

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC

CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

ANTUNÍ TOMÉ GOMES CRESCÊNCIO

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE MANGANÊS CONTIDO EM EFLUENTES ÁCIDOS
DA MINERAÇÃO DE CARVÃO POR MEIO DOS PROCESSOS DE
NEUTRALIZAÇÃO, FLOCULAÇÃO E FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO**

CRICIÚMA

2018

ANTUNÍ TOMÉ GOMES CRESCÊNCIO

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE MANGANÊS CONTIDO EM EFLUENTES ÁCIDOS
DA MINERAÇÃO DE CARVÃO POR MEIO DOS PROCESSOS DE
NEUTRALIZAÇÃO, FLOCULAÇÃO E FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado para obtenção do grau de Engenheiro Ambiental e Sanitarista no curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

Orientador: Prof. Dr. Carlyle Torres Bezerra de Menezes

CRICIÚMA

2018

ANTUNÍ TOMÉ GOMES CRESCÊNCIO

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE MANGANÊS CONTIDO EM EFLUENTES ÁCIDOS
DA MINERAÇÃO DE CARVÃO POR MEIO DOS PROCESSOS DE
NEUTRALIZAÇÃO, FLOCULAÇÃO E FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora para obtenção do Grau de Engenheiro Ambiental e Sanitarista, no Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, com Linha de Pesquisa em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Criciúma, 25 de junho de 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Carlyle Torres Bezerra de Menezes - Doutor - (UNESC) - Orientador

Prof. José Alfredo Dallarmi da Costa - Mestre - (UNESC)

Prof.^a Marta Valéria Guimarães de Souza Hoffman - Mestre - (UNESC)

Dedico este trabalho aos meus pais José
Crescêncio e Elenice Gomes, com todo amor e
gratidão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, a razão pela qual obtenho a minha fé, que por momentos difíceis me guia para luz.

Agradeço a minha família, pelo apoio e incentivo, buscando sempre proporcionar o melhor para mim. Eis aqui minha maior riqueza!

Agradeço aos professores do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, que se dedicam a compartilhar seus conhecimentos de profissão e de vida.

Agradeço ao meu professor orientador Dr. Carlyle Torres Bezerra de Menezes, por ter aceitado me acompanhar nesta jornada, pelo esforço e dedicação na realização deste trabalho.

Agradeço a Carbonífera Metropolitana S/A, pela oportunidade de estágio, em especial ao meu supervisor de estágio André Taboada Escobar, e aos colegas de empresa, Alexandre Ribeiro, Roberto Svald, Denise de Mattia, que não mediram esforços em ajudar e compartilhar seus conhecimentos.

Agradeço a Jéssica, do Laboratório de Química da UNESC, pela colaboração nos ensaios de bancada.

Agradeço as minhas colegas que a Engenharia Ambiental e Sanitária me deu são elas: Tainara Rodrigues Reynaldo, Karen de Farias Meller e Júlia Morona de Campos, pelos momentos de distração e de aprendizagem, os levarei sempre em meu coração.

Agradeço a minha companheira Adione Cechinel Rocha, pelos momentos de compreensão e carinho, por sempre me apoiar e acreditar no meu potencial durante toda essa minha trajetória.

Agradeço todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

“Não importa quanto a vida possa ser ruim, sempre existe algo que você pode fazer, e triunfar. Enquanto há vida, há esperança.”

Stephen Hawking

RESUMO

A Drenagem Ácida de Mina (DAM), um dos principais problemas ambientais associados à mineração de carvão e de sulfetos metálicos, constitui-se de uma fonte expressiva de poluição das águas superficiais e subterrâneas. Além disso, se caracteriza pela presença de altas concentrações de metais como Fe, Mn, Al, Ni, Cu, Mg, Zn dentre outros. O manganês é um contaminante comum em drenagem ácida de mina (DAM). Sua alta solubilidade em uma grande faixa de pH torna-o difícil de removê-lo de águas contaminadas. Processos de tratamento de efluentes são comumente empregados nos setores minerais visando à remoção de metais pesados. Neste contexto, o presente estudo tem por objetivo avaliar os processos de tratamento de efluentes provenientes da mineração de carvão mineral, assim como a eficiência destes na remoção de manganês. O estudo foi desenvolvido em uma carbonífera localizada na região sul de Santa Catarina. Os procedimentos experimentais deste trabalho compreenderam duas etapas principais. Dessa, forma primeiramente foram realizadas a coleta, preparação das amostras e a caracterização físico-química do efluente. A segunda etapa dos procedimentos experimentais consistiu na aplicação dos métodos de tratamento de efluentes de mineração por meio dos processos de neutralização, floculação, sedimentação e flotação por ar dissolvido em escala de bancada. O ensaio via Neutralização, Floculação e Sedimentação (NFS), apresentou eficiência de 99,58% de remoção de manganês dissolvido nas amostras de efluente bruto. Entretanto, a obtenção desta eficiência somente foi possível com a elevação de pH até 9,95. Para os ensaios em triplicata via Flotação por Ar Dissolvido (FAD) as eficiências de remoção de manganês compreenderam respectivamente 97,84%; 95,94%; 97,59%. Da mesma forma, a obtenção da eficiência de remoção de manganês via FAD somente foi possível em pH 9,4. Os processos de tratamento conseguiram enquadrar perfeitamente as concentrações dos metais pesados nos limites exigidos pela legislação ambiental.

