

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC

CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

SUELEN ZANIN MANFIOLETTI

**BALANÇO DE MASSA E DE ENERGIA DO TRATAMENTO DA DRENAGEM
ÁCIDA DE MINERAÇÃO NA MINA SÃO GERALDO, SIDERÓPOLIS, SC**

CRICIÚMA

2016

SUELEN ZANIN MANFIOLETTI

**BALANÇO DE MASSA E DE ENERGIA DO TRATAMENTO DE DRENAGEM
ÁCIDA DE MINERAÇÃO DA MINA SÃO GERALDO, SIDEROPOLIS, SC**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado para obtenção do grau de Engenheira Ambiental no Curso de Engenharia Ambiental da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

Orientador: Prof. Dr. Elidio Angioletto

**CRICIÚMA
2016**

SUELEN ZANIN MANFIOLETTI

**BALANÇO DE MASSA E DE ENERGIA DO TRATAMENTO DE DRENAGEM
ÁCIDA DE MINERAÇÃO DA MINA SÃO GERALDO, SIDEROPOLIS, SC**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora para obtenção do grau de Engenheira Ambiental, no Curso de Engenharia Ambiental da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, com Linha de Pesquisa em Restauração de ambientes alterados e recuperação de áreas degradadas.

Criciúma, 20 de junho de 2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Elidio Angioletto – UNESC – Orientador

Prof. MSc. Nadja Alexandre - UNESC

Prof. MSc. Rosimeri Venâncio Redivo - UNESC

Aqueles que me enchem de amor.
Que se fazem gigantes para me proteger.
Que guardam os seus sonhos para realizar os
meus.
Que são os donos de todo o meu amor.
Pai e mãe este trabalho é para vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a mãe Maria, por me cercarem de proteção e carinho, realizando meus sonhos um pouquinho de cada dia e sempre abrindo portas recheadas de oportunidades boas e, fechando aquelas em que não há nada de promissor a se esperar.

Aos meus pais, Quintino e Margarete que eu tanto amo, que lutaram por mim antes mesmo de eu nascer, superaram todos os obstáculos para que este sonho virasse realidade, sonho este que se fez ser nosso. Que eu possa sempre enchê-los de orgulho.

Ao meu irmão Giovanni por todo seu carinho e amor. Te amo!

Aos professores do curso que com sabedoria e paciência souberam-me guiar para a vida profissional.

Agradeço ao meu namorado Bruno, por ter palavras mágicas para me tranquilizar e por toda a sua paciência.

Aos amigos e demais familiares que se fizeram suporte nesta caminhada, escutando meus lamentos e me incentivando a nunca desistir dos meus sonhos. A vida fica bem melhor com vocês do meu lado!

Agradeço de coração aos colegas de curso que se fizeram família na hora do aperto, sempre atentos para ajudar e tornar as manhãs mais divertidas no campus.

Aos estagiários do Projeto de Pesquisa William e Ana, muito obrigada por toda a ajuda no desenvolvimento das práticas laboratoriais.

A empresa Rio Deserto que se tornou minha segunda escola nesses 17 meses de estágio e aos colaboradores da Unidade Laboratório e Novo Horizonte, principalmente a MSc. Rosimeri, a Bióloga Karline e a Engenheira Ambiental Taíse. Mantive-me atenta nesse período para aprender o máximo possível com vocês. Sou extremamente grata por tudo!

Agradeço ao apoio e incentivo do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), que foi essencial para a realização deste projeto.

Ao meu professor e orientador Elídio, que com toda sua sabedoria e conhecimento, soube me dar suporte e orientação para que este trabalho fosse desenvolvido.

Agradeço a banca examinadora composta pelas professoras MSc. Nadja

e MSc. Rosimeri por aceitarem o convite e estarem presente neste dia tão especial para mim.

Obrigada a todos que de uma forma ou de outra tiveram um pouquinho de si no desenvolvimento deste trabalho.

“A verdadeira viagem de descoberta não consiste em sair à procura de novas paisagens, mas possuir novos olhos.”

Marcel Proust.

RESUMO

A extração de carvão mineral durante anos foi executada de forma desordenada sem técnicas para minimizar os impactos e cuidar do meio ambiente. A ausência de legislações ambientais que atuasse para controlar essa atividade, fez com que inúmeras bocas de minas fossem abertas e abandonadas causando a geração da drenagem ácida de mina (DAM). Este efluente derivado da combinação de material sulfetado, água e oxigênio, é capaz de comprometer a qualidade dos recursos hídricos. Com o passar dos anos uma variedade de tecnologias foram desenvolvidas para evitar e/ou minimizar os impactos desta atividade e para garantir o cumprimento das legislações ambientais e o melhoramento da qualidade dos recursos hídricos da região. Uma dessas alternativas é o tratamento da drenagem ácida de mina. Estudos e pesquisas voltados a esta prática, resultaram no desenvolvimento de um sistema de tratamento de DAM em escala piloto com a utilização de ozônio e hidróxido de cálcio. Este estudo ampliou essa pesquisa testando outros neutralizantes como o hidróxido de sódio e o hidróxido de cálcio utilizados de forma individual e ainda combinados com o uso do ozônio. O hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio foram utilizados de duas maneiras: na primeira, aplicados sem oxidante, sendo utilizados para precipitar os metais pesados e adequação dos valores de pH e, na segunda maneira aplicado-os após o uso do oxidante para a adequação dos valores de pH frente a legislação vigente e ocasionar a precipitação dos metais pesados. A utilização do oxidante ozônio muda a forma convencional de se fazer o tratamento nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) das mineradoras da região. Ainda, fez-se os cálculos no balanço de massa, balanço de energia e avaliação financeira para avaliar o custo-benefício dessas tecnologias. Fez-se uso do filtro prensa após os tratamentos para retenção dos sólidos e eliminação da parte líquida, assim como a quantificação desses dois componentes. Os resultados dos ensaios que demonstraram maior eficiência na remoção dos metais foram aqueles que utilizaram o ozônio. Em relação ao custo-benefício teve destaque a utilização do tratamento com hidróxido de cálcio e ozônio. Este projeto em planta piloto está em funcionamento no Setor Mina São Geraldo, no município de Siderópolis, pertencente à Empresa Rio Deserto.

Palavras-chave: Drenagem ácida de mina. Tratamento de efluentes. Ozônio. Hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Solubilização teórica de alguns íons metálicos de acordo com o pH da solução.	26
Figura 2 - Representação gráfica do Eh x Ph para o Ferro.....	33
Figura 3 - Representação gráfica do Eh x Ph para o Manganês.....	34
Figura 4 - Processo sistemático de oxidação e neutralização utilizando ozônio.	35
Figura 5 - Distância entre a boca da mina e a localização do <i>container</i>	39
Figura 6 - <i>Container</i> alocado na Mina São Geraldo.	40
Figura 7 - Estação Piloto Alocada na Mina São Geraldo.	40
Figura 8 - Modelo de Reator Utilizado na Planta Piloto.....	41
Figura 9 - Concentrador de oxigênio.....	43
Figura 10 - Gerador de ozônio.	44
Figura 11 - Posicionamento do gerador e do concentrador de ozônio dentro do <i>container</i>	44
Figura 12 - Reatores com tubos de Venturi acoplados nas estruturas, representados nas cores roxa e preta.....	45
Figura 13 - Antes e depois da Ozonização da DAM Não Tratada.....	46
Figura 14 - Reservatório de Agitação da Cal hidratada.....	46
Figura 15 - Soluções tampão 4, 7 e 9.	47
Figura 16 - Modelo de Reator Brasil Ozônio.	48
Figura 17- Representação gráfica da Curva de Neutralização utilizando Hidróxido de Cálcio.	53
Figura 18 - Representação gráfica da curva de neutralização utilizando hidróxido de Sódio.	55
Figura 19 - Representação Gráfica da Curva de Neutralização do $\text{Ca}(\text{OH})_2$	57
Figura 20 - Curva de Neutralização do NaOH utilizando O_3	59
Figura 21 - Fluxograma do Balanço de Massa do processo de tratamento utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$	62
Figura 22 - Fluxograma do Balanço de Massa do Processo de Tratamento Utilizando NaOH.	63
Figura 23 - Fluxograma do Balanço de Massa do Processo de Tratamento Utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e O_3	64
Figura 24 - Fluxograma do Balanço de Massa do Processo de Tratamento Utilizando	

NaOH e O ₃	66
Figura 25 - Fluxograma dos equipamentos utilizados na Planta Piloto.	67
Quadro 1 - Principais Sistemas de Controle para DAM.	23

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais compostos químicos empregados na DAM.	27
Tabela 2 - Potencial padrão para oxidantes mais comuns (em Volts).....	30
Tabela 3 - Custos estimados para alguns oxidantes.....	31
Tabela 4 - Padrões de qualidade, para classificação de efluentes, estipulados pelas Resoluções CONAMA nº430/11.....	37
Tabela 5 - Limite máximo de Toxicidade Aguda com <i>Daphnia magna</i>	37
Tabela 6 - Caracterização da drenagem ácida de mina antes do tratamento com Ca(OH)_2 , NaOH e NaOH com O_3	51
Tabela 7 - Caracterização da drenagem ácida de mina antes do tratamento com Ca(OH)_2 com O_3	52
Tabela 8 - Caracterização da drenagem ácida de mina com Ca(OH)_2	54
Tabela 9 - Caracterização da drenagem ácida de mina com NaOH.	56
Tabela 10 - Caracterização da drenagem ácida de mina utilizando Ca(OH)_2	58
Tabela 11 - Caracterização da drenagem ácida de mina com NaOH.	60
Tabela 12 - Quantidade de Lodo gerada para cada tratamento.....	61
Tabela 13 - Equipamento x Potência.	67
Tabela 14 - Equipamento x Potência	68
Tabela 15 - Balanço Financeiro da Ca(OH)_2	69
Tabela 16 - Balanço Financeiro do NaOH.....	69
Tabela 17 - Balanço Financeiro do Ca(OH)_2 com O_3	70
Tabela 18 - Balanço Financeiro do NaOH com O_3	70
Tabela 19 - Caracterização das Eficiências para Três Tecnologias de Tratamento..	71
Tabela 20 - Comparação dos Resultados para o Parâmetro de Toxicidade.....	72
Tabela 21 - Comparação Entre os Processos de Tratamento para $10\text{m}^3/\text{h}$	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	Alumínio
As	Arsênio
Cd	Cádmio
CDPRO	Coordenação de Desenvolvimento de Processos
Ce	Cério
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DAM	Drenagem Ácida de Mina
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
Eh	Potencial Redox
FATMA	Fundação do Meio Ambiente
Fe	Ferro
IPAT	Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
pH	Potencial Hidrogeniônico
Th	Tório
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1 HISTÓRICO DA EMPRESA	17
2.2 HISTÓRICO DO CARVÃO	17
2.3 DRENAGEM ÁCIDA DE MINA – MECANISMO DE FORMAÇÃO	19
2.4 TRATAMENTO ATIVO	24
2.4.1 Neutralização e precipitação dos metais	25
2.5 OXIDAÇÃO E REDUÇÃO DOS METAIS	29
2.5.1 Ozônio	31
2.6 ASPECTOS LEGAIS	36
3 METODOLOGIA	38
3.1 ÁREA DE ESTUDO.....	38
3.2 PROCEDIMENTOS DO ESTUDO	39
3.3 REAGENTES	41
3.4 MÉTODOS	42
3.4.1 Preparo das Soluções	42
3.4.2 Preparo das Curvas de Neutralização	42
3.4.3 Geração do Ozônio	42
3.4.4 Ensaio de Neutralização com Hidróxido de Cálcio e Hidróxido de Sódio	46
3.4.5 Ensaio de oxidação com ozônio	47
3.4.6 Caracterização físico-química da DAM e quantificação do lodo	49
3.4.7 Realização do Balanço de Massa e Energia	49
3.4.8 Realização da análise econômica – balanço econômico	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA DAM NÃO TRATADA	51
4.2 RESULTADOS DOS ENSAIOS SOMENTE COM O USO DOS NEUTRALIZANTES	52
4.2.1 Resultados dos ensaios utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$	53
4.2.2 Resultado do ensaio utilizando NaOH	55
4.3 RESULTADO DOS ENSAIOS UTILIZANDO O OZÔNIO.....	56
4.3.1 Tratamento utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$	57
4.3.2 Tratamento utilizando NaOH	59

4.4 QUANTIFICAÇÕES DOS LODOS GERADOS	61
4.5 BALANÇO DE MASSA.....	61
4.6 BALANÇO DO CONSUMO DE ENERGIA	66
4.7 BALANÇO FINANCEIRO	69
4.8 COMPARAÇÕES DOS RESULTADOS	71
5 CONCLUSÃO	74
REFERÊNCIAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

A extração de carvão mineral, principalmente na região sul do país, contribui decisivamente para o desenvolvimento da economia brasileira.

Esta atividade foi realizada por um longo tempo sem os devidos cuidados com o meio ambiente, causando inúmeros impactos ambientais, pois a importância na época era suprir as demandas de carvão metalúrgico e energético para atender o mercado.

Além de utilizarem técnicas rudimentares para a extração do carvão, dezenas de bocas de minas foram abertas e algumas destas em virtude da dificuldade de se alcançar as camadas de carvão foram lacradas ou abandonadas, influenciando na geração da drenagem ácida de mina (DAM), importante fator causador do comprometimento da qualidade dos recursos hídricos da região.

Segundo Cesaro (2008, p. 30),

a DAM resulta da oxidação natural de espécies minerais portadoras de enxofre (no estado reduzido) quando expostas à ação combinada da água e do oxigênio, na presença ou não de bactérias oxidantes, e é um dos principais problemas ambientais associados à mineração de carvão e de sulfetos.

Com o aperfeiçoamento das legislações ambientais, se faz necessário o desenvolvimento de novas técnicas com o intuito de se evitar e/ou minimizar os impactos ambientais.

Isso ocorre com a utilização de um sistema de tratamento de DAM que possibilita a adequação do efluente aos limites de lançamento estabelecidos pela legislação ambiental, Resolução CONAMA 430/2011 e a Portaria FATMA nº017/2002.

Dentro desta perspectiva serão avaliadas neste trabalho quatro possibilidades de tratamento da DAM em uma estação piloto implantada na Mina São Geraldo, pertencente à Empresa Rio Deserto.

Este estudo teve como base a busca de novas tecnologias para aplicação do tratamento da DAM, buscando a remoção dos metais pesados e o melhor custo-benefício entre as tecnologias aqui estudadas, utilizando como critério de avaliação os balanços de massa e de energia.

Este trabalho tem como objetivo geral realizar o balanço de massa, o balanço de energia e a avaliação financeira de diferentes tecnologias de tratamento

de drenagem ácida de mineração utilizando: ozônio, hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio. Para o alcance deste objetivo foram adotados os seguintes objetivos específicos:

- a) Realizar o balanço de massa tendo como base o tratamento de 10 m³ de drenagem ácida por hora;
- b) Quantificar o consumo de ozônio, de hidróxido de sódio e de hidróxido de cálcio nos diferentes tratamentos;
- c) Quantificar os óxidos metálicos precipitados durante a neutralização.
- d) Determinar o balanço energético das três tecnologias de tratamento de DAM; e
- e) Comparar os custos entre as três tecnologias de tratamento.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo, será desenvolvida uma breve revisão do estado da arte dos principais componentes desse estudo.

2.1 HISTÓRICO DA EMPRESA

As Empresas Rio Deserto desde 1918 realizam a extração de carvão mineral, contando com 15 unidades produtivas, administrativas e de pesquisa. Ao longo dos anos, a empresa diversificou suas atividades e hoje tem negócios na indústria carbonífera, florestamento e reflorestamento, metalurgia, agronegócio, entre outras (EMPRESAS RIO DESERTO, 2015).

Localizada no Sul de Santa Catarina, as Empresas Rio Deserto têm em sua história o empreendedorismo dos irmãos gêmeos João e Gabriel Zanette (*in memoriam*). À frente da organização ainda se encontra a família Zanette, hoje, na terceira geração (EMPRESAS RIO DESERTO, 2015).

As Empresas Rio Deserto são reconhecidas pelo respeito às normas técnicas, pelo tratamento correto que dispensam ao meio ambiente, pela importância que dão aos seus clientes e colaboradores, e pelo retorno social nas comunidades em que atuam (EMPRESAS RIO DESERTO, 2015).

2.2 HISTÓRICO DO CARVÃO

No Brasil as principais incidências de carvão mineral encontram-se na Região Sul, contemplando os estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul.

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM – 2008) apud Silva e Rubio (2009), o carvão mineral é a maior fonte de energia não renovável no país, sendo a produção interna de 6.10^6 t, e o Rio Grande de Sul é responsável por cerca de 52% seguido de Santa Catarina com 46%.

Nestes estados, as camadas exploradas são associadas às litologias da Formação Rio Bonito, do Grupo Guatá, de idade permiana. As camadas de carvão recebem diferentes denominações regionais em cada jazida. No estado de Santa

Catarina é conhecida a Camada Barro Branco, Camada Bonito e Camada Irapuá. A maioria do carvão rio-grandense é do tipo betuminoso alto volátil C. Já o carvão catarinense é do tipo betuminoso alto volátil A, considerado de melhor qualidade (CARBONÍFERA CATARINENSE, 2016).

A Bacia Carbonífera Catarinense possui uma faixa aproximada de cem quilômetros de comprimento e uma largura média de vinte quilômetros, entre a Serra Geral a Oeste e a Serra do Mar a Leste, seguindo a orientação Norte-Sul (BELOLLI; QUADRO; GUIDI, 2002).

“A composição do carvão do nosso país é composta por 59,87% de carbono, 3,78% de hidrogênio, 7,01% oxigênio, 2,51% de enxofre e 26, 83% de cinzas” (CARBONIFERA CATARINENSE, 2016, www.carboniferacatarinense...).

Os principais pólos da mineração de carvão na Região Sul de Santa Catarina localizam-se nos municípios de Lauro Müller, Urussanga, Siderópolis, Treviso, Criciúma, Forquilha, Içara, Morro da Fumaça e Maracajá (BELOLLI; QUADRO; GUIDI, 2002).

Inicialmente o carvão foi utilizado no transporte ferroviário e marítimo e na produção de gás para iluminação pública (BUZZI, 2012). Atualmente, 85% do carvão utilizado no Brasil é consumido na produção de termoelectricidade, 6% na indústria cimenteira, 4% na indústria de papel celulose e os restantes 5% nas indústrias de cerâmica, de alimentos e secagem de grãos (CARBONIFERA CATARINENSE, 2016).

