<0,1	6,7	42,6	10,2
25	0,17	1,21	1,2	2,1	1,75	<0,1	6,93	41,5	10,8
30	0,33	1,22	2,7	2,1	1,72	<0,1	6,9	40,2	10,9
35	0,22	1,24	2,1	2,3	1,73	<0,1	7,02	43,8	10,9
40	0,2	1,3	1,8	2,3	1,74	<0,1	6,97	45,8	10,9
45	0,37	2,1	1,7	2,4	1,76	<0,1	6,95	44,2	11,4
50	0,21	1,34	1,6	2,6	1,77	<0,1	7,05	46,2	11
55	0,34	1,32	1,9	2,7	1,79	<0,1	7,01	47,5	11,2
60	1	1,41	2,2	2,7	1,75	<0,1	6,92	48,9	11,2
% redução	75%		97,70%	80%			35,51		

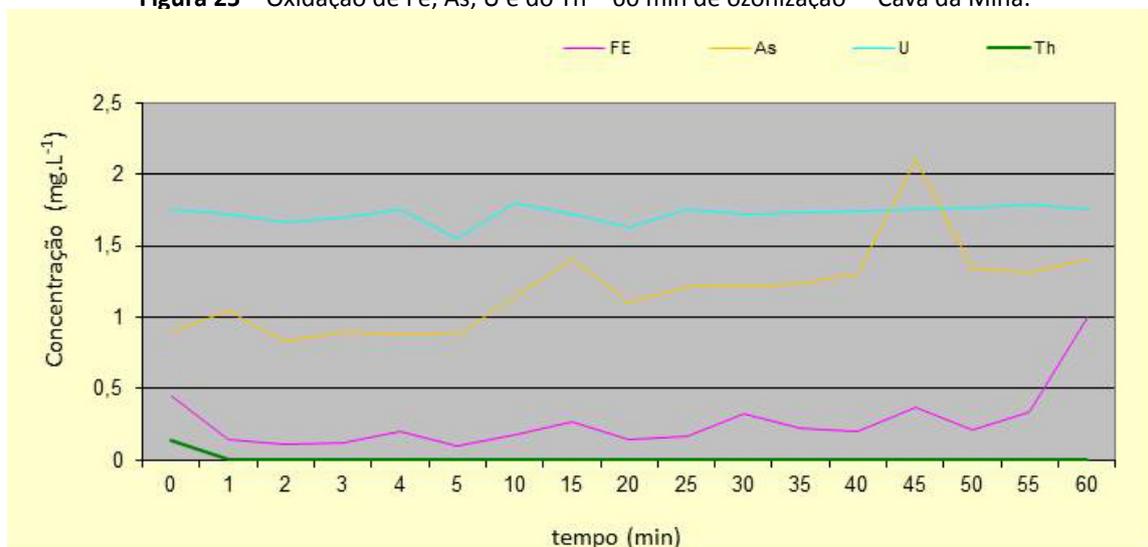
Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 24 – Oxidação de Mn, La, Ce, Zn e Al em 60 min de ozonização – Cava da Mina.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 25 – Oxidação de Fe, As, U e do Th – 60 min de ozonização – Cava da Mina.



Fonte: Elaborada pelos autores.

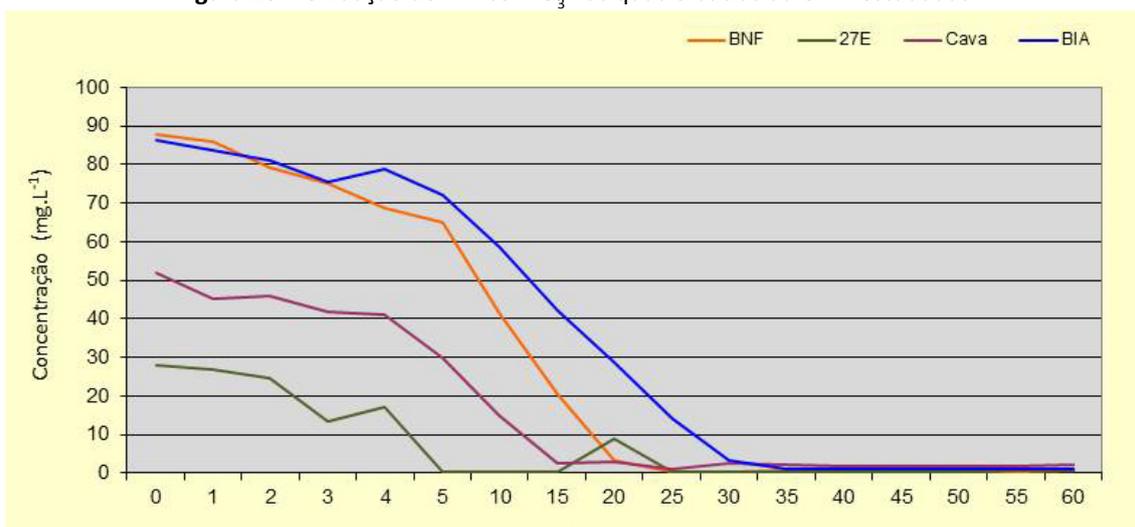
COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DA OZONIZAÇÃO DOS EFLUENTES DAS QUATRO BACIAS

Os quatro experimentos apresentaram eficiência superior a 97% de remoção do manganês da fase líquida (figura 26), com exigência de tempo de ozonização, ou seja, de quantidades de ozônio

diferentes para atingir a oxidação completa do manganês em função do teor de ferro dissolvido presente no efluente.

