

# **CETEM**

**Centro de Tecnologia Mineral  
Ministério da Ciência e Tecnologia**

**Coordenação de Processos Mineraiis – COPM**

## **Aspectos Ambientais nos Setores Mineiro e Metalúrgico**

Jorge Rúbio  
Cristiane Oliveira  
Renato Silva

**Rio de Janeiro  
Agosto/2010**

**CCL00390010**

**Comunicação Técnica elaborada para o Livro Tratamento de Minérios, 5ª Edição – Capítulo 17 – pág. 753–793.  
Editores: Adão B. da Luz, João Alves Sampaio e  
Sílvia Cristina A. França.**

## ASPECTOS AMBIENTAIS NOS SETORES MINEIRO E METALÚRGICO

**Jorge Rubio**

PhD pelo Imperial College  
Royal School of Mines University of London  
Professor do Departamento de Engenharia de Minas  
Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental da UFRGS

**Cristiane Oliveira**

Engenheira Química, Mestre em  
Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental da UFRGS

**Renato Silva**

Tecnólogo em Controle Ambiental, Doutor em  
Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental da UFRGS



## APRESENTAÇÃO

---

Neste capítulo são discutidos aspectos relevantes sobre a geração de problemas ambientais, as formas de poluição e o tratamento de efluentes líquidos e sólidos (poeiras) gerados nos setores mineiro e metalúrgico. São analisados os sistemas ativos no tratamento de drenagens ácidas de minas (DAM), por neutralização-precipitação-floculação-flotação ou sedimentação lamelar, para remoção de íons (ânions e cátions).

## INTRODUÇÃO

---

Os setores mineiro e metalúrgico aparecem dentro das indústrias que mais impactam o meio ambiente, devido manusearem grandes volumes de água, sólidos, óleos (emulsionados ou não), reagentes residuais, gases, elementos com propriedades radioativas, entre outros que, inevitavelmente, poluem via poeiras, efluentes contendo colóides, reagentes químicos, metais pesados dissolvidos, poluentes na forma de aerossóis, dentre outros.

Devido à estes fatos, estes setores assumem a responsabilidade social e ambiental, trabalhando dentro dos mais rigorosos padrões de qualidade internacionais visando à preservação da saúde humana e de seu *habitat*. Assim, estas atividades estão sendo integradas à sociedade dentro de um conceito de desenvolvimento sustentável constituído de acordos convenientes à ambas. Dentro deste contexto, a política ambiental dos setores deveria ser constantemente revisada, atualizada e comprometida com uma legislação moderna, dinâmica e efetiva (Singhal *et al.*, 1992, Villas Bôas e Barreto, 1996).

Os processos existentes para o controle dos impactos ambientais são diversos e com eficiências muito variadas sendo que esta área está focada para o desenvolvimento científico e tecnológico que é caracterizado por um volume crescente de atividades, com ênfase na formação de recursos humanos, realização de projetos de P&D&I, otimização dos processos existentes e busca de novas tecnologias (Castro *et al.*, 1998; Chander, 1992, Ciminelli *et al.*, 2006).

Nas atividades da Engenharia Mineral e Metalurgia extrativa algumas operações podem ocasionar impactos ambientais, podendo-se destacar:

- (i) prospecção e exploração;
- (ii) desenvolvimento da mina e extração do minério;
- (iii) disposição de estéril, descomissionamento/recuperação de áreas;
- (iv) fragmentação ou cominuição: britagem e moagem;
- (v) controle de tamanho: classificação;

- (vi) concentração física/físico-química;
- (vii) operações unitárias associadas ao tratamento dos concentrados: espessamento, filtração, secagem, aglomeração e descarte de rejeitos;
- (viii) hidrometalurgia, pirometalurgia, biometalurgia, eletrometalurgia e processos combinados.

De um modo geral, os principais problemas de cada setor são analisados a seguir.

### Lavra

Os principais impactos nas operações de lavra são: ruídos, poeiras e, em alguns casos, contaminação de solos por drenagem ácida e explosivos derivados da glicerina, onde são originados íons de metais pesados como cobre, níquel, chumbo, zinco, mercúrio, além do ferro e ânions, tais como, sulfato, fosfato, arseniato, telurato, fluoreto, molibdato, cianeto, entre outros. Também, os derrames de óleos, graxas e solventes orgânicos, as emissões de gases, os descartes de plásticos, lodos (precipitados), rejeitos produtores de ácidos, a poluição visual, as alterações da biodiversidade, a deposição-estocagem de rejeitos (bacias, cavas), a radioatividade e a combustão espontânea (pirita do carvão, por exemplo) são impactos comuns provenientes desta atividade.

A Figura 1 cita os principais processos realizados na redução dos impactos ambientais provocados pelas atividades da lavra.



Figura 1 – Técnicas para a redução do impacto ambiental na lavra.

## Beneficiamento

Os impactos mais comuns no beneficiamento são ocasionados por efluentes líquidos contendo metais pesados e ânions tóxicos, sólidos (às vezes coloidais), resíduos orgânicos (espumantes, coletores, surfactantes e óleos). Ainda, pode-se destacar a produção de poeiras e ruídos nas etapas de cominuição, as emissões gasosas (orgânicas) e os vapores, como, por exemplo, de mercúrio que mesmo em pequenas proporções apresenta um efeito impactante muito significativo.

## Metalurgia Extrativa/Processamento Metalúrgico

Na metalurgia, os impactos ambientais são provenientes de efluentes líquidos contendo metais pesados, ânions, compostos orgânicos e metálicos, complexos e quelatos tóxicos, óleos (solventes orgânicos) emulsificados ou não, sólidos finos ou coloidais (lodos), bem como, de gases ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ) e aerossóis (óxidos de arsênio, *fly ash*) e deposição de rejeitos sólidos (piritosos).

Na Figura 2 são ilustrados os principais processos utilizados para minimizar os impactos causados pelas operações de beneficiamento e metalurgia extrativa.

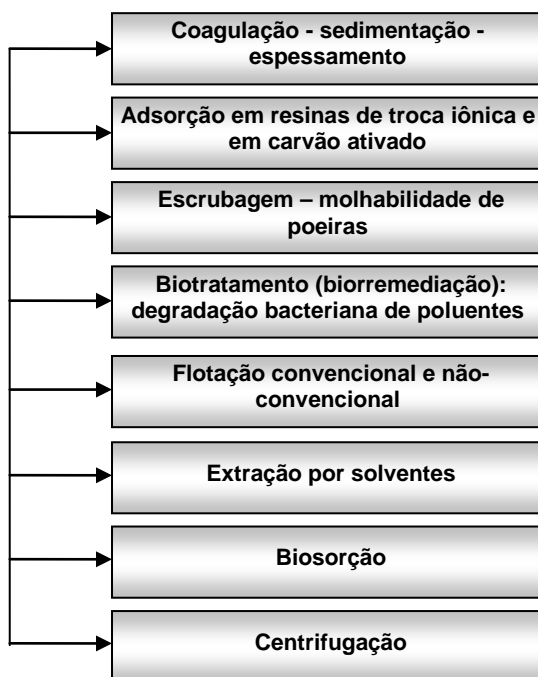


Figura 2 – Técnicas utilizadas na redução do impacto ambiental no beneficiamento e na metalurgia.

Em função da ampla gama de problemas ambientais existentes, este capítulo aborda somente os aspectos relacionados com as dispersões sólido-ar (poeiras) e as emissões líquidas.

## MATERIAL PARTICULADO DISPERSO: CARACTERÍSTICAS E ABATIMENTO

---

A poluição proveniente das emissões de material particulado no ambiente atmosférico ocasiona inúmeros impactos ambientais como redução da visibilidade (formação de fumaça e/ou neblina); desequilíbrios estéticos sobre casas, automóveis, roupas, descoloração e erosão de edifícios; corrosão de metais; danos à equipamentos; impactos na qualidade das águas e na vida aquática; contaminação de análises laboratoriais (presença de contaminantes aéreos); impactos negativos sobre o desenvolvimento turístico e, principalmente, danos à saúde humana ocasionados por enfermidades respiratórias, alergias, erupções bucais, reações tóxicas, entre outros.

Este tipo de poluição em áreas urbanas é satisfatoriamente resolvido a partir do uso de equipamentos de controle em fontes fixas (industriais) e fontes móveis (veiculares) responsáveis por estas emissões, em conjunto com uma adequada fiscalização dos órgãos ambientais. Por outro lado, no âmbito da mineração, a maioria das emissões de material particulado são provenientes de fontes difusas, as quais apresentam maior complexidade de tratamento.

Em pesquisas para avaliar a qualidade do ar em diferentes regiões da cidade de São Paulo, Almeida (1999) mostrou que áreas da mineração de grande e pequeno porte apresentam maiores índices de concentração de partículas totais em suspensão do que áreas urbanas, ultrapassando os padrões legais de qualidade do ar, sendo que na mineração de grande porte as amostras excederam os padrões primário diário ( $240 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) e secundário diário ( $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) em 51 % e 62 %, respectivamente, e nas áreas da mineração de pequeno porte, extrapolaram em 17 % e 42 %, respectivamente.

Segundo Walker (1997) as atividades envolvidas (Figura 3) na mineração como, perfuração, explosão, carregamento, transporte, transferência de pontos, cominuição (britagem e moagem), formação de pilhas, entre outros, possuem elevada capacidade de geração de poeiras. Este autor enfatiza que etapas de fragmentação e transporte apresentam maior potencial para geração de material particulado e acrescenta o fato de que quanto mais extensas e numerosas estas etapas, maior a probabilidade de fragmentação do minério em frações suficientemente pequenas para formar mais poeiras.



Figura 3 – Atividades da mineração com conseqüente geração de poeiras. (a) Ponto de transferência de minério de ferro; (b) Explosão em uma mina de carvão; (c) Transporte e formação de pilhas de carvão; (d) Transporte em estradas não pavimentadas.

Os processos comumente utilizados na área da mineração para prevenir e controlar as partículas dispersas na atmosfera são realizados através do uso de agentes denominados *dust suppressants* e, tradicionalmente, incluem sistemas de aspersão de água ou de produtos químicos que proporcionam um abatimento. Existem diversas classes destes produtos sendo os principais a água, os sais higroscópicos, os produtos orgânicos derivados ou não do petróleo, as emulsões de polímeros sintéticos, os *mulches* de fibra de madeira ou de papel, os produtos eletroquímicos e as misturas que combinam componentes provenientes destas categorias (EPA, 2004). A Quadro 1 mostra os principais tipos de *dust suppressants* e os produtos que podem constituir os mesmos.



Quadro 1 – Principais *dust suppressants* utilizados no abatimento de poeiras da mineração.

<i>Dust Suppressants</i>	Produtos
Água	Doce ou salgada
Sais e soluções salinas	Cloreto de cálcio, cloreto de magnésio.
Surfactantes/tensoativos	Detergentes
Orgânicos derivados do petróleo	Emulsões asfálticas, solventes, óleos, emulsões asfálticas modificadas.
Orgânicos não derivados do petróleo	Óleos vegetais, melados, gorduras animais, sulfonato de lignina (subproduto químico do despolpamento da madeira), emulsões de óleos.
Polímeros sintéticos	Polivinil acetato, acrílico vinil.
Produtos eletroquímicos	Enzimas, produtos iônicos, óleos sulfonatados.
Aditivos de argilas	Bentonitas, montmorillonita.
<i>Mulches</i> e misturas de fibras	<i>Mulches</i> de papel com gipsita, <i>mulches</i> de fibras de madeira, misturas de <i>mulches</i> com sementes.

Fonte: EPA (2004).

Os *dust suppressants* diferem, principalmente, quanto à forma de atuação sobre as partículas, pois os sais aumentam a umidade superficial destas através da absorção de umidade atmosférica, os surfactantes diminuem a tensão superficial da água permitindo maior molhabilidade das partículas por unidade de volume, os betumes agregam as partículas superficiais e os polímeros sintéticos agregam as partículas produzindo camadas finas (membranas) sobre a superfície. Ainda, as coberturas de solos conhecidas como *mulches* são formuladas a partir da mistura de resíduos de fibras de madeira ou papel, de um agente selador e de um solvente (usualmente água) formando uma camada protetora acima da superfície do solo que equivale a uma nova superfície (EPA, 2004).

De acordo com Bolander (1999), as taxas de aplicação dos principais *dust suppressants* apresentam grande importância para o uso destes produtos sob aspectos econômicos e ambientais. A Quadro 2 resume estes dados para aplicações em estradas não pavimentadas.

Quadro 2 – *Dust suppressants* e suas taxas de aplicação em estradas.