Na região carbonífera de Santa Catarina são encontrados entorno de 6.000 ha de áreas degradadas pela atividade de mineração de carvão. Os cursos d'água estão seriamente comprometidos pela Drenagem Ácida de Mineração (GALATTO et al., 2007).

“Estima-se ainda que na Bacia Carbonífera do Sul de Santa Catarina existam cerca de 786 km de rios atingidos por DAM nas bacias dos Rios Araranguá, Tubarão e Urussanga” (SILVAS et al., 2011, p. 25).

“As reservas brasileiras de 32 bilhões de toneladas de carvão representam um potencial de 18.600 MW para cem anos de operação e estão localizadas nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul” (BUZZI, 2012, p. 27).

A extração de carvão mineral tornou-se parte fundamental na história de

Santa Catarina, destacando-se como grande produtora e contribuindo para o progresso social e econômico da nossa região.

2.3 DRENAGEM ÁCIDA DE MINA – MECANISMO DE FORMAÇÃO

No passado, a exploração de carvão mineral era realizada sem maiores cuidados com o meio ambiente, principalmente pela falta de proteção das bocas de minas e das áreas utilizadas como depósitos de rejeitos e estéreis da atividade de mineração (AMARAL; KREBS, et al., [www.portalsatc ...](http://www.portalsatc...)).

Os mineradores não tinham consciência destas implicações ambientais. O importante na época era atender o mercado frente à demanda de carvão metalúrgico e energético com o apoio do Governo Federal (AMARAL et al., 2011).

O abandono das bocas de minas na Região Carbonífera Catarinense e a extração das rochas do interior da terra, formadas por materiais sulfetados e dispostas na superfície terrestre por meio das atividades de mineração, contribuem para o aporte de ferro e manganês para o meio ambiente, sendo fontes de metais pesados solubilizados. A exposição desses materiais às condições atmosféricas e, conseqüentemente, dos seus minerais sulfetados e a possível permeação da água da chuva nas galerias da mina, ocasionam a oxidação desses minerais por meio da reação com água ou oxigênio, sendo uma das formas de geração da drenagem ácida de mina (MELLO; DUARTE; LADEIRA, 2014).

A DAM é considerada um dos problemas ambientais mais preocupantes, pois acarreta conseqüências irreversíveis ao meio ambiente, tais como: contaminação do solo e de corpos hídricos, erosão, assoreamento de águas superficiais, além de redução da biodiversidade dos ecossistemas aquáticos e terrestres. Contamina-os por meio da acidificação da água, em função dos baixos valores de pH, além da elevada concentração de metais, afetando o meio biótico local (LABORATÓRIO DE RECICLAGEM, TRATAMENTO DE RESÍDUOS E METALURGIA EXTRATIVA, 2016, p. 1).

Alguns desses metais são essenciais para o crescimento dos organismos, desde as bactérias e até mesmo do ser humano, porém são necessários em baixas concentrações, pois em concentrações altas podem prejudicar alguns organismos vivos. Os metais podem ser classificados em elementos essenciais (Fe, Mg, Cu, Na,

Ca, Zn, Ni); micro-contaminantes (As, Pb, Cd, Al, Ti, Sn e W) e elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminantes (Cr, Zn, Fe, Co, Mn e Ni) (AMARAL; KREBS et al., www.portalsatc.com ...).

Na Bacia Carbonífera Catarinense encontram-se dois tipos de drenagem ácida de mina. A primeira denominada DAM fresca, ocorre principalmente em zonas de fluxo corrente de água, onde o material piritoso (FeS_2) e a água mantêm contato por um curto período de tempo. A segunda denominada DAM bruta, ou carregada, é característica de regiões ativas de mineração (bacias de rejeitos e lagoas de contenção) onde o efluente mantém um contato longo com o rejeito, dissolvendo os metais, baixando o pH e aumentando a acidez (SILVA; RUBIO, 2009).

Para a sua formação são necessárias algumas condições: a quantidade de sulfetos deve ser superior a dos álcalis no resíduo, o mesmo deve se encontrar em ambiente úmido ou exposto as águas, para que ocorra sua percolação ou sua transposição para o meio ambiente (BUZZI, 2012).

“As características químicas da DAM, como a concentração e espécie de contaminantes, são específicas para cada região, variando de acordo com as características do depósito mineral” (MELLO; DUARTE; LADEIRA, 2014, p. 24).

A drenagem ácida de mina é caracterizada por conter valores baixos de pH, elevada acidez, elevadas concentrações de ânions sulfato de metais (principalmente de SO_4 , de Cu, de Fe, de Mn, de Mg e de Zn) e compostos orgânicos. Composta por uma série complexa de reações químicas que vão desde a geração de ácido sulfúrico em função da oxidação de sulfetos, cuja taxa pode ser acelerada pela ação de microorganismos, até o consumo do ácido pelos componentes alcalinos que resultam na precipitação de óxi-hidróxidos metálicos (KONTOPOULOS, 1998 apud GALATTO et al., 2007).

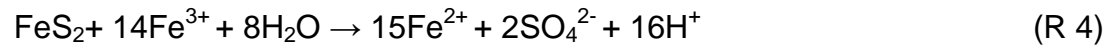
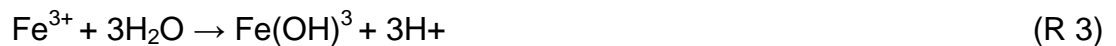
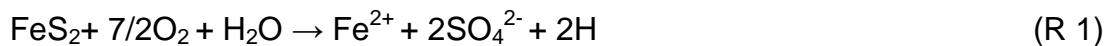
Segundo Rubio (1998a, 1998b apud SILVA; RUBIO, 2009, p. 1) “as reações de oxidação da pirita podem ser catalisadas pela ação de espécies bacterianas *Thiobacillus ferrooxidans* e *Thiobacillus denitrificans*, principalmente a pH inferior a 4,0”. Essas bactérias atuam como agentes catalisadores das reações, oxidando o íon ferroso proveniente da pirita (MELLO; ABRAHÃO, 1998; KONTOPOULOS, 1998 apud GALATTO et al., 2007).

A pirita é o principal mineral gerador da drenagem ácida de mina (FeS_2), apresentando baixo pH e metais dissolvidos. Outros minerais como a pirrotita (FeS),

arsenopirita (AsFeS) e calcopirita (CuFeS₂), também podem gerar soluções ácidas por meio da sua oxidação. É importante salientar que nem todos os minerais sulfetados sofrem hidrólise ácida. Sulfetos como a galena (PbS), a esfalerita (ZnS) e a calcocita (CuS) não sofrem oxidação ácida (BUZZI, 2012).

O fenômeno de oxidação entre a pirita e a água resulta na formação do ácido sulfúrico, que promove a lixiviação do ferro na forma de Fe²⁺ e Fe³⁺, sulfatos e outros metais (BUZZI, 2012). Devido às altas concentrações de Fe³⁺, mesmo em ambientes redutores, desprovidos de oxigênio, o processo não cessa, pelo contrário, torna-se mais ácido, uma vez que o ferro passa a ser o agente oxidante da reação (SINGER; STUMM, 1970; LOPES et al., 2004 apud GALATTO et al., 2007).

As reações que envolvem a drenagem ácida de mina ocorrem por processos químicos e biológicos:



Nas reações 1 e 2, se o pH for maior do que 3, a oxidação do Fe(OH)₃ começa a ocorrer. O íon ferroso produzido (Fe²⁺) pode ser oxidado quimicamente para íon férrico em ambiente com pH entre 4,5 a 3,5 (SCHNEIDER, 2006).

Nas reações 3 e 4, quando presentes os microorganismos *Thiobacillus ferrooxidans* e/ou *Thiobacillus thiooxidans* que são organismos acidofílicos e quimilitotróficos, estes irão realizar uma nova função no processo, maximizando as reações de oxidação que são aceleradas até 10⁶ vezes. Esse efeito sinérgico está intimamente ligado ao controle do pH no comportamento dessas reações. Se o pH for maior que 3 ocorre à precipitação dos hidróxidos de ferro (reação 3); quando o pH for menor que 3 tem a possibilidade de ocorrer à oxidação direta dos metais sulfetados pela conversão do Fe²⁺ em Fe³⁺ (reação 4) (SCHNEIDER, 2006).

O enxofre elementar resultante da oxidação da pirita e outros sulfetos, podem ser oxidados, tanto pelo íon férrico quanto pelo oxigênio, sendo convertido a sulfato pelo *T. thiooxidans*. O Fe²⁺ produzido é submetido a uma nova ação microbiana por *T. ferrooxidans*, estabelecendo um ciclo em que o Fe³⁺, formado por

ação microbiana, reage com a pirita. Este quadro irá permanecer até que os compostos sulfetados disponíveis aos agentes da reação sejam todos consumidos. Isso ocorre devido às reações que resultam no caráter ácido do meio, tendo como consequência o aumento da solubilização de metais pesados como o ferro, alumínio, cobre, chumbo, cromo, manganês, mercúrio, níquel e zinco (geralmente associados a minerais sulfetados) (SCHNEIDER, 2006).

Como consequência da lavra de carvão, tanto a céu aberto quanto subterrânea, grandes áreas foram degradadas resultando no comprometimento dos seus recursos naturais. Nas últimas décadas, com a crescente pressão da sociedade organizada, órgãos de fiscalização ambiental, promotorias públicas, empresas, governos estadual e federal passaram a se preocupar com a recuperação do passivo ambiental decorrente da lavra de carvão (CARBONIFERA CATARINENSE, 2006).

O reconhecimento dos riscos ambientais tem conduzido ao desenvolvimento de várias técnicas que auxiliam na minimização dos impactos, ocasionados por essas correntes ácidas nos ecossistemas (CAMPANER; SILVA, W. L., 2009).

“O controle da drenagem ácida de minas (DAM) pode ser realizado através de métodos de prevenção, contenção e remediação, o último, através de tratamentos ativos e passivos” (SILVA; RUBIO, 2009, p. 1).

No Quadro 1 apresentam-se os principais métodos utilizados para este controle.

Quadro 1 - Principais Sistemas de Controle para DAM.

SISTEMAS APLICÁVEIS AO CONTROLE DA D.A.M	Métodos Preventivos	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Remoção/isolamento dos sulfetos ✓ Exclusão de oxigênio por cobertura de água ✓ Exclusão de oxigênio por cobertura seca ✓ Aditivos alcalinos ✓ Bactericidas
	Métodos de Contenção	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Prevenção dos fluxos de água ✓ Paredes reativas porosas ✓ Disposição em estrutura de contenção
	Métodos de Remediação	<p>Sistemas Ativos</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Neutralização e precipitação ✓ Adsorção/Troca Iônica ✓ Osmose Reversa ✓ Eletro-diálise <p>Sistemas Passivos</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Filtro Aeróbico de calcário ✓ Dreno Anaeróbico de calcário ✓ Barreira Permeável Reativa ✓ Pântanos, construindo <i>Wetlands</i> ✓ Reator de fluxo vertical

Fonte: Schneider (2006, p. 22) apud Curi, Ferreira e Silva (2010).

De uma maneira simplificada as técnicas de prevenção consistem em impedir o contato dos minerais sulfetados com a água e o oxigênio (RUBIO; SILVA, 2009). Ritcey (1989) apud Galatto et al. (2007) reforça que a minimização da quantidade de oxigênio em contato com a superfície dos sulfetos, bem como a restrição da penetração de água nas pilhas de rejeito e estéreis que se encontram expostas ao intemperismo seriam os pontos chaves para evitar o desencadeamento da DAM.

Abordando os métodos mais utilizados na mineração, em larga escala pode-se destacar o uso de coberturas secas para os sistemas de prevenção da geração de drenagem ácida de minas (POSSA; SANTOS, 2003; GALATTO et al., 2007). Este método tem se mostrado muito efetivo na aplicação de cinzas pesadas resultantes da queima de carvão mineral como cobertura seca em rejeitos piritosos (GALATTO et al., 2007).

Atualmente a Região Sul do país se depara com uma grande quantidade de rios e córregos já contaminados por este efluente, necessitando de estudos de tratamento que busquem técnicas mais economicamente viáveis para sua minimização (RUBIO; SILVA, 2009).

Os sistemas passivos de remediação da DAM são divididos em passivos

abióticos e passivos bióticos.

De um modo geral estes sistemas abordam as reações naturais, químicas e biológicas, que ocorrem em um reator químico microbiológico controlado, aonde na maior parte do tempo sua alimentação é realizada sem assistência mecânica (GAIKWAD; GUPTA, 2008 apud SILVAS et al., 2011). Este sistema possui pouca manutenção, não requer a contínua adição de reagentes químicos, o escoamento do fluxo hidrológico é obtido pela gravidade (gradiente natural) e também não necessita de energia mecânica para promover a mistura dos agentes neutralizantes. Um exemplo desta utilização são os banhados aeróbicos e anaeróbicos e a redução biológica a sulfetos (RUBIO; SILVA, 2009).

2.4 TRATAMENTO ATIVO

De acordo com Gaikwad e Gupta (2008) apud Silvas et al. (2011), os tratamentos podem ser divididos em duas grandes classes de metodologias: o tratamento passivo e o tratamento ativo, que consiste na adição mecânica de álcalis para elevar seu pH, neutralizando a acidez e posteriormente realizando a precipitação dos metais no efluente que se deseja tratar.

O processo ativo por neutralização/precipitação tem sido o preferido pelas indústrias de mineração de carvão no Brasil. O processo de separação sólido-líquido pode ser aplicado em bacias de decantação, decantadores convencionais, decantadores de lamelas e unidades de flotação por ar dissolvido (RUBIO et al., 2007 apud SILVAS et al., 2011).

Os produtos químicos que realizam o processo de neutralização do efluente necessitam de vários fatores, incluindo os aspectos relativos ao material (custos, disponibilidade, pureza, riscos de manuseio etc.), e as características da drenagem como fluxo, composição e potencial de acidificação (MELLO; DUARTE; LADEIRA, 2014).

Esse processo geralmente envolve enormes quantidades de materiais e qualquer produto químico a ser utilizado deve ser de baixo custo, ter grande disponibilidade e não apresentar risco para o meio ambiente (MELLO; DUARTE; LADEIRA, 2014).

Para um tratamento eficaz é necessário levar em consideração os fatores

técnicos e econômicos da drenagem ácida de mina, a fim de garantir que os padrões de lançamentos dos efluentes serão cumpridos. Como principais fatores técnicos encontram-se a acidez, a vazão e a qualidade do efluente, vazão e qualidade do corpo receptor, volume da bacia de decantação, as espécies e as concentrações dos metais presentes e a qualidade que se deseja alcançar (POSSA; SANTOS, 2003). Deve-se também analisar o local de origem do efluente, pois cada efluente é único podendo haver variações de suas características.

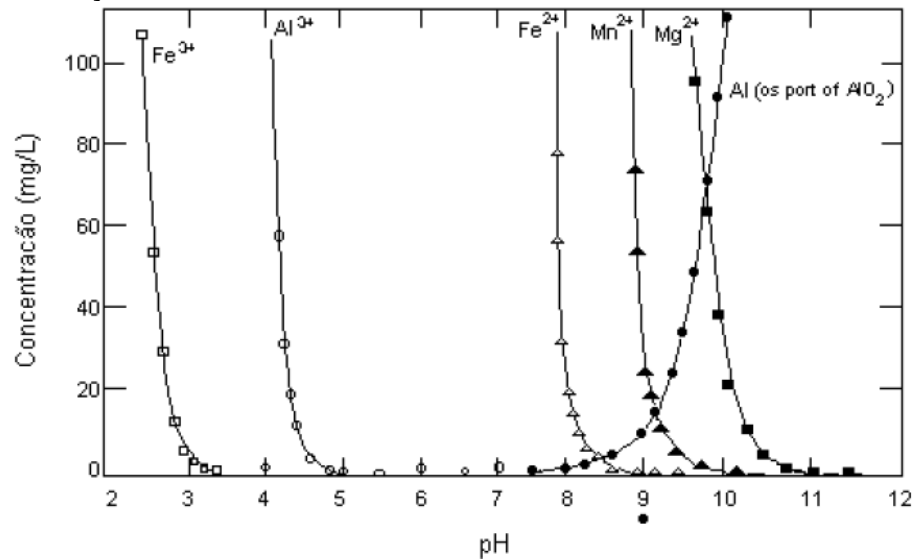
2.4.1 Neutralização e precipitação dos metais

A neutralização de drenagem ácida de mina é comum na maioria dos sistemas de tratamento.

Seu início se dá pela neutralização da acidez com a adição de uma quantidade suficiente de álcalis para aumentar o pH e fornecer íons de hidroxila. Estes reagem com os íons metálicos que estão dissolvidos na água, formando assim, os hidróxidos metálicos insolúveis que precipitam, sendo removidos do efluente por decantação. Sendo assim, um íon de hidroxila neutraliza um íon hidrogênio, tornando esses dois ânions os reagentes fundamentais no tratamento por neutralização (GALATTO, 2003). De modo geral, visa elevar o pH do efluente que se encontra em uma faixa de $\text{pH} < 4$ para uma faixa neutra ou básica de pH entre 6 e 8 (CESARO, 2008).

A Figura 1 representa a relação entre a variação na concentração de íons metálicos com o pH.

Figura 1 - Solubilização teórica de alguns íons metálicos de acordo com o pH da solução.



Fonte: EPA (1993 apud GALATTO, 2009, adaptado).

Segundo Possa e Santos (2003), o íon ferroso (Fe^{2+}) converte-se em hidróxido ferroso a $\text{pH} > 8,5$ e o precipitado apresenta uma coloração verde-azulada. Já na presença de oxigênio, o íon ferroso (Fe^{2+}) se oxida a íon férrico (Fe^{3+}) e, em $\text{pH} > 3,5$ dá origem a um precipitado de coloração laranja-amarelado de hidróxido férrico.

Seguindo o mesmo relatório, o manganês precipita em valores de pH que variam de 9 a 9,5, sendo que algumas vezes é necessário elevar o valor do pH a 10,5 para promover sua completa precipitação. Isso acontece devido à interação que existe entre os metais. A precipitação do ferro em pH 8, removerá uma quantidade considerável do manganês presente por precipitação e isto só ocorrerá se a concentração de ferro for muito superior à de manganês ($\text{Fe}/\text{Mn} > 4$). Se a concentração de ferro for menor torna-se necessário elevar o valor do pH acima de 9 para possibilitar a remoção de manganês. Nesses casos em que se precisa elevar o valor do pH acima de 9,0 é aconselhável a utilização de uma base forte como o NaOH.