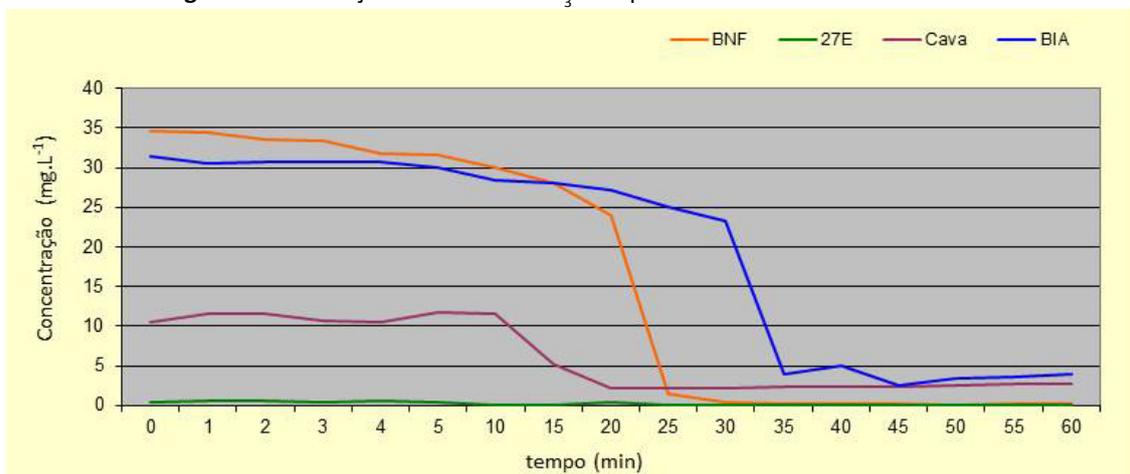
O mesmo resultado pode ser visto na figura 27 para o elemento cério, que tem seu comportamento semelhante ao do manganês, mas é oxidado em um tempo superior ao do manganês.

Figura 26 – Oxidação do Mn com O₃ nas quatro bacias da UTM estudadas.



Fonte: Elaborada pelos autores.

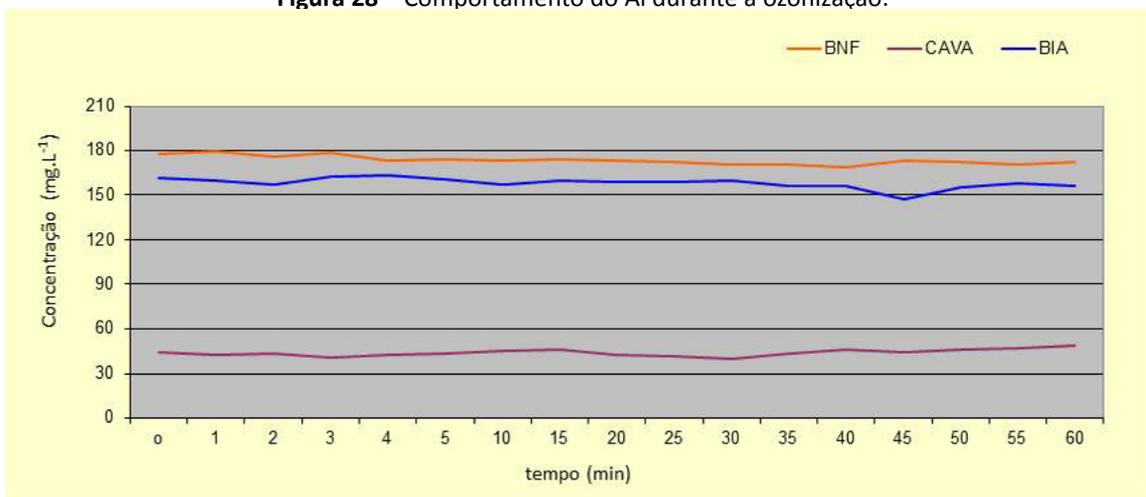
Figura 27 – Oxidação do cério com O₃ nas quatro bacias da UTM estudadas.



Fonte: Elaborada pelos autores.

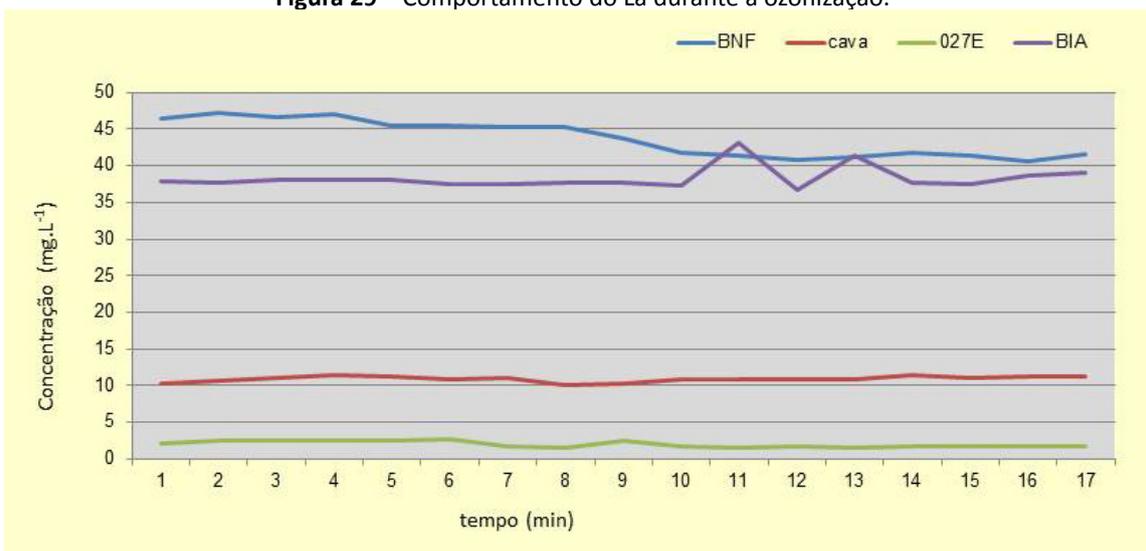
Nas figuras 28, 29 e 30, podemos perceber a influência do ozônio na oxidação de outros metais presentes. Contudo, sugere-se que no futuro se estude o porquê de o metal zinco não ter sido oxidado no processo de ozonização, uma vez que apresenta elevado poder de oxidação.

Figura 28 – Comportamento do Al durante a ozonização.