Palavras-chave: Manganês. Drenagem Ácida de Mina. Floculação. Flotação por Ar Dissolvido.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Ciclone de meio denso.....	22
Figura 2 – Fluxograma de beneficiamento da indústria carbonífera.....	24
Figura 3 – Diagrama de precipitação de hidróxidos metálicos, T= 25°C.	27
Figura 4 - Mecanismos de floculação por pontes poliméricas.	28
Figura 5 – Esquemática do decantador lamelar.	30
Figura 6 – Esquemática do filtro prensa.	32
Figura 7 – a) Estação de tratamento de DAM via FAD; b) Aspecto do lodo flotado em células de FAD.	34
Figura 8 – Diagrama de Eh – pH das principais espécies do manganês, [Mn] = 1 mol/L, T = 25 °C.	37
Figura 9 – Fluxograma da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da indústria carbonífera em estudo.	41
Figura 10 – Tanque de neutralização seguido de calha Parshall.	42
Figura 11 – Tanque de floculação/agitação lenta.....	43
Figura 12 – Decantadores em operação na ETE.	44
Figura 13 – Conjunto de filtros prensa: A) Filtro prensa utilizado para desidratação do lodo adensado; B) Filtros prensa utilizados para desidratação do lodo, proveniente do processo de flotação (beneficiamento).....	45
Figura 14 – A) caixa de visita anexada a tubulação de transporte de efluente bruto; B) bacia de clarificação.	47
Figura 15 – Ensaio de tratabilidade.	49
Figura 16 – Célula de flotação por ar dissolvido de bancada.	51
Figura 17 – Curva de neutralização com utilização de solução de CaO (11,5%).....	53
Figura 18 – Efluente bruto e pós ensaio de neutralização e floculação.	54
Figura 19 – Curva de neutralização do ensaio nº 1 com utilização de solução de CaO (11,5%).....	57
Figura 20 – Curva de neutralização do ensaio nº 2 com utilização de solução de CaO (11,5%).....	59
Figura 21 – Curva de neutralização do ensaio nº 2 com utilização de solução de CaO (11,5%).....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Granulometria das partículas presentes na água preta.....	18
Tabela 2 – Descrição das unidades de tratamento da ETE.	40
Tabela 3 – Ensaio de neutralização com adição de solução de CaO.	53
Tabela 4 – Caracterização físico-química do efluente bruto e clarificado.	55
Tabela 5 – Etapa de neutralização do ensaio nº 1 com adição de solução de CaO (11,5%).....	56
Tabela 6 – Caracterização físico-química do efluente clarificado (ensaio nº 1).	57
Tabela 7 – Etapa de neutralização do ensaio nº 2 com adição de solução de CaO (11,5%).....	58
Tabela 8 – Caracterização físico-química do efluente clarificado (ensaio nº2).	59
Tabela 9 – Etapa de neutralização do ensaio nº 3 com adição de solução de CaO (11,5%).....	60
Tabela 10 – Caracterização físico-química do efluente clarificado (ensaio nº3).	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CSN	Companhia Siderúrgica Nacional
DAM	Drenagem Ácida de Mina
Eh	Potencial de Oxidação-redução
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FAD	Flotação por Ar Dissolvido
LAQUA	Laboratório de Análises Químicas e Ambientais
pH	Potencial Hidrogeniônico
SATC	Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1 ATIVIDADE CARBONÍFERA NA REGIÃO SUL DO ESTADO DE SANTA CATARINA	13
2.2 IMPACTOS AMBIENTAIS DA MINERAÇÃO DE CARVÃO MINERAL.....	14
2.2.1 Geração da Drenagem ácida de mina (DAM) nos processos de lavra e beneficiamento de carvão mineral	16
2.2.2 Água de recirculação (água preta)	18
2.3 PROCESSO DE BENECIAMENTO DE CARVÃO MINERAL.....	19
2.3.1 Britagem	19
2.3.2 Processo de concentração (jigagem)	20
2.3.3 Separação em meio denso	21
2.3.4 Processamento de finos	22
2.4 PROCESSOS ATIVOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES EM MINERAÇÃO	24
2.4.1. Processo de tratamento via Neutralização, Floculação e Sedimentação (NFS)	25
2.4.1.1 Processo de neutralização	25
2.4.1.2 Processo de floculação	27
2.4.1.3 Processo de sedimentação	29
2.4.1.4 Processo de desidratação do lodo	31
2.4.2. Processo de tratamento via Flotação por Ar Dissolvido	32
2.5 REMOÇÃO DE MANGANÊS	34
3 METODOLOGIA	39
3.1 TIPO DE PESQUISA.....	39
3.2 DELIMITAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	39
3.3 PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA CARBONÍFERA	40
3.3.1 Processo de neutralização	41
3.3.2 Processo de floculação	42
3.3.3 Processo de sedimentação	43
3.3.4 Processo de desidratação do lodo	44

3.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	45
3.4.1 Pontos de coleta.....	46
3.4.2 Procedimentos de coletas de amostras	47
3.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS EFLUENTES	48
3.6 ENSAIOS DE BANCADA	48
3.6.1 Ensaio de neutralização.....	49
3.6.2 Ensaio de floculação.....	50
3.6.3 Ensaio de Flotação por Ar Dissolvido (FAD)	50
4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS.....	52
4.1 ENSAIO DE TRATAMENTO VIA NEUTRALIZAÇÃO E FLOCULAÇÃO	52
4.1.1 Resultados para o ensaio de neutralização	52
4.1.2 Resultados para o ensaio de floculação	54
4.1.3 Apresentação dos resultados da análise físico-química	55
4.2 ENSAIO DE TRATAMENTO VIA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD)	55
4.2.1 Ensaio de FAD nº 1.....	56
4.2.2 Ensaio de FAD nº 2.....	58
4.2.3 Ensaio de FAD nº 3.....	60
5 CONCLUSÃO	62
REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

A atividade de lavra e beneficiamento de carvão mineral na região sul do Estado de Santa Catarina teve início no final do século XIX, mas somente em meados da década de 1940 que se obteve um grande impulso, quando começou a ser implantado o parque siderúrgico nacional (LOPES; SANTO; GALATTO, 2009). Porém, aliado ao progresso da região sul, a mineração de carvão trouxe consigo severos danos ambientais comprometendo a qualidade do ar atmosférico, dos solos e dos recursos hídricos locais.