Os principais compostos capazes de liberarem os íons de hidroxila e carboxila e que podem contribuir para a neutralização de soluções ácidas, incluem: calcário, carbonato de cálcio, cal hidratada, soda cáustica, carbonato de sódio, etc. (POSSA; SANTOS, 2003).

Para a implantação do tratamento com melhor custo-benefício deve se

levar em consideração os fatores técnicos e econômicos. Neste último estão enquadrados o custo do reagente, custo operacional, investimento inicial em maquinários e equipamentos, taxa de retorno do investimento e fatores de risco para o meio ambiente e operador (POSSA; SANTOS, 2003).

A Tabela 1 apresenta alguns desses compostos químicos e os valores médios atribuídos a cada um para se empregar na drenagem ácida de mina.

Tabela 1 - Principais compostos químicos empregados na DAM.

Nome Comercial	Fórmula	Fator de Conversão	Eficiência de Neutralização	Preço ** (US \$/t)		
				Grande quantidade	Pouca Quantidade	
Cal Hidratada	T	Ca(OH) ₂	0,74	0,9	60	100
Cal Virgem	T	CaO	0,58	0,9	90	240
Soda	sól. T	NaOH	0,9	1	690	990
Cáustica	20% Galão*	NaOH	784	1	0,46	0,6
	50% Galão*	NaOH	258	1	1,1	1,25

*galão americano = 3,785 litros **ano de 1996.

Fonte: Skousen et al. (1996) apud Possa e Santos (2003, adaptado).

O processo de precipitação de constituintes químicos geralmente é realizado em função do pH, entretanto, outros fatores podem contribuir neste processo, como força iônica, temperatura, Eh, estado de oxidação dos metais, concentrações dos metais em solução e suas interações com sólidos precipitados (CAMPANER; SILVA, 2009).

O pH pode ser expresso pela intensidade de uma condição ácida ou alcalina de uma solução. Ele mede a concentração do íon hidrogênio ou sua atividade, essencial para cada fase do tratamento, sendo utilizado na coagulação, floculação, desinfecção e no controle de corrosão (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1991).

Valores baixos de pH indicam soluções ácidas e valores altos apresentam condições alcalinas. O pH 7 tem significado como ponto de referência, possuindo igualdade nas concentrações de íons de hidrogênio e hidroxila (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1991).

São inúmeras as vantagens da neutralização das águas, como: a elevação do pH, precipitação de metais indesejados, redução na concentração de ferro e manganês, remoção da acidez e adição de alcalinidade. Apresenta desvantagens na redução da dureza, podendo a mesma ser aumentada, e os sulfatos também não são reduzidos nesse tratamento (GALATTO, 2003).

Outra desvantagem proveniente da neutralização utilizando reagentes alcalinos é a formação de resíduos (lama) decorrentes do processo de precipitação dos sólidos (CAMPANER; SILVA, 2009), ocasionando dificuldades no seu transporte e conseqüentemente na sua disposição final devido suas características químicas e físicas (CESARO, 2008).

O lodo de cada produto químico possui características diferentes um dos outros. No caso da cal hidratada, a mesma produz um floco denso e de forma granular e já a soda cáustica produz um floco mais gelatinoso e frágil (CAMPANER; SILVA, 2009).

Existe uma série de fatores que devem ser seguidos para que não ocorra interferência na velocidade de reação e na eficiência de remoção dos metais presentes na DAM, como seu estado de oxidação, concentração e interação (POSSA; SANTOS, 2003).

2.4.1.1 Hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio

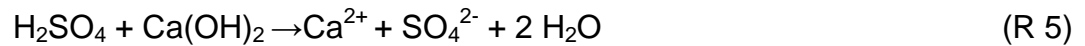
Capazes de liberar íons de hidroxila e carboxila que ocasionam a neutralização de águas com características ácidas, estes compostos são utilizados no processo após a captação e direcionamento do efluente para um tanque de estabilização ocasionando a neutralização dos íons hidrogênio liberados no processo de oxidação da pirita.

Hidróxido de Cálcio (Cal Hidratada)

Comercializada em forma de pó, geralmente hidrofóbica, o que leva a um custo adicional em energia para promover uma mistura eficiente no meio aquoso. Utilizada principalmente para grandes vazões e em efluentes com elevada acidez (POSSA; SANTOS, 2003).

Apresenta valores baixos de custos e maiores valores de alcalinidade na sua composição, sendo usualmente mais utilizada do que os outros produtos químicos.

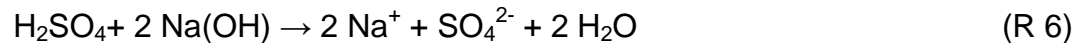
O hidróxido de cálcio reage com a drenagem ácida segundo a reação química:



Hidróxido de Sódio (Soda Cáustica)

“De fácil dispersão e bastante solúvel em água, a soda cáustica pode elevar o valor do pH rapidamente. Por ser mais densa do que a água pode ser aplicada na superfície do efluente, sendo dispersa por ação da gravidade” (POSSA; SANTOS, 2003, p. 240).

A reação química do hidróxido de sódio com a drenagem ácida segundo Possa e Santos (2003, p. 240):



Este produto químico é indicado para drenagens ácidas que apresentam pequenas vazões e altos teores de acidez, mais utilizado quando o efluente possui uma alta concentração de manganês, pois pode elevar com facilidade o valor do pH acima de 10 [...]. As maiores desvantagens de seu uso sob a forma líquida são o custo e o risco a saúde do operador no seu manuseio (POSSA; SANTOS, 2003, p. 240).

“O hidróxido de sódio é cerca de 1,5 vezes mais efetivo para a neutralização que a cal, embora apresente maior custo” (JONHSON; HAKKBERG, 2005 apud SILVAS et al., 2011, p. 22).

2.5 OXIDAÇÃO E REDUÇÃO DOS METAIS

As reações que envolvem a transferência de elétrons de uma espécie para outra são conhecidas por reações de oxidação-redução ou simplesmente reações redox. Assim, os átomos que perdem elétrons são oxidados e os átomos que ganham elétrons são reduzidos (CRUZ, [s.d]), como nas reações 7, 8 e 9:



Reação de Oxidação



Reação de Redução



Desta maneira, pode-se encontrar os agentes oxidantes e redutores desta reação. O agente oxidante sofre redução, sendo que o elemento no estado de oxidação diminui em uma reação redox. Já o agente redutor é aquele que sofre oxidação, no qual o elemento no estado de oxidação aumenta em uma reação redox. Assim, o Na é o agente redutor e o Cl₂ é o agente oxidante. Agentes oxidantes como O₂, Fe₂, Cl₂, MnO₄⁻¹(base), MnO₄ (ácido), Fe⁺² viram produtos quando oxidados, assim sendo encontrados na forma de: O⁻², Fe⁻¹, Cl⁻¹, MnO₂ (base), Mn⁺² (ácido), Fe⁺³ (CRUZ, [s.d]).

As tecnologias de oxidação podem ser classificadas como processos de oxidação química (utilização direta de ozônio, ou peróxido de hidrogênio) e, processos de oxidação avançada – POA's (processos Fenton, foto-Fenton e foto-peroxidação) (GOGATE et al., 2004a apud NOGUEIRA, 2010, p. 28).

Inúmeros oxidantes químicos são utilizados em tratamento de águas e efluentes. Desta maneira quando a aeração natural ou mecanizada não é adequada ou insuficiente, a oxidação química pode ser utilizada (POSSA; SANTOS, 2003).

Os reagentes oxidantes mais comuns são: hipoclorito de cálcio, hipoclorito de sódio, cloro, peróxido de cálcio, peróxido de hidrogênio, ozônio e permanganato de potássio (POSSA; SANTOS, 2003).

O poder oxidante comparativo (apresentado em termos de potencial padrão) de alguns compostos mais comumente utilizados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Potencial padrão para oxidantes mais comuns (em Volts).

Oxidante	Condições do Meio	E _H (V)
Cl ₂	Ácido	1,36
HOCl	Ácido	1,49
	Básico	0,89
ClO ₂	Ácido	1,95
	Básico	1,16
O ₃	Ácido	2,07
	Básico	1,25
H ₂ O ₂	Ácido	1,72
KMnO ₄	Ácido	1,70
	Básico	0,59

Fonte: Jardim e Canela (2004, p. 4, vol. 1).

O emprego de oxidantes aumenta a eficiência do tratamento químico podendo ocorrer redução nos custos do tratamento da drenagem ácida de mina

(POSSA; SANTOS, 2003).

A Tabela 3 apresenta uma série de custos estimados para alguns oxidantes (mercado interno dos EUA).

Tabela 3 - Custos estimados para alguns oxidantes.

Oxidante	\$/Kg	\$/[O]
H ₂ O ₂	1,20-2,00	0,05-0,08
O ₃	3,50	0,19
Cl ₂	0,12-0,20	0,02-0,03
KMnO ₄	2,40-2,90	0,17-1,00
ClO ₂	3,10	0,13

Fonte: Jardim e Canela (2004, p. 4, vol. 1).

A lama resultante dessa precipitação costuma também ser mais fácil de sedimentar.

2.5.1 Ozônio

O ozônio é um dos oxidantes naturais mais poderosos. Reage com poluentes eliminando sua cor e seu odor, podendo ainda ser capaz de reduzir ou eliminar a carga microbiana do efluente a ser tratado (OZÔNIO, 2015).

Segundo a empresa Brasil Ozônio (2008), este produto químico oxida os metais pesados presentes no efluente como: ferro, manganês, íon sulfato e nitrito, não prejudicando o meio ambiente com seus resíduos, pois os mesmos são produzidos no mesmo local, não necessitando de transporte e armazenagem.

O ozônio é um oxidante forte que funciona por meio de reações em ambas as fases, aquosa e gasosa, podendo atuar na oxidação direta, formando reações intermediárias com a presença de radicais livres (TOMIYASU et al., 1985; LANGLAIS et al., 1991).

Para a formação do ozônio é necessário uma descarga elétrica, onde o oxigênio presente no ar do ambiente é captado e recebe uma descarga elétrica quebrando suas moléculas e assim sendo transformado em ozônio (ERENO, 2013).

Os principais custos associados para a geração do ozônio são os equipamentos utilizados e a energia elétrica necessária para gerar o oxidante, que deve ser disponível no local para permitir ozonização (HULING; PIVETZ, 2006 apud CLAYTON et al., 2011).

Segundo Kuosa e Kallas (2010), o ozônio é uma espécie química muito

eficaz para a degradação dos compostos que são persistentes ao tratamento biológico das águas residuais.

O ozônio reverte-se em oxigênio espontaneamente, sem gerar resíduos devido a sua alta reatividade, alta instabilidade e tempo de meia-vida que varia de alguns segundos até algumas horas. Por ser tão instável costuma ser adicionado por meio de um gerador no ponto que se deseja tratar. Estes geradores oferecem suprimento constante de oxigênio puro entre duas placas, ionizadas, para enfim produzir ozônio, garantido a eficiência do tratamento (REDDY; CAMESELLE, 2009).

Para ocasionar a oxidação do efluente é de extrema importância que aconteça contato adequado entre os oxidantes e os contaminantes, pois não apresentam heterogeneidades subsuperficiais e por traçar caminhos preferenciais de fluxo pode resultar em extensos focos de contaminantes não tratados. Cada sistema é dimensionado com base no local específico e suas condições. O tempo total de tratamento é dependente dos objetivos e características específicas do local e deve ser dimensionado de acordo com os mesmos, sendo de suma importância que seja projetado locais específicos para a injeção de ozônio no meio, para que o problema citado acima não venha a ocorrer no tratamento (PLUMMER et al.,[s.d]).

Estudo realizado pela Brasil Ozônio e Coordenação de Desenvolvimento de Processos (CDPRO) M-UTM/Caldas, indicam a potencialidade de oxidação do Ozônio visando à redução de Ferro e Manganês a níveis superiores a 98%, além de Th e Ce a níveis considerados (RIELLA et al., 2015).

O tratamento é realizado pela oxidação dos metais pesados com o ozônio, devido à mudança de nox ou a ligação de oxigênio com os íons. Os íons oxidados tornam-se insolúveis, mudando a coloração da água analisada, sendo esse um indicativo de que o tratamento é eficiente (ANDRADE; CARVALHO, 2014, p. 13).

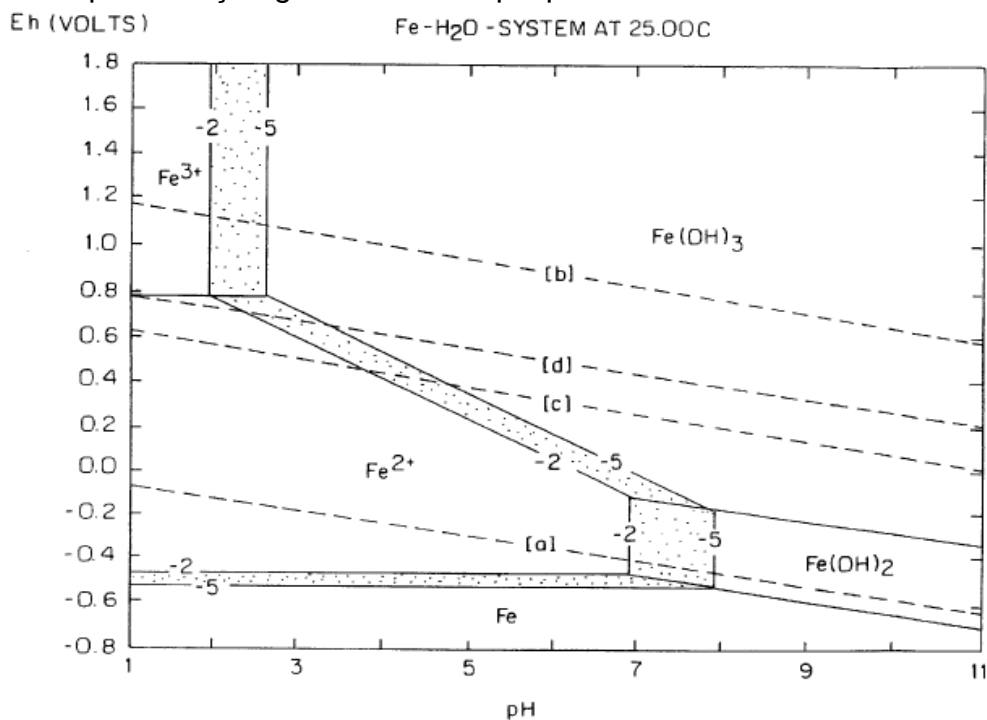
As reações de redução são caracterizadas pela transferência de elétrons a partir de uma espécie (redutor) para outra (oxidante). O agente oxidante de quaisquer espécies químicas é determinado pelo potencial redox padrão e cada espécie tem o seu (BELTRAN, 2004, p. 7).

O potencial de oxi-redução é um indicador empregado para medir a maior ou menor tendência de reação entre uma substancia (ou elemento) em relação à outra, do ponto de vista das reações de oxidação e redução que se somam às *constantes de equilíbrio* e a *energia livre*. Desta forma é medida a reatividade e a mobilidade de qualquer elemento envolvido numa reação química em meio aquoso (SCHNEIDER, 2006, p. 24).

O Ozônio possui um dos maiores potenciais redox padrão, menor somente do que aqueles do átomo de flúor, átomo de oxigênio e de radicais hidroxila, devido ao seu elevado potencial redox padrão. A molécula de ozônio possui uma alta capacidade para reagir com inúmeros compostos (BELTRAN, 2004).

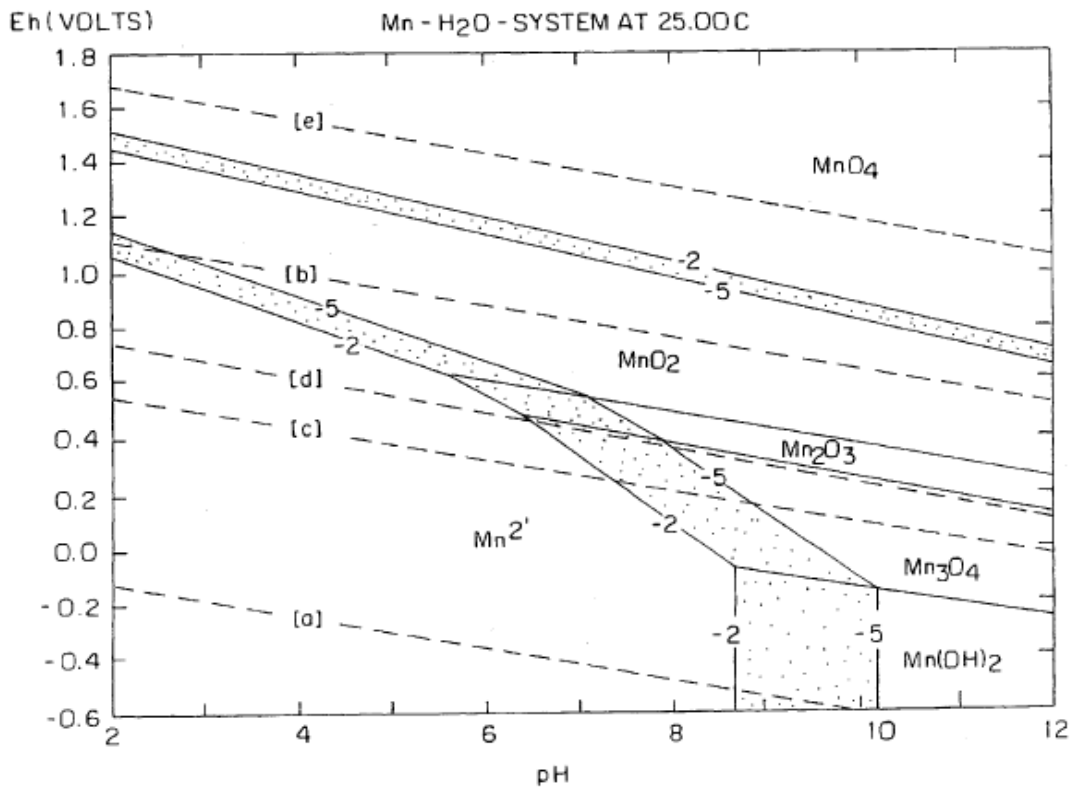
Existe uma correlação entre o pH e o Eh de cada espécie química que prognostica o estado de precipitação, sendo necessário conhecer sua faixa de pH e Eh pois são determinantes para se quantificar o ozônio a ser aportado para a oxidação dos íons metálicos presentes na DAM. A correlação entre o Eh *versus* pH do ferro e do manganês, sendo estes os elementos com maior ocorrência na DAM da mineração do carvão, são mostradas nas Figuras 2 e 3 (SATO et al., 2002).