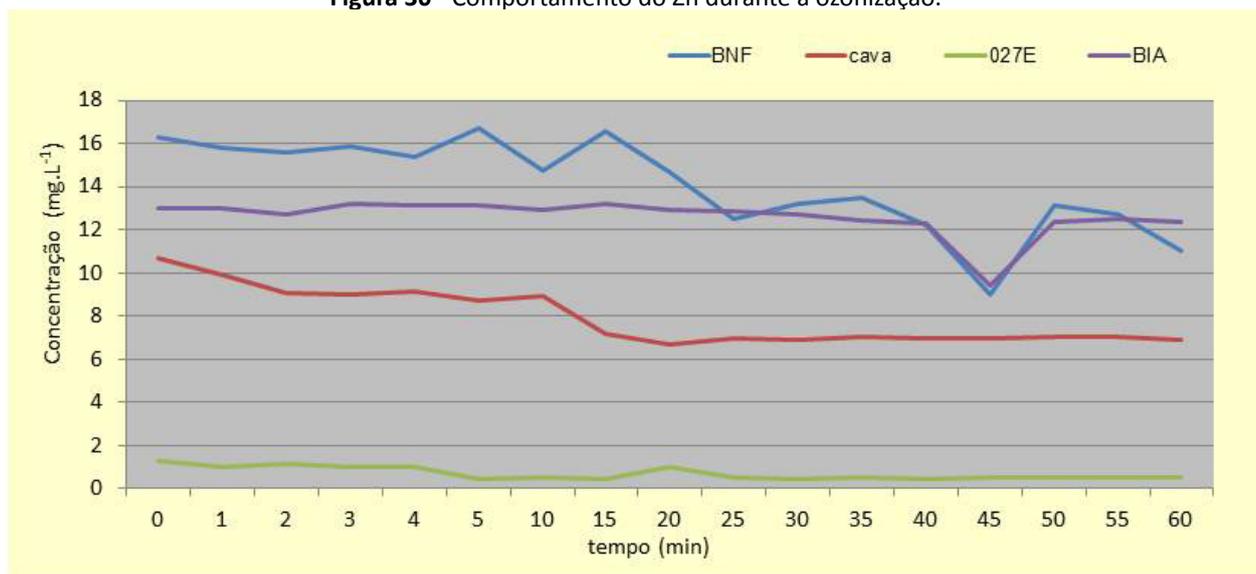
Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 29 – Comportamento do La durante a ozonização.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 30 - Comportamento do Zn durante a ozonização.



Fonte: Elaborada pelos autores.

AVALIAÇÃO DOS PRECIPITADOS APÓS A OXIDAÇÃO COM O₃

SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

Após a ozonização do efluente, a suspensão foi filtrada em filtro a vácuo (figuras 31a e 31b).

Foram feitos vários ensaios com diferentes papéis de filtro até encontrar um papel que não deixasse passar sólidos e que não rasgasse durante a filtração.

Também foram feitos com tecidos os ensaios de separação sólido-líquido para posterior ensaio com filtro prensa na INB (ensaios de campo).

Figuras 31a e 31b – Sistema de filtração laboratorial da suspensão após a ozonização.



Fonte: Acervo dos autores.

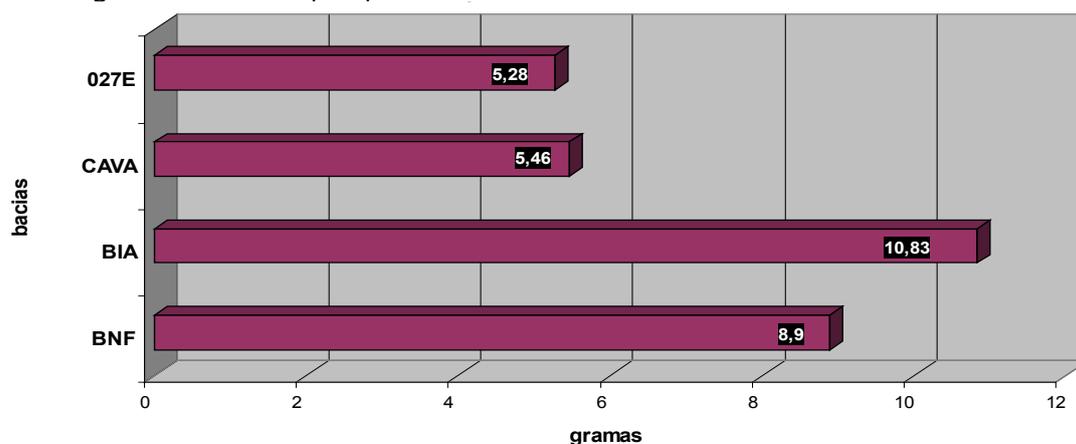
CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS APÓS A OZONIZAÇÃO

Após o processo de filtração, as massas dos precipitados foram secas e pesadas. Foram obtidas as massas de 8,9 gramas na filtragem da amostra

ozonizada da BNF; 10,83 gramas da Bacia BIA; 5,46 gramas da Cava da Mina e 5,28 gramas da Bacia 027E (figura 32).