A Drenagem Ácida de Mina (DAM), um dos principais problemas ambientais associados à mineração de carvão mineral e outras atividades da indústria mineral contendo sulfetos metálicos, constitui-se uma fonte expressiva de poluição das águas superficiais e subterrâneas, criando condições impróprias à sobrevivência de seres nesse habitat, além de limitar seu uso doméstico ou industrial (MENEZES; LEAL FILHO, 2004). Além da drenagem ácida de mina, os efluentes líquidos provenientes do processo de beneficiamento apresentam características agressivas ao meio ambiente, com altas concentrações em metais pesados e a presença de partículas finas e ultrafinas de difícil remoção.

O manganês tem sido considerado como um dos principais elementos contaminantes presente na drenagem ácida de mina, de difícil remoção dentro dos limites permitidos pela legislação ambiental (pH 6,0 a 9,0). Normalmente, o manganês existe em solução sob condições normais ambientais como o cátion Mn^{2+} . Em drenagem ácida de mina, prevalece o Mn^{2+} que é estável até pH próximo de 10.

Alguns métodos de tratamento de efluentes são empregados nos setores minerais com a finalidade de remover metais pesados e estabelecer condições apropriadas de descarte destes efluentes conforme os parâmetros exigidos pela legislação ambiental. Tais processos de tratamento de efluentes podem ser utilizados via Neutralização, Floculação e Sedimentação (NFS) e via Flotação por Ar Dissolvido (FAD).

Desta forma, o presente trabalho tem como intuito proporcionar uma melhoria da qualidade dos recursos hídricos regionais a partir do aperfeiçoamento dos processos de tratamento de efluentes e seu posterior lançamento no sistema hídrico local. Além de estudar o reúso da água de processo e do efluente clarificado.

Neste contexto, o presente estudo tem por objetivo geral realizar um estudo comparativo dos processos de tratamento de efluentes provenientes da mineração de carvão mineral, com vistas à melhoria da eficiência na remoção do manganês e do reúso da água de processamento mineral. O estudo foi desenvolvido em uma indústria carbonífera localizada na região sul de Santa Catarina.

Os objetivos específicos do presente trabalho são: a) realizar levantamento bibliográfico e uma revisão do Estado da Arte acerca dos processos de tratamento de drenagem ácida de mina, com enfoque na remoção do manganês; b) caracterizar o efluente gerado pela carbonífera; c) realizar ensaios de tratabilidade com enfoque na eficiência de remoção do manganês; d) apresentar o processo de tratamento com maior eficiência na remoção de manganês e adequação dos efluentes gerados aos padrões de qualidade ambiental.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ATIVIDADE CARBONÍFERA NA REGIÃO SUL DO ESTADO DE SANTA CATARINA

A extração de carvão mineral no Brasil apresenta-se como atividade econômica de grande relevância nos três estados da região sul do país. Os maiores depósitos de carvão estão localizados no Rio Grande do Sul, possuindo as maiores reservas, enquanto Santa Catarina lidera em termos de produção e o Paraná possui jazidas de menor expressão (LOPES; SANTO; GALATTO, 2009). Somente no ano de 2016, a produção bruta de carvão mineral no estado de Santa Catarina foi de 6.273.195 toneladas de ROM (DNPM, 2017).

Apesar de baixa representatividade na economia mundial, respondendo por apenas 0,1% das reservas de carvão mineral, atualmente conhecidas no planeta e pela produção de 0,1% do total global (LOPES; SANTO; GALATTO, 2009), a maior parte da produção nacional de carvão mineral é destinada ao setor elétrico. De acordo com DNPM (2016), o consumo por carvão mineral se distribui em tais setores: elétrico (80,3%), papel e celulose (4,8%), cerâmicos (4,5%), alimentos (3,6%), cimento e petroquímica (2,4%), siderurgia e metalurgia (1,7%), e outros (0,3%).

Na região sul de Santa Catarina, a extração de carvão remota a meados do século XIX, obtendo grande impulso a partir de meados da década de 1940, quando começou a ser implantado o parque siderúrgico nacional (LOPES; SANTO; GALATTO, 2009).

A Primeira Guerra Mundial permitiu, num primeiro momento, um crescimento da produção de carvão na região incentivando o ingresso de empresas nacionais, algumas das quais em atividade até o presente momento, entre elas destacaram-se a Companhia Carbonífera Urussanga (1918) e a Companhia Carbonífera Próspera (1921) (KOPPE; COSTA, 2008).

De acordo com Galatto (2006), no final da década de 40, a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) tornou-se responsável pela expansão da produção de carvão no estado de Santa Catarina e pela implantação da política nacional para o consumo do carvão. “[...] a crise do petróleo, em 1973, favoreceu o desenvolvimento

da lavra de carvão até o início da década de 90, quando a desregulamentação do uso do carvão provocou uma crise nas atividades de mineração.” (KOPPE; COSTA, 2008, p. 25).

Vários municípios da região sul do estado foram criados e se desenvolveram em função da atividade mineira, tendo ainda hoje seu reflexo econômico. Atualmente, a região de Siderópolis e Treviso ainda apresenta uma intensa atividade de extração e beneficiamento de carvão destinado principalmente a geração de energia elétrica a partir da combustão do carvão mineral (LOPES; SANTO; GALATTO, 2009).