Figura 2 - Representação gráfica do Eh x pH para o Ferro.



Fonte: Sato et al. (2002).

Figura 3 - Representação gráfica do Eh x pH para o Manganês.



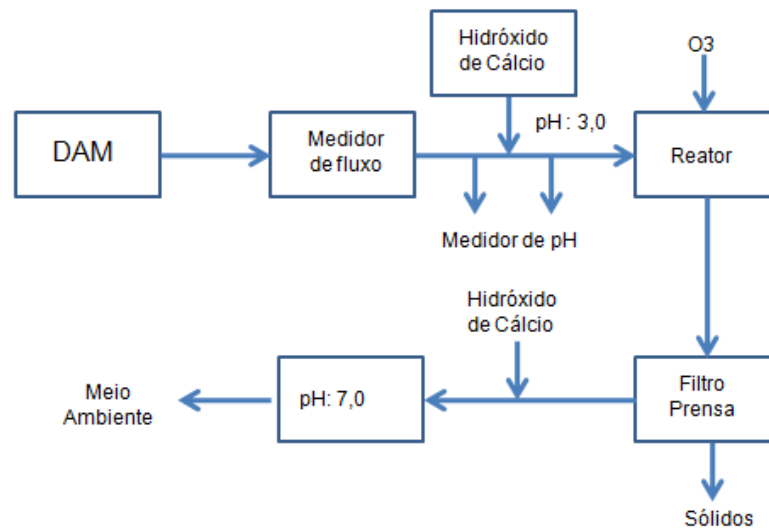
Fonte: Sato et al. (2002).

As Figuras 2 e 3 representam os metais de ferro e manganês, no caso das fases do composto sólido de ferro que são na maioria das vezes formadas por hidróxido instáveis, como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2$, sendo estas as fases que precipitam quando uma base é adicionada e também por oxidação, no caso de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. A área sombreada em torno destes hidróxidos é a região de precipitação de ferro ativo como sólido a partir de seu estado iônico em solução aquosa. O elemento manganês ilustrado também nesta figura, indica que será precipitado como óxido, exceto para o estado de Mn^{2+} . A área sombreada em torno destes óxidos é representada pela região ativa da precipitação de manganês como um sólido a partir do seu estado iônico, em solução aquosa (SATO et al., 2002).

Utiliza-se agente neutralizante para corrigir o pH da DAM até 3, para que o ozônio seja mais efetivo na oxidação e para a correção do pH na saída do processo, para que o efluente esteja em conformidade com os requisitos ambientais e salienta-se que a quantidade de neutralizante usado neste processo é muito inferior à quantidade usada sem o tratamento de ozônio. Observando a redução no consumo do agente neutralizante (cal, calcário, soda cáustica) e também em uma menor produção de lama, resultando em menores lagoas de decantação e diminuindo problemas de geração de resíduos, se pode auferir ganhos econômicos expressivos considerando que o tempo de tratamento tende a ser bastante longo (SATO et al., 2002, p. 4).

Na Figura 4, demonstra-se modelo sistemático do processo do tratamento da DAM utilizando o oxidante ozônio e o reagente cal hidratada.

Figura 4 - Processo sistemático de oxidação e neutralização utilizando ozônio.

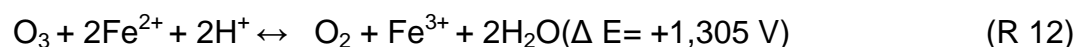
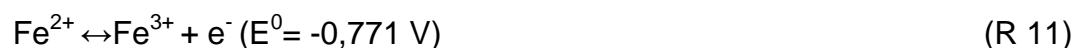
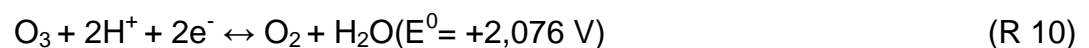


Fonte: do autor (2016).

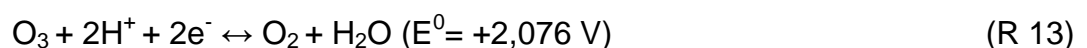
O pH menor que 3 torna o tratamento extremamente difícil, pois o ferro somente irá se alterar de Fe^{2+} para Fe^{3+} . Uma vez que o pH esteja acima de 3,0 ele pode facilmente formar $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e ser precipitado e retido por filtração. O alumínio pode ser removido, pois forma compostos de alumínio hidratado quando realizada uma neutralização controlada ou, ainda, junto com os demais compostos metálicos (SATO et al., 2002).

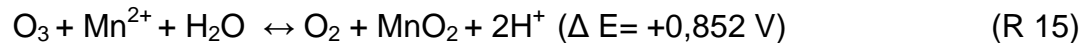
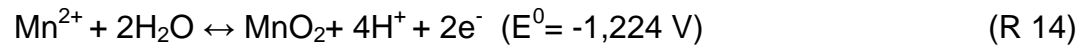
A oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} e do Mn^{2+} para MnO_2 acontece conforme as reações ilustradas abaixo (FOSSATTI et al., [s.d] apud ANDRADE; CARVALHO, 2014).

Reação do Ferro



Reação do Manganês





Segundo Andrade e Carvalho (2014, p.13),

a oxidação de Mn^{2+} em meio ácido não é espontânea, sendo que o potencial eletroquímico da redução do ozônio é suficientemente elevado para que a precipitação de MnO_2 ocorra [...]. Devido ao potencial global da reação de oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} ser maior do que a oxidação de Mn^{2+} a MnO_2 é esperado que a oxidação do ferro ocorra antes da oxidação do manganês [...]. O íon Fe^{3+} é muito pouco solúvel em água e mesmo em pH ácido precipita na forma de hidróxido férrico. A adição contínua de ozônio no meio em que o manganês solúvel foi precipitado pode levar a formação do íon solúvel permanganato (MnO_4^-) [FOSSATTI et al, s.d.] [...]. Este íon possui uma coloração rosácea característica e é um indicativo de que a remoção máxima de manganês já ocorreu. Qualquer adição extra de ozônio não só é desnecessária como também é prejudicial ao objetivo de precipitação completa do manganês solúvel.

O processo de oxidação com ozônio resultará na separação dos metais da água. A água já descontaminada, assim como os óxidos metálicos poderão ser reutilizados (ERENO, 2013).

2.6 ASPECTOS LEGAIS

O lançamento inadequado de efluentes acarreta inúmeras complicações, sendo uma delas o comprometimento da qualidade dos recursos hídricos e o desconforto à população.

Com base na resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 430 de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre os parâmetros de lançamentos de efluentes e contempla e altera a resolução nº 357 de 17 de março de 2005 do CONAMA, se consegue garantir a qualidade dos recursos hídricos.

Os padrões de qualidade desta resolução estão demonstrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Padrões de qualidade, para classificação de efluentes, estipulados pelas Resoluções CONAMA nº430/11.

Parâmetros	Res. Conama 430/11
pH	5 – 9
Resíduos Sedimentáveis (mg/L)	1,0
Ferro Dissolvido (mg/L)	15,0
Manganês Dissolvido (mg/L)	1,0
Cobre Dissolvido (mg/L)	1,0
Zinco Total (mg/L)	5,0
Temperatura	inferior a 40°C,

Teores máx. permitidos em efluentes gerados por qualquer fonte poluidora

Fonte: Res. nº 430/11 do CONAMA.

A Portaria nº 17 - FATMA de 18/04/2002 estabelece os limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências.

Esta Portaria não estabelece limites máximos para o efluente de drenagem ácida de mina. Desta forma, este trabalho será baseado no seu Art. 4º, que estabelece para os limites máximos de toxicidade aguda realizada com *Daphnia magna* o Fator de Diluição 8, conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Limite máximo de toxicidade aguda com *Daphnia magna*.

Parâmetro	Portaria nº017- FATMA de 18/04/2002
Toxicidade Aguda com <i>Daphnia magna</i> (FDd)	8

FDd: Fator de Diluição para *Daphnia magna*.

Fonte: Portaria nº 017/2002- FATMA.

3 METODOLOGIA

Este estudo foi realizado na planta piloto instalada na Mina São Geraldo, localizada em Siderópolis, SC.

3.1 ÁREA DE ESTUDO

A Mina São Geraldo se localiza no município de Siderópolis, SC, na localidade de São Geraldo, lugar que derivou seu nome, margeada pelas águas do rio Sangão (ENGENHARIA E TOPOGRÁFICA, 2009).

O pátio operacional utilizado pela Mina São Geraldo, provém da lavra a céu aberto realizada nos anos de 1970-1980 pela Mina Montenegro (ENGENHARIA E TOPOGRÁFICA, 2009).

O empreendimento possui uma área total de 1006,0 ha, onde 378,0 ha são áreas de jazida mineral e 64,9 desse total de hectares foi utilizado para área operacional, onde operava a usina de beneficiamento, depósito de rejeitos e bacias de decantação e outras estruturas necessárias para operação da mina (ENGENHARIA E TOPOGRÁFICA, 2009).

Em 1984 e 1985 foi implantada a usina de beneficiamento definitiva no local, dotada de britagem, jigue, circuito de finos e bacias de decantação para receber os rejeitos finos e os efluentes finos e operar sem desague direto no rio (água da usina ia para as bacias e retornavam para a usina) (ENGENHARIA E TOPOGRÁFICA, 2009).

Pelo excesso de estoque de carvão na empresa, as atividades chegaram a ser paralisadas em 1985-1988. Um ano depois as atividades retornaram, sendo novamente paralisadas em janeiro de 1999 e o beneficiamento em março de 2000 (ENGENHARIA E TOPOGRÁFICA, 2009).

Esta área sofreu uma série de medidas positivas com respeito à preservação ambiental, principalmente naqueles locais minerados anteriormente a 1980 (ENGENHARIA E TOPOGRÁFICA, 2009).

Em 2002 foi protocolado junto à FATMA o PRAD do setor São Geraldo. Em 2006 a Empresa Rio Deserto obteve a licença ambiental de instalação para a atividade de Recuperação Ambiental de Área Degradada (ENGENHARIA E

TOPOGRÁFICA, 2009).

3.2 PROCEDIMENTOS DO ESTUDO

Os equipamentos utilizados para geração de ozônio foram instalados em um *container* com o objetivo de salvaguardá-los das intempéries.

Com a chegada do *container* foram definidos os seguintes parâmetros: localização do *container* e localização da saída de efluente da mina.

Para a escolha da localização do *container* considerou-se à pequena distância da rede de energia elétrica, assim diminuindo os custos de materiais e mão de obra.

Para a escolha da boca da mina levou-se em consideração a que possuía vazão maior dentre todas as outras daquela área e devido ao efluente ser apenas da galeria, não tendo contato com águas de chuva ou efluentes vindos de outros locais.

A Figura 5 mostra a distância do local da boca da mina e o *container* alocado na Mina São Geraldo.

Figura 5 - Distância entre a boca da mina e a localização do *container*.



Fonte: Google Earth (2016).

O modelo do *container* da Brasil Ozônio que foi utilizado para realizar os tratamentos encontra-se na Figura 6.

Figura 6 - *Container* alocado na Mina São Geraldo.



Fonte: do autor (2016).

No interior do *container* ilustrado na Figura 6, encontram-se os concentradores de oxigênio, os geradores de ozônio, o exaustor e o painel de controle. Pode-se observar que na Figura 7, encontram-se os equipamentos utilizados na estação piloto composta por 3 reatores da Brasil Ozônio (este incluindo tubo de Venturi, medidor de vazão e bomba de recirculação), caixa d'água contendo a DAM bruta (acima do *container*), kit de canos, caixa misturadora (incluindo bomba dosadora), caixa d'água contendo o efluente já tratado (final do tratamento) e o filtro prensa.

Figura 7 - Estação piloto alocada na Mina São Geraldo.



Fonte: do autor (2016).

Na Figura 8 encontra-se o modelo de reator utilizado na planta piloto, composto como mencionado anteriormente, com um medidor de vazão, tubo de Venturi e bomba de recirculação.

Figura 8 - Modelo de reator utilizado na Planta Piloto.



Fonte: do autor (2016).

Para este estudo foram estabelecidos os seguintes parâmetros:

- a) Utilizou-se uma vazão de 10 m³/hora de DAM;
- b) Fez-se uso de dois reatores para o tratamento com o ozônio; e
- c) A coleta da amostra bruta foi realizada com um galão de 5 L para posterior análise e caracterização de seus componentes no laboratório de águas do IPAT.

3.3 REAGENTES

- a) Hidróxido de Cálcio;
- b) Hidróxido de Sódio; e
- c) Ozônio.

3.4 MÉTODOS

Neste item abordaram-se os métodos utilizados para o preparo das soluções dos produtos químicos utilizados para o tratamento da drenagem ácida de mina.

3.4.1 Preparo das Soluções

Utilizou-se hidróxido de cálcio na concentração de 2 M e o hidróxido de sódio na concentração de 5 M, para correção do pH da drenagem ácida de mina.

Para a preparação do hidróxido de cálcio com concentração de 2 M pesou-se 148,18 g do produto e dissolveu-se com água até o volume de 1 L com agitação constante para garantir a homogeneização.

Para a preparação do hidróxido de sódio com concentração de 5 M pesou-se 199,98 g do produto e dissolveu-se com água até o volume de 1 L com agitação constante até a homogeneização.

3.4.2 Preparo das Curvas de Neutralização

O método empregado para a realização das curvas de neutralização foi o titulométrico, realizado no Laboratório Ozônio do Iparque/UNESC. A curva de neutralização é utilizada como suporte para os experimentos em campo, com o objetivo de analisar a quantidade de reagente gasto para alcançar os valores estimados.

3.4.3 Geração do Ozônio

Em um sistema fechado, o ozônio utilizado foi obtido por meio da concentração do oxigênio presente no ar, sendo que o mesmo é composto por aproximadamente 21% de oxigênio. A entrada de ar no *container* foi feita com o auxílio de um exaustor e o oxigênio foi concentrado até 95,5%, em equipamento concentrador de oxigênio da marca Airsep Corporation, modelo PSA Oxygen

Generation Onyx/ Onyx+/Onyx Ultra, auto-suficiente, que utiliza a tecnologia (PSA) de absorção sob pressão para produzir o oxigênio. “ O mesmo faz o processo de limpeza das impurezas, remove a umidade e separa o oxigênio” (ERENO, 2013, p.81).

Em seguida, o oxigênio concentrado foi inserido no gerador de ozônio, modelo 2.1 da Brasil Ozônio, onde uma descarga elétrica transforma o O_2 em O_3 .

Cada gerador de ozônio possui capacidade de produção de aproximadamente $9,8g\ h^{-1}$ de ozônio e concentração de aproximadamente $31g.m^{-3}$.

Na Figura 9, apresenta-se o concentrador de oxigênio e na Figura 10 encontra-se o gerador de ozônio.

Figura 9 - Concentrador de oxigênio.



Fonte: do autor (2016).

Figura 10 - Gerador de ozônio.



Fonte: do autor (2016).

Na Figura 11, mostram-se os concentradores e os geradores dispostos no *container*.

Figura 11 - Posicionamento do gerador e do concentrador de ozônio dentro do *container*.



Fonte: do autor (2016).

Posteriormente, o ozônio gerado é encaminhado para o reator, sendo injetado através de um tubo de Venturi como ilustra a Figura 12, capaz de realizar a mistura do ozônio com a corrente de DAM a ser tratada. “Este sistema possui um alto poder de dissolução de gás no líquido” (ERENO, 2013, p. 81).

Figura 12 - Reatores com tubos de Venturi acoplados nas estruturas, representados nas cores roxa e preta.

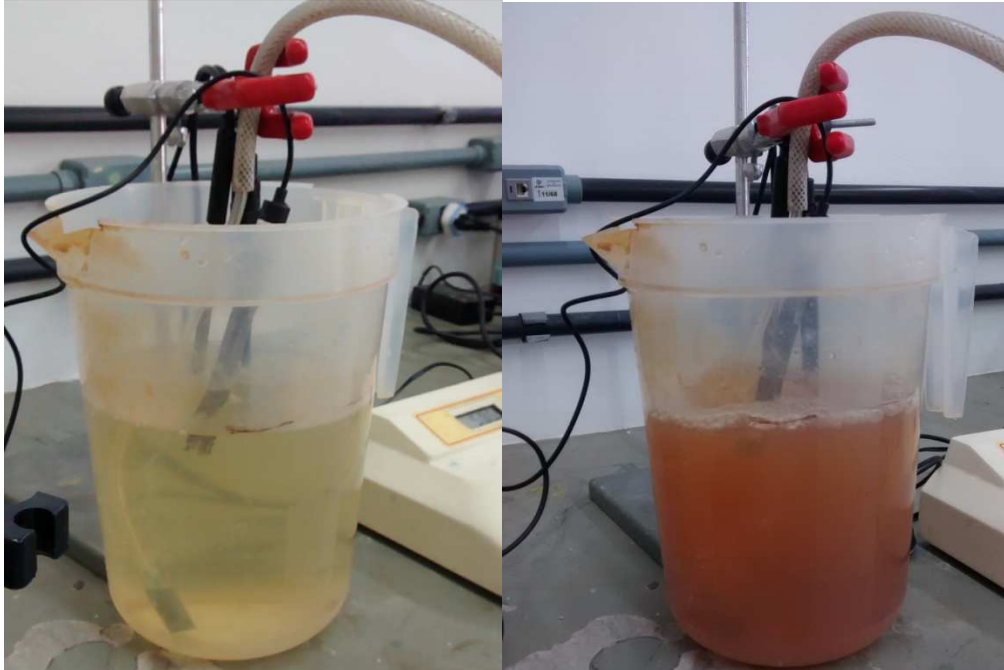


Fonte: do autor (2016).

Nesta etapa ocorreu a oxidação dos metais pesados, onde o ozônio que foi dissolvido na água provocou reações químicas de oxidação, oxidando os íons metálicos que estavam em suspensão na água, transformando-os em óxidos metálicos ou simplesmente metais inertizados (ERENO, 2013).

Na Figura 13, observa-se o processo de ozonização do efluente com o antes (foto da esquerda) e o depois (foto da direita) da ozonização. O efluente já ozonizado ficou com aspecto alaranjado devido à oxidação dos metais principalmente do Fe^{+2} para Fe^{+3} .