<b>Água</b>	
A frequência de aplicação depende da temperatura e umidade e, normalmente, a eficiência permanece por um período de 0,5 a 12 horas	
<b>Sais</b>	
Cloreto de cálcio	De um a dois tratamentos por estação. A aplicação do produto na forma de flocos é de $0,9 \text{ kg.m}^{-2}$ e na forma líquida é de $1,6 \text{ L.m}^{-2}$ .
Cloreto de magnésio	De um a dois tratamentos por estação. A aplicação do produto na forma líquida requer $2,3 \text{ L.m}^{-2}$ .
Cloreto de sódio	De um a dois tratamentos por estação. Este produto requer maiores dosagens do que os outros sais citados anteriormente.
<b>Orgânicos derivados do petróleo</b>	
De um a dois tratamentos por estação. A aplicação depende das condições da superfície, do produto e da diluição. Normalmente varia entre $0,5$ a $4,5 \text{ L.m}^{-2}$ .	
<b>Orgânicos não derivados do petróleo</b>	
Derivados de lignina	De um a dois tratamentos por estação. Normalmente, são utilizados $2,3 \text{ L.m}^{-2}$ do produto não diluído ou $4,5 \text{ L.m}^{-2}$ da solução diluída em água nas proporções de 1:1. Também é comumente aplicado na forma de <i>spray</i> sobre o solo na proporção de 1 kg para 840 L de água.
Derivados de óleo de pino ( <i>Tall oil</i> )	Um tratamento por ano. A aplicação do produto diluído em água na proporção de 1:4 (produto: água) é de aproximadamente $2,3 \text{ L.m}^{-2}$ .
Óleos vegetais	Um tratamento por estação. A aplicação varia com o tipo de produto e, normalmente, encontra-se entre $1,1$ e $2,3 \text{ L.m}^{-2}$ .
<b>Produtos eletroquímicos</b>	
A frequência de aplicações depende da mineralogia do solo. Normalmente, é utilizado na forma diluída em água na proporção de 1 parte do produto para 100 a 600 partes de água.	
<b>Polímeros sintéticos</b>	
Um tratamento por ano. A aplicação do produto diluído em água na proporção de 1:9 (produto: água) é de aproximadamente $2,3 \text{ L.m}^{-2}$	
<b>Aditivos de argilas</b>	
Um tratamento a cada 5 anos. A aplicação é realizada através de uma mistura com o solo na concentração de 1 a 3 %.	

Fonte: Bolander (1999a).

De acordo com Walker (1999), dentre os métodos citados anteriormente, os sistemas de aspersão de água em vias de transporte, a resina Coherex<sup>®</sup>, os *sprays* de água junto aos britadores e os surfactantes (Figura 4) são os agentes mais eficientes para realizar o abatimento das partículas geradas nas etapas de beneficiamento mineral. Alguns desses surfactantes produzem espumas nas áreas de atrito dos britadores, peneiras vibratórias e pontos de transferência de minério.

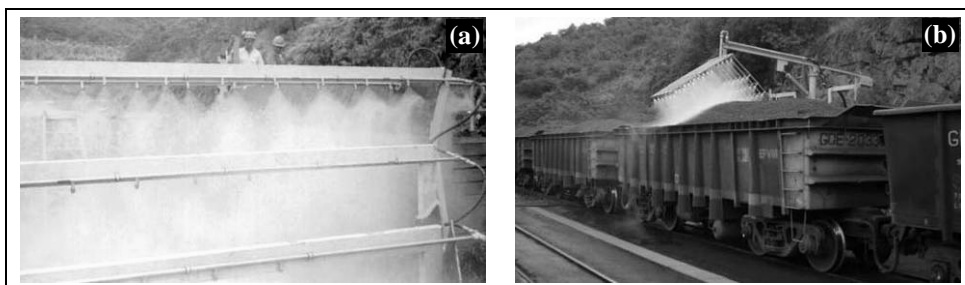


Figura 4 – Sistemas de aspersão (*sprays*) de água e tensoativos. (a) áreas de atrito em britadores; (b) pontos de transporte de minérios.

Na maioria dos casos, os *dust suppressants* são aplicados topicamente sobre o solo ou misturados (na forma granulada ou de pó) com a camada superior do mesmo. A aplicação tópica é a mais usual e, em grandes terrenos, é realizada com sistemas de *sprays* estruturados em caminhões e, em pequenos terrenos, manualmente através de tubulações com *nozzle* na extremidade (Figura 5).

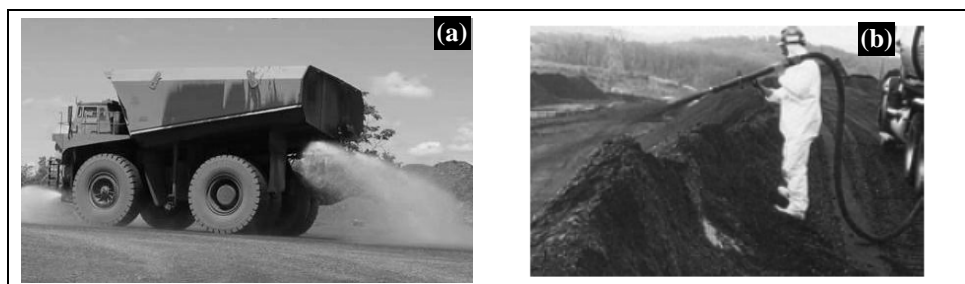


Figura 5 – Aplicações tópicas de *dust suppressants*. (a) Uso de caminhões estruturados com sistemas de aspersão (*sprays*); (b) Uso de tubulação manual com *nozzle* na extremidade.

Outra forma eficiente de aplicação é comumente realizada através de sistemas aspersores de irrigação de água instalados nas áreas que apresentam geração potencial de poeiras conforme mostrado na Figura 6.

Estes sistemas são conectados a controladores temporizados, como aqueles utilizados na irrigação doméstica, submetidos a uma configuração (intervalos de irrigação) que é pré-estabelecida pelo usuário em função do clima e da quantidade de poeiras geradas.



Figura 6 – Irrigadores com aspersores de água em pilhas de minérios.

Diante das considerações anteriores, é possível evidenciar a diversidade de produtos destinados ao abatimento de material particulado na mineração. Entretanto, a seleção de um agente *dust suppressant* está de uma forma geral, relacionada às questões econômicas e ambientais, de modo que um planejamento adequado possui grande importância e deve ser estabelecido para selecionar e aplicar um sistema eficiente e adequado de abatimento de poeiras. Assim, é de extrema relevância a caracterização do sistema em relação à:

- (i) conhecimento das fontes potenciais de emissão de material particulado;
- (ii) determinação da natureza dos tipos de partículas constituintes das poeiras e a concentração destas partículas no ar;
- (iii) relação custo-benefício dos produtos a serem empregados;
- (iv) possibilidade de um impacto ambiental devido ao uso inadequado de um determinado agente e, principalmente, das possíveis medidas preventivas que se deve realizar para um eventual impacto ambiental (Oliveira e Rubio, 2007a).

## EFLUENTES LÍQUIDOS – REAGENTES RESIDUAIS

---

Os efluentes líquidos provenientes do beneficiamento mineral contêm, na maioria dos casos, além de sólidos em suspensão, uma variada gama de reagentes utilizados fundamentalmente nos processos de tratamento de minérios e posteriormente no processamento metalúrgico dos concentrados. A Quadro 3 descreve os principais reagentes utilizados nestas operações, principalmente, na flotação.

Quadro 3 – Reagentes passíveis de emissão utilizados em usinas de tratamento de minérios, principalmente, por flotação.

Coletores <sup>(1)</sup>	Espumantes <sup>(2)</sup>	Modificadores <sup>(3)</sup>	Floculantes, Coagulantes, Dispersantes <sup>(4)</sup>
mercaptanos	óleo de pinho	sulfato de cobre e zinco	poliacrilamidas
tioureias	metilisobutil carbinol	cromatos-dicromatos, hipocloritos	polióxidos de etileno
carboxilatos	ácido cresílico	permanganatos	poliaminas
tiocarbamatos, carbonatos e fosfatos	polipropilenoglicóis	sulfeto de sódio e pentasulfeto (Nokes)	policarboxilatos
óleos não iônicos, alcatrão	parafinas alcoxi substituídas	Cianetos e ferrocianetos	aluminatos sódicos
ácidos graxos	álcoois (diversos)	fluoretos e sulfitos de sódio	sulfatos de ferro e alumínio
dixantógenos		quebracho, (polifenóis) lignosulfonatos	silicatos solúveis
aminas		sais de chumbo	polissacarídeos
alquil-sulfatos, carbonatos, sulfonatos e fosfatos		ácidos cítricos e tánicos	polifosfatos

<sup>(1)</sup> = em concentrações que variam entre 0,006 - 2,5 kg/t ; <sup>(2)</sup> = 0,06 - 0,5 kg/t; <sup>(3)</sup> = ativadores-depressores-reguladores de pH, 0,006 - 6 kg/t ; <sup>(4)</sup> = 0,005 - 1 kg/t.

As Tabelas 1 e 2 apresentam as características e propriedades químicas e físico-químicas das águas residuais que, assim como os rejeitos sólidos, são normalmente constituídas por estes reagentes e podem atingir o meio ambiente.

Tabela 1 – Características das águas residuais de circuitos de flotação. Concentrações de íons mais frequentes em ppm.

Íons	Sulfetos metálicos	Não metálicos	Óxidos/silicatos
Ag <sup>+1</sup>	0,02 - 0,1	0,04	0,04
As <sup>+3</sup>	0,02 - 3,5	<0,01 - 0,15	-
Be <sup>+2</sup>	< 0,002	-	20 - 36
Cd <sup>+2</sup>	0,05 - 17	-	<0,02 - 0,01
Co <sup>+2</sup>	1,0 - 1,7	-	-
Cr <sup>+3</sup>	0,03 - 40	-	0,02 - 0,35
Hg <sup>+2</sup>	0,0006 - 28	-	-
Pb <sup>+2</sup>	0,01 - 560	0,02 - 0,01	0,05 - 5,0
Mn <sup>+2</sup>	0,007 - 570	0,2 - 49	0,007 - 330
Mo <sup>+4</sup>	0,05 - 5	-	<0,2 - 0,5
Ni <sup>+2</sup>	0,01 - 3	-	0,15 - 1,5
Sb <sup>+3</sup>	0,2 - 65	-	-
Se <sup>+2</sup>	<0,003 - 0,155	-	0,06 - 0,14
Te <sup>+2</sup>	<0,08 - 0,3	-	<0,2
Ti <sup>+2</sup>	-	-	<0,5 - 2
Zn <sup>+2</sup>	0,02 - 3000	-	0,02 - 20
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	20	2 - 200	0,8
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	5 - 2500	9 - 10000	5 - 5000
CN <sup>-</sup>	0,01 - 0,45	-	<0,02

Tabela 2 – Propriedades químicas e físico-químicas das águas residuais de circuitos de flotação.

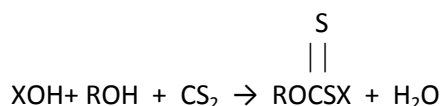
Propriedade	Sulfetos metálicos	Não metálicos	Óxidos silicatos
Condutividade, microohms	175 - 675	650 - 17000	130 - 550
Sólidos dissolvidos, ppm	120 - 4.300	190 - 18.500	1 - 1100
Sólidos suspensos, ppm	2 - 550.000	4 - 360.000	0,4 - 1900
DQO <sup>(*)</sup> , ppm	15 - 240	2 - 40	0,2 - 36
COT <sup>(**)</sup> , ppm	8 - 290	9 - 3100	-
Óleos e graxas, ppm	2 - 11	1 - 100	0,03 - 90
pH	8-11	5-11	5-11

(\*) Demanda química de oxigênio; (\*\*) Carbono orgânico total.

A toxicidade dos reagentes e dos íons é variada havendo classes de  *muito tóxicos*, como os coletores tiólicos, sulfonatos, aminas e cianetos, de  *moderados*, como os espumantes à base de álcool e, de  *não tóxicos*, como o polipropileno glicol. Ainda, a toxicidade pelos metais pesados dissolvidos é bem documentada e sua remoção destaca-se com uma ampla linha de pesquisa, ainda em desenvolvimento.

De acordo com Pearse (2005), estima-se que aproximadamente dois bilhões de toneladas de minério são tratados anualmente por processos de flotação que utilizam grande quantidade de reagentes e, conseqüentemente, geram resíduos constituídos dos mesmos. Dentre os principais reagentes, podem-se destacar os xantatos que são coletores amplamente utilizados devido apresentarem elevada solubilidade em água, baixo custo, elevados poder coletor e seletividade (Rubio e Tessele, 2004).

Os xantatos, também definidos como tiocarbonatos, são sais amarelos de ácido xântico obtidos através da reação entre um álcool e um disulfeto de carbono conforme descrito na reação abaixo.



onde, *R* é um grupo alquil e *X* representa um metal alcalino.