No território brasileiro, as jazidas de carvão são constituídas pelos tipos, betuminoso e sub-betuminoso, apresentando elevados teores de pirita e metais pesados (GALATTO, 2006). Os métodos de lavra utilizados em Santa Catarina desde o início de sua exploração mineral envolveram lavra do tipo a céu aberto e subterrânea. Inicialmente os métodos tiveram características essencialmente manuais, avançando para uma fase semimecanizada e, posteriormente, mecanizada. (KOPPE; COSTA, 2008).

2.2 IMPACTOS AMBIENTAIS DA MINERAÇÃO DE CARVÃO MINERAL

Conforme Lopes, Santo e Galatto (2009), ao longo do tempo, a atividade de extração e beneficiamento do carvão foi realizada de maneira predatória, o que acarretou nos principais problemas ambientais que afetam a chamada Bacia Carbonífera Catarinense.

De acordo com Krebs e Possa (2008, p. 109), “a Bacia Carbonífera do Sul de Santa Catarina possui uma área aproximada de 1.625 Km², dos quais cerca de 490 Km² foram diretamente impactados pela atividade carbonífera.” Os mesmos autores afirmam que, as bacias hidrográficas dos rios Araranguá, Tubarão e Urussanga, que perfazem uma área total de aproximadamente 10.000 Km², sofreram drasticamente com a degradação ambiental.

Os problemas ambientais oriundos da mineração de carvão remetem a um passado um tanto quanto rudimentar e degradante que empregava o método de lavra a céu aberto, que tinha por finalidade a exposição de camadas de carvão existentes no subsolo da região à superfície, permitindo a sua extração (POLZ, 2008). O mesmo autor descreve, que toda a cobertura existente sobre o mesmo era

removida, utilizando-se para isso máquinas de grande porte, tais como tratores de esteiras e escavadeiras tipo dragline e shovell, promovendo a descaracterização da paisagem natural.

Nas minas de carvão mineral do Estado de Santa Catarina, a maior parcela do minério ROM (run of mine) extraído é constituída de materiais carbonosos ou piritosos que não são aproveitados para fins de combustão direta (LOPES; SANTO; GALATTO, 2009). De acordo com estes autores, esses materiais são rejeitados ao longo do processo de beneficiamento e representam em media 73% do minério retirado das minas (ROM). “Os 27% restantes compõem o produto da mineração, ou seja, o carvão energético e outros derivados (MACHADO; PERUFFO; LIMA, 1984 apud LOPES; SANTO; GALATTO, 2009).

No passado, o material piritoso não possuía destino correto para seu armazenamento, sendo depositado em diversos locais, como na própria cava de mina, às margens de rios, dentre outros locais. Estes materiais quando expostos ao oxigênio e à água geram condições propícias a oxidação de sulfetos, acarretando na formação de Drenagem Ácida de Mina (DAM) e resultando em elevadas concentrações de ferro, manganês e zinco, além de outros elementos menores ou traços de reduzida proporção química (GALATTO, 2006). Além dos rejeitos piritosos, da formação de drenagem ácida, pode-se destacar também os efluentes provenientes das unidades de beneficiamento.

A maioria dos efluentes das unidades de beneficiamento contém partículas finas e ultrafinas, dispersas e com pouca capacidade de sedimentação, o que confere turbidez a mesma. Além disso, tais efluentes possuem sais e compostos orgânicos sintéticos, geralmente, reagentes de flotação, que podem causar danos à flora e à fauna, quando descartados ao meio ambiente, sem tratamento prévio (SAMPAIO et al., 2010).

Desta forma, os processos de tratamento de efluentes visam à remoção de partículas finas e ultrafinas, metais pesados dissolvidos, sulfatos, compostos orgânicos dentre outros, por diferentes métodos de tratamento como, por exemplo, a Neutralização, Floculação e Sedimentação (NFS), bacias de decantação, Flotação por Ar Dissolvido (FAD), etc.

2.2.1 Geração da Drenagem ácida de mina (DAM) nos processos de lavra e beneficiamento de carvão mineral

A Drenagem Ácida de Mina (DAM), um dos principais problemas ambientais associados à mineração de carvão e de sulfetos metálicos, constitui uma fonte expressiva de poluição das águas superficiais e subterrâneas da bacia Carbonífera Catarinense, criando condições impróprias à sobrevivência de seres nesse habitat, além de limitar seu uso doméstico ou industrial (MENEZES; LEAL FILHO, 2004).

Quando não controlada, a drenagem ácida é capaz de atingir os recursos hídricos e, uma vez no ambiente aquático, seus metais podem permanecer em solução como íons livres ou na forma de complexos, podendo ser absorvidos por organismos vivos (VOLPATO, 2013).

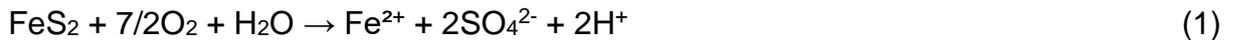
A DAM é proveniente de cavas das minas, galerias subterrâneas, pilhas de estéreis ou de estoque, finos de bacias de decantação e/ou rejeito, depósitos de rochas de cobertura e são também causados pelo fenômeno do intemperismo natural ao quais esses corpos ficam submetidos ao longo dos anos (GALATTO, 2003; MENEZES; LEAL FILHO, 2004). Nestes ambientes, pode-se apresentar com concentrações elevadas de metais ($> 2000 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ por exemplo) e valores de pH entre 1,0 e 3,0 (RUBIO; OLIVEIRA; SILVA, 2010).

Para Menezes et al. (2004), a DAM resulta da oxidação natural de espécies minerais portadoras de enxofre, principalmente no estado reduzido, quando expostas à ação combinada da água e do oxigênio, na presença ou não de bactérias oxidantes. Para os autores, Borma e Soares (2002, p. 244), denomina-se drenagem ácida de mina “a solução aquosa ácida gerada quando minerais sulfetados presentes em resíduos de mineração (rejeito ou estéril) são oxidados em presença de água.”