Figura 13 - Antes e depois da ozonização da DAM não tratada.



Fonte: do autor (2016).

3.4.4 Ensaio de Neutralização com Hidróxido de Cálcio e Hidróxido de Sódio.

Hidróxido de Cálcio

Com a vazão fixa de $10\text{m}^3/\text{h}$ de DAM, adicionou-se através de uma bomba dosadora a cal hidratada na concentração de 2 M até pH 9,0 em reservatório com agitação mecânica, conforme ilustra a Figura 14.

Figura 14 - Reservatório de agitação da cal hidratada.



Fonte: do autor (2016).

A leitura do pH foi realizada com um pHmetro da marca Quimis, modelo

Q-400A, calibrado com soluções tampão de 4 , 7 e 9. O tempo de leitura para cada amostra foi de 5 minutos. As soluções tampão utilizadas no procedimento de calibração do pHmetro são mostradas na Figura 15.

Figura 15 - Soluções tampão 4, 7 e 9.



Fonte: do autor (2016).

Posteriormente, a DAM tratada foi bombeada para o filtro prensa para separação do sólido e líquido, em seguida sendo descartada para o meio ambiente somente a parte líquida. Os sólidos obtidos neste processo serão futuramente estudados para uso em processos diversos.

Hidróxido de Sódio

Com a vazão fixa de 10 m³/h de DAM adicionou-se através de uma bomba dosadora o hidróxido de sódio na concentração de 5 M até alcançar o pH 9,0 em reservatório com agitação mecânica.

A leitura do pH foi realizada com um pHmetro marca Quimis, calibrado com soluções padrões de 4, 7 e 9. O tempo de leitura para amostra foi de 5 minutos cada um.

Em seguida, a DAM tratada foi bombeada para o filtro prensa para separação do sólido e líquido, sendo a parte líquida descartada para o meio ambiente.

3.4.5 Ensaio de oxidação com ozônio

O tratamento da DAM com a utilização do oxidante ozônio foi executado de duas maneiras. Primeiramente realizou-se o tratamento somente com a utilização do reagente de Ca(OH)₂ em solução de 2M e depois se repetiu este tratamento

utilizando apenas o reagente NaOH em solução de 5M.

Realizou-se o ajuste do pH até 3,0 da drenagem ácida de mina utilizando os reagentes mencionados no parágrafo anterior, sendo adicionados nos reatores conforme mostra a Figura 16. A correção do pH até 3,0 faz se necessário porque caso contrário o ozônio ao em vez de oxidar os íons metálicos, oxidaria a água produzindo água oxigenada (SATO et al., 2002).

Figura 16 - Modelo de Reator Brasil Ozônio.



Fonte: do autor (2016).

Posteriormente, quantificou-se o ozônio a ser injetado nos reatores através do medidor de Potencial Redox, equipamento da marca Tecnal e modelo Tec5 (com um eletrodo de medição de potencial redox da marca Analion, modelo ROX673N) e método de SMEWW - Method 2580 B (potenciométrico).

A DAM tratada já com a presença dos flocos foi encaminhada para a correção do pH até 7,0 por meio dos reagentes e posteriormente recalçada para o filtro prensa onde foram separados os sólidos dos líquidos, sendo a parte líquida liberada para o meio ambiente.

3.4.6 Caracterização físico-química da DAM e quantificação do lodo

Os parâmetros analisados no efluente foram selecionados levando-se em consideração o disposto na resolução CONAMA nº 430 de 2011.

Considerou-se ainda, os elementos presentes na drenagem bruta que excediam as citadas resoluções. Apesar da resolução não exigir o ensaio de toxicidade o mesmo foi realizado para elevar o nível de segurança do tratamento.

A DAM foi caracterizada utilizando ICP-OES, cromatografia iônica, AAS/Chama e potenciométrico para análise quantitativa dos metais, cloretos, condutividade, pH, Potencial Redox, fluoretos e sulfatos.

O pH e o Eh, foram obtidos por meio de pHmetro da marca Quimis, com eletrodos específicos para mensuração do pH e do potencial redox.

A análise de toxicidade aguda com *Daphnia magna* seguiu a metodologia exigida na Associação Brasileiro de Normas Técnicas (ABNT) NBR 12713/2009 (Daphnia) que utiliza a contagem de *Daphnias magnas* e obedeceu aos parâmetros da Portaria Nº 017 - FATMA de 18/04/2002.

Posteriormente dosou-se o NaOH 5M até alcançar pH 3,0, (foi necessário realizar primeiramente o ajuste do pH até 3,0 para se injetar o ozônio, devido à faixa necessária de Eh para a oxidação dos metais). Para ocorrer à precipitação dos metais oxidados, posteriormente adicionou-se novamente a solução de NaOH 5M até atingir pH 7,0 (a escolha do pH 7,0 é para atendimento da Res. nº 430/2011, visto que os metais já foram oxidados e a faixa de precipitação deles corresponde a este valor), assim formando óxidos metálicos que serão precipitados. Para o processo de separação do sólido e do líquido, direcionou-se a amostra para um filtro prensa. Depois se realizou a pesagem do sólido resultante deste processo de filtração para mensurar a quantidade de lodo gerado. Para a solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na concentração de 2M utilizou-se o mesmo procedimento, utilizando-a no lugar da solução de NaOH a 5M.

3.4.7 Realização do Balanço de Massa e Energia

Este procedimento foi utilizado para subsidiar a análise econômica dos tratamentos envolvidos neste projeto.

O balanço de massa foi utilizado para descrever os processos físico-químicos, dentro e fora do sistema, mostrando as concentrações e vazões do efluente a ser tratado, bem como dos subprodutos formados durante o tratamento.

Para a formulação da quantidade utilizada de cada reagente utilizou-se a Equação 3.

$$\text{Massa Molar} = \frac{\text{massa do produto}}{\text{massa atômica} \times \text{volume}} \quad (3)$$

Por meio da realização da curva de neutralização foi possível quantificar o volume necessário para atingir os valores de pH necessários para cada etapa do tratamento e a adequação da Equação 4 para a vazão fornecida de 10 m³/h controlada no processo de tratamento das 3 tecnologias. Para quantificar os valores obtidos antes e após os tratamentos dos parâmetros analisados, utilizou a Equação 4 que fornece a eficiência de remoção:

$$E = \frac{C_e - C_s}{C_e} \times 100 \quad (4)$$

onde:

E = eficiência de remoção (%);

C_e = concentração na entrada; e

C_s = concentração na saída.

Desenvolveu-se o balanço de energia abrangendo todos os equipamentos utilizados no tratamento da DAM, considerando a potência dos reatores, concentrador de oxigênio, gerador de ozônio, exaustor, bomba de recalque, bomba de recirculação, bomba do filtro e a quantidade utilizada de energia elétrica necessária para o funcionamento e execução do tratamento proposto.

3.4.8 Realização da análise econômica – balanço econômico

Após coletados os resultados do balanço de massa, balanço de energia, dados experimentais analisados e verificados em laboratório, foi realizado o balanço econômico, com o objetivo de apresentar valores para cada tratamento, mostrando o mais viável economicamente. Assim, nesta etapa, todos os custos foram organizados e posteriormente analisados com o objetivo de se verificar a viabilidade do projeto.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do estudo das diferentes tecnologias de tratamento de DAM utilizando hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio e o ozônio na estação piloto alocado na Mina São Geraldo, assim como o balanço de massa e energia e os custos que envolveram os tratamentos, serão demonstrados a seguir:

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA DAM NÃO TRATADA

Após ser bombeada diretamente da boca da mina, ilustrada na Figura 4, a DAM ainda não tratada é direcionada para os reatores, aonde posteriormente realizou-se os devidos tratamentos.

O resultado da análise da caracterização da drenagem ácida de mina antes do tratamento e suas respectivas resoluções que definem e estabelecem critérios para o lançamento deste efluente no corpo receptor, são fornecidos nas Tabelas 6 e 7.

Como os tratamentos foram realizados em dias alternados a caracterização da DAM bruta apresentou valores diferentes, sendo dispostas nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6 - Caracterização da drenagem ácida de mina antes do tratamento com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH e NaOH com O_3 .

	DAM Bruta	Resolução nº 430/2011	Portaria FATMA nº 017/2002.
pH	2,8	5,0 a 9,0	NC
Ferro Dissolvido (mg/L)	40,43	15,0	NC
Manganês Dissolvido (mg/L)	5,34	1,0	NC
Alumínio Dissolvido (mg/L)	36,9	NC	NC
Acidez Total (mg/L)	530,4	NC	NC
Condutividade (mS/cm)	2,130	NC	NC
Potencial Redox (mV)	591	NC	NC
Sulfatos (mg/L)	884	NC	NC
Ecotoxicidade (FDd)	48	NC	8

*NC: Não consta

Fonte: dados IPAT (2016).

A Tabela 6 apresenta a caracterização da DAM não tratada utilizada para os tratamentos do o hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio e hidróxido de sódio com o uso do ozônio, sendo estes tratamentos realizados no mesmo dia.

A Tabela 7 trouxe a caracterização somente para o tratamento com o hidróxido de cálcio com o uso do ozônio, realizado em dia alternado aos tratamentos citados anteriormente.

Tabela 7 - Caracterização da drenagem ácida de mina antes do tratamento com Ca(OH)_2 com O_3 .

	DAM Bruta	Resolução nº 430/2011	Portaria FATMA nº 017/2002
pH	2,5	5,0 a 9,0	NC
Ferro Dissolvido (mg/L)	27,62	15,0	NC
Manganês Dissolvido (mg/L)	4,58	1,0	NC
Alumínio Dissolvido (mg/L)	39,6	NC	NC
Acidez Total (mg/L)	410,8	NC	NC
Condutividade (mS/cm)	1,830	NC	NC
Potencial Redox (mV)	625	NC	NC
Sulfatos (mg/L)	670	NC	NC
Ecotoxicidade (FDd)	32	NC	8

*NC: Não consta

Fonte: dados IPAT (2015).

Como pode se observar a DAM nas duas amostras apresentou valores baixos de pH como 2,5 e 2,8 assim sendo caracterizadas como um efluente de meio ácido.

Efluentes com baixos pH dificultam o tratamento, pois consomem uma quantidade maior de neutralizantes para fornecerem a elevação dos valores de pH a níveis aceitáveis dispostos na resolução CONAMA 430/2011.

Os valores de íons metálicos presentes nas amostras, como ferro e manganês, ultrapassaram os valores estipulados pela legislação ambiental.

Os demais parâmetros apesar de não constarem na legislação ambiental resultaram-se em valores muito altos, necessitando da aplicação do tratamento para correção e adequação destes parâmetros para posterior lançamento ao meio ambiente.

O mesmo serve para os resultados dos parâmetros de ecotoxicidade que apresentaram valores muito altos para o permitido pela Portaria da FATMA.

4.2 RESULTADOS DOS ENSAIOS SOMENTE COM O USO DOS NEUTRALIZANTES

Descrição dos resultados obtidos por meio dos tratamentos realizados

somente com adição dos neutralizantes hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio no efluente de DAM.

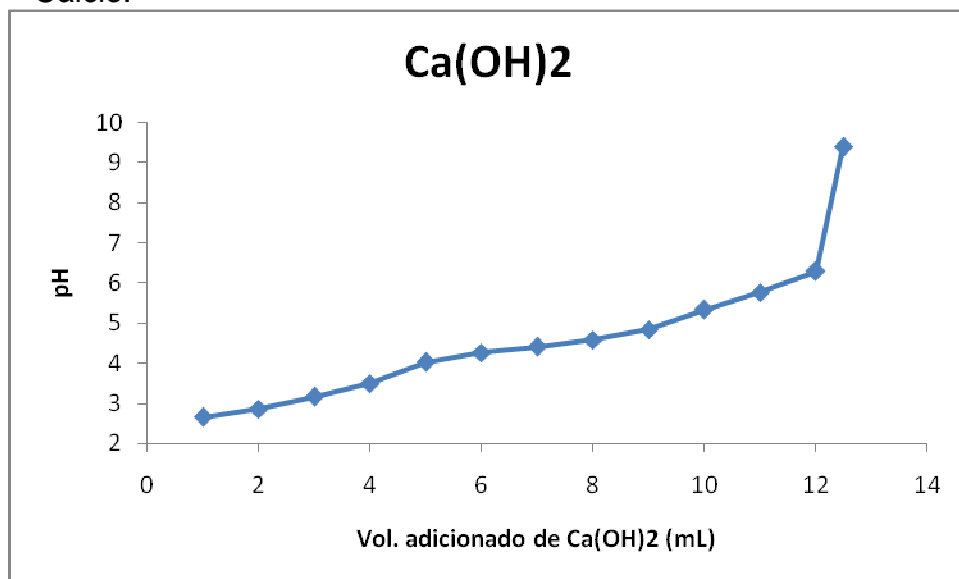
4.2.1 Resultados dos ensaios utilizando Ca(OH)_2

A curva de neutralização bem como os resultados das análises realizadas do tratamento da DAM utilizando somente a adição do reagente Ca(OH)_2 em solução de 2M, estão descritas neste tópico.

Curva de Neutralização

Realizou-se curva de neutralização utilizando 3 litros de DAM com pH inicial de 2,8 e solução de 2M de Ca(OH)_2 , conforme demonstrado na Figura 17.

Figura 17- Representação gráfica da Curva de Neutralização utilizando Hidróxido de Cálcio.



Fonte: do autor (2016).

Por meio da curva de neutralização pode-se analisar a quantidade de reagente utilizada para alcançar estimados valores, como no caso do pH 9 que se necessitou dosar aproximadamente um volume de 12,5 mL de Ca(OH)_2 na amostra do efluente para que se chegasse a esse valor.

Tratamento da DAM

Com o tratamento da DAM com o reagente Ca(OH)_2 , foi possível realizar

novas análises deste efluente e obter novos valores para os parâmetros observados neste estudo, como demonstra a Tabela 8.

Tabela 8 - Caracterização da drenagem ácida de mina com $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Parâmetros	DAM BRUTA	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Resolução nº 430/2011	Portaria FATMA nº 017/2002
pH	2,8	9,0	5,0 a 9,0	NC
Ferro Dissolvido (mg/L)	40,43	4,21	15,0	NC
Manganês Dissolvido (mg/L)	5,34	0,56	1,0	NC
Alumínio Dissolvido (mg/L)	36,9	5,4	NC	NC
Acidez Total (mg/L)	530,4	<0,5	NC	NC
Condutividade (mS/cm)	2,130	1,664	NC	NC
Potencial Redox (mV)	591	65	NC	NC
Sulfatos (mg/L)	884	855	NC	NC
Ecotoxicidade (FDd)	48	2	NC	8

*NC: Não consta.

Fonte: IPAT (2016).

Por meio desta análise, observou-se que o tratamento para fins de legislação ambiental mostrou-se satisfatório, além de corrigir o pH para 9,0 também forneceu uma eficiência de remoção de 89,59% do Fe e 89,51% do Mn, assim enquadrando-os na Resolução do CONAMA nº 430/2011, podendo este ser lançado para o corpo receptor mais próximo.

A análise de toxicidade, embora não apareça na Resolução 430/2011, foi utilizada segundo a Portaria da FATMA nº 017/2002 para enquadrá-la em critérios de lançamento. Assim, obteve-se a diminuição do fator de toxicidade que passou de 48 FDd para 2 FDd, mostrando a qualidade deste tratamento para a minimização da toxicidade no efluente tratado.

Mesmo aqueles parâmetros não citados nas legislações, se mostraram satisfatórios, obtendo uma eficiência de remoção da suas concentrações no efluente tratado de 85,36% do alumínio e quase 100% para acidez total. A condutividade do efluente teve uma redução embora pequena em comparação aos outros parâmetros, passou de 2,130 a 1,664 mS/cm.

Somente a concentração de sulfatos não obteve mudança. Uma explicação para isto se deve ao tipo de tratamento que foi utilizado, sendo que este não altera a concentração de sulfatos.

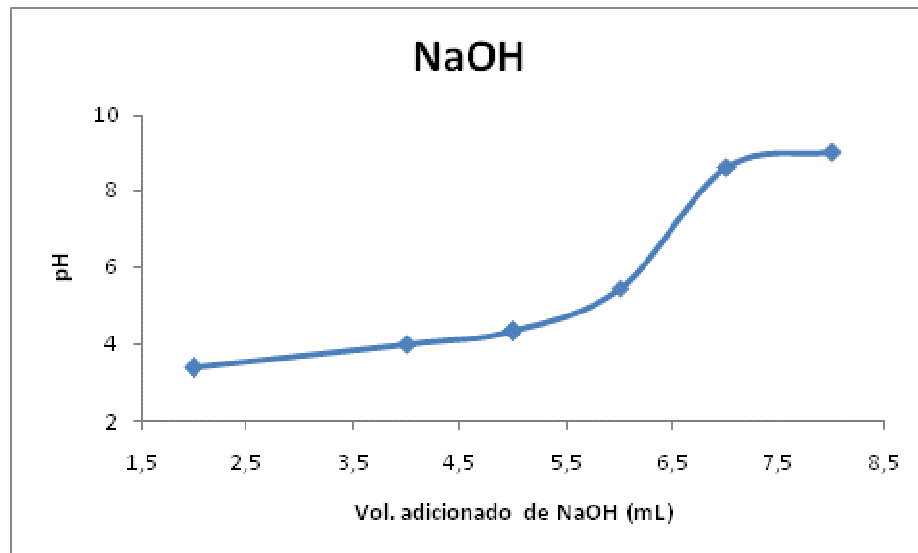
4.2.2 Resultado do ensaio utilizando NaOH

A curva de neutralização bem como os resultados das análises realizadas do tratamento da DAM utilizando somente a adição do reagente de NaOH em solução de 5M, estão descritas neste tópico.

Curva de Neutralização

Realizou-se curva de neutralização utilizando 3,5 litros de DAM com pH inicial de 2,8 e utilizou-se na concentração de 5M o reagente NaOH, conforme demonstrado na Figura 18.

Figura 18 - Representação gráfica da curva de neutralização utilizando hidróxido de sódio.



Fonte: do autor (2016).

Assim, se pode analisar que para atingir o valor de pH 9 foi necessário dosar estimadamente um volume de 8 mL de NaOH na amostra do efluente.

Tratamento da DAM

Com o tratamento da DAM com o reagente NaOH, foi possível realizar novas análises deste efluente e obter novos valores para os parâmetros observados neste estudo, como demonstra a Tabela 9.