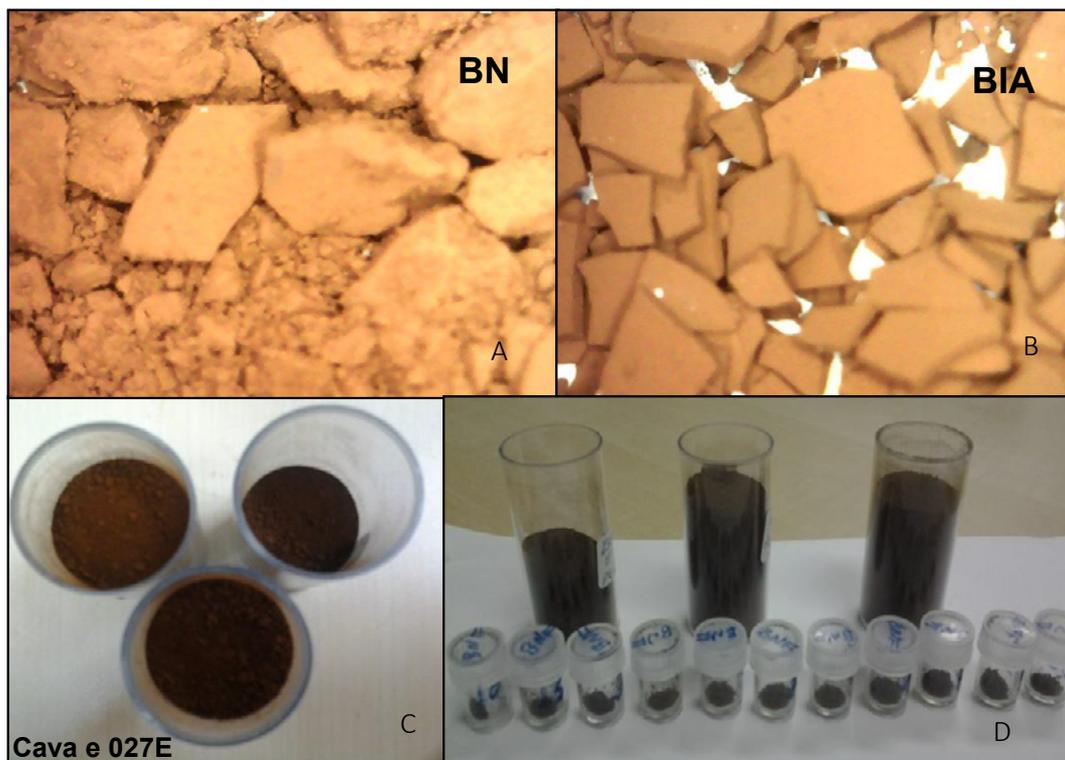
Os precipitados obtidos após 60 minutos de oxidação foram analisados por difração de raios X, visando identificar as fases mineralógicas.

Figura 32 – Massa de precipitados referente a 40L de amostras ozonizadas de cada bacia.



Fonte: Acervo dos autores.

Figuras 33a, 33b, 33c e 33d – Sólidos precipitados da oxidação dos efluentes com O_3 .



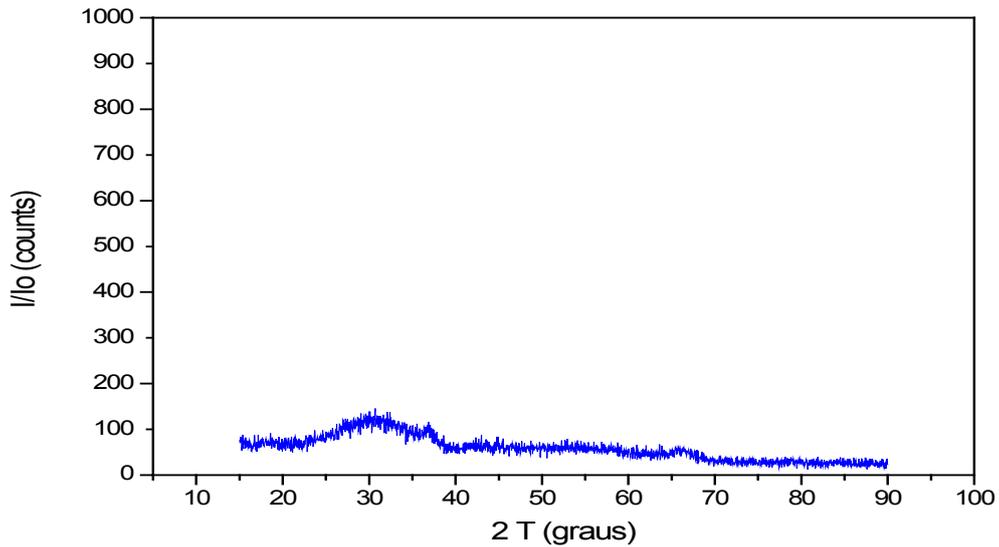
Fonte: Acervo dos autores.

Observou-se que o precipitado obtido em todos os testes nos efluentes das quatro bacias testadas apresentam características amorfas, fato esse que deverá facilitar as possíveis solubilizações

seletivas. A figura 34 apresenta o espectro de difração de raios X, indicando seu caráter amorfo.

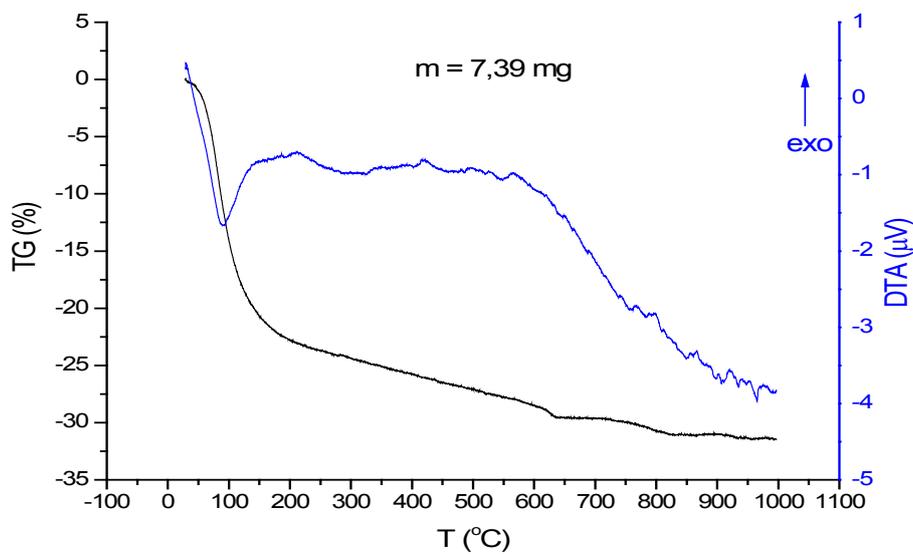
Foi realizada uma análise térmica diferencial desse precipitado para identificar a temperatura de cristalização e os compostos (figura 35).

Figura 34 – Difração de raios X do precipitado resultante do processo de ozonização após 60 minutos da BNF – material amorfo.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 35 - Análise térmica diferencial da amostra BNF01.



Fonte: Elaborada pelos autores.