Os xantatos transformam superfícies hidrofílicas em hidrofóbicas através de um mecanismo de adsorção na superfície da partícula que se deseja flotar (Wang *et al.*, 1991; Penha *et al.*, 2001). Entretanto, pode ocorrer um subsequente mecanismo de deadsorção ou o uso de concentrações excessivas ocasionando a presença deste reagente nas correntes de rejeito e caracterizando, mesmo que em pequenas concentrações, um resíduo tóxico.

Medidas das concentrações de coletores, realizadas em operações de flotação, foram citadas por Fuerstenau (1976) e são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 – Concentração de alguns coletores nas correntes de circuitos de flotação.

Coletor	Mineral Flotado	Concentração inicial (mg.L <sup>-1</sup> )	Concentração final (mg.L <sup>-1</sup> )
Ditiofosfato	Esfarelita	15	0,1
Etil Xantato de Sódio	Molibdenita	10	0,2
Etil Xantato de Sódio	Galena	13	< 0,1
Etil Xantato de Sódio	Calcopirita	94	1,7
Ácidos Graxos	Esquelita	85	< 0,1

Fonte: Fuerstenau (1976).

Um contraste dos dados apresentados por Fuerstenau (1976), é mostrado por Luukkanen *et al.*, (2003) que desenvolveram e aplicaram uma técnica de monitoramento da composição do efluente de flotação utilizando um analisador digital implantado na mina *Pyhasalmi* na Finlândia. Estes autores constataram que a concentração residual de xantato dissolvido na água, proveniente do circuito da pirita, encontrava-se na faixa de 3,0 - 11 mg.L<sup>-1</sup>.

Segundo Fuerstenau (1976), os primeiros usos dos coletores de flotação do tipo xantatos apresentaram alta toxicidade, resultando uma comparação destes reagentes aos inseticidas. Corroborando com estas informações, Webb *et al.*, (1976) analisaram a toxicidade de oito coletores e quatro espumantes em organismos aquáticos e concluíram que dentre os coletores estudados, o etilxantato de sódio e o amilxantato de potássio apresentaram maior toxicidade na faixa de 30 - 50 mg.L<sup>-1</sup>. Da mesma forma, Harris (1984) mostrou que o amilxantato de potássio causa dor e danos aos olhos e pode queimar a pele quando em contato prolongado.

Outras pesquisas de Fuerstenau (1976), baseadas em 96 horas LC<sub>50</sub>, indicaram uma média letal para concentrações na faixa de 14 - 16 mg.L<sup>-1</sup> de etilxantato de sódio, de 70 - 75 mg.L<sup>-1</sup> de amilxantato de potássio e de 400 - 1000 mg.L<sup>-1</sup> para reagentes ditiousofosfatos. O mesmo autor relata que outras investigações demonstraram destruição de uma espécie de truta denominada *Oncorhynchus mykiss* em concentrações de 0,17 mg.L<sup>-1</sup> para o etilxantato de sódio e 1,0 mg.L<sup>-1</sup> para o amilxantato de potássio depois de 28 dias de exposição. Em reciprocidade a estes dados, especificações técnicas (Cytec, 2003) de coletores de flotação do tipo xantato, informam uma toxicidade do amilxantato de potássio, relacionada aos organismos aquáticos, que pode causar efeitos fatais em longo prazo no ambiente aquático, possuindo como referência a toxicidade aguda em 96 horas com LC<sub>50</sub> de 12 mg.L<sup>-1</sup> utilizando a mesma espécie de truta. Ainda, em testes de 48 horas pode-se observar uma imobilização aguda em invertebrados.

Diante de tais evidências, alguns pesquisadores têm direcionado seus estudos para a remoção destes poluentes a partir da decomposição em função do pH (Sun e Forsling, 1997; Ramírez *et al.*, 2006). Entretanto, esta reação produz o dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>) que apresenta periculosidade mais elevada do que a do xantato que o origina (WHO, 2000). Ainda, estudos mostram decomposições de xantatos via reações biológicas (Deo e Natarajan, 1998; Chockalingam *et al.*, 2003), porém, alguns apresentaram inadequada geração de lodo e limitações na habilidade das bactérias para a aceitação de concentrações tóxicas do reagente ou do produto de decomposição do mesmo.

Estes fatos chamaram a atenção para o desenvolvimento de técnicas de remoção destes reagentes via adsorção, principalmente, devido aos íons xantato apresentarem elevada reatividade com íons metálicos produzindo sais insolúveis e, portanto, adequados para a precipitação sobre a superfície de partículas adsorventes. Assim,



Oliveira e Rubio (2007b, 2008) desenvolveram uma técnica de adsorção de íons isopropilxantato em zeólita, pré-tratada com íons sódio e modificada com íons cobre, seguida de separação do *carrier* saturado utilizando flotação por ar dissolvido (FAD). Estes autores mostraram excelentes resultados em escala laboratorial com elevada capacidade de adsorção da zeólita na forma pulverizada e de flocos (utilizando um polímero catiônico) alcançando uma capacidade máxima de adsorção de 1,01 meq<sub>xantato</sub>/g<sub>zeólita</sub> e indicando, além da adsorção química, um comportamento de interação eletrostática entre as cadeias poliméricas do floculante e as cadeias carbônicas do isopropilxantato. Ainda, a técnica mostrou ser rápida e eficiente na separação do *carrier* saturado, Z-Cu-isopropilxantato (Z-Cu-X<sub>2</sub>), proporcionando reduzidas turbidez e concentração de íons isopropilxantato com vantagens a partir do uso de zeólitas (material de custo reduzido) e da possibilidade de realização dos processos de adsorção-remoção e separação sólido-líquido, em um único estágio.

## DRENAGENS ÁCIDAS DE MINAS (DAM)

---

A Drenagem Ácida de Minas (DAM) é um dos mais sérios problemas ambientais causados pela mineração, relacionando-se, principalmente, às atividades de mineração de carvão, lignito e de sulfetos polimetálicos (Eger, 1994; Kontopoulos, 1998; Tesele *et al.*, 1998a). No Brasil, a atividade extrativista de carvão, em especial na região sul de Santa Catarina e centro-leste-sul do Rio Grande do Sul, onde se encontram as maiores reservas de carvão do país, são encontrados milhares de hectares (> 5.000) de áreas degradadas com 2/3 dos recursos hídricos impactados pela Drenagem Ácida de Minas na bacia Carbonífera Catarinense, de acordo com estudos da década de 90 (Alexandre e Krebs, 1995, citado por Gallato *et al.*, 2007, p. 229).

Este resíduo líquido resulta da oxidação natural de minerais sulfetados (principalmente a pirita para a mineração do carvão – FeS<sub>2</sub>) quando expostos à ação combinada da água e oxigênio. As reações podem ser catalisadas na presença de bactérias do gênero *Thiobacillus* e *Leptospirillum* (Gazea *et al.*, 1996; Kontopoulos, 1998; Stumm e Morgan, 1981).

A DAM pode ser encontrada em minas desativadas que recebem um fluxo corrente de água da chuva ou de afloramentos naturais com concentrações reduzidas de íons metálicos e valores de pH entre 2,5 e 4,0. Por outro lado, este mesmo resíduo pode ser originado em áreas ativas da mineração e estar presente em bacias de rejeitos ou em cavas ativas com concentrações elevadas de poluentes (> 2000 mg<sub>Fe<sup>3+</sup></sub>.L<sup>-1</sup>, por exemplo) e valores de pH entre 1,0 e 3,0. A Figura 7 ilustra estes dois tipos de DAM presentes na região sul do estado de Santa Catarina.

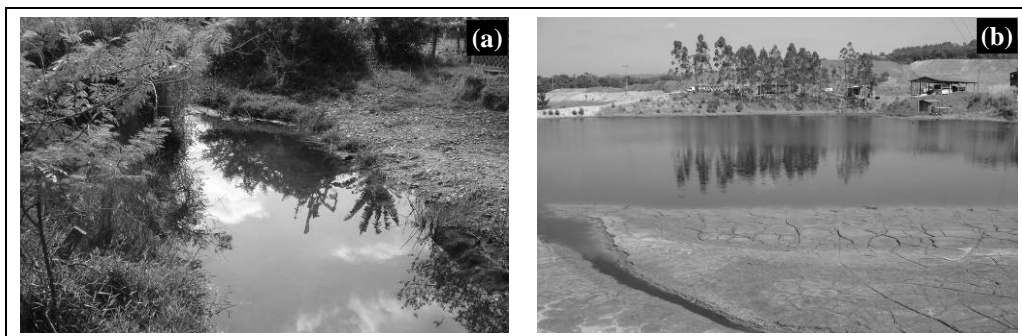


Figura 7 – (a) DAM localizada à jusante de uma mina inativa no município de Criciúma-SC. (b) Bacia de despejo de DAM localizada à jusante de um depósito de rejeito de carvão mineral.

Quando não controlados, estes resíduos podem atingir mananciais de água adjacentes, causando mudanças substanciais no ecossistema aquático tornando-se uma fonte difusa de poluição (Motta Marques *et al.*, 1997). Devido aos sérios impactos ambientais que podem ser causados por estes efluentes, técnicas viáveis de controle devem ser aprimoradas e aplicadas nas fontes geradoras de DAM.

### Controle de Drenagens Ácidas

O controle da DAM é realizado por métodos de prevenção, contenção e remediação. As reações de geração de DAM são autocatalíticas e, portanto, de difícil controle, por isso, métodos preventivos são sempre preferíveis porque abrangem técnicas que evitam a geração deste resíduo.

Assim, os métodos preventivos têm o objetivo de anular ou reduzir a taxa de geração de acidez pelo impedimento do contato de sulfetos com o oxigênio ou a água. Dentre as principais técnicas utilizadas estão: remoção ou isolamento dos sulfetos metálicos, exclusão de oxigênio por coberturas de água e coberturas secas, adição de aditivos alcalinos e uso de bactericidas (Kontopoulos, 1998).

Já os métodos de contenção são utilizados para conter a migração da DAM para o ambiente a partir de técnicas como: aprisionamento da DAM, uso de barreiras alcalinas permeáveis e disposição do rejeito mineral em células impermeabilizadas (Kontopoulos, 1998; Pérez-López *et al.*, 2007; Sheoran e Sheoran, 2006).

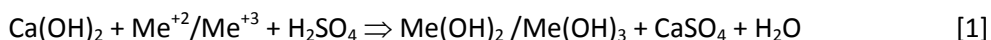
Os métodos de remediação envolvem a coleta e tratamento da DAM por métodos ativos ou passivos. Os tratamentos ativos são comumente realizados pela neutralização do efluente e precipitação dos íons metálicos na forma de hidróxidos utilizando reagentes como óxidos de cálcio (CaO), hidróxido de cálcio  $\text{Ca(OH)}_2$ , hidróxido de sódio (NaOH), calcário ( $\text{CaCO}_3$ ), carbonato de sódio  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou uma combinação destes em agitadores mecânicos seguidos de tanques de separação dos precipitados (flotação, filtração ou sedimentação) (Tremolada, 1999). Por outro lado, os tratamentos passivos

incluem o uso de drenos anóxidos de calcário ou banhados naturais ou construídos que desempenham mecanismos aeróbios e/ou anaeróbios (Gazea *et al.*, 1996; Rubio e Tessele, 2004; Firpo e Schneider, 2007).

### Processos Convencionais para o Controle de Drenagens Ácidas

#### *Neutralização com cal*

Neste processo o ácido é neutralizado e íons de metais como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  são precipitados na forma de hidróxidos metálicos. A principal reação envolvida na neutralização com cal é expressa pela Equação 1.



O ar atmosférico é usualmente empregado para oxidar o ferro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) a íon férrico devido ao fato de que o lodo contendo  $\text{Fe}^{3+}$  é mais estável e a precipitação do hidróxido férrico ocorre em faixa de pH menor que o hidróxido ferroso. Assim, o lodo produzido é sedimentado e o líquido clarificado é comumente filtrado em leitos de areia.

#### *Processo de Lodos de Alta Densidade (high density sludge - HDS):*

A neutralização por adição de cal pode gerar lodos com teores variáveis de sólidos (1% - 30%) que muitas vezes inviabilizam estes processos. Assim, a conveniente obtenção de um lodo mais denso é obtida por um processo denominado *high density sludge* (HDS) onde os íons são precipitados na forma de hidróxidos e floculados com polímeros em reatores em série. Todos os reatores de neutralização são aerados para oxidar o íon  $\text{Fe}^{+2}$  e são constantemente monitorados para medidas de pH e a separação sólido-líquido é realizada em um clarificador que envia ao sistema um reciclo de lodo como fonte de alcalinidade. O percentual de sólidos no lodo aumenta significativamente (10% a 30%) quando comparado aos processos convencionais (Kuyucak, 1999) e, com isto, possibilita a otimização de sistemas já existentes.