Tabela 9 - Caracterização da drenagem ácida de mina com NaOH.

	DAM BRUTA	NaOH	Resolução nº 430/2011	Portaria FATMA nº 017/2002
pH	2,8	9,0	5,0 a 9,0	NC
Ferro Dissolvido (mg/L)	40,43	8,49	15,0	NC
Manganês Dissolvido (mg/L)	5,34	1,00	1,0	NC
Alumínio Dissolvido (mg/L)	36,9	9,6	NC	NC
Acidez Total (mg/L)	530,4	<0,5	NC	NC
Condutividade (mS/cm)	2,130	2,011	NC	NC
Potencial Redox (mV)	591	81	NC	NC
Sulfatos (mg/L)	884	904	NC	NC
Ecotoxicidade (FDd)	48	2	NC	8

*NC: Não consta

Fonte: IPAT (2016).

Por meio desta análise foi possível observar que o tratamento para fins de legislação ambiental mostrou-se satisfatório. Além de corrigir o pH para 9,0 também forneceu uma eficiência de remoção de 79% do Fe e 81,27% do Mn, assim enquadrando-os na Resolução do CONAMA nº 430/2011, podendo este ser lançado para o corpo receptor mais próximo.

Para a análise de toxicidade utilizou-se a Portaria da FATMA nº 017/2002 para enquadrá-la em critérios de lançamento. Assim verificou-se a diminuição do fator de toxicidade que passou de 48 FDd para 2 FDd, mostrando a qualidade deste tratamento para a minimização da toxicidade no efluente tratado.

Mesmo aqueles parâmetros não citados nas legislações, se mostraram satisfatórios, obtendo uma eficiência de remoção das suas concentrações no efluente tratado de 73,98% do alumínio e quase 100% para acidez total. A condutividade do efluente teve uma redução embora pequena em comparação aos outros parâmetros, passou de 2,130 a 2,011 mS/cm.

A concentração de sulfatos obteve uma pequena elevação no resultado final. Uma explicação para isso se deve ao tipo de tratamento que foi utilizado sendo que este não possui características para tratar a concentração de sulfatos.

4.3 RESULTADO DOS ENSAIOS UTILIZANDO O OZÔNIO

Descrição dos resultados obtidos por meio dos tratamentos realizados

com a adição do ozônio e dos neutralizantes hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio no efluente de DAM.

4.3.1 Tratamento utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$

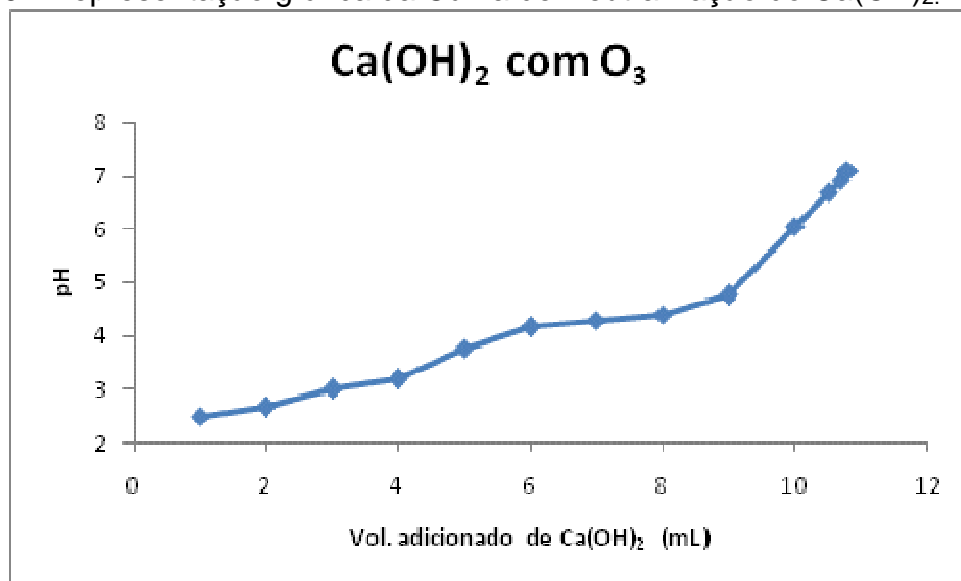
A curva de neutralização bem como os resultados das análises realizadas do tratamento da DAM com o uso do oxidante ozônio e o reagente $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com solução de 2M, estão descritas neste tópico.

Curva de Neutralização

Para a curva de neutralização utilizou-se 3 litros de drenagem ácida de mina com pH inicial de 2,51.

Esta etapa teve como finalidade a obtenção da quantidade necessária de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para alcançar o pH desejado.

Figura 19 - Representação gráfica da Curva de Neutralização do $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Fonte: do autor (2016).

Como ilustrado na Figura 19, para atingir o pH 3,0 foi necessário dosar aproximadamente 3,0 mL de neutralizante e já para a obtenção do pH 7,0 foi necessário acrescentar um volume total correspondente a 10,8 mL em 3L de amostra.

Tratamento da DAM

Para o tratamento da DAM com o uso do oxidante e do reagente Ca(OH)_2 foram realizadas novas análises deste efluente chegando a novos valores dos parâmetros analisados neste estudo, conforme a Tabela 10, que mostra a caracterização da DAM antes e após este tratamento.

Tabela 10 - Caracterização da drenagem ácida de mina utilizando Ca(OH)_2 .

Parâmetros	DAM Bruta	Ca(OH)_2	Resolução nº 430/2011	Portaria FATMA nº 017/2002
pH	2,51	7,0.	5,0 a 9,0	NC
Ferro Dissolvido (mg/L)	27,62	0,09	15,0	NC
Manganês Dissolvido (mg/L)	4,58	0,12	1,0	NC
Alumínio Dissolvido (mg/L)	39,6	0,3	NC	NC
Acidez Total (mg/L)	410,8	1,9	NC	NC
Condutividade (mS/cm)	1,830	1,308	NC	NC
Potencial Redox (mV)	625	344	NC	NC
Sulfatos (mg/L)	670	682	NC	NC
Ecotoxicidade (FDd)	32	1	NC	8

*NC= Não consta

Fonte: IPAT (2015/2016).

Analisando a Tabela 10, observa-se que o tratamento para fins de legislação ambiental mostrou-se satisfatório, e que além de corrigir o pH para 7,0 também forneceu uma eficiência de remoção de 99,67% do Fe e 97,38% do Mn, eficiências de remoção maiores do que no tratamento sem ozônio, assim enquadrando-os na Resolução do CONAMA nº 430/2011, podendo este ser lançado para o corpo receptor mais próximo.

A análise de toxicidade, embora não conste na Resolução 430/2011, utilizou a Portaria da FATMA nº 017/2002 para enquadrá-la em critérios de lançamento. Assim obteve-se a diminuição do fator de toxicidade que passou de 32 FDd para 1 FDd, um resultado extraordinário, mostrando a eficiência deste tratamento para a minimização da toxicidade no efluente tratado.

Mesmo aqueles parâmetros não citados nas legislações, se mostraram satisfatórios, obtendo uma eficiência de remoção da suas concentrações no efluente tratado de 99,24% do alumínio e 99,54% da acidez total. A condutividade do efluente teve uma redução embora pequena em comparação aos outros parâmetros, passou

de 1,830 a 1,308 mS/cm.

Somente a concentração de sulfatos não obteve mudança. Uma explicação para isto se deve ao tipo de tratamento que foi utilizado, sendo que este não altera a concentração de sulfatos.

4.3.2 Tratamento utilizando NaOH

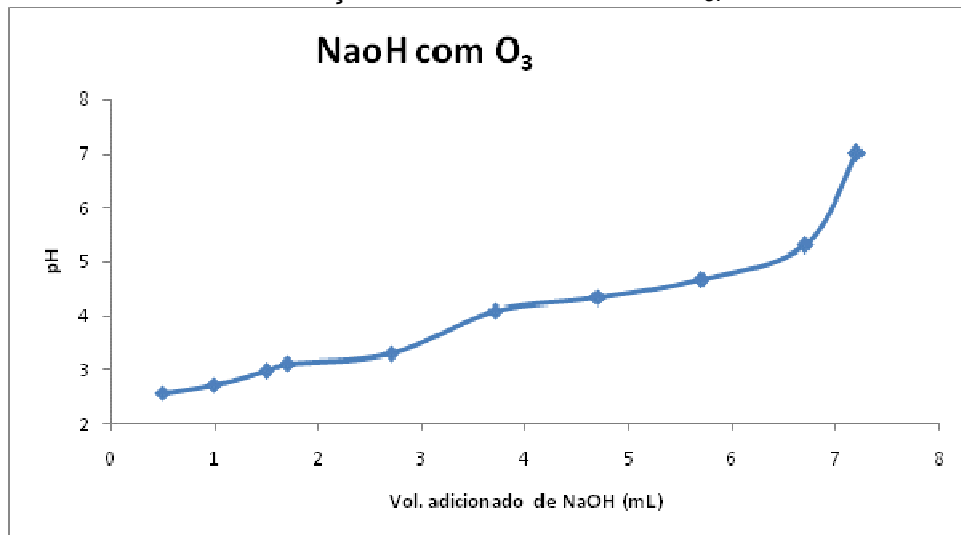
A curva de neutralização bem como os resultados das análises realizadas do tratamento da DAM com o uso do oxidante ozônio e o reagente NaOH com solução de 5M, estão descritas neste tópico.

Curva de Neutralização

Para a curva de neutralização utilizou-se 3 litros de drenagem ácida de mina com pH inicial de 2,8.

Esta etapa teve como finalidade a obtenção da quantidade de NaOH necessária para alcançar o pH desejado no processo de tratamento.

Figura 20 - Curva de Neutralização do NaOH utilizando O₃.



Fonte: do autor (2016).

Como ilustrado na Figura 20, para atingir o pH 3,0 foi necessário dosar aproximadamente 1,7 mL de neutralizante e para obtenção do pH 7,0 foi necessário acrescentar um volume total correspondente a 7,2 mL.

Tratamento da DAM

No tratamento da DAM com o uso do oxidante e do reagente NaOH foram realizadas novas análises deste efluente chegando a novos valores dos parâmetros analisados neste estudo, conforme tabela 4, que mostra a caracterização da DAM antes e após este tratamento.

Na Tabela 11, apresenta-se a caracterização da DAM antes do tratamento e a DAM após o tratamento com NaOH.

Tabela11 - Caracterização da drenagem ácida de mina com NaOH.

	DAM BRUTA	NaOH	Resolução nº 430/2011	Portaria FATMA nº 017/2002
pH	2,8	7,0	5,0 a 9,0	NC
Ferro Dissolvido (mg/L)	40,43	1,37	15,0	NC
Manganês Dissolvido (mg/L)	5,34	0,29	1,0	NC
Alumínio Dissolvido (mg/L)	36,9	4,8	NC	NC
Acidez Total (mg/L)	530,4	<0,5	NC	NC
Condutividade (mS/cm)	2,130	2,027	NC	NC
Potencial Redox (mV)	591	64	NC	NC
Sulfatos (mg/L)	884	891	NC	NC
Ecotoxicidade (FDd)	48	1	NC	8

*NC= Não consta.

Fonte: IPAT (2016).

Analisando a Tabela 11, observa-se que o tratamento para fins de legislação ambiental mostrou-se satisfatório. Além de corrigir o pH para 7,0 também forneceu uma eficiência de remoção de 96,61% do Fe e 94,57% do Mn, assim enquadrando-os na Resolução do CONAMA nº 430/2011, podendo este ser lançado para o corpo receptor mais próximo.

A análise de toxicidade, embora não consta na Resolução 430/2011, utilizou a Portaria da FATMA nº 017/2002 para enquadrá-la em critérios de lançamento, assim obteve-se a diminuição do fator de toxicidade que passou de 48 FDd para 1 FDd, mostrando um resultado extraordinário, e a qualidade deste tratamento para a minimização da toxicidade no efluente tratado.

Mesmo aqueles parâmetros não citados nas legislações, se mostraram satisfatórios, obtendo uma eficiência de remoção das suas concentrações no efluente tratado de 87% do alumínio e quase 100% de eficiência para a acidez total.

A condutividade do efluente teve uma redução embora pequena em comparação aos outros parâmetros, passou de 2,130 a 2,027 mS/cm.

Somente a concentração de sulfatos não obteve muita mudança. Uma explicação para isto se deve ao tipo de tratamento que foi utilizado, sendo que este não altera a concentração de sulfatos.

4.4 QUANTIFICAÇÕES DOS LODOS GERADOS

Realizou-se a análise com a intenção de quantificar a geração de lodo para cada tecnologia aqui aplicada e a partir dos seus resultados subsidiar o balanço de massa, conforme a Tabela 12.

Tabela 12 - Quantidade de lodo gerado para cada tratamento.

Tecnologia de Tratamento		Concentração (Molar)	Quantidade de Lodo (kg/h)
Sem Ozônio	Ca(OH) ₂	2	7,92
	NaOH	5	6,45
Com Ozônio	Ca(OH) ₂	2	3,13
	NaOH	5	7,06

Fonte: do autor (2016).

Os resultados da quantidade de lodo gerado (kg/h) constantes da Tabela 12, são apresentados sob a forma de hidróxido/óxidos, principalmente, e mostram resultados com pouca variação entre si, exceto pela concentração de lodo derivada do tratamento com o uso do ozônio e posteriormente adição do reagente de Ca(OH)₂ que resultou em 3,13 kg/h.

Com estes resultados pode-se realizar um estudo futuro para sua aplicação em outros processos e/ou atividades.

4.5 BALANÇO DE MASSA

Para o desenvolvimento do balanço de massa, analisaram-se as concentrações de cada produto químico que se fez presente nos tratamentos. Foram analisados por etapas. Primeiramente verificou-se o tratamento com a utilização apenas de Ca(OH)₂; em seguida somente com NaOH; depois com Ca(OH)₂ utilizando o oxidante ozônio e por fim com NaOH utilizando o oxidante ozônio.

O peso molecular para Ca(OH)₂ foi considerado 74 g/mol e para o NaOH

40 g/mol.

Ainda estimou-se que não houve perda no volume líquido de entrada e saída dos tratamentos, sendo conservada a mesma vazão do início ao fim de 10m³ que equivalem a 10000 kg de efluente por hora, considerando que a densidade do efluente é semelhante à densidade da água.

Para Ca(OH)₂ sem a utilização do oxidante ozônio

A quantidade de cal hidratada utilizada para a solução de 2M foi de 148 g/L.

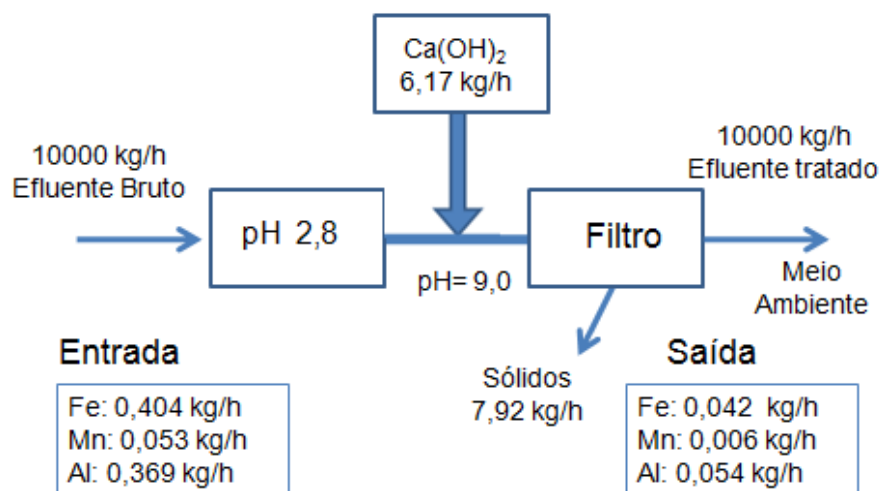
Sabendo-se que foi necessário 12,5 mL para obter do pH 9,0, conclui-se que a quantidade de reagente contida em 1 litro da amostra foi de 1,85 g de Ca(OH)₂.

Para uma vazão de 10m³/h foi necessário utilizar 6,17 kg/h de Ca(OH)₂ para efetuar o tratamento.

Para a determinação da quantidade de lodo gerado em uma hora de tratamento foi necessário realizar a pesagem da massa retida nas placas do filtro prensa que resultaram no valor de 7,92 kg.

A representação do balanço de massa desse tratamento encontra-se na Figura 21.

Figura 21 - Fluxograma do Balanço de Massa do processo de tratamento utilizando Ca(OH)₂.



Fonte: do autor (2016).

Na Figura 21, em relação à entrada e saída de sólidos do balanço de

massa, observou-se a entrada de 0,404 kg/h de Fe, 0,053 kg/h de Mn e 0,369 kg/h de Al e a saída de 0,042 kg/h de Fe, 0,006 kg/h de Mn e 0,054 kg/h de Al (elementos encontrados na forma iônica). Ainda deve ser computada a entrada de 6,17 kg/h de hidróxido de cálcio para efetuar a precipitação dos metais e correção do pH. Assim, totalizando uma quantidade de sólidos na saída de 7,92 kg/h de lodo.

A explicação para a quantidade final de sólido ter sido maior do que a apresentada no começo é devido à formação de hidróxidos onde as moléculas da água de constituição foram acrescentadas ao balanço de massa.

Para NaOH sem a utilização do oxidante ozônio.

A quantidade de soda cáustica utilizada na solução de 5M foi de 200g/L.