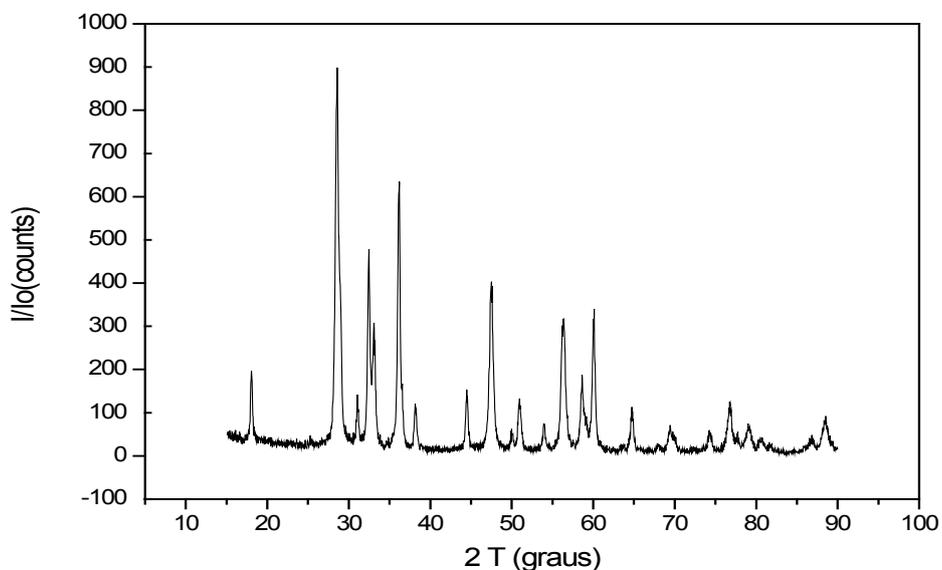
A análise térmica demonstra uma perda de umidade inicial no material precipitado e a faixa exotérmica de cristalização dos compostos precipitados. Dessa forma, poderemos realizar ensaios de calcinação para cristalizar e, posteriormente, identificar os compostos. Os resultados indicaram a necessidade de uma

calcinação acima de 700°C, em um tempo inicial de três horas para a cristalização da amostra.

A amostra de precipitado foi calcinada como indicado na análise térmica. A nova DRX foi realizada e pode ser verificada na figura 36.

Os resultados obtidos pela difração de raios X indicam fases mineralógicas MnO_2 e silicatos contendo Zn, Fe, Al, Pr, Nd, Ce, U e Th.

Figura 36 – Difração de raios X do precipitado após ozonização (60 minutos – calcinação a 850°C, t=3 horas ao ar).



Fonte: Elaborada pelos autores.

ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR DO PRECIPITADO APÓS A OXIDAÇÃO COM O₃

O precipitado filtrado e seco foi caracterizado por fluorescência de raios X, cujos resultados estão discriminados na tabela 7.

Como resultados majoritários na oxidação da Bacia BNF, encontramos 68% de MnO₂; 22% de CeO₂; 3,1% de La₂O₃; 0,5% de Nd₂O₃; 0,22% de Pr₆O₁₁; 2,1% de ZnO e, minoritariamente, foram de-

tectados U, Th, Y. Portanto, pode-se notar que a ozonização é muito eficiente para oxidar o manganês, o ferro e o cério, também afetando outras terras raras presentes, mas em menor grau de oxidação, ocorrendo o mesmo com o urânio e o tório.

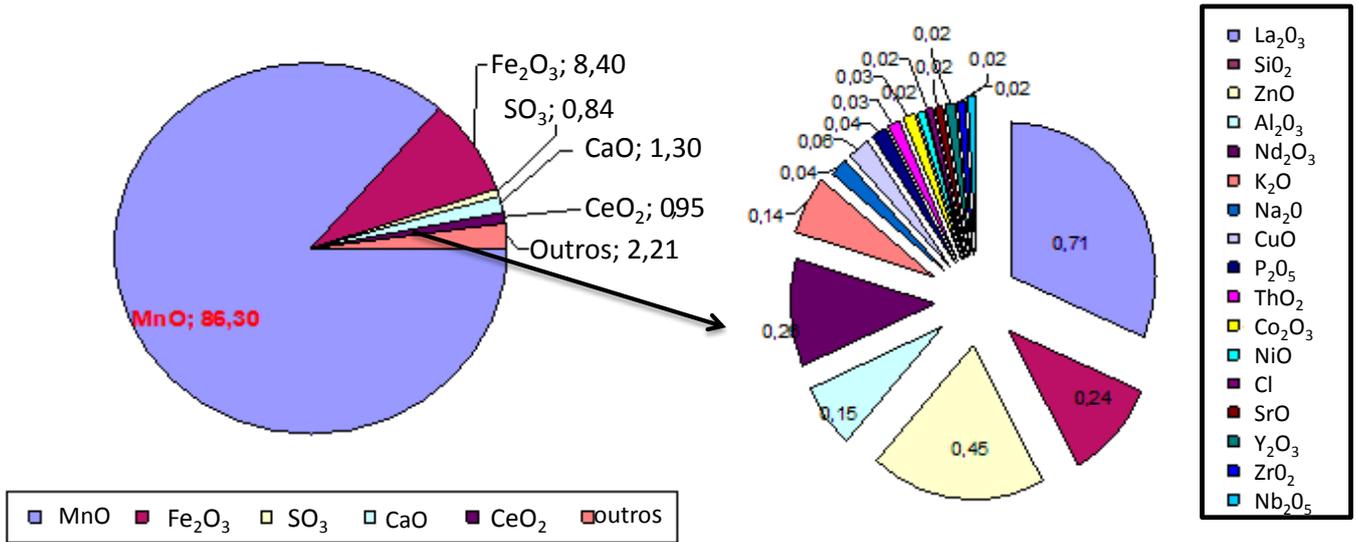
Os resultados alcançados na Bacia E-27 são ainda superiores em eficiência de oxidação de manganês. Como nesse efluente ocorre menor teor e variedade de metais presentes, obtivemos um óxido com 86,3% de manganês, como mostram as figuras 37a, 37b e 38, respectivamente, com os resultados da fluorescência de raios X da Bacia 027E e da BNF.