Além de íons metálicos e elevada acidez, a DAM apresenta outros problemas ambientais como a presença de elevadas concentrações de íons sulfato em efluentes podendo causar efeitos danosos como corrosão em tubulações de diferentes materiais e acidez de solos/subsolos e águas. Entretanto, o efeito mais documentado tem sido a desidratação relacionada à ingestão de grandes quantidades de íons sulfato, sendo que elevada concentração destes íons em água potável apresenta grave efeito laxativo (Borges, 2002; INAP, 2003). Com base nestes efeitos, a *World Health Organization* (WHO) estabelece uma concentração de íons sulfato inferior a  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  na água de abastecimento e, fundamentada nesta informação, a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) utiliza um padrão de  $250 \text{ mg.L}^{-1}$  de íons sulfato na água para o mesmo fim. De acordo com estes dados, a maioria dos países recomenda um padrão de concentração entre  $250 - 500 \text{ mg.L}^{-1}$  destes íons nas águas de abastecimento público

(INAP, 2003). O Brasil, através das deliberações normativas do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabelece um nível máximo de íons sulfato de  $250 \text{ mg.L}^{-1}$  em águas doces Classe 1 (CONAMA, 2005).

#### *Tratamento Químico via Precipitação – Sulfato*

Os principais tratamentos de remoção de íons sulfato em efluentes são realizados através de processos químicos via precipitação (formação de gipsita, de sulfato de bário, de etringita - SAVMIN e CESR), de processos biológicos (redução biológica e *wetlands*), de processos de troca iônica (GYP-CIX) ou de processos de membranas (osmose reversa e eletrodialise).

#### *Formação de Gipsita*

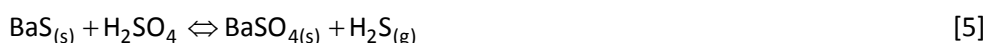
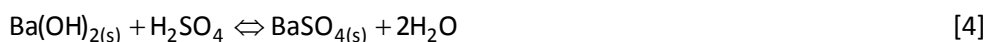
Óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) e carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) são tradicionalmente utilizados para neutralização da drenagem ácida de minas, sendo aplicados também na remoção de íons sulfato através de precipitação da gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) de acordo com a reação descrita na (Equação 2) (Kontopoulos, 1998).



O tratamento químico com precipitação mineral através da adição de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) ou carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é, geralmente, aplicado como pré-tratamento de efluentes contendo elevadas concentrações de íons sulfato, pois nestes casos ocorre uma concentração residual destes íons no efluente tratado (Kontopoulos, 1998).

#### *Formação de Sulfato de Bário*

Os sais utilizados no tratamento de íons sulfato para formação de sulfato de bário são o carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ), hidróxido de bário ( $\text{Ba(OH)}_2$ ) e sulfeto de bário ( $\text{BaS}$ ). A adição destes sais promove reações com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) mostradas nas Equações [3,4 e 5] produzindo o precipitado de sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) que é altamente insolúvel.



O sulfeto de bário ( $\text{BaS}$ ) e o hidróxido de bário ( $\text{Ba(OH)}_2$ ) são efetivos na remoção de íons sulfato, contudo, carbonato de bário é pouco eficiente em pH alcalino e ocasiona redução na remoção de íons sulfato em condições muito ácidas (Kontopoulos, 1998). Após a precipitação de  $\text{BaSO}_4$ , e consequente remoção de íons sulfato, ocorre um estágio de produção de  $\text{H}_2\text{S}$  e, posterior adequação do efluente tratado (INAP, 2003).

### Processo SAVMIN

O processo SAVMIN (desenvolvido por *Savannah Mining*) utiliza reações de precipitação durante sucessivos estágios para remover os íons sulfato, sendo que no primeiro estágio ocorre a adição de hidróxido de cálcio com a finalidade de elevar o pH para aproximadamente 12,0 precipitando íons metálicos e íons magnésio na forma de hidróxidos (Equação 6).



O segundo estágio consiste da adição de cristais de gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) para catalisar a formação do precipitado de gipsita na solução supersaturada e, então, o sistema recebe a adição de hidróxido de alumínio produzindo a precipitação de etringita ( $3\text{CaO}_3\text{CaSO}_4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ) conforme mostra a Equação [7].



Esta precipitação ocorre entre pH 11,6 - 12,0, sendo a etringita removida por filtração e o filtrado tratado a partir de injeção de  $\text{CO}_2$  para reduzir o pH e, conseqüentemente precipitar  $\text{CaCO}_3$ , o qual é removido por filtração (INAP, 2003).

### Processo CESR

O processo CESR (*Cost Effective Sulphate Removal*) também conhecido como processo “*Walhalla*” é similar ao processo SAVMIN, pois promove a precipitação da etringita para remover íons sulfato e adicionalmente íons metálicos. No entanto, difere do anterior no que diz respeito aos reagentes utilizados no lugar do hidróxido de alumínio do processo SAVMIN (INAP, 2003).

No primeiro estágio deste tratamento, o hidróxido de cálcio hidratado é adicionado à corrente de alimentação para precipitar a gipsita. O pH é mantido em um nível que evita a precipitação de metais e minimiza o volume de lodo, sendo este lodo de gipsita removido por filtração. O segundo estágio consiste na elevação do pH (10,5) visando à precipitação de íons metálicos na forma de hidróxidos, de modo que o lodo, agora contendo metais, é removido por filtração. A próxima etapa consiste na adição de um reagente específico para precipitar a etringita ( $3\text{CaO} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ). No término do processo, o pH da efluente tratado é ajustado com  $\text{CO}_2$  atingindo critérios de descarte (INAP, 2003).

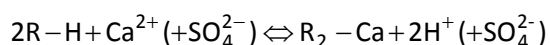
### Tratamento por Filtração em Membranas

Operações com membranas são utilizadas, principalmente, em dois importantes processos de tratamento de água conhecidos como eletrodialise e osmose reversa. Estes processos constituem outra alternativa à remoção de íons sulfato (INAP, 2003). Entretanto, na maioria dos casos, as membranas inviabilizam os tratamentos, principalmente, pela necessidade de um pré-tratamento do efluente.

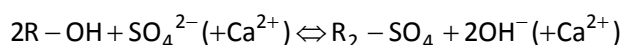
Estudos recentes de remoção de íons sulfato por nanofiltração (Barr, 2001; Darbi *et al.*, 2003; Kosutic *et al.*, 2004) investigam, principalmente, mecanismos envolvidos no processo como, interações eletrostáticas entre a membrana e as espécies carregadas, efeito do tamanho das membranas, diferenças na difusividade e solubilidade, repulsão elétrica, entre outros.

#### *Tratamento via Troca Iônica*

GYP-CIX (*gypsum - cation exchange resin*) é uma tecnologia de troca iônica que é utilizada para remover íons de um meio aquoso por estágios múltiplos de contato fluidizado. Os cátions  $\text{Ca}^+$  são removidos da água através de troca catiônica com a forte resina ácida (R-H):



Após a passagem pela resina catiônica, a água é direcionada para uma torre onde a alcalinidade por carbonato é removida, seguindo para uma seção de troca de ânions onde passa por múltiplos estágios de contato fluidizado. Os ânions sulfato são removidos da água através de troca aniônica com uma resina aniônica (R-OH) como descrito a seguir:



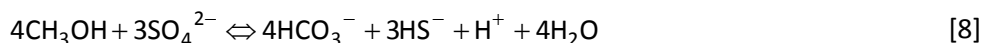
O número de estágios depende da qualidade da alimentação e qualidade requerida da água a ser tratada (INAP, 2003). De acordo com Frankenberger *et al.*, (1999), a remoção seletiva de íons pode necessitar um pré-tratamento do efluente dependendo do pH do mesmo. As resinas são convencionalmente regeneradas com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl), porém, podem ser utilizados hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

### **Tratamento Biológico**

#### *Redução Biológica*

Normalmente, os microorganismos facilitam a transferência de elétrons de substratos (matéria orgânica,  $\text{H}_2$ , CO, etc.) ricos em elétrons para espécies deficientes em elétrons (oxidantes assim como oxigênio ou sulfato) para gerar energia para a atividade metabólica. A redução de íons sulfato tem sido proposta por pesquisadores (Tsukamoto e Miller, 1999; Ghigliazza, *et al.*, 2000; Foucher *et al.*, 2001) como um processo alternativo de remoção.

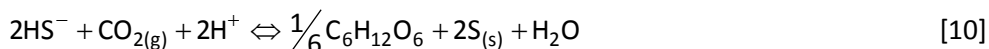
De acordo com INAP (2003), os processos de remoção biológica de íons sulfato reduzem os mesmos a sulfetos de hidrogênio ( $\text{HS}^-$ ) e esta remoção ocorre em dois estágios. O primeiro envolve a redução do sulfato pelas bactérias redutoras de sulfato (SRB) a partir da reação descrita na Equação [8].



O sulfeto produzido no primeiro estágio é, então, oxidado a enxofre (S) elementar pelas bactérias quimiotróficas ou fototróficas como mostram as Equações [9 e 10], respectivamente.



ou



A remoção biológica de íons sulfato é utilizada em algumas tecnologias de tratamento de efluentes como bioreatores, de modo que o desenvolvimento e aplicação dependem basicamente do substrato utilizado, da toxicidade do efluente e do projeto de reator empregado.

### **Banhados Naturais ou Construídos (*Wetlands*)**

Os banhados naturais ou construídos, também conhecidos como *wetlands*, podem ser utilizados para remoção de íons sulfato através da redução biológica com menores custos e manutenção operacional quando comparados com os bioreatores (Kontopoulos, 1998; INAP, 2003). Todos estes processos têm sido alvo de estudos de diversos pesquisadores, devido ao fato de que, embora apresentem elevadas eficiências de remoção, ainda não proporcionam viabilidade econômica. Dentro deste contexto, Oliveira e Rubio (2007b), realizaram estudos de remoção de íons sulfato via adsorção em zeólita natural funcionalizada com íons bário a partir da quimiosorção de sulfato de bário na superfície deste material nas formas pulverizada e floculada e mostraram elevada capacidade de adsorção (1,3 meq/g) destes íons. Estes autores também mostraram que o material saturado foi passível de reutilização a partir de novos estudos de adsorção de íons bários seguidos, novamente, de adsorção de íons sulfato proporcionando um adsorvente renovável e criando novas opções na área de engenharia de materiais com aplicações em processos de adsorção.

Outros estudos recentes de remoção de íons sulfato foram realizados por Carissimi *et al.*, (2007) em uma estação de tratamento de efluentes de DAM a partir da neutralização-precipitação-floculação-flotação utilizando o sistema RGF<sup>®</sup>-FADAT. Estes autores mostraram concentrações residuais de íons sulfato inferiores a 250 mg/L juntamente com remoções de sólidos e íons metálicos superiores a 90% e com vantagens relacionadas à área reduzida requerida pela unidade, à satisfatória capacidade de tratamento e à possibilidade de tratamento da DAM com subsequente reúso da água na região.

## PROCESSOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

---

Os efluentes líquidos podem ser classificados de acordo com a vazão, natureza ou índice de periculosidade.

Efluentes de pequeno porte  $< m^3.d^{-1}$ .

Efluentes de médio porte  $> m^3.h^{-1}$ .

Efluentes de grande porte  $> m^3.s^{-1}$ .

Inorgânicos, orgânicos (contendo haletos ou não), biodegradáveis, inflamáveis, corrosivos e emulsões.

Reativos, tóxicos ou voláteis.

As pesquisas e as tecnologias existentes e as emergentes, na área de tratamento de efluentes líquidos (incluindo as suspensões), estão orientadas para as seguintes áreas:

Remoção de íons, metais pesados, ânions, sólidos suspensos, complexos e quelatos, amônia, tio-compostos e nitratos;

Tratamento de grandes volumes de águas subterrâneas e águas de minas contaminadas com baixas concentrações de metais pesados dissolvidos;

Controle de emissões radioativas e as que contenham cianetos, derivados de arsênio, mercúrio e substâncias orgânicas;

Controle de produtos de corrosão e recirculação de águas;

Separação de óleos emulsificados ou não, recuperação de solventes orgânicos (extração por solventes);

Remoção e tratamento de lodos, colóides e ultrafinos depositados em bacias ou na forma de suspensão.

Todos estes processos devem ser economicamente viáveis, simples e eficientes, considerando o fato de que seu custo é sempre um dado extra na produção. Ainda, estes precisam ser específicos devido à grande variação do fluxo nas diferentes indústrias, ao tipo, associação e concentração do poluente e aos padrões de emissões, que variam inclusive dentro do mesmo país.

Ainda, estes processos são diferenciados em relação ao seu objetivo final, pois os efluentes podem ser depositados (ou despejados) sem qualquer tipo de tratamento em bacias de rejeitos ou podem ser tratados visando, além da redução dos possíveis impactos ambientais, a extração de elementos de valor (Figura 8).