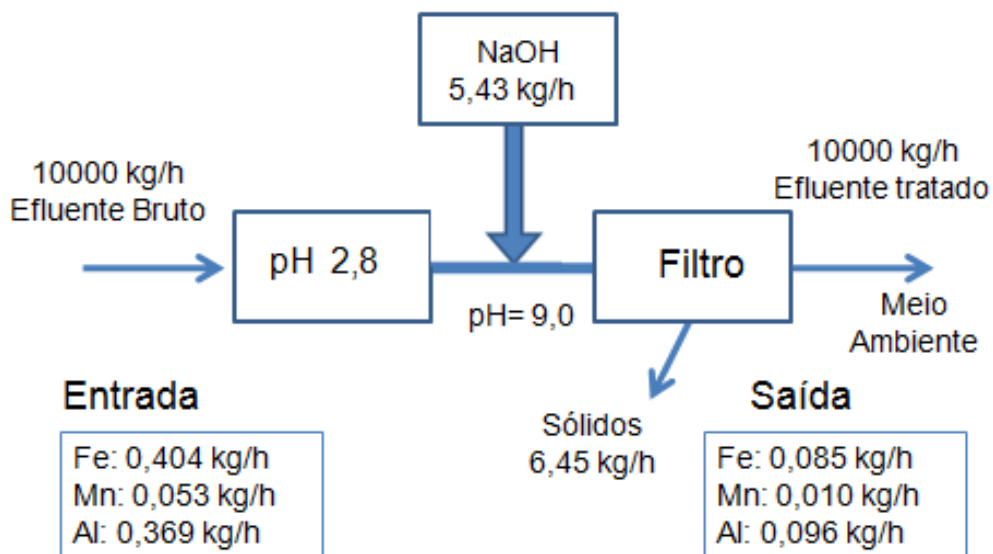
Sabendo-se que foi necessário 9,5 mL para obter o pH 9,0 conclui-se que a quantidade de reagente contida em 1 litro da amostra foi de 1,9 g de NaOH.

Desta forma, para uma vazão de 10m³/h foi necessário utilizar 5,43 kg/h de NaOH para efetuar o tratamento.

Para a determinação da quantidade de lodo gerado em uma hora de tratamento foi necessário realizar a pesagem da massa retida nas placas do filtro prensa que resultaram no valor de 6,45 kg.

A representação do balanço de massa desse tratamento encontra-se na Figura 22.

Figura 22 - Fluxograma do Balanço de Massa do processo de tratamento utilizando NaOH.



Fonte: do autor (2016).

Na Figura 22, em relação à entrada e saída de sólidos do balanço de massa, observou-se a entrada de 0,404 kg/h de Fe, 0,053 kg/h de Mn e 0,369 kg/h de Al e a saída de 0,085 kg/h de Fe, 0,010 kg/h de Mn e 0,096 kg/h de Al (elementos encontrados na forma iônica). Ainda deve ser computada a entrada de 5,43 kg/h de hidróxido de sódio para efetuar a precipitação dos metais e correção do pH.

Obteve-se uma quantidade de sólidos na saída correspondente a 6,45 kg/h de lodo.

A explicação para a quantidade final de sólidos ter sido menor do que a apresentada na entrada seria, possivelmente, pela deposição de sólidos nos reatores e tubulações.

Para Ca(OH)_2 com a utilização do oxidante ozônio.

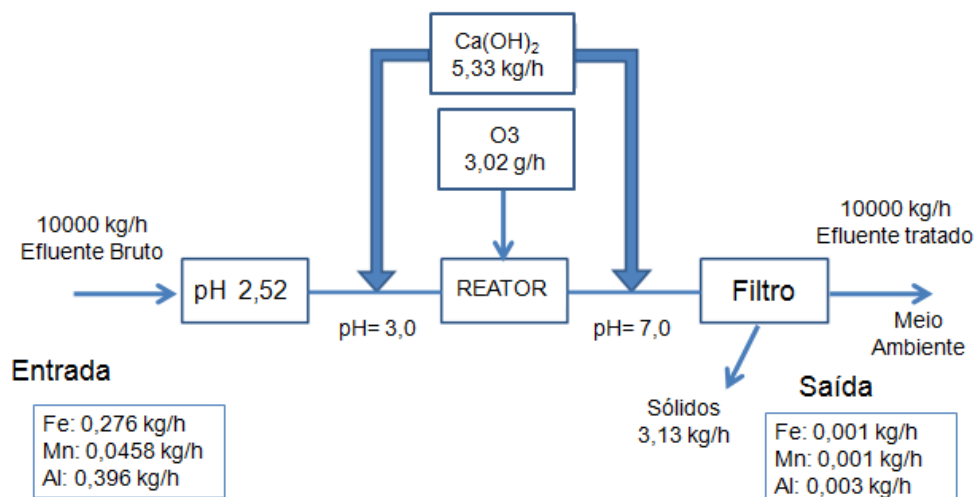
A quantidade de cal hidratada na solução de 2 M foi de 148 g/L.

Sabendo-se que para obter o pH 3,0 e 7,0 foi necessário um total de 10,8 mL conclui-se que a quantidade de reagente contida em 1 litro da amostra foi de 1,60 g de Ca(OH)_2 . Para uma vazão de 10m³/h fez-se necessário a utilização de 5,33 kg/h de Ca(OH)_2 para efetuar o tratamento.

Desta forma, para a determinação da quantidade de lodo gerado em uma hora de tratamento foi necessário realizar a pesagem da massa retida nas placas do filtro prensa que resultaram no valor de 3,13 kg.

A representação do balanço de massa desse tratamento encontra-se na Figura 23.

Figura 23 - Fluxograma do Balanço de Massa do processo de tratamento utilizando Ca(OH)_2 e O_3 .



Fonte: do autor (2016).

Na Figura 23, em relação à entrada e saída de sólidos do balanço de massa, observou-se a entrada de 0,276 kg/h de Fe; 0,046 kg/h de Mn e 0,396 kg/h de Al e a saída de 0,001 kg/h de Fe; 0,001 kg/h de Mn e 0,003 kg/h de Al (elementos encontrados na forma iônica). Ainda deve ser computada a entrada de 5,33 kg/h de hidróxido de cálcio para efetuar a precipitação dos metais e correção do pH.

Obteve-se uma quantidade de sólidos na saída correspondente a 3,13 kg/h de lodo.

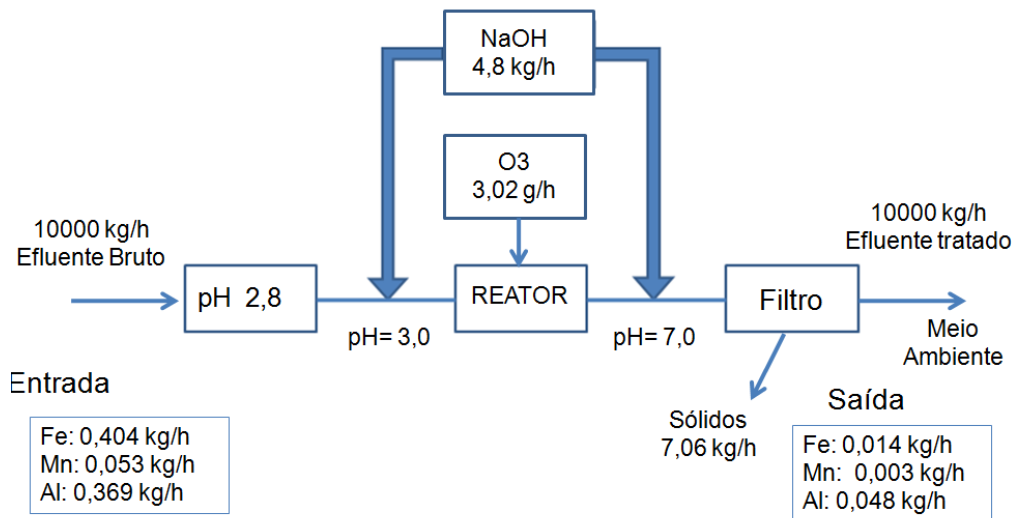
A explicação para a quantidade final de sólido ter sido menor do que a apresentada na entrada é devido ao menor uso de cal hidratada para o tratamento. Isso se deve ao fato de não necessitar elevar o pH até 9,0, para a precipitação do Mn, pois em presença de ozônio o mesmo precipita em pH inferior a 7,0. A presença de ozônio reduz a quantidade de íons metálicos que se ligariam com a cal hidratada.

Para NaOH com a utilização do oxidante ozônio.

A quantidade de soda cáustica utilizada na solução de 5 M foi de 200 g/L, sendo estimado o uso de 7,2 mL do reagente para as correções de pH, resultou-se que em 1 litro da amostra apresentava a concentração de 1,44 g de NaOH. Para uma vazão de 10m³/h fez-se necessário a utilização de 4,8 kg de NaOH para efetuar o tratamento.

Desta forma, para a determinação da quantidade de lodo gerado em uma hora de tratamento foi necessário realizar a pesagem da massa retida nas placas do filtro prensa que resultaram no valor de 7,06 kg/h. A representação do balanço de massa desse tratamento encontra-se na Figura 24.

Figura 24 - Fluxograma do Balanço de Massa do processo de tratamento utilizando NaOH e O₃.



Fonte: do autor (2016).

Na Figura 24, em relação à entrada e saída de sólidos do balanço de massa, observou-se a entrada de 0,404 kg/h de Fe, 0,053 kg/h de Mn e 0,369 kg/h de Al e a saída de 0,014 kg/h de Fe, 0,003 kg/h de Mn e 0,048 kg/h de Al. (elementos encontrados na forma iônica). Ainda deve ser computada a entrada de 4,8 kg/h de hidróxido de sódio para efetuar a precipitação dos metais e correção do pH.

Obteve-se uma quantidade de sólidos na saída correspondente a 7,06 kg/h de lodo.

Com base no que foi estudado, o uso do ozônio deveria diminuir a geração de sólidos no final do tratamento, sendo que no balanço de massa apresentado para esta condição ocorreu o contrário. Devido o curto período de desenvolvimento deste trabalho não foi possível realizar novos testes, ficando esse indicado para trabalho futuro.

4.6 BALANÇO DO CONSUMO DE ENERGIA

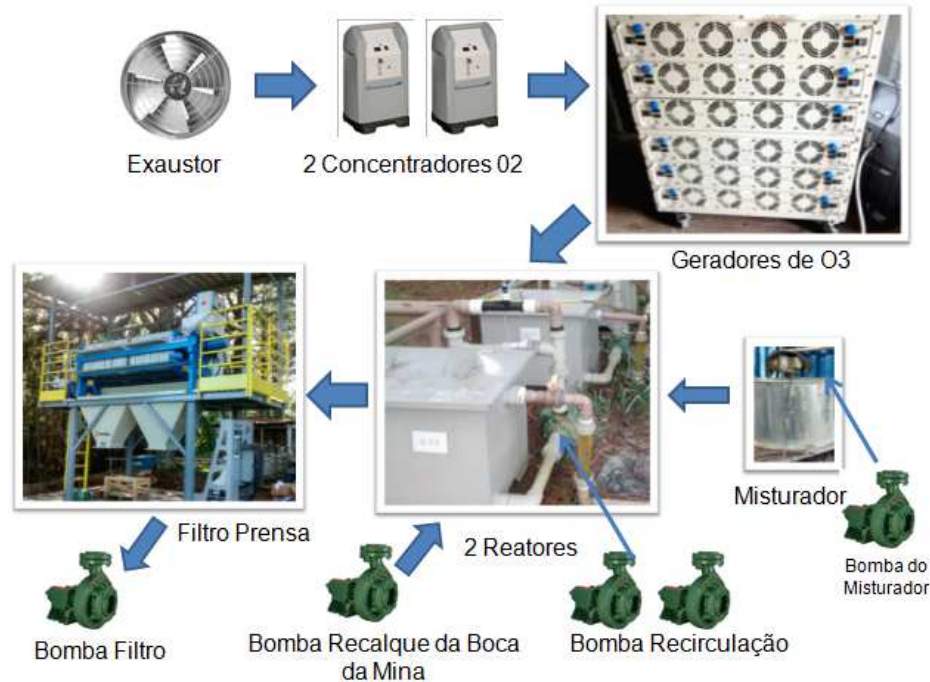
Foram realizados testes para a determinação do consumo de energia necessária para a operação da planta piloto.

Utilizando o Ozônio

Os equipamentos utilizados para o funcionamento da ETE em 1 hora de

tratamento utilizando ozônio foram: quatro gavetas com oito geradores de ozônio, dois concentradores de oxigênio, duas bombas centrífugas dos reatores, uma bomba centrífuga de recalque (boca da mina), um misturador (preparo das soluções), um exaustor e uma bomba do filtro prensa, como ilustra a Figura 25.

Figura 25 - Fluxograma dos equipamentos utilizados na Planta Piloto.



Fonte: do autor (2016).

Para estipular o consumo de energia necessário para o funcionamento dos equipamentos no processo de tratamento utilizando ozônio, foi preciso quantificar e prescrever as potências de cada equipamento, conforme Tabela 13.

Tabela 13 - Equipamento x Potência.

Nº	Equipamento	Potência para cada equipamento (W)	Potência Total (W)
8	Geradores de O ₃	880	7040
2	Bomba Recirculação	2206,5	4413
1	Bomba Recalque boca da mina	7355	7355
1	Exaustor	184	184
2	Concentradores de O ₂	550	1100
1	Misturador/Agitador	552	552
1	Bomba (filtro)	7355	7355
Total (W)			28000

Fonte: do autor (2016).

A partir da coleta desses dados foi possível calcular o balanço do consumo de energia, conforme Equação 5.

$$E = \frac{28000}{1000} \cdot 1h = 28 \text{ kW.h} \quad (5)$$

sendo:

E = energia.

Assim, mensurando que para um tratamento de 10 m³/h com ozônio utilizou-se aproximadamente 28 kW.h de energia.

Somente com o uso dos reagentes

Considerou-se que para o tratamento realizado em 1h sem a utilização de ozônio, os equipamentos necessários seriam somente: uma bomba centrífuga de recalque (boca da mina), um misturador (preparo das soluções), uma bomba do filtro prensa, conforme analisado na Tabela 14.

Tabela 14 - Equipamento x Potência

N°	Equipamento	Potência Total (W)
1	Bomba Recalque boca da mina	7355
1	Misturador/Agitador	552
1	Bomba (filtro)	7355
Total (W)		15262

Fonte: do autor (2016).

A partir da coleta desses dados foi possível calcular o balanço do consumo de energia, conforme Equação 6.

$$E = \frac{15262}{1000} \cdot 1h = 15 \text{ kW.h} \quad (6)$$

sendo:

E = energia.

Assim, mensurando que para um tratamento de 10 m³/h sem ozônio utilizou-se aproximadamente 15 kW.h de energia.

4.7 BALANÇO FINANCEIRO

Ressaltando que foram desconsiderados os insumos como mão de obra e custos dos equipamentos, levou-se em consideração para este cálculo somente o custo do kW/h e o custo dos reagentes.

Realizou-se embasado na vazão de 10 m³ de efluente tratado em 1 hora.

Para melhor entendimento, os cálculos foram separados de duas maneiras: primeiro calcularam-se os que usaram somente os neutralizantes nos seus tratamentos e posteriormente os que utilizaram o oxidante ozônio e os neutralizantes.

Tratamento somente com o uso dos neutralizantes

Neste item calculou-se o custo necessário para a operação do processo de tratamento somente com o uso dos reagentes Ca(OH)₂ e o NaOH.

A Tabela 15 mostra o valores gastos com o uso do reagente Ca(OH)₂.

Tabela 15 - Balanço financeiro da Ca(OH)₂.

	Consumo	Custo (R\$/kWh)	10m³/h (R\$)
Energia	15kW.h	0,64	9,60
Ca(OH) ₂	6,17 kg/h	0,37 /kg	2,28
TOTAL (R\$)			11,88

Fonte: do autor (2016).

Observou-se que o balanço financeiro baseado em 10m³/h de tratamento realizado com a Ca(OH)₂ totalizou um custo de R\$ 11,88 para sua aplicação. A explicação para este valor foi devido ao consumo do neutralizante utilizado, custando cerca de R\$ 2,22. Já o consumo de energia totalizou um custo de R\$ 9,60.

A Tabela 16 mostra os valores gastos com o uso do reagente NaOH.

Tabela 16 - Balanço financeiro do NaOH.

	Consumo	Custo (R\$/kWh)	10m³/h (R\$)
Energia	15 kW.h	0,64	9,60
NaOH	5,43 kg/h	8,99/kg	48,81
TOTAL (R\$)			58,42

Fonte: do autor (2016).

O balanço financeiro utilizando o neutralizante NaOH apresentou valores superiores ao do balanço financeiro com Ca(OH)_2 , sendo que em $10\text{m}^3/\text{h}$ foram necessário R\$58,42 para a sua operação.

Uma explicação para este fato está no preço do neutralizante que custou cerca de R\$ 8,99/kg enquanto seu concorrente custou apenas R\$ 0,37/kg. Desta forma, analisou-se uma economia de R\$ 46,54 para o uso do tratamento com o hidróxido de cálcio.

Tratamento com ozônio e neutralizantes

Neste item, calculou-se o custo necessário para a implantação do processo de tratamento utilizando o ozônio com os reagentes Ca(OH)_2 e o NaOH.

A Tabela 17 mostra o valores gastos com o uso do neutralizante Ca(OH)_2 .

Tabela 17 - Balanço financeiro do Ca(OH)_2 com O_3 .

	Consumo	Custo (R\$/kWh)	10m³/h (R\$)
Energia	28kW.h	0,64	17,92
Ca(OH)_2	5,33 kg/h	0,37 /kg	1,97
TOTAL (R\$)			19,90

Fonte: do autor (2016).

O custo total deste tratamento foi de R\$19,90, tendo em vista uma vazão de $10\text{m}^3/\text{h}$, com custo total de R\$ 17,92 para o consumo de energia e R\$ 1,97 para o consumo de reagente.

A Tabela 18 mostra o valores gastos com o uso do reagente NaOH.

Tabela 18 - Balanço financeiro do NaOH com O_3 .

	Consumo	Custo (R\$/kWh)	10m³/h (R\$)
Energia	28kW.h	0,64	17,92
NaOH	4,8 kg/h	8,99/kg	43,15
TOTAL (R\$)			61,07

Fonte: do autor (2016).

O custo total deste tratamento foi de 61,07 reais, tendo em vista uma

vazão de 10m³/h com um custo de energia de 17,92 reais e um custo de neutralizante de 43,15 reais.

Observou-se que este tratamento gerou mais gastos para desenvolvê-lo do que o citado anteriormente, apresentando uma diferença de R\$ 41,17.

4.8 COMPARAÇÕES DOS RESULTADOS

Com base nas concentrações utilizadas para cada reagente, pode-se verificar que os tratamentos com o uso do ozônio obtiveram maiores reduções do consumo dos neutralizantes do que aqueles que dispensaram a sua utilização.

Com base nas análises realizadas até o momento, os testes na planta piloto indicam que o tratamento com as três tecnologias obtiveram eficiência para os parâmetros de ferro, manganês e alumínio, conforme Tabela 19.

Tabela 19 - Caracterização das eficiências para as três tecnologias de tratamento.