Tabela 7 – Resultados da fluorescência de raios X em amostras de duas bacias da UTM.

Precipitado BNF		Precipitado E-27	
Composto	%	Composto	%
MnO ₂	68	MnO ₂	86,3
CeO ₂	22	CeO ₂	0,95
La ₂ O ₃	3,1	La ₂ O ₃	0,71
ZnO	2,1	ZnO	0,45
SO ₃	2	SO ₃	0,84
Al ₂ O ₃	0,6	Al ₂ O ₃	0,15
Fe ₂ O ₃	0,5	Fe ₂ O ₃	8,4
Nd ₂ O ₃	0,5	Nd ₂ O ₃	0,26
CaO	0,4	CaO	1,3
Pr ₆ O ₁₁	0,22	Pr ₆ O ₁₁	<0,02
SiO ₂	0,14	SiO ₂	0,24
ThO ₂	0,08	ThO ₂	0,03
U ₃ O ₈	0,07	U ₃ O ₈	<0,02
NiO	0,07	NiO	0,02
K ₂ O	0,07	K ₂ O	0,14
Y ₂ O ₃	0,04	Y ₂ O ₃	<0,02
CuO	0,02	CuO	0,06
SrO	<0,02	SrO	0,02
NaO ₂	<0,02	NaO ₂	0,04
Nb ₂ O ₅	<0,02	Nb ₂ O ₅	<0,02
ZrO ₂	<0,02	ZrO ₂	<0,02
Co ₂ O ₃	<0,02	Co ₂ O ₃	0,03
Cl	<0,02	Cl	0,02
P ₂ O ₅	<0,02	P ₂ O ₅	0,04

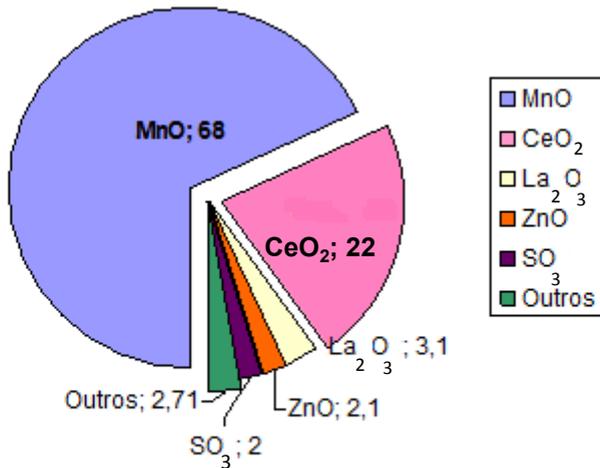
Fonte: Elaborada pelos autores.

Figuras 37a e 37b – Caracterização do precipitado da Bacia E-27 por fluorescência de raios X em % de óxidos.



Fontes: Elaboradas pelos autores.

Figura 38 – Caracterização do precipitado da Bacia BNF por fluorescência de raios X.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Nota-se uma presença maior de outros elementos do grupo das terras raras nessa bacia, como o cério e o lantânio.

CONSUMO DE CAL E FORMAÇÃO DE REJEITO NAS QUATRO BACIAS ESTUDADAS

Notou-se, no desenvolver desta pesquisa, que o pH e as concentrações das espécies químicas

dissolvidas nos efluentes podem variar ao longo do ano. Uma pequena variação no pH pode acarretar um aumento considerável no consumo de cal, assim como ocorre com o aumento das concentrações de elementos.

Nos ensaios realizados em laboratório, ao somar o consumo de cal para o tratamento das bacias estudadas nas condições acima informadas, obteve-se uma redução total de 65% no consumo de cal quando o tratamento foi feito primeiramente com O₃ filtrado; depois, elevado o pH com cal até 6,5-7 para que o efluente pudesse estar adequado para o descarte no rio.

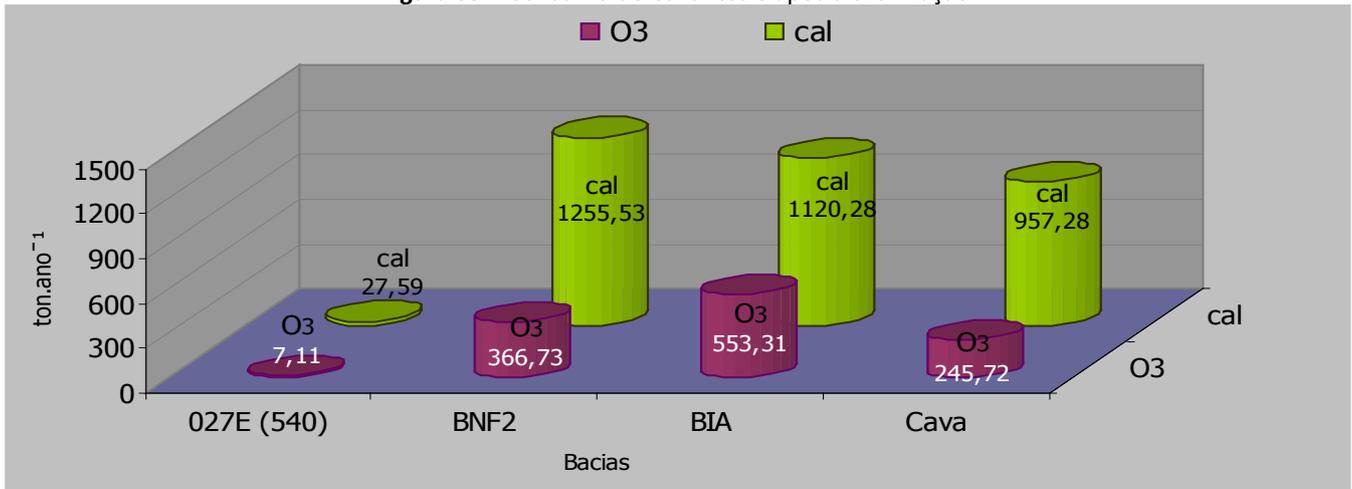
No entanto, vale ressaltar que alguns íons devem ser avaliados mais profundamente, como é o caso do fluoreto e do sulfato, que mantêm suas concentrações em níveis muito elevados mesmo após o tratamento, além dos radionuclídeos Ra²²⁶, Ra²²⁸, Pb²¹⁰, que não foram estudados no último ensaio.