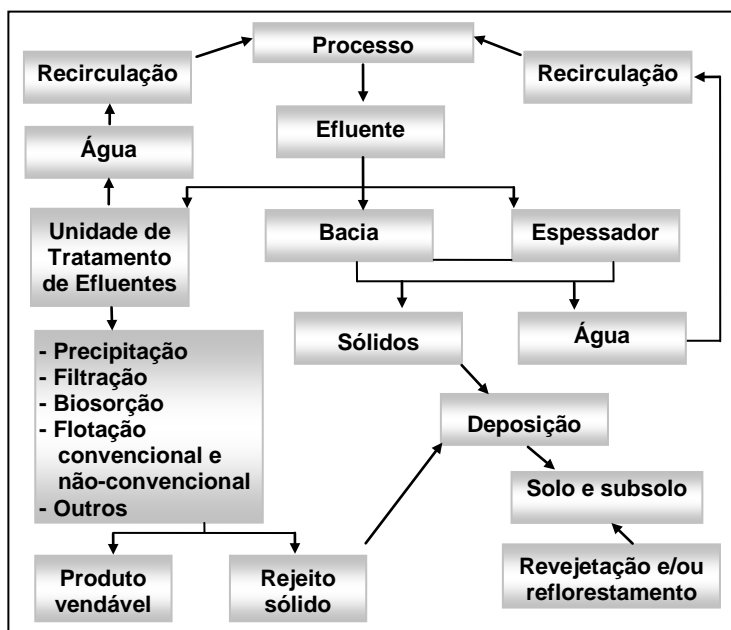


Figura 8 – Fluxograma das operações de tratamento de efluentes.

## SEPARAÇÃO EM BACIAS DE DECANTAÇÃO

O tipo de processo mais comum e mais empregado no tratamento de águas efluentes dos setores mineiro e metalúrgico ainda é a bacia de rejeitos. O objetivo básico destas bacias é a decantação dos sólidos suspensos e, para tanto, esta deve ter suficiente área superficial, tempo elevado de retenção e ausência de turbulência. Opções de oxidação e destruição de algumas substâncias tóxicas podem ser realizadas com projetos adequados (incluindo a impermeabilização).

O tempo de retenção varia significativamente com as condições climáticas e distribuição granulométrica das partículas presentes, sendo que o efluente pode sair da bacia por:

- (i) simples extravasamento;
- (ii) difusão lateral ou pelo fundo da bacia;
- (iii) evaporação ou recirculação ao processo.

A descarga zero pode ser realizada via tratamento químico ou, se o ambiente é seco, por intermédio do processo de evaporação. Também, podem ser adicionados, para neutralização, cal, dolomita, soda cáustica, amônia ou cinzas, nas águas ácidas e ácido sulfúrico nas básicas como forma de precipitar os metais pesados presentes no efluente.

## O PROCESSO DE FLOTAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES

---

As principais diferenças entre a flotação convencional de minérios e a flotação aplicada ao tratamento de efluentes líquidos são (Rubio, 2003 e Rubio *et al.*, 2002):

- (i) o método de produção de bolhas de ar (gás) nos equipamentos de flotação para tratamento de efluentes produzem bolhas bem menores que as utilizadas para minérios.
- (ii) a massa de sólidos (concentração) a ser separada no tratamento de efluentes é muito menor, normalmente da ordem de 1 % a 4 % em peso.
- (iii) o tipo de separação é sólido/sólido/líquido no tratamento de minérios e sólido/líquido, sólido/líquido1/líquido2 ou líquido/líquido no tratamento de efluentes.
- (iv) as aplicações da flotação no tratamento de efluentes mineiros e metalúrgicos objetivam:

remoção/recuperação de íons, complexos, quelatos, macromoléculas, tensoativos;

separação de óleos emulsificados ou não, compostos orgânicos, redução de DBO e DQO;

separação de partículas coloidais, finas e ultrafinas (Rubio, 2003; Rubio *et al.*, 2002; Rodrigues e Rubio, 2007, Matis, 1995).

## PROCESSOS EXISTENTES E EMERGENTES

---

As diferentes formas de produzir bolhas originam diversos tipos de flotação. A Quadro 4 resume os processos de flotação encontrados na área de tratamento de efluentes.

Quadro 4 – Processos de flotação e sistemas de geração de bolhas (Rubio, 2003; Rubio *et al.*, 2002).

Processo	Sistema de geração de bolhas
Eletroflotação	Eletrólise de soluções aquosas diluídas. Bolhas de H <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> de 0,01 - 0,04 mm de diâmetro (Srinivasan e Subbaiyan, 1989).
Flotação por ar disperso (induzido)	Bolhas geradas mecanicamente por meio de um rotor. Formam-se bolhas de 0,5-1 mm de diâmetro (Burkhardt <i>et al.</i> , 1978).
Flotação por ar dissolvido, FAD	Bolhas formadas por cavitação de água saturada em ar e depressurização por intermédio de constrições. Formam-se bolhas de 0,01-0,1 mm de diâmetro (Bratby e Marais, 1977; Lazaridis <i>et al.</i> , 1992).
Flotação "Nozzle" (constricção de fluxo)	Sucção de ar com auxílio de um constritor de fluxo tipo venturi. Bolhas com diâmetro de 0,4-0,8 mm (Gopalratnam <i>et al.</i> , 1988).
Flotação em coluna	Aeração da suspensão através de meios porosos com e sem tensoativos. Bolhas com diâmetro de 0,2-1 mm (Finch e Dobby, 1990).
Ciclone de Miller ou ciclone aerado, ASH	Aeração da suspensão através de uma parede externa, com e sem tensoativos. Bolhas com diâmetros de 0,1-0,8 mm (Ye <i>et al.</i> , 1988; Beeby e Nicol, 1993)
Flotação centrífuga	Célula cilíndrica ou cônica aerada externamente segundo a injeção de ar ou por sucção. Bolhas com diâmetro de 0,1-1 mm (Jordan e Susko, 1992).
Flotação a jato	Aeração de um tubo descendente ( <i>downcomer</i> ) por sucção por meio de um sistema constritor de fluxo. Diâmetros de bolhas de 0,1-0,8 mm (Jameson e Manlapig, 1991; Clayton, 1991).

## A FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO - FAD

O processo de flotação por ar dissolvido (FAD), surgido na década de 20 para recuperação de fibras na indústria do papel, é hoje amplamente empregado na indústria de processamento de alimentos, petroquímica, sistemas de tratamento de água potável, sistemas de espessamento de lodos industriais, etc.

### Geração das Microbolhas

A formação de bolhas resulta da cavitação do líquido induzida pela redução de pressão. Neste caso se utiliza uma solução aquosa saturada com ar às pressões de 3 atm - 6 atm, que se libera por constrições que podem ser placas de orifício, perfuradas,

misturadores estáticos ou válvulas tipo Venturi ou agulha. Nessas restrições de fluxo, a solução se sobressatura, se despressuriza e o ar rompe a estrutura do fluido pela nucleação/cavitação para formar microbolhas, de aproximadamente 30 - 70  $\mu\text{m}$  de diâmetro (Bratby e Marais, 1977; Lazaridis *et al.*, 1992; Rodrigues e Rubio, 2003).

A Figura 9 mostra detalhes da formação destas microbolhas e a mistura mostrando uma distribuição de tamanho das mesmas (Rodrigues e Rubio, 2007).

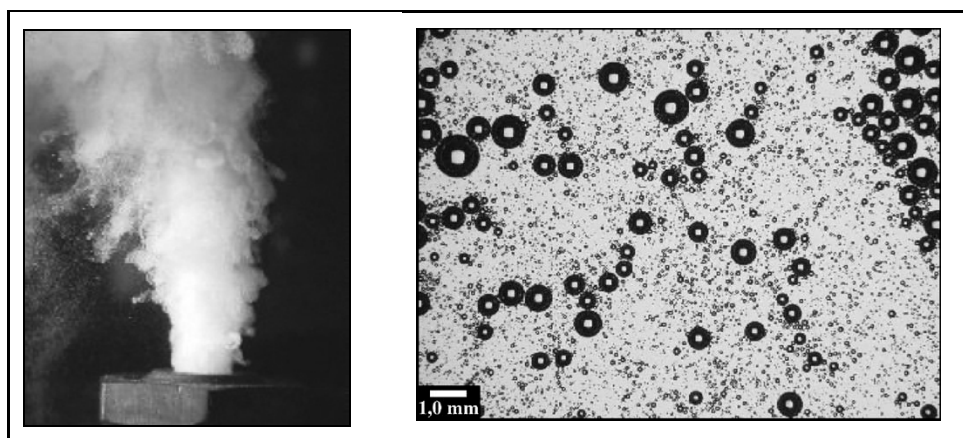


Figura 9 – Injeção de microbolhas em meio aquoso e imagem digital destas microbolhas medidas com a técnica LTM-BSizer (Rodrigues, 2004; Rodrigues e Rubio, 2003).

### Mecanismos de Interação Bolha/Partícula

Além do mecanismo de adesão, outros mecanismos de interação bolha/partícula são relatados por diversos autores (Solari e Gochin, 1992; Haarhoff e Edzwald, 2001; Rubio *et al.*, 2002, Rodrigues e Rubio, 2003; Rubio, 2003; Carissimi e Rubio, 2005; Da Rosa e Rubio, 2005; Rodrigues e Rubio, 2007) podendo-se citar:

- (i) a nucleação de bolhas na superfície sólida;
- (ii) o aprisionamento de bolhas dentro de agregados com formação de flocos aerados;
- (iii) o carregamento de agregados por uma nuvem de bolhas ascendentes.

Dentre estes mecanismos, destaca-se o de nucleação que ocorre quando parte do ar dissolvido na água não é convertido em bolhas durante a despressurização nos *nozzles* e, desta forma, permanece em solução até entrar em contato com uma superfície sólida das partículas onde precipita formando microbolhas que nucleiam e crescem na interface sólido/líquido (Solari e Gochin, 1992). Rodrigues e Rubio (2007) ilustraram este mecanismo utilizando uma microbolha na superfície de uma partícula de quartzo hidrofobizada com o coletor dodecilamina (Figura 10).

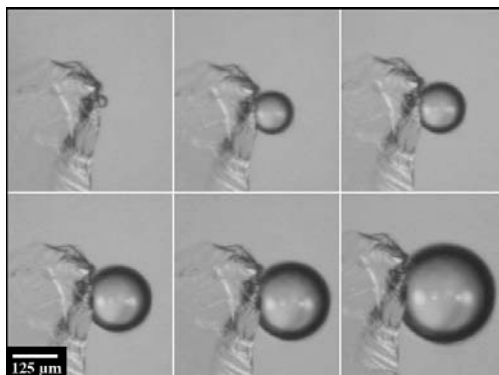


Figura 10 – Nucleação e crescimento de uma microbolhas na superfície de uma partícula de quartzo hidrofobizada.

É importante enfatizar que este fenômeno e o do aprisionamento por agregados são independentes da hidrofobicidade da superfície e, por isso, permitem a flotação de partículas hidrofílicas. A Figura 11 mostra a flotação de partículas de precipitados coloidais de hidróxido de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) sem uso de coletor (Rubio *et al.*, 2002).

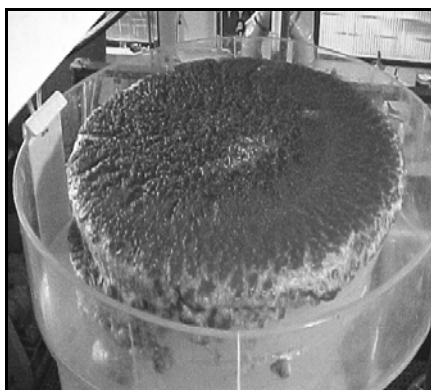


Figura 11 – Flotação de partículas hidrofílicas de precipitados coloidais (adsorventes) de hidróxido de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).

### Características Principais

A FAD é a tecnologia de flotação mais difundida e importante na área ambiental para tratamento de efluentes líquidos, independente de sua vazão. A FAD tem sido reconhecida por diversos autores (Edzwald, 1995; Liers *et al.*, 1996; Haarhoff e Edzwald, 2001; Kiuru, 2001; Rubio *et al.*, 2001 e 2002; Metcalf e Eddy, 2003; Tessele *et al.*, 2004; Rodrigues e Rubio, 2003 e 2007) como um dos métodos mais econômicos e eficientes para remoção de sólidos em suspensão, emulsões, óleos e graxas; íons precipitados; microrganismos e algas; matéria orgânica (DQO e DBO); espessamento de lodos; concentração de biosólidos; tratamento de minerais ultrafinos; tratamento de solos contaminados, entre outros.