Parâmetros	Ca(OH) ₂ (%)	NaOH (%)	Ca(OH) ₂ e O ₃ (%)	NaOH e O ₃ (%)
Ferro Dissolvido (mg/L)	89,59	79	99,67	96,61
Manganês Dissolvido (mg/L)	89,51	81,27	97,38	94,57
Alumínio Dissolvido (mg/L)	85,36	73,98	99,24	87

Fonte: do autor (2016).

Por meio da análise da Tabela 19, pode se constatar que as melhores eficiências foram encontradas nos tratamentos que utilizaram o ozônio.

Notou-se que o melhor resultado entre eles foi o do hidróxido de cálcio com percentuais de eficiência de 97,38% a 99,67%.

Observou-se também que o tratamento utilizando hidróxido de sódio com ozônio apresentou percentuais de eficiência semelhantes ao do hidróxido de cálcio, sendo que a eficiência menor foi para o parâmetro de alumínio, com 87% enquanto com o outro teve 99,24%.

Compararam-se os resultados das análises de ecotoxicidade por meio da Tabela 20, onde se fez o uso da caracterização das amostras de DAM utilizadas antes do tratamento, para melhor visualização da eficiência dos resultados.

Tabela 20 - Comparação dos resultados para o parâmetro de toxicidade.

Parâmetros	DAM Bruta	Resultado	Ca(OH) ₂	NaOH	Ca(OH) ₂ e O ₃	NaOH e O ₃
Ecotoxicidade (FDd)	Amostra DAM 01	48	2	2	-	1
	Amostra DAM 02	32	-	-	1	-

Fonte: do autor (2016).

A amostra 01 foi utilizada para os tratamentos com o hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio e hidróxido de sódio com o uso do ozônio, enquanto utilizou-se a amostra 02 somente para a realização do tratamento com hidróxido de cálcio e ozônio. A justificativa para se terem duas amostras como mencionado no item 4.1 foi devido os tratamentos serem realizados em dias alternados.

Observou-se que tanto a amostra 01 quanto a amostra 02 apresentaram valores altos de ecotoxicidade comparados com aqueles estabelecidos para a Portaria da FATMA nº 017/2002 que permitem valores até 8 FDd.

Embora os tratamentos resultem em valores adequados a legislação entre 1 e 2, notou-se que os que obtiveram valores iguais a 1 foram aqueles que fizeram o uso do oxidante.

Avaliando-se os resultados frente à legislação ambiental vigente, Resolução CONAMA N°430/11, observa-se que todos os parâmetros atendem a mesma, podendo estes ser lançados nos recursos hídricos próximos sem que altere a qualidade do mesmo.

Tabela 21 - Comparação entre os processos de tratamento para 10m³/h.

Reagentes	Quantidade utilizada de Neutralizante (kg/h)	Produção de Lodo (kg/h)	Balanco financeiro (R\$/h)
TRATAMENTO SEM OZÔNIO			
Ca(OH) ₂	6,17	7,92	11,88
NaOH	5,43	6,45	58,42
TRATAMENTO COM OZÔNIO			
Ca(OH) ₂	5,33	3,13	19,90
NaOH	4,8	7,06	61,07

Fonte: do autor (2016).

Por meio da avaliação realizada com o auxílio da Tabela 21, foi observado o consumo de neutralizante obtido para cada tratamento, assim como a quantidade de lodo resultante deste processo e seus respectivos balanços financeiros, que tiveram como finalidade mostrar o custo (R\$) resultante da

aplicação de cada um destes tratamentos.

Desta forma, pode-se fazer uma avaliação do custo-benefício dos tratamentos. Assim, concluiu-se que os tratamentos utilizando o hidróxido de sódio embora eficientes, foram os que se mostraram menos economicamente viáveis, apresentando valores de R\$ 58,42 para o tratamento somente com o neutralizante e de R\$ 61,07 para o tratamento acompanhado com ozônio. Seguindo esta linha, notou-se que estes tratamentos também geraram grandes quantidades de lodo após os processos de filtração, obtendo cerca de 6,45kg/h para o primeiro caso e 7,06 kg/h para o segundo caso.

Ainda neste contexto avaliou-se que os tratamentos utilizando o hidróxido de cálcio mostraram-se mais economicamente viáveis, apresentando valores de R\$11,88 e R\$19,90.

Outro parâmetro que pode ser analisado nestes tratamentos foi à quantidade produzida de resíduo e concluiu-se que o uso do ozônio apresentou menores quantidades de lodo, sendo este um fator diferencial entre eles.

Gerações menores de resíduo são muito importantes para o ponto de vista ambiental, prevendo menores riscos de acidentes no caso de construções de bacias de decantação que pode ocorrer desabamentos da estrutura, escoamento do material para o meio ambiente e possível arraste junto com o efluente tratado para o corpo hídrico. De maneira geral, com a implantação do filtro prensa (método utilizado neste trabalho para a separação do sólido do líquido), diminuiria a necessidade de maiores investimentos para o descarte ou utilização deste resíduo em outros segmentos. Por apresentar menores quantidades o gasto com a destinação e/ou manutenção seria menor do que os outros que geraram maiores quantidades de lodo.

5 CONCLUSÃO

As atividades e práticas efetuadas no Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) de Engenharia Ambiental foram direcionadas ao estudo do tratamento da DAM utilizando hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio e ozônio em uma planta piloto, bem como, pesquisas e ensaios experimentais para avaliação do custo-benefício entre os mesmos e a eficiência de remoção dos íons metálicos e a quantificação do lodo gerado.

Baseado nos estudos realizados até o momento, os testes em escala piloto, conforme resultados apresentados anteriormente tiveram a seguinte eficiência:

a) Foram quantificados os neutralizantes obtendo valores de 5 a 6 (kg/h) para aqueles sem a aplicação do ozônio e de 4 a 5 (kg/h) para os que se fizeram o seu uso;

b) Nos dois tratamentos foi quantificado 3,02 g/h de ozônio, visto que o tempo da sua aplicação foi a mesma;

c) O pH de todos os tratamentos estão dentro do que a legislação ambiental permite;

d) Foram alcançadas reduções acima de 99% para o tratamento com o uso do hidróxido de cálcio com ozônio para os parâmetros de Fe e Al, bem como a acidez total que foi reduzida a 99,54%;

e) O elemento manganês obteve uma eficiência menor, de 97,38%, porém enquadrou-se aos limites permitidos pela legislação ambiental;

f) De forma geral foram alcançadas eficiências acima de 73% para os demais tratamentos em relação aos parâmetros de Fe, Mn e Al;

g) Analisou-se que as melhores eficiências foram encontradas nos tratamentos que utilizaram o ozônio em sua aplicação;

h) Os resultados dos parâmetros analisados enquadram-se ao permitido pelas legislações ambientais, Resolução nº430/2011 e Portaria da FATMA nº017/2002; e

i) Foi permitido quantificar as gerações de lodo dos tratamentos, com valores de 3,13 a 7,95 (kg/h). Desta forma o que obteve a menor geração de resíduo foi o hidróxido de cálcio com o uso do ozônio.

Em relação às quantidades de lodos geradas, deverão ser realizados estudos mais elaborados com novos ensaios (químicos e físicos) para mais exatidão dos resultados e para futuras aplicações do lodo.

Os tratamentos utilizando o ozônio além de diminuir as quantidades utilizadas de neutralizantes para se chegar ao pH desejado (7,0) não necessitam alcançar o pH 9,0 (ou valores mais altos) no caso dos tratamentos sem a aplicação do ozônio, desta forma visando-se economizar na compra deste material.

Foi possível também visar reduções nas gerações de resíduo, sendo este possivelmente encaminhado para futuras aplicações. Uma vantagem destes tratamentos estaria na aplicação do neutralizante para correção do pH 7,0 após o uso do filtro prensa, restando no lodo apenas os óxidos e hidróxidos metálicos que podem trazer valores agregados para este resíduo. Outra vantagem está em se fazer esta neutralização após o filtro prensa com o hidróxido de cálcio que resultaria em sulfato de cálcio facilmente comercializado.

É de suma importância enfatizar que a utilização do ozônio visa menores impactos ao meio ambiente, pois após sua aplicação este se converte em oxigênio espontaneamente sem gerar resíduos, contribuindo para a melhoria da qualidade de vida dos seres vivos.

Por meio da utilização do balanço de massa baseado em 10m³/h de tratamento de DAM, foi possível fornecer subsídios para aplicação da avaliação econômica das tecnologias utilizadas.

Com o balanço de energia foi possível fornecer uma estimativa da quantidade de energia necessária para cada tratamento, obtendo valores de 28kW.h para aqueles que utilizaram o ozônio e de 15kW.h para aqueles que não utilizaram o oxidante.

Com a realização dos balanços de massa e de energia foi desenvolvido a avaliação econômica dos tratamentos e a possível análise do melhor custo-benefício.

Os melhores resultados foram adquiridos por aqueles que utilizaram o uso do ozônio. E entre estes o custo-benefício foi melhor para o hidróxido de cálcio com o uso do ozônio, sendo que este além de ser economicamente viável, produziu menores quantidades de resíduo sólido.

Sugere-se para futuras aplicações que sejam elaborados novos testes

com períodos maiores (uma semana ou mais), com vazões constantes, com a finalidade de se verificar com mais exatidão a eficiência e o custo-benefício dos tratamentos.

REFERÊNCIAS

AMARAL, J. E.; KREBS, A. S. J. Drenagem ácida da mineração de carvão e sua interrelação com metais pesados e recarga de aquíferos na bacia carbonífera do estado de Santa Catarina. Criciúma. In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E XVII ENCONTRO NACIONAL DE PERFURADORES DE POÇOS [2003-2008].

AMARAL, José Eduardo do, et al. **Mitigação Ambiental de Áreas Degradadas pela Mineração de Carvão em Santa Catarina**. SATC – Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina. Disponível em: <<http://www.portalsatc.com/site/adm/arquivos/10739/030520121631482.PDF>>. Acesso em: 02 abr.2016.

ANDRADE; Larissa Pacheco; CARVALHO, Luiz Gustavo da Fonseca. **Uso de Ozônio (O3) para remoção de metais pesados de águas de Drenagem Ácida de Minas na INB/CALDAS**. 2014. 38 f. TCC (graduação em Engenharia Química). Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.

BELTRAN, Fernando J. **Ozone Reaction Kinetics for water and Wastewater. System**. [s.l.], [s.d].

BELOLLI, Mario; QUADROS, Joice; GUIDI, Ayser. **A história do Carvão em Santa Catarina**. 2002. Mpressa Oficial do Estado de Santa Catarina. Disponível em: <http://www.siecesc.com.br/pdf/livro_carvao/a_historia_do_carvao_de_santa_catarina.pdf>. Acesso em: 16 mar. 2016.

BRASIL. **Lei Estadual nº 14.675**, de 13 de abril de 2009. Institui o Código Estadual do Meio Ambiente de Santa Catarina e dá outras providências. Disponível em: www.mp.sc.gov.br/portal/site/.../estadual/leis/le_14675_2009.doc. Acesso em: 10 abr. 2016.

BUZZI, Daniella Cardoso. **Aplicação da Eletrodiálise no tratamento da Drenagem Ácida de Minas visando à recuperação de ácido sulfúrico**. 2012. 137 f. Tese (Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

CAMPANER, Veridiana Polvani; SILVA, Wanilson Luiz. Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão. **Quim. Nova**, v.32, n.1, p.146-152, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000100028. Acesso em: 10 abr. 2016.

CARBONÍFERA CATARINENSE. **Carvão mineral**: o que é um carvão mineral. Disponível em: <<http://www.carboniferacatarinense.com.br/carvaomineral.php>>. Acesso em: 30 mar. 2016.

CESARO, Diego. **Estudo comparativo da eficiência do processo de tratamento**

de drenagem ácida de mina (DAM) por floculação/decantação e flotação por ar dissolvido (FAD) na remoção de metais. 2008. 81 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, Criciúma, 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 430** 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. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 10 abr. 2016.

CRUZ, Antonio G. Bernardo da. Reações Químicas. **Química Geral**, p. 148-168, [s.l], [s.d].

CURI, Adilson; FERREIRA, Guilherme Stopa; SILVA, José Margarida. **CBMINA**. Trabalhos Técnicos. Uma análise descritiva dos principais métodos empregados para controle da DAM. 2010, 6. ed. Disponível em: <http://www.cbmina.org.br/media/palestra_6/T46.pdf>. Acesso em: 07 abr. 2016.

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA DA ESCOLA POLITÉCNICA/USP. Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Metalurgia Extrativa –

LABORATÓRIO DE RECICLAGEM, TRATAMENTO DE RESÍDUOS E METALURGIA EXTRATIVA - LAREX. **Tratamento da Drenagem Ácida de Minas Visando a Obtenção de Ácido Sulfúrico e a Recuperação de Metais.** São Paulo, SP. Disponível em: <<http://www.pmt.usp.br/Larex/trabalhos/Obtencao%20Acido%20Sulfurico.pdf>>. Acesso em: 20 mar. 2016.

ENGENHARIA E TOPOGRÁFICA - MAP. Plano de Recuperação de Áreas Degradadas. Criciúma, SC, abr. 2009. Disponível em: <<https://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/conteudo/riodeserto/prads/Sao%20Geraldo.pdf>>. Acesso em: 20 mar. 2016.

EMPRESA RIO DESERTO. Sobre a Rio Deserto: nossa história.2015. Disponível em:<<http://www.riodeserto.com.br/sobre-nos>>.Acesso em: 14 abr. 2016.

ERENO, Dinorah. Ozônio trata resíduos de mineração: empresa paulistana tem projeto para limpar água e solo contaminados por metais pesados em mina de urânio. **Pesquisa FAPESP**, São Paulo, n. 205, p.78-81, mar. 2013. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2013/03/15/ozonio-trata-residuos-de-mineracao/>>. Acesso em: 03 maio 2016.

FATMA – Portaria nº 017 de 18/04/2002: Estabelece os Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. Estabelece os Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. 2002. Disponível em: <http://www.carvaomineral.com.br/abcm/meioambiente/legislacoes/bd_carboniferas/agua/portaria_017-2002_na_integra.pdf>.

Acesso em: 20 abr. 2016.

GALATTO, Sergio Luciano. **Flotação por dissolvido (FAD) no tratamento da Drenagem Ácida de Mina**. 2003. 90 f. TCC (graduação em Engenharia Ambiental). Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2003.

GALATTO, S. L., et al. Emprego de coberturas secas no controle da drenagem ácida de mina - estudos em campo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, p. 229-236, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522007000200014> Acesso em: 30 mar. 2016.

JARDIM, Wilson F.; CANELA, Maria Cristina. Caderno Temático: Fundamentos da Oxidação Química no Tratamento de Efluentes e Remediação de Solos. **Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP**, Campinas, v.1, 2004.

KRISHNA R. REDDY; CAMESELLE, Claudio (Editores). **Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater**, fev.2009.

KUOSA, Mark; KALLAS, Juha. Multicomponent reaction models in ozonation and reduction in the number of model parameters. **Department of Chemical Engineering**, Lappeenranta University of Technology, Finland, p. 12010.

LABORÁTORIO NACIONAL DE ENERGIA E GEOLOGIA - LNEG. **Proposta para uma Estratégia de Remediação**. Disponível em: <www.lneg.pt/download/3316/Capitulo_8.pdf>. Acesso em: 15 abr. 2016.

MELLO, Jaime; DUARTE, Helio; LADEIRA, Ana. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola: Origem e Controle do Fenômeno Drenagem Ácida de Mina**. 2014. 24-29 p. Disponível em: <qnesc.s bq.org.br/online/cadernos/08/06-CTN4.pdf>. Acesso em: 16 mar. 2016.

NOGUEIRA, Maria Rita Chaves. **Tratamento de efluentes líquidos através de adsorção e oxidação catalítica utilizando catalisadores mistos de ferro e manganês**. 2010. 85 f. Monografia (Especialização) - Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/93684/277302.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 18 maio 2016.

OZONIOR: the ozone way. the ozone way. 2015. Disponível em: <<http://www.o3r.com.br/>>. Acesso em: 16 abr. 2016.

PLUMMER, Charles R. et al. **Ozone Sparge Technology for Groundwater Remediation**. [200?]. Disponível em: <[http://www.neiwpc.org/tanks2008/presentations/OzoneSpargeTechnologyforGroundwaterRemediation\(1\).pdf](http://www.neiwpc.org/tanks2008/presentations/OzoneSpargeTechnologyforGroundwaterRemediation(1).pdf)>. Acesso em: 10 abr. 2016.

POSSA, Mário Valente; SANTOS, Maria Dionísia Costa dos. Tratamento de

Drenagem Ácida de Mina por Processo de Neutralização Controlada. In: SEMINÁRIO BRASIL - CANADÁ DE RECUPERAÇÃO AMBIENTAL DE ÁREAS MINERADAS, Florianópolis, dezembro 01-03, 2003, p. 234-251.

RICHTER, Carlos AZEVEDO NETTO, José M. de. **Tratamento de Água:** Tecnologia atualizada. 4. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1991.

RIELLA, Humberto Gracher et al. **Oxidação por O₃ para recuperação de solo e água contaminados por metais pesados originados na drenagem ácida de bota-foras e barragens de rejeitos em mina de urânio.** Minas Gerais, Brasil Ozonio, 2015. 38 slides, color.

RUBIO, Jorge; SILVA, Renato. Tratamento ativo de drenagem ácida de minas de carvão: tendências tecnológicas. **Portal Tratamento de Água**, Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental – UFRGS, Porto Alegre/RS, n. 290, p. 1, 2009.

SATO et al. **RECOVERY/REMOVAL OF METALLIC ELEMENTS FROM WASTE WATER USING OZONE**, USA, n. 6, 485,696 B1, 26 nov. 2002, p.1-9, 2002.

SCHNEIDER, Carlos Henrique. **Controle da drenagem ácida de minas na mineração de carvão de Santa Catarina:** caso da Mina Um II – Verdinho. 2006. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Tecnologia Mineral e Metalurgia Extrativa, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2006.

SILVAS, Flávia Paulucci Cianga, et al. Caracterização e neutralização de drenagens ácidas de minas provenientes da mineração de carvão em Santa Catarina. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, São Paulo, n. 20, p.1-10, 2011, anual. TOMIYASU et. al, 1985; LANGLAIS et. al, 1991.

SIEGRIST, R. L.; CRIMI, M.; SIMPKIN, T. J. Situ chemical oxidation for groundwater remediation. In: WILSON, Clayton; BENJAMIN, Petri; SCOTT, Huling. **Fundamentals of isco using ozone.** New York, USA: Springer, 2011, Cap.5.