Outro fator positivo avaliado neste ensaio diz respeito à formação de rejeito no final do tratamento dos efluentes, pois o método atual, con-

forme já explicado anteriormente, utiliza o Ca(OH)_2 para elevar o pH até 11,5 para precipitação de contaminantes, principalmente o Mn. Nesse método, ocorre grande formação de lama (rejeito), a qual retorna à cava da mina. Ao comparar esse método

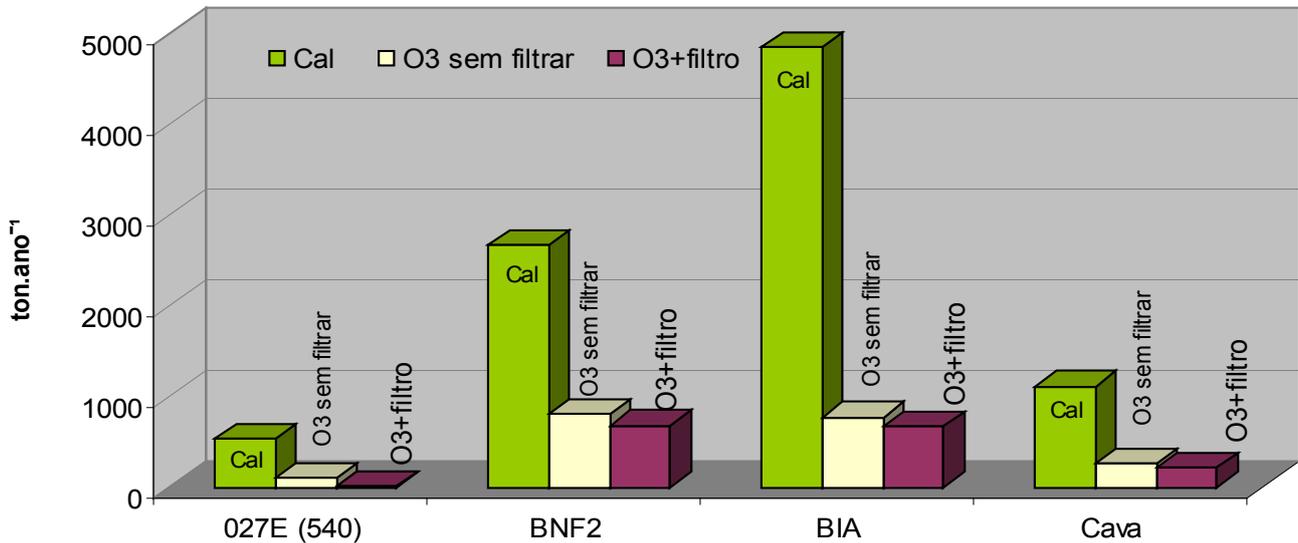
com o proposto nesta pesquisa com o uso do ozônio como agente oxidante para remoção do manganês e cério, foi possível reduzir em 83% o volume de rejeito gerado ao final do tratamento. Essa comparação pode ser visualizada na figura 39.

Figura 39 – Consumo de Cal antes e após a ozonização.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 40 – Comparação da quantidade de rejeito gerado no final do tratamento com ou sem o uso do ozônio como agente oxidativo para remoção de metais presentes nos efluentes.



Fonte: Elaborada pelos autores.

PROJEÇÕES

Com base nas massas obtidas nos ensaios no laboratório e no campo, neste caso, referentes à Bacia 027E, nos dados de volumes de efluentes tratados por ano, os quais foram fornecidos pela INB, e nos resultados da composição química elementar foi elaborada uma projeção de quantidade de massa contendo manganês e cério, que poderá ser segregada por meio do tratamento das Bacias 027E, BNF com o uso do ozônio (tabelas 8 e 9).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O potencial de oxidação de Fe^{+2} para Fe^{+3} é muito maior que a oxidação do Mn^{+2} para possivelmente Mn^{+4} . Observou-se a precipitação de ferro ocorrendo muito rapidamente – no tempo de 1 a 3 minutos de ozonização – para depois iniciar a oxidação do manganês. Também se observou que a adição contínua de ozônio no meio em que existe manganês conduz à formação do íon solúvel permanganato – MnO_4^{-1} . Esse íon possui uma coloração rósea característica a qual indica que a máxima oxidação do Mn se completou. Devido ao potencial eletroquímico de redução do ozônio ser bastante

Tabela 8 – Bacias BNF e Barraginha (dreno de fundo da barragem de rejeitos).

Considerações	BNF	27E
g.l^{-1} de precipitado	0,231	0,132
$\text{g.}(\text{m}^3)^{-1}$ de precipitado	230,5	132
$\text{m}^3.\text{h}^{-1}$ de tratados	130	15
h.ano^{-1} de tratamento	6570	7665
$\text{m}^3.\text{ano}^{-1}$ tratados	854.100	114.975
kg.ano^{-1} de precipitado	196.870	15.177
MnO%	68%	86,30%
$\text{CeO}_2\%$	22%	0,95%
kg composto de Mn por ano	133.871,63	13.097,49
kg composto de Ce por ano	43.311,41	144,18

Fonte: Elaborada pelos autores.

Tabela 9 – Valores financeiros considerando-se as duas Bacias.

	Cotação $\text{U}\$.\text{Ton}^{-1}$	Cotação U\$	Cotação R\$	Cotação do material obtido
Liga de Mn	1.494,00	3,70	5.527,80	R\$ 836.398,05
Óxido de cério (Ce)	5.000,00	3,70	18.500,00	R\$ 884.189,83
			total /ano	R\$ 1.720.587,87

*Valor do metal: DNPM.