A crescente utilização deste processo em diferentes áreas é devido às diversas vantagens em relação a outros processos como, filtração e sedimentação. Entre outras vantagens podem ser citadas:

- (i) baixo custo inicial de investimentos de instalação e equipamentos;
- (ii) maior concentração de sólidos no produto separado (lodo) e, conseqüentemente, menor custo de desidratação do mesmo;
- (iii) elevada eficiência na remoção de sólidos;
- (iv) menor área requerida para instalação dos equipamentos com apenas uma fração da área ocupada pelas unidades de sedimentação para capacidades similares.
- (v) processo de flotação por ar dissolvido é mais eficiente na remoção de DBO do que outros processos de separação.
- (vi) comparada à sedimentação, a FAD é menos sensível às variações de temperatura, concentração de sólidos suspensos e cargas hidráulicas.

Os métodos utilizados para realizar a dissolução de ar na FAD são classificados em três tipos:

- (i) sistemas com compressão total do efluente no qual todo o fluxo a ser tratado é saturado para dissolver o ar;
- (ii) unidades com compressão parcial do fluxo a ser tratado;
- (iii) sistemas com compressão de uma fração do efluente tratado (reciclo).

O primeiro sistema tem a vantagem de requerer menores pressões de saturação, mas se torna oneroso quando o volume a ser tratado é muito elevado. Os agregados normalmente são destruídos nas etapas de bombeamento até o saturador, dentro do mesmo e na despressurização. A compressão de reciclo (5% - 50%) é bastante utilizada quando se requer agregação prévia, todavia, possui o inconveniente de aumentar a carga hidráulica total do sistema.

A escolha do melhor sistema dependerá da necessidade de uma etapa de agregação, do volume tratado e das características da FAD (principalmente, cinética).

Em relação ao produto flotado, sua extração é normalmente realizada com um raspador (coletor) mecânico que atravessa lentamente a superfície da unidade de flotação. Existe uma relação ideal entre o tempo de drenagem da água dos sólidos flotados e suas propriedades mecânicas. Geralmente, quando são flotados colóides ou precipitados, são obtidos produtos com 2% - 10% de sólidos, com boa fluidez na descarga.

Os fatores considerados mais relevantes no dimensionamento de sistemas industriais de FAD são as características do saturador, a relação ar/sólidos, a descarga hidráulica e o sistema de geração de microbolhas. A Figura 12 ilustra um esquema de um processo FAD.

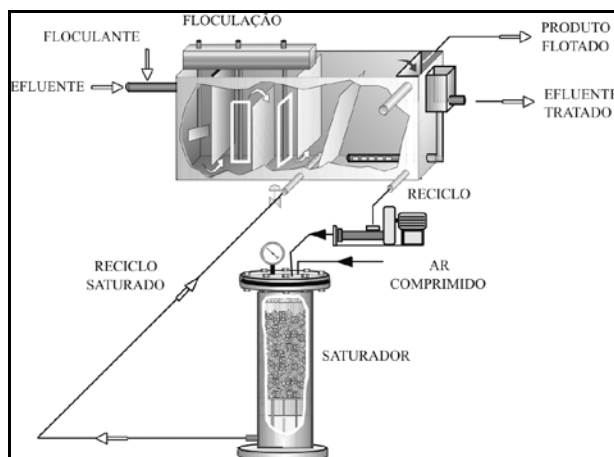


Figura 12 – Unidade piloto de FAD com compressão de reciclo.

## ESTUDOS DE CASOS – TRATAMENTO ATIVO DE DAM

### Tratamento de DAM de Carvão por Neutralização-Floculação-Flotação

O desenvolvimento de técnicas avançadas para tratamento de DAM, e seu possível reúso como água de processo, é de fundamental importância para todas as regiões que geram este resíduo como, por exemplo, a região carbonífera do estado de Santa Catarina.

Recentemente, foi desenvolvido e aplicado um sistema inovador de tratamento de DAM constituído por uma unidade piloto (5-10 m<sup>3</sup>/h) instalada na Carbonífera Metropolitana S.A. (Siderópolis-SC) que utiliza a neutralização seguida de flotação por ar dissolvido (FAD). Neste processo foram identificados e otimizados os principais parâmetros operacionais, químicos, físicos e físico-químicos, bem como as formas de disposição dos produtos (Menezes *et al.*, 2004) a partir de elevadas remoções de poluentes como sólidos dissolvidos, suspensos e íons metálicos, adequando o efluente aos padrões de emissões exigidos pela legislação vigente.

A aplicação do processo de flotação no tratamento de DAM em escala industrial foi realizada, inicialmente, na mina Esperança (Figura 13) (Carbonífera Metropolitana S.A.). A unidade possui capacidade para operar com vazão de 250 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> e o processo inclui a precipitação de óxi-hidróxidos metálicos, a hidrofobização superficial destes agregados com coletores e a flotação via injeção de microbolhas com diâmetros entre 30 e 100 µm.

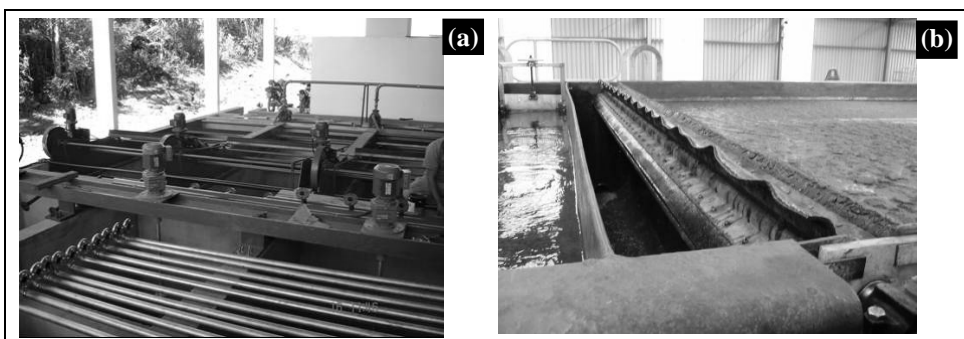


Figura 13(a) – Estação de Tratamento de águas ácidas via FAD; (b) Aspecto do lodo flotado em células FAD.

### Tratamento de DAM de Carvão por Neutralização-Floculação-Sedimentação Lamelar

A separação sólido (flocos)-líquido via sedimentação apresenta problemas relacionados às grandes áreas requeridas para uma eficiente clarificação. Entretanto, nos últimos dez anos a sedimentação lamelar (SL) apresenta-se como uma técnica eficiente no tratamento de elevados volumes (vazões) de efluentes em reduzidas áreas. Por este motivo, esta técnica tem sido aplicada no tratamento de DAM em diversas plantas no mundo (vide Quadro 5).

O sedimentador lamelar é um tanque de clarificação constituído por um conjunto de superfícies inclinadas dispostas paralelamente que formam canais de fluxo laminar. A grande vantagem deste *design* de sedimentação está na redução da área de projeto devido ao equipamento oferecer ao sistema uma área efetiva de sedimentação igual à área projetada na horizontal de cada lamela ou superfície ativa inclinada (Figura 14), multiplicada pelo número de lamelas do sistema, possibilitando a construção de unidades compactas (Leung e Probst, 1983; Demir, 1995; Ziolo, 1996; Soriente *et al.*, 1989; Davis e Gecol, 1996).

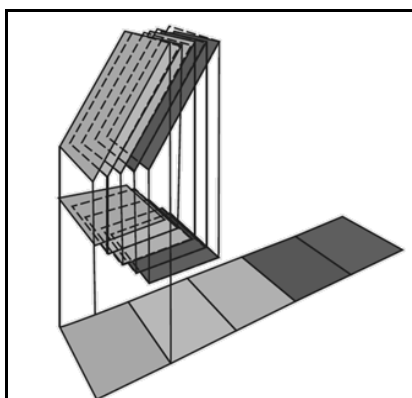


Figura 14 – Área projetada por placas de um sedimentador de lamelas.



Quadro 5 – Tratamento de DAM: Aplicações da sedimentação lamelar.

Ano, Lugar	Referências	Observações
2002-2003, Nevada-California, EUA	Bates, E.; Mayer, K.; Thun, R.; Booth, R. Active and Semi-Passive Lime Treatment of Acid Mine Drainage at Leviathan Mine. Cincinnati, Ohio. p. 1-8. 2006	1,3 kg de cal para 1 m <sup>3</sup> de DAM - Remoção > 99 % para todos os íons de metais estudados (exceção do chumbo = 75 %)
Fim da década de 1990, EUA	Professional Chemical Technology International, Inc. Company Profile. Boletim de aplicações técnicas.	Turbidez Final = 0.5 UNT; vazão da planta de tratamento = 113 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> -
2000, Cornwall, Inglaterra	Bone, B. Remediation schemes to mitigate the impacts of abandoned mines. Agência ambiental inglesa e do país de Gales. 2003.	Densidade do lodo = 20 % m/m; vazão da planta de tratamento = 720 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> ; remoção de 145 ton. por mês de metais (eficiência de 99 %)

Recentemente, duas unidades de precipitação-floculação e sedimentação lamelar foram instaladas em minas de carvão na região sul do estado de Santa Catarina (Figura 15) com capacidade de tratamento de 250 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>. Os custos envolvidos na precipitação, floculação e consumo energético (bombas e motores) são da ordem de R\$ 1,00/m<sup>3</sup> e a eficiência alcançada nessas unidades industriais é elevada gerando águas de boa qualidade, em termos de parâmetros físico-químicos. Essas águas são recicladas no beneficiamento do carvão dentro das próprias plantas das empresas.

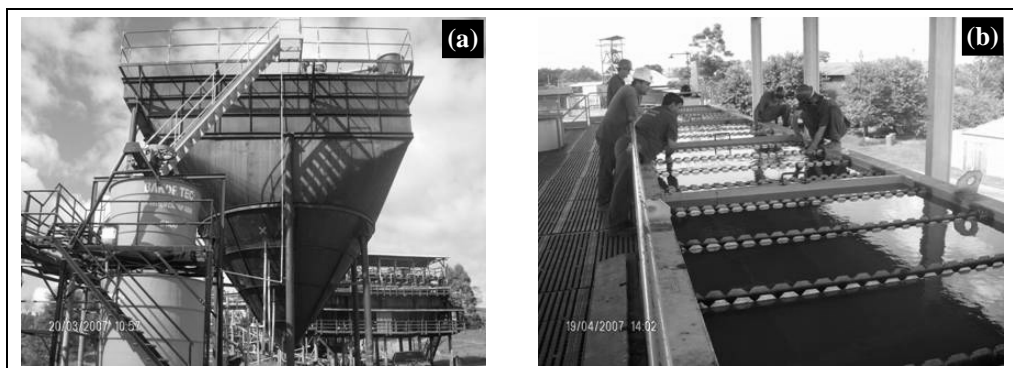


Figura 15(a) – Tanque de sedimentação lamelar; (b) Instalação do sedimentador de lamelas.

Estudos comparativos entre a sedimentação lamelar e a flotação por ar dissolvido no tratamento de DAM têm sido, analisados e discutidos (em detalhe) na região sul do Brasil (Rubio *et al.*, 2007; Rubio *et al.*, 2008). A sedimentação lamelar apresenta menores custos de operação, principalmente devido ao processo requerer menor consumo de energia e não necessitar de agentes coletores de flotação. Estudos desenvolvida em uma planta piloto instalada próxima a uma mina desativada no município de Criciúma-SC (ponto SS-16) mostraram que os valores de tratamento de DAM com sedimentação lamelar (Figura 16) representam 50 % dos custos envolvidos com flotação por ar dissolvido (Figura 17) (R\$ 0,50 e R\$ 1,00, respectivamente)

(Rubio *et al.*, 2007; Rubio *et al.*, 2008). Entretanto, a flotação requer menores áreas do que o sistema de sedimentação lamelar, importante em setores de espaço reduzido. Ainda, foram aplicadas inovações nas etapas de floculação e geração de microbolhas, a partir de um reator hidráulico de fluxo pistão (RGF® - Figura 18) e uma bomba centrífuga multifásica (Edur® - Figura 19). O RGF® é um floculador hidráulico helicoidal, patenteado por LTM-UFRGS, capaz de promover a geração de flocos com características ideais para as etapas de flotação e sedimentação, através da energia cinética transferida ao fluxo hidráulico no reator (Rubio e Carissimi, 2005).

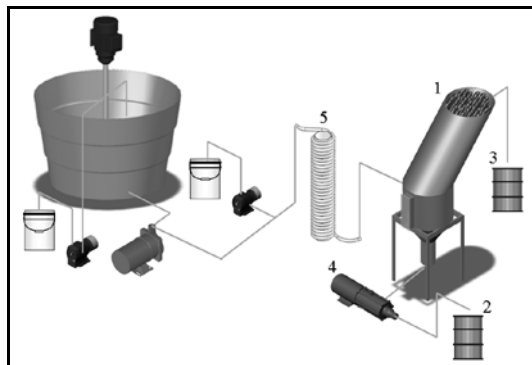


Figura 16 – Unidade de sedimentação lamelar ( $1-1,3 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ ) para tratar DAM – região de Criciúma/SC: [1] SL (sedimentador de lamelas - com tubos inclinados); [2] Lodo decantado; [3] Água tratada para reúso; [4] Bomba do lodo decantado; [5] RGF (Reator Gerador de Flocos).