A DAM gerada na atividade carbonífera se caracteriza pela elevada acidez ($\text{pH} < 3$) e pela expressiva concentração de metais como ferro, manganês, alumínio, níquel, cobre, magnésio, zinco, selênio, além de óxidos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e compostos residuais orgânicos entre outros (MENEZES, 2004; PAVEI, 2007).

Pode-se afirmar que a DAM é o resultado de uma série complexa de reações químicas (BARROS, 2011; KONTOPOULOS, 1998; MENEZES; LEAL FILHO, 2004) envolvendo:

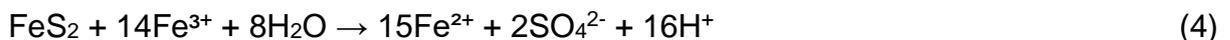
a) Geração de ácido sulfúrico em função da oxidação de sulfetos. O principal mineral sulfetado capaz de produzir drenagem ácida é a pirita. Tem-se ainda a produção ferro ferroso e íons H⁺ em solução, eq.(1):



b) Na sequência o íon ferroso (Fe²⁺) é também oxidado a íon férrico (Fe³⁺) eq.(2), na qual, sofre hidrólise, produzindo hidróxido férrico e uma quantidade significativa de acidez, conforme a eq.(3):



c) Nesta etapa tem-se a oxidação de sulfetos por Fe³⁺, devido ao decréscimo do pH, com produção de acidez e redução do ferro férrico para ferro ferroso, conforme a eq.(4):



Ao contrário das reações acidificantes, existem certos minerais, dos quais carbonatos e aluminossilicatos, em que reações de dissolução ou hidrólise consomem íons H⁺ ou em consequência a produção de OH⁻, aumentando a alcalinidade nos sistemas aquosos (BARROS, 2011).

Na natureza, certas espécies de bactérias como a *Thiobacillus ferroxidans*, atuam como agentes catalisadoras das reações, oxidando o ferro ferroso proveniente da pirita (GALATTO, 2006; KONTOPOULOS, 1998). A oxidação de sulfetos é inicialmente uma reação de cinética lenta e tem como consequência a acidificação das águas que percolam as áreas de disposição de resíduos (TRINDADE; SOARES; RIZZO, 2004).

Para Galatto, (2006, p. 27), “muito embora existam diversos tipos de minerais sulfetados, a pirita e a marcassita são os que ocorrem com maior frequência em minas de carvão.” Dessa forma, o sulfeto, basicamente a pirita, além de outros, são oxidados em um processo catalisado por bactérias e arqueas, formando sulfatos e resultado em baixos valores de pH e elevadas concentrações de metais dissolvidos (RUBIO; TESSELE, 2002).

2.2.2 Água de recirculação (água preta)

As unidades de beneficiamento são responsáveis pelo alto consumo de água no seu processamento mineral. Devido a este fator, muitas delas direcionam seus efluentes para as Estações de Tratamento (ETE), promovendo a sua reutilização. Este processo visa minimizar os custos operacionais, reduzir a quantidade de efluentes para o meio ambiente e, em alguns casos, para recuperação dos reagentes (SAMPAIO et al., 2010).

Os efluentes descartados do processo de beneficiamento apresentam em sua constituição sedimentos finos e ultrafinos de difícil remoção, apresentando desta forma, alta turbidez. De acordo, com os resultados de Smaniotto (2017), apresentados na Tabela 1, a faixa granulométrica da maior parte das partículas presentes neste efluente, encontrou-se abaixo de 200 Mesh (0,074 mm). Desta maneira, as evidências comprovam a presença de sedimentos finos, que podem influenciar relativamente no processo de tratamento de efluentes.

Tabela 1 – Granulometria das partículas presentes na água preta

	1ª semana	2ª semana	3ª semana	4ª semana	Média
Granulometria (Mesh)	P (%)				
60	25,84	18,81	12,61	18,05	18,83
60 x 200	28,65	30,27	34,24	35,12	32,07
< 200	45,51	50,92	53,15	46,83	49,1
	100	100	100	100	100

Fonte: Adaptado de Smaniotto (2017).

No entanto, processos de tratamento são empregados com o objetivo de remover maior parte dos sedimentos, assim como, metais pesados dissolvidos, compostos orgânicos dentre outros, que possam interferir diretamente no processo

de flotação. Além destes processos, as bacias de decantação são utilizadas para receberem um efluente que normalmente apresenta uma fração de sedimentos finos suspensos de difícil remoção. Deste modo, o efluente clarificado proveniente das bacias de decantação poderá ser utilizado no processo de beneficiamento como água de recirculação.

Conforme Sampaio et al. (2010, p. 806), “no processamento mineral entende-se como água de recirculação aquela retornada ao processo, após tratamento ou não, e cujas características físicas e químicas são adequadas ao processo.” De acordo com a afirmação destes mesmo autores, a água de recirculação como é comumente chamada, pode ser proveniente das bacias de decantação ou resultante dos processos de desaguamento por filtração, espessamento, peneiramento etc.

2.3 PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DE CARVÃO MINERAL

O processo de beneficiamento de carvão mineral consiste no emprego de operações que buscam modificar principalmente, a granulometria, a concentração relativa e a forma dos minerais, sem que haja a modificação das identidades química e físicas destes. O carvão bruto, obtido diretamente da mina, é denominado de minério run-of-mine (ROM).