**Cotação do dólar:05 /2016.

Fonte: Elaborada pelos autores.

elevado, foi possível a precipitação do íon Mn em compostos de Mn em meio ácido.

Os elementos neodímio, zinco e lantânio sofreram uma menor influência do ozônio, bem como o alumínio, que se manteve praticamente inalterado. O tório, no entanto, decaiu, mas com o passar do tempo de ozonização voltou a se concentrar com um valor inferior ao inicial. O flúor sofreu baixa oxidação tanto no ensaio apenas com cal como no ensaio com ozônio e posterior neutralização, exceto quando o flúor se apresentou com altas concentrações, sendo precipitado em pH elevado. Essa situação mostrou que o sistema para a remoção de flúor deve ser melhor estudado e um novo processo, mais eficiente, deve ser adotado.

Quanto ao consumo de cal, constatou-se que com a implantação do tratamento de oxidação com ozônio, a cal pode ser reduzida de 50% a 86%, dependendo da bacia e do processo adotado.

Outro fator muito importante comprovado nesta pesquisa é a redução da lama radioativa no final do processo. O uso do ozônio nos experimentos reduziu de 74,44% para 97,59% os rejeitos ao final dos tratamentos.

A precipitação seletiva que ocorreu nos experimentos com ozônio permite a recuperação de metais como Mn e Ce, presentes nos efluentes, assim deixando de gerar um passivo ambiental para gerar um produto, principalmente se for possível a implantação de métodos como a troca iônica e outros para a remoção e recuperação do urânio e do tório.

O tratamento da DAM na UTM de Caldas mostrou-se muito eficaz na remoção do Mn, além de ter propiciado a remoção do Fe e do Ce

presentes nos efluentes. Ele também não deixou resíduos na água e permitiu uma grande diminuição dos reagentes e dos rejeitos no final do processo. O ozônio mostrou-se uma solução ecologicamente sustentável, inclusive, para outras minas, como as de carvão, ouro, níquel e cobre, entre outras, que tenham liberação de DAM.

SUGESTÕES PARA NOVOS ESTUDOS

Propõe-se como complemento desta pesquisa tecnológica novos estudos, como:

- Estudos de precipitação seletiva e recuperação dos elementos terras raras e do manganês, sem que eles contenham rádio, urânio ou tório;
- Estudos para a remoção do flúor do efluente de forma mais eficiente, sem a elevação do pH com cal;
- Estudos sobre tubos de Venturi mais adequados ao processo para melhorar a transferência do O₃ para água;
- Remoção e reaproveitamento de sulfatos para a aplicação na agricultura.

REFERÊNCIAS

- AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 12, p. 1139-1145, 2006.
- BLOWES, D. W. et al. The geochemistry of acid mine drainage. **Treatise on geochemistry**, 2003, n. 9, p. 612.

- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 218, de 15 de junho de 2004. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, 21 jun. 2004, nº 117, seção 1. Disponível em: <ftp://ftp.saude.sp.gov.br/ftpssp/bibliote/informe_eletronico/2004/IELS.junho.04/Iels120/U_PT-SAS-218_210604.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2015.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece as responsabilidades por parte de quem produz a água, a quem cabe o exercício do controle de qualidade da água e das autoridades sanitárias, a quem cabe a missão de “vigilância da qualidade da água” para consumo humano. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, 26 mar. 2004. Disponível em: <http://www.aeap.org.br/doc/portaria_518_de_25_de_marco_2004.pdf>. Acesso em 15 mar. 2015.
- CAMPANER, V. P.; SILVA, W. L. Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 146-152, 2009.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, 18 mar. 2005, nº 53, p. 58-63. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2015.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, 15 maio de 2011, nº 92, p. 89. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 15 mar. 2015.
- FERNANDES, H. R. S. M. **Subsídios ao descomissionamento da primeira indústria de mineração e beneficiamento de urânio no Brasil**: o caso do complexo mineiro industrial de Poços de Caldas – MG. 1997. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ, 1997.
- INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL S.A. – INB. Disponível em: <http://www.inb.gov.br>. Acesso em: 15 mar. 2015.
- INTERNATIONAL NETWORK FOR ACID PREVENTION – INAP. **Global acid rock drainage guide (GARD)**. 2009. Disponível em: <http://www.gardguide.com/images/2/26/ModelfortheOxidationofPyrite.gif>. Acesso em: 29 ago. 2015.
- JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. Acid mine drainage remediation options: A review. **Science of the total environment**, v. 338, n. 1-2, p. 3-14, mar./2005. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/8050794_Acid_Mine_Drainage_Remediation_Options_A_Review. Acesso em: 29 ago. 2015.
- KALIN, M.; FYSON, A.; WHEELER, W. N. The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. **Science of the total environment**, v. 366, n. 2-3, p. 395-408, ago. 2006.
- OLIVEIRA, C. R. **Adsorção-remoção de íons em zeólita natural funcionalizada**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- RITCEY, G. M. **Tailings management**: problems and solutions in the mining industry. Amsterdam: Elsevier Science Publishers; New York: Elsevier Science Pub. Co. [distributor for U.S. and Canada], 1989. 970 p.
- RUBIO, J. Aspectos ambientais no setor mineiro-metalúrgico. In: LUZ, A. B. da; POSSA, M. V.; ALMEIDA, S. L. de (Eds.). **Tratamento de minérios**. Rio de Janeiro: CETEM-CNPq-MCT, cap. 13, p. 537-570, 1998a.
- RUBIO, J.; SILVA, R. Tratamento de drenagem ácida de minas de carvão: Tendências tecnológicas. **Portal tratamento de**

água. 1998. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/ltn>>.

Acesso em: 3 mar. 2015.

SIMATE, G. S.; NDLOVU, S. Acid mine drainage: Challenges and opportunities. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 2, p. 1785-1803, 2014.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry**: New York: Interscience, 1970. 1112 p.
IRRITCEY, G. M. **Tailings management**: problems and solutions in the mining industry. Amsterdam: Elsevier Science Publishers; New York: Elsevier Science Pub. Co. [distributor for U.S. and Canada], 1989. 970 p.