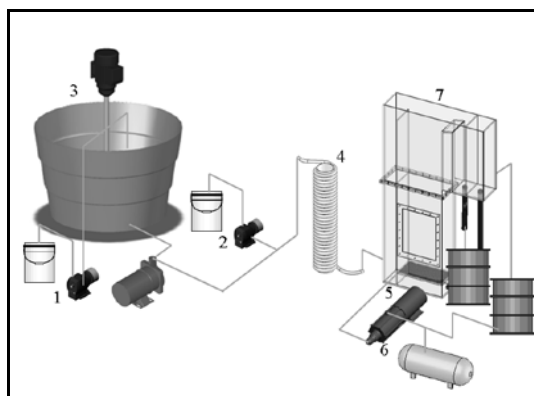


Figura 17 – Unidade piloto de flotação para tratamento de DAM – Criciúma/SC ( $1 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ ). Condições [1] alimentação de leite de cal; [2] reagentes (floculantes e coletores); [3] neutralização de DAM – precipitação de íons de metais; [4] RGF (Reator Gerador de Flocos); [5] válvula agulha para geração de bolhas; [6] bomba multifásica para saturação de ar em água; [7] unidade de flotação de alta taxa com microbolhas.

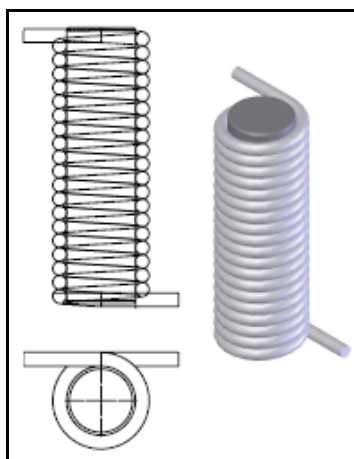


Figura 18 – RGF® - Reator Gerador de Flocos: seção e vista isométrica.

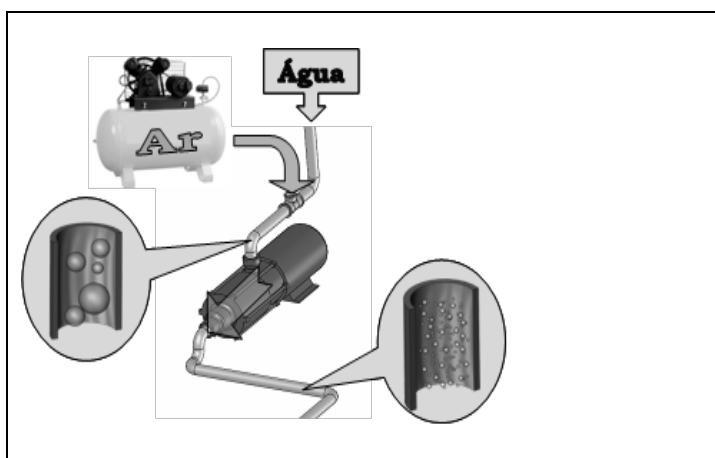


Figura 19 – Bomba centrífuga multifásica (água/ar) (Edur®) empregada para dispersar, dissolver e saturar ar na água.

A Tabela 4 mostra dados comparativos de parâmetros de flotação por ar dissolvido (FAD) e sedimentação lamelar de duas unidades de tratamento de DAM com capacidade de  $250 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  cada. A unidade de FAD apresenta vantagens (em relação à planta de sedimentação lamelar) em termos de parâmetros como a taxa de aplicação superficial e tempo de residência.

Tabela 4 – Tratamento ativo de DAM no Brasil: Parâmetros comparativos entre a flotação e a sedimentação lamelar.

Parâmetros	Flotação	Sedimentador de Lamelas
Taxa de aplicação superficial, $m^3 \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	9,0	5,0
Tempo de residência, min.	40	90
Custo operacional, $R\$.m^{-3}$	1,0	0,5
Custo de investimento, $R\$.m^{-3}$	3.000	1.900
Consumo de energia, $kWh.m^{-3}$	0,7	0,3
Área total da planta, $m^2$	600	450

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A situação atual na área de controle ambiental das emissões no setor mineiro e metalúrgico é caracterizada pela existência de pesquisas, procedimentos, processos tecnológicos e recursos humanos que permitem atender as legislações vigentes, de uma forma satisfatória. Tratar de forma eficiente os efluentes gerados, reciclar ou reaproveitar tornou-se imprescindível ao setor industrial, que procura aliar a boa aceitação de seus produtos no mercado internacional com a conformidade da legislação ambiental vigente. No caso dos efluentes líquidos ocorre ainda a diminuição de custos operacionais em função da futura cobrança do uso de água na fonte. Entretanto o setor industrial ainda não absorve o conhecimento das novas tecnologias existentes, e muita vez insiste nas aplicações de métodos convencionais, de baixa eficiência.

No caso do abatimento de poeiras, existem diferentes produtos que podem ser utilizados com elevadas eficiências, entretanto, se utilizados de forma inadequada, eles mesmos podem ocasionar sérios impactos ambientais. No Brasil, a água é o agente dust suppressant mais utilizado para controlar as poeiras. Entretanto, é notória a crescente tendência para a preservação dos recursos hídricos e, por isso, o racionamento do uso de águas para esta finalidade deverá ser mais bem enfatizado e valorizado. Por exemplo, o desenvolvimento de técnicas que utilizem agentes alternativos, provenientes de fontes naturais como, por exemplo, polímeros naturais (amido, quitosana, entre outros) possibilitam a substituição da água por soluções diluídas desses polímeros capazes de controlar as poeiras e melhorar a compactação no solo. Outras vantagens, além do menor desperdício do recurso natural água, são os reduzidos custos de abatimento e maior durabilidade do controle dessas emissões, contribuindo todas para uma melhor qualidade das atividades de mineração incluídas o gerenciamento ambiental em fontes difusas.

Já os efluentes devem ser considerados também como fonte de novos produtos, pois em muitas dessas emissões, parte dos seus componentes podem ser, de alguma forma, recuperada e novamente integrada ao ciclo de consumo. Essa possibilidade minimiza os custos de tratamento, principalmente, o efeito impactante dos efluentes líquidos e a alternativa sustentável do reuso de água.

A escolha, sob os aspectos técnicos e econômicos, do processo mais adequado para cada indústria requer conhecimento das tecnologias disponíveis no mercado, dos custos envolvidos e índices de eficiência requeridos. Em relação ao tratamento de efluentes líquidos, os processos convencionais de precipitação-sedimentação em simples bacias muitas vezes não atendem os padrões de emissão da legislação. Assim, novos processos tecnológicos são necessários, entre esses, os métodos não convencionais de flotação, floculação rápida, sedimentação de alta taxa surgem, entre outras como alternativas de grande potencial no setor.

Efluentes líquidos gerados nas atividades mineiro-metalúrgicas, em especial as águas ácidas de minas, causam severos danos ao ambiente e o controle dessas emissões líquidas é imprescindível para a manutenção da qualidade dos recursos hídricos no Brasil. A floculação rápida (hidráulica) seguida de sedimentação lamelar apresenta-se como uma tendência tecnológica economicamente viável para o tratamento ativo de efluentes líquidos. As vantagens deste sistema, quando comparada com outras técnicas de separação sólido-líquido, estão na simplicidade de operação, custos reduzidos, plantas compactas, eficiente remoção de flocos e precipitados e boa qualidade da água tratada. Uma planta de floculação rápida-sedimentação lamelar pode alcançar taxa de aplicação superficial entre 5 - 7,0  $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , enquanto sistemas de decantação convencionais operam com taxas de 0,8  $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ .

## AGRADECIMENTOS

---

Os autores agradecem a todos os estudantes, amigos e colegas da UFRGS que tornaram possível este trabalho. Extensivos agradecimentos a todas as Instituições que fomentam a pesquisa, o desenvolvimento e a formação de recursos humanos no Brasil.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- ALMEIDA, I.T. A Poluição atmosférica por material particulado na mineração a céu aberto. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1999.
- BARR, A. Chloralkali process: sulphate removal. *Filtration+Separation*, 2001.
- BATES, E.; MAYER, K.; THUN, R.; BOOTH, R. Active and Semi-Passive Lime Treatment of Acid Mine Drainage at Leviathan Mine. Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio-USA. p. 1-8. 2006.
- BEEBY, J.P.; NICOL, S.K. Concentration the air-sparged hydrocyclone. *Filtration and Separation*, p.141, 1993.
- BOLANDER, P. Dust Palliative Selection and Application Guide, United States Department of Agriculture, 1999.
- BONE, B. Remediation schemes to mitigate the impacts of abandoned mines. Environmental Agency for England and Wales. Cornwall, England. 2003.
- BORGES, A. M.. Utilização do resíduo do processo do camarão na adsorção de ânions. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.
- BRATBY, J.; MARAIS, G.V.R. Flotation. Editor: Purchas, D.B. Solid/liquid separation equipment scale-up. Upland Press, p.155, 1977.
- BURKHARDT, C.W., JANES, J.V. E GRIFFIHS, D.W. Factors influencing induced air flotation. AICHe Symposium Series, AICHe, Editor: Bennet, G.F., Water-1977. New York, vol. 74, nº 178, p. 283, 1978.
- CARISSIMI, E.; GOMES, C.; CADORIN, L.; MATIOLO, E.; RUBIO, J. Reaproveitamento de águas ácidas residuais da mineração de carvão. XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa VII MSHMT, Ouro Preto, MG, 2007.
- CARISSIMI, E.; RUBIO, J., The flocs generator reactor–FGR: a new basis for flocculation and solid–liquid separation. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 75, nº 3-4, p. 237–247.
- CASTRO, S.H., VERGARA F. E SANCHEZ, M. (Eds. Effluent Treatment in the Mining Industry. 389 pp., University of Concepción-Chile, 1998.
- CHANDER, S. (Editor.). Emerging Process technologies for a cleaner environment. Anais do simpósio. SME-AIME, p. 277, 1992.

- CHOCKALINGAM, E.; SUBRAMANIAN, S.; NATARAJAN, A.K.. Studies on biodegradation of organic flotation collectors using *Bacillus polymyxa*. *Hydrometallurgy*, vol. 71, p. 249-256, 2003.
- CIMINELLI, V.S.T; SALUM, M.J.G.; RUBIO, J.; PERES, A.E.C. Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação. Capítulo 13: Água e mineração. Organizadores: Rebouças, A.C.; Braga, B.; Tundisi, G.. Escrituras editora, 3ª edição, São Paulo, 2006.
- CLAYTON, R. The Development and application of the Jameson Cell. *Minerals Engineering*, vol. 4, p. 925, 1991.
- CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de Maio de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente, Brasil, 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/> . Acesso em: 27 outubro 2008.
- CYTEC. Technology a head of its time TM. Catálogo de dados de segurança de produtos, 2003.
- DARBI, A.; VIRARAGHAVAN, T.; JIN, Y.; BRAUL, L.; CORKAL, D. Sulfate removal from Water. *Water Quality Journal of Canada*, vol. 38, nº 1, p. 169-182, 2003.
- DAVIS, R. H., GECOL, H. Classification of Concentrated Suspensions Using Inclined Settlers. In: *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 22, nº 3, p. 563-574, 1996.
- DEMIR, A. Determination of settling efficiency and optimum plate angle for plated settling tanks. In: *Water Research*, vol. 29, nº 2, p. 611-616, 1995.
- DEO, N.; NATARAJAN, A.K.. Biological removal of some flotation collector reagents from aqueous solutions and mineral surfaces. *Minerals Engineering*, vol. 11, nº 8, p. 717-738, 1998.
- EDZWALD, J. K. Principles and applications of dissolved air flotation. *Water Science and Technology*, vol. 31, nº 3-4, p. 1-23, 1995.
- EGER, P. Wetland treatment for trace metal removal from mine drainage: the importance of anaerobic and aerobic process. *Water Science and Technology*, vol. 29, nº 4, p. 249-56, 1994.
- EPA. Environmental Protection Agency. Potential Environmental Impacts of Dust Suppressants: "Avoiding Another Times Beach". An Expert Panel Summary, Las Vegas, Nevada, May 30-31,2002, Edited by PIECHOTA, T.; van EE, J.; BATISTA, J.; STAVE, K.; JAMES, D., 2004.
- FINCH, J.A. E DOBBY, G.S. *Column Flotation*, Pergamon Press, Great Britain, First Edition, p.179, 1990.