A usina de beneficiamento da indústria carbonífera utiliza um sistema de tratamento compacto que pode operar utilizando apenas o processo de jigagem, com uma alimentação de 650 t/h, ou em série, com o sistema de separação em meio denso, que lhe garante uma maior recuperação do minério de interesse, porém com uma alimentação menor, na faixa de 400 t/h. Para fins de qualidade de tratamento, o processo de beneficiamento apresenta recuperação na ordem de 39%, para um concentrado com teores de cinzas de 44%, conforme dados fornecidos pela indústria carbonífera. A seguir será discutido o processo beneficiamento da indústria carbonífera, objeto deste estudo.

2.3.1 Britagem

Para Figueira, Luz e Almeida (2010, p. 161), o processo de britagem é definido como conjunto de operações que objetiva a fragmentação de blocos de

minérios vindos da mina, levando-os a granulometria compatíveis para utilização direta ou para posterior processamento.

O processo britagem é dotado de grelhas e peneiras vibratórias, para classificação granulométrica do material, e britadores de duplo rolo, primários e secundários, para garantir a redução adequada da granulometria para o processo de concentração.

O carvão bruto produzido é retirado da pilha de ROM por meio do alimentador de arraste, alojado em um túnel de concreto sob esta pilha. O material bruto é transferido para o transportador de correia que está equipado com detector e extrator de metais com objetivo de evitar a passagem de materiais metálicos nos britadores.

O transportador de correias conduz o material para uma grelha vibratória. A fração com granulometria acima de 150 mm, retida na grelha, segue para correia transportadora onde ocorre a catação manual para remoção do material constituído por blocos contendo veias de carvão.

Este material removido na catação manual junta-se à fração passante na grelha, sendo este transferido para classificação granulométrica em uma peneira de duplo deck, equipada com telas de 76,2 mm e 25,4 mm.

A fração acima de 76,2 mm segue para o britador primário de duplo-rolo. O produto com granulometria abaixo de 50 mm junta-se à fração intermediária (76,2 mm a 25,4 mm) da peneira, seguindo para o britador secundário de duplo-rolo. O material com granulometria abaixo de 32 mm mais a fração menor que 25,4 mm passante no segundo deck é transferido por um transportador de correias até o processo de jigagem onde efetivamente inicia-se a concentração do mineral.

2.3.2 Processo de concentração (jigagem)

O processo de jigagem consiste na separação dos minerais de densidades diferentes, realizada em um leito dilatado por uma corrente pulsante de água, produzindo a estratificação dos minerais (FIGUEIRA; LUZ; ALMEIDA, 2010). De acordo com estes mesmos autores, o processo de jigagem é provavelmente o método gravítico de concentração de maior complexidade, devido as suas contínuas variações hidrodinâmicas.

Neste processo pode-se tanto produzir um concentrado final com 43% de cinzas como também um pré-concentrado, cujo processo será complementado com uma etapa posterior. Este fator limitante está relacionado principalmente com a complexidade da concentração gravimétrica do carvão bruto alimentado.

Na alimentação do jig, a granulometria do material deverá estar abaixo de 32 mm, podendo conter no máximo 10% acima de 25,4 mm, requisito importante para o desempenho equipamento.

No processo de jigagem, o overflow constitui o carvão energético (CE), além dele, são obtidos três rejeitos, um piritoso (R1), com 7 a 10% de enxofre, um rejeito argiloso (R2) e um rejeito xistoso (R3). Os rejeitos são descartados do processo e transportados para o depósito de resíduos sólidos.

O carvão energético é deslocado para o processo de desaguamento, passando pelas peneiras fixas, e em sequência pelas peneiras vibratórias, equipadas com tela de 0,60 mm de abertura. A fração retida, ou seja, o pré-concentrado segue para o processo de separação em meio denso apresentando granulometria de 32 mm a 0,6 mm e umidade de aproximadamente de 15%. A fração fina, menor que 0,6 mm, segue para o tanque, onde inicia o processamento de finos.

2.3.3 Separação em meio denso

A separação em meio denso é um método de classificação gravimétrica, aplicado na separação de minerais, que tem como princípio a diferença de densidades, entre um meio fluido com densidade intermediária em relação às dos constituintes que se deseja separar (CAMPOS; LUZ; BRAGA, 2010).

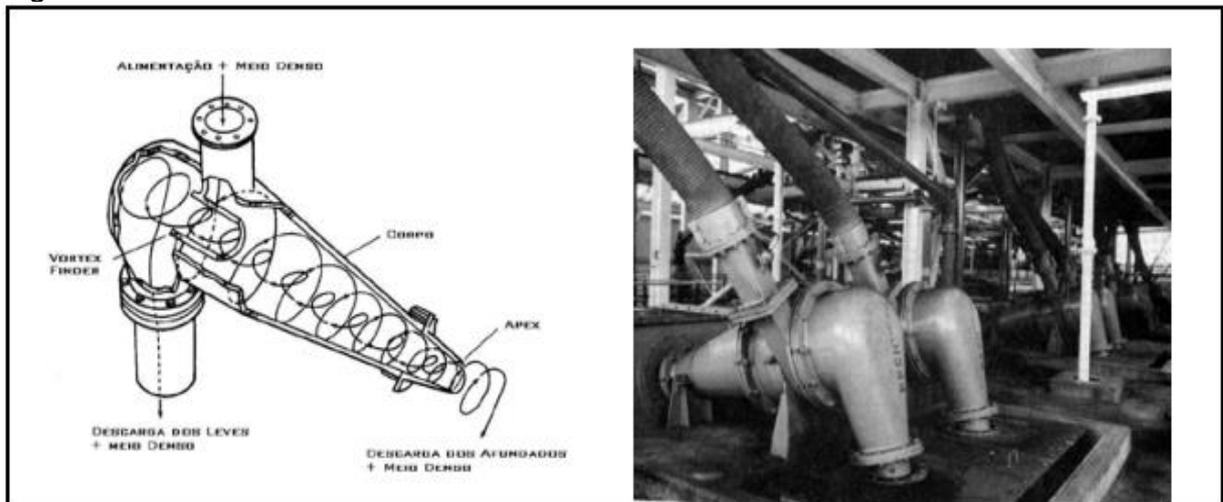
De modo simplificado, o processo de separação em meio denso ocorre de maneira que os minerais com densidade inferior flutuem, e aqueles com densidade superior afundem. O meio denso a ser utilizado pode ser constituído de líquidos orgânicos, soluções de sais inorgânicos ou, ainda, de uma suspensão de sólidos insolúveis dispersos em água (CAMPOS; LUZ; BRAGA, 2010).

O pré-concentrado obtido no processo de jigagem é direcionado para o tanque de meio denso, no qual a densidade relativa é controlada com a adição de magnetita ou água. Em termos de granulometria, a separação em meio denso é

mais aplicada para partículas relativamente grossas, acima de 28 malhas (0,6 mm) (CAMPOS; LUZ; BRAGA, 2010).

No processo de meio denso utiliza-se um equipamento de separação dinâmica. O processo é constituído de dois ciclones de meio denso, semelhante conforme ilustrado na Figura 1, na qual a pressão de entrada é de 0,8 kgf/cm², ambos possuem capacidade de até 150 m³/h de alimentação. A densidade relativa de corte varia de 1,80 a 1,90, que é corrigida com adição de água limpa ou magnetita, variando de acordo com as necessidades da qualidade do produto final. A Figura 1 ilustra um modelo de ciclone de meio denso, comumente utilizado no processo de beneficiamento.

Figura 1 – Ciclone de meio denso.



Fonte: Campos; Luz e Braga (2010).

2.3.4 Processamento de finos

Nesta etapa, a fração fina do minério de carvão, proveniente do desaguamento do processo de jigagem, sofre separação em circuito típico de minerais de baixa granulometria. Este circuito é composto por hidrociclones, flotação por ar aspirado, espirais de Humphrey, peneiras circulares e filtro prensa.

De acordo Sampaio, Oliveira e Silva (2007, p. 139) “um hidrociclone consiste de uma parte cilíndrica seguida de uma parte cônica que possui, em seu vértice, uma abertura, denominada *apex*, pela qual descarrega o *underflow*.” Os mesmos autores afirmam que os hidrociclones são alimentados com polpa de minério, resultando como produtos o *underflow* e o *overflow*. O primeiro contém a

maior parte das partículas grossas que foram alimentadas, porém o segundo engloba a maioria das partículas finas, que foram classificadas (SAMPAIO; OLIVEIRA; SILVA, 2007). O material fino de maior peso é transferido para a etapa de ciclonação em uma bateria de 06 hidrociclones (Φ 350 mm).

O overflow dos hidrociclones é descartado como rejeito final, enquanto que, a fração grossa, maior que 0,074 mm, segue para os espirais de Humphrey, onde se obtém carvão energético fino. O espiral Humphrey consiste num canal helicoidal de seção transversal semicircular utilizado para remoção de partículas densas através de aberturas na parte interna do canal enquanto o material de interesse é coletado pelos tubos de recolhimento (LINS, 2010).

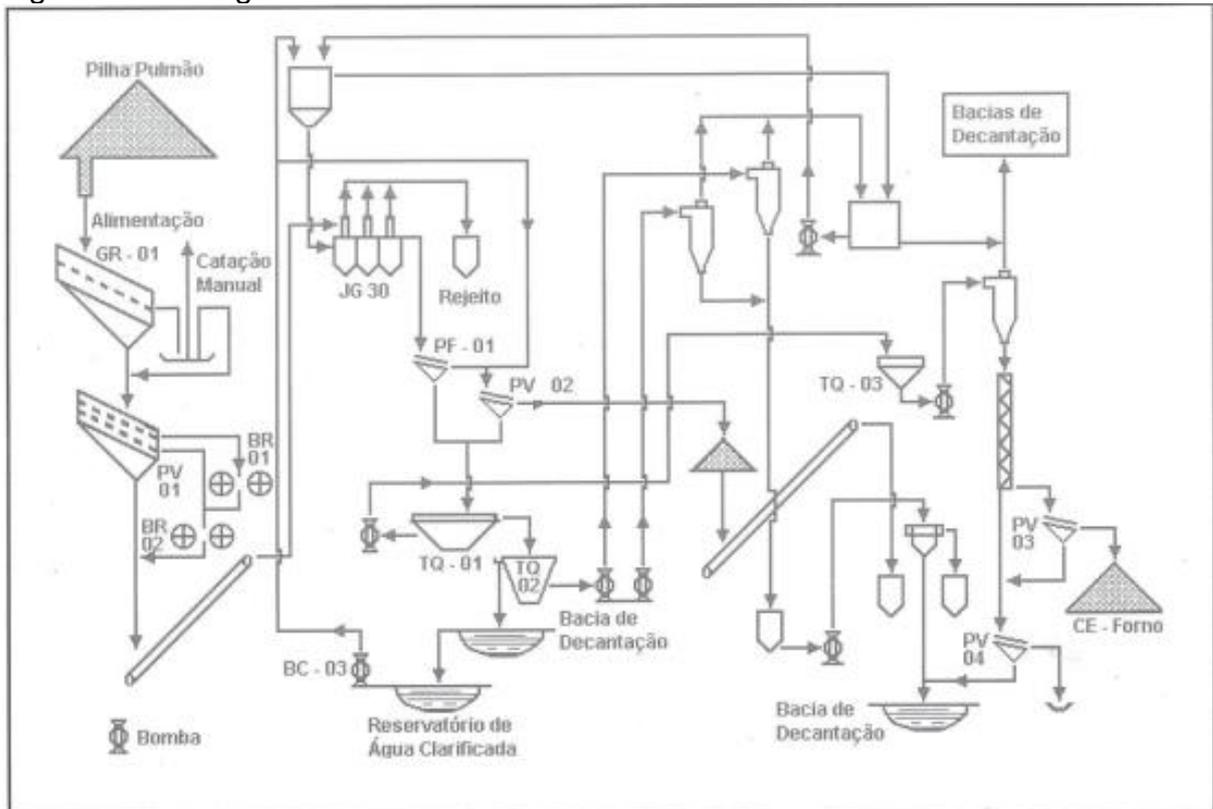
A polpa contendo finos leves é bombeada para o conjunto de hidrociclones. O overflow retorna como água de recirculação do processo de jigagem. Já o underflow, fração abaixo de 0,074 mm, segue por bombeamento para o sistema de desaguamento em peneiras circulares.