- FIRPO, B.; SCHNEIDER, I. A. H. Remoção de manganês e sulfato em drenagem ácida de mina da mineração de carvão em banhados construídos. Em: Anais do XXII Encontro Nacional de Tecnologia Mineral e Metalurgia Extrativa, ENTMMME, Ouro Preto, MG, 2007.
- FOUCHER, S.; BATTAGLIA-BRUNET, F.; IGNATIADIS, I.; MORIN, D.. Treatment by sulfate-reducing bacteria of chassy acid-mine drainage and metals recovery. Chemical Engineering Science, vol. 56, p. 1639-1645, 2001.
- FRANKENBERGER, W.; AMRHEIN, C.; FAN, .T.; FLASCHI, D.; GLATER, J.; KARTINEN, E.; KOVAC, K.; LEE, E.; OHLENDORF, .H.; OWENS, .L.; TERRY, N.; TOTO, A.. Advanced treatment technologies in the remediation of seleniferous drainage waters and sediments. Drainage water treatment technical committee, 1999.
- FUERSTENAU, C. M.. Flotation. A. M. Gaudin Memorial. American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc. New York. vol. 1 e vol. 2, 1976.
- GALATTO, S. L., BACK, A. J., LOPES, R. P., BIF, D. Z., SANTO, E. L. Emprego de coberturas secas no controle da drenagem ácida de mina – estudos em campo. Em: Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 12, nº 2, p. 229-236, 2007.
- GAZEA, B., ADAM, K. e KONTOPOULOS, A. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. Minerals Engineering, nº 9, p. 23-42, 1996.
- GHIGLIAZZA, R.; LODI, A.; ROVATTI, M. Kinetic and process considerations on biological reduction of soluble and scarcely soluble sulfates. Resources Conservation & Recycling, vol. 29, p. 181-194, 2000.
- GOPALRATNAM, C., BENNET, G.F. E PETERS, R.W. The simultaneous removal of oil and heavy metals from industrial wastewaters by joint precipitation and air flotation. Environmental Progress, vol. 7, p. 84-92, 1988.
- INAP. International Network for Acid Prevention. Treatment of sulphate in mine effluents. Lorax Environmental, 2003.
- HAARHOFF, J.; EDZWALD, J. K. Modelling of floc-bubble aggregate rise rates in dissolved air flotation. Water Science and Technology, vol. 43, nº 8, p. 175-184, 2001.
- HARRIS, H.G. Xanthates. Encyclopedia of Chemical Technology. vol. 24, chapter 11, 1984.
- JAMESON, G.I. e Manlapig, E.V. Applications of the Jameson flotation cell. Em: G.E. Agar Editor, Column 91. p.535, 1991.
- JORDAN, C.E. e SUSKO, F. J. Rapid flotation using a modified bubble-injected hydrocyclone and a shallow-depth froth separator for improved flotation kinetics. Minerals Engineering, vol. 5, p. 1239-1257, 1992.



- KIURU, H. J. Development of dissolved air flotation technology from the first generation to the newest (third) one (DAF in turbulent flow conditions). *Water Science and Technology*, vol. 43, n° 8, p. 1-7, 2001.
- KONTOPOULOS, A. Acid mine drainage control. Em: *Effluent Treatment in the Mining Industry*, University of Concepción. Editors: Castro, S.H., Vergara F. e Sánchez, M.A. Chile. p.57-118. 1998.
- KOSUTIC, K; NOVAK, I.; SIPOS, L.; KUNST, B.. Removal of sulfates and other inorganics from potable water by nanofiltration membranes of characterized porosity. *Separation Purification Technology*, vol. 37, p. 177-185, 2004.
- KUYUCAK, N. Treatment Options for Mine Effluents Emphasis on Acid Mine Drainage, Lime Neutralization and Passive Methods Em: *Anais International Mining and Environment Congress. Clean Technology: Third Millenium Challenge*, Lima, Peru, p. 746-756, 1999.
- LAZARIDIS, N.K., MATIS, K.A., STALIDIS, G.A. e MAVROS, P. Dissolved air flotation of metal ions. *Separation Science and Technology*, vol. 27, p. 1743-1758, 1992.
- LEUNG, W., PROBSTEIN, R. F. Lamella and Tube settlers. Em: *Industrial Engineer. Chemical Process Des. Dev.* vol. 22, p. 58-67, 1983.
- LIERS S.; BAEYENS, J.; MOCHTAR, I. Modelling dissolved air flotation. *Water Environment Research*, vol. 68, n° 6, p. 1061-1075, 1996.
- LUUKKANEN, S.; PARVINEN, P.; MIETTINEN, M.; STÉN, P.; LAHTEENMAKI, S.; TUIKKA, A. Monitoring the composition of water of flotation slurries with an on-line analyzer. *Minerals Engineering*, n° 16, p. 1075-1079, 2003.
- MATIS, K.A. *Flotation Science and Engineering*. Editor Marcel Dekker, N.York, p. 558, 1995.
- MENEZES, C.T.B., LEAL FO, L. S , SANTO, E. L. , RUBIO, J. , da ROSA J.J., GALATTO, S. L. e IZIDORO, G. *Tratamento de Drenagem Ácida de Mina: Experiência da Carbonífera Metropolitana*. XX ENTMME, Florianópolis, 2004.
- METCALF e EDDY. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. Editores: Tchobanoglous, G.; Burton, F. L.; Stensel, H. D. Metcalf e Eddy, Inc., McGraw Hill, 4<sup>th</sup> Edition, 1819 p., 2003.
- MOTTA MARQUES, D.M.L., PINHEIRO, C.B. e CRISMAN, T.L., The effectiveness of constructed wetlands to manage coal acid mine drainage without external electron acceptors advanced wastewater treatment process, *University of Leeds Conference*, UK, 1997.
- OLIVEIRA, C.R.; RUBIO, J. Abatimento de material particulado disperso: Situação atual na mineração. *Revista Brasil Mineral*, n° 262, p. 16-26, 2007a.

- OLIVEIRA, C.R.; RUBIO, J. New basis for adsorption of ionic pollutants onto modified zeolites. *Minerals Engineering*, vol. 20, p. 552-558, 2007b.
- OLIVEIRA, C.R.; RUBIO, J. Isopropylxanthate ions uptake by modified natural zeolite and removal by dissolved air flotation. *International Journal of Mineral Processing*. In press, 2008.
- PEARSE, J.M.. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. *Minerals Engineering*, vol. 18, p. 139-149, 2005.
- PENHA, F. G.; SPIER, V. C.; DEBACHER, N. A.. Adsorção de xantatos sobre pirita. *Química Nova*, vol. 24, nº 5, p. 612-615, 2001.
- PÉREZ-LÓPEZ, R., NIETO, J. M., ALMODÓVAR, G. R. Utilization of fly ash to improve the quality of the acid mine drainage generated by oxidation of a sulphide-rich mining waste: Column experiments. In: *Chemosphere*, vol. 67, nº 8, p. 1637-1646, 2007.
- Professional Chemical Technology International, Inc. 2008. Company Profile, Technical applications bulletins [on-line] (USA):  
[http://www.prochemtech.com/Literature/PDF/PDF\\_Company\\_Profile.pdf](http://www.prochemtech.com/Literature/PDF/PDF_Company_Profile.pdf)  
(24/04/08).
- RAMÍREZ, B.; ESCUDERO, R.; TAVERA, J.F.. Decomposición del ion xantato y su caracterización mediante la técnica de espectrofotometría ultravioleta de luz visible. *Memórias del XVI Congresso International de Metalurgia Extractiva “Dr Manuel Méndez Nonell” In Memoriam*. Saltillo, Coahuila, 2006.
- RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. New basis for measuring the size distribution of bubbles. *Minerals Engineering*, vol. 16, nº 8, p. 757-765, 2003.
- RODRIGUES, R.T., Desenvolvimento da técnica LTM-Bsizer para a caracterização de bolhas e avaliação de parâmetros no processo de flotação. Tese de Doutorado, PPGEM–UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 2004.
- RODRIGUES, R.T.; RUBIO, J. DAF-dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry. *Journal International Journal of Mineral Processing*, vol. 82, nº 1, p. 1-13, 2007.
- RUBIO, J., TESSELE, F. PORCILE, P.A. e MARINKOVIC, E. Flotación como proceso de remoción de contaminantes : Principios básicos, técnicas y aplicaciones. *Minerales*, vol. 56, nº 242, p. 9-18, 2001.
- RUBIO, J., SOUZA, M.L. e SMITH R.W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, vol. 15., nº 3, p. 139-155, 2002.
- RUBIO, J. Unconventional Flocculation and Flotation. Em: *Flotation and Flocculation: From Fundamentals to Applications*, Proceedings from Strategic Conference and Workshop, Hawaii, 2002, Edited by J. Ralston, J. Miller and J. Rubio, p. 17-32, 2003.

- RUBIO, J.; TESSELE, F. Processos para o tratamento de efluentes na mineração. Em: Tratamento de Minérios, Capítulo 16. Editores: Luz, A.B.; Sampaio, J.A.; Almeida, S.L.M., Rio de Janeiro, 2004.
- RUBIO, J. SILVA, R. e SILVEIRA, A. Técnicas para tratamento e aproveitamento de águas ácidas residuais da mineração de carvão. III Workshop Gestão e Reúso de Água na Indústria. Florianópolis, SC, 2007.
- RUBIO, J. SILVA, R. e SILVEIRA, A. Técnicas para tratamento e alternativas de reúso de águas ácidas de minas de carvão. VI Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental - ABES-RS e PUCRS/FENG. Porto Alegre, 2008.
- SHEORAN, A. S., SHEORAN, V. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. Em: Minerals Engineering, v. 19, n. 2, p. 105-116, 2006.
- SHINOBE, A. e SRACEK, A. Drenagem ácida e seu impacto ambiental. Saneamento Ambiental, vol. 48, p. 20-22, 1997.
- SINGHAL *et al.*, (Eds., 2nd International Conference on Environmental Issues and Management of Waste in Energy e Mineral Production. Proceedings, vol. 1 e 2, 1992.
- SOLARI, J.A., GOCHIN, R.J. Fundamental aspects of microbubbles flotation. In: Ralston, J., Laskowski, J.S. (Eds.), Colloid Chemistry in Mineral Processing. Development in Mineral Processing, vol. 12. Elsevier, Amsterdam, pp. 395–418, 1992.
- SORIENTE, A. J., GURNARI, L. Lamella Gravity Separator. United States Patent. Número de patente 4.889.624, 1989.
- SRINIVASAN, V., e SUBBAIYAN, M. Electroflotation Studies on Cu, Ni, Zn, e Cd with Ammonium Dodecyl Dithiocarbamate. Separation Science Technology, vol. 24, p.5, 1989.
- STUMM, W. e MORGAN, J.J. Aquatic Chemistry, Willey Interscience, NY, 2nd ed, 780 p., 1981.
- SUN, Z.; FORSLING, W.. The degradation kinetics of ethil-xanthate as a function of pH in aqueous solution. Minerals Engineering, vol. 10, p. 389-400, 1997.
- TESSELE, F., Da ROSA, J.J e RUBIO, J. Os avanços da flotação no tratamento de águas, esgotos e efluentes. Parte I. Fundamentos e mecanismos. Saneamento Ambiental, nº 102, p. 30-36, 2004.
- TESSELE, F., FÉRIS, L., KIPPER, P. e RUBIO, J. Remoção de íons por flotação de partículas sorventes. Saneamento Ambiental, nº 51, p. 42-46, 1998a.
- TREMOLADA, J. P. Tecnología wetland para el tratamiento de águas acidas de mina Anais do Congreso Internacional de Minería y Medio Ambiente, Lima, Peru. 1999.

- TSUKAMOTO, K.T.; MILLER, C.G.. Methanol as a carbon source for microbiological treatment of acid mine drainage. *Water Research*, vol. 33, n° 6, p. 1365-1370, 1999.
- VILLAS BÔAS, R.C. e BARRETO, M.L. Clean technologies for the mineral industries: the need of P2 solutions. In: *Clean technologies for the mining industry*, Santiago-Chile. Editors.: Sanchez, M. Vergara, F. e Castro, S. p.43, 1996.
- WALKER, S. Beating the dust devils. *Mining Environmental Management*, p. 23-6, 1997.
- WANG, X.; FORSSBERG, K. Mechanisms of pyrite flotation with xanthates. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 33, p. 275-290, 1991.
- WEBB, M.; RUBER, H.; LEDUC, G. The toxicity of various mining flotation reagents to rainbow trout. *Water Research*, vol. 10, p. 303-306, 1976.
- WHO. World Health Organization. Air quality guidelines. Chapter 5.4, Carbon disulfide. Second edition, Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2000.
- YE, Y. GOPALAKRISHNAN, S. e MILLER, J.D. Developments of the air-sparged hydrocyclone-A swirl-flow flotation column. Em: *Column Flotation*, p. 305, 1988.
- ZIOLO, J. Influence of the system geometry on the sedimentation effectiveness of lamella settlers. *Chemical Engineering Science*, vol. 51, n° 1, p. 149-154, 1996.