O sistema de flotação tem como principal objetivo, aumentar a recuperação de finos metalúrgicos, sendo que as frações finas não metalúrgicas são recuperadas por processos densitários que possuem menor custo e não necessitam do uso de reagentes químicos (MENEZES; ESCOBAR; CHAVES, 2006).

Atualmente, os finos produzidos pelas empresas que utilizam o processo de flotação para obtenção de carvão metalúrgico, são destinados à produção de coque em coquearias locais, para a produção de carvão do tipo Cardiff, comumente utilizado em fundições e carvão moído para injeção em fornos como alternativa de combustível para mistura ao óleo combustível, principalmente em mercados distantes do centro consumidores, nos quais se torna competitivo o uso do carvão mineral, mesmo com os altos custos de transportes rodoviários, isto em função do elevado poder calorífico do carvão produzido (MENEZES; ESCOBAR; CHAVES, 2006).

O concentrado da flotação é desaguado em uma bateria de peneiras circulares desaguadoras com malha de 0,15 mm, a partir desta se obtém o carvão metalúrgico fino. O oversize das peneiras, carvão fino tipo CM 20, é armazenado nos silos, de onde é retirado por caminhões. O underflow destas peneiras é encaminhado para a bacia de acumulação, posteriormente bombeado até ao conjunto de filtro prensa. A Figura 2 apresenta o fluxograma de beneficiamento da indústria carbonífera.

Figura 2 – Fluxograma de beneficiamento da indústria carbonífera.



Fonte: Sampaio, Hildebrand e Escobar (2001).

2.4 PROCESSOS ATIVOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES EM MINERAÇÃO

No controle de drenagens ácidas de mina comumente aplica-se métodos de remediação, que envolvem a coleta e tratamento destas soluções aquosas ácidas, em processos ativos e passivos de tratamento (RUBIO; OLIVEIRA; SILVA, 2010).

Para Rubio, Oliveira e Silva (2010), os processos ativos de tratamento incluem as etapas de neutralização do efluente e precipitação dos íons metálicos na forma de hidróxidos utilizando reagentes como óxidos de cálcio (CaO), hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 , hidróxido de sódio (NaOH), calcário (CaCO_3), carbonato de sódio Na_2CO_3 ou uma combinação destes em agitadores mecânicos seguidos de tanques de separação dos precipitados.

Os principais métodos de tratamento de efluentes da mineração de carvão mineral, que se tem conhecimento do seu emprego nas indústrias carboníferas da região sul de Santa Catarina são a Flotação por Ar Dissolvido (FAD) e a Neutralização, Floculação e Sedimentação (NFS).

2.4.1. Processo de tratamento via Neutralização, Floculação e Sedimentação (NFS).

2.4.1.1 Processo de neutralização

O processo de neutralização é considerado uma etapa de fundamental importância para o tratamento de efluentes líquidos provenientes da mineração de carvão mineral. Para efeito de comprovação, as drenagens ácidas de mina apresentam altos índices de acidez. Entretanto, efluentes (água preta) provenientes do processo de beneficiamento apresentam valores de pH consideráveis.

De acordo com Menezes e Leal Filho (2004), a etapa de neutralização visa elevar o pH do efluente de um meio ácido ($\text{pH} < 4$) para um meio neutro ou básico ($6 < \text{pH} < 8$). Conforme os mesmos autores, a elevação do pH irá resultar na precipitação de hidróxidos metálicos, tais como ferro, manganês, zinco, cobre e cádmio, entre outros, além da precipitação de sulfato de cálcio.

No tratamento de efluentes, os principais reagentes utilizados no processo de neutralização e precipitação dos íons metálicos na forma de hidróxidos são óxido de cálcio (CaO), hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), calcário (CaCO_3), carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidróxido de sódio (NaOH) (POSSA; SANTOS, 2003). Apesar da existência destas variedades de reagentes, comumente utiliza-se o óxido de cálcio e/ou hidróxido de cálcio, devido ao seu baixo custo (MENEZES; LEAL FILHO, 2004).

Para Campaner e Silva (2009), a principal característica da neutralização com reagentes alcalinos é a formação de resíduos (lodo) decorrentes do processo de precipitação dos sólidos. A composição deste precipitado sólido, além dos flocos de óxidos e hidróxidos metálicos, se constitui de carbonatos e sulfatos de cálcio hidratado, dependendo principalmente, das características do efluente, assim como dos reagentes utilizados e da forma de mistura empregada (POSSA; SANTOS, 2003).

Conforme Menezes e Leal Filho (2004), o tratamento realizado a partir da adição de óxido de cálcio, compreende as seguintes etapas: a) equalização do efluente (homogeneização); b) mistura de óxido de cálcio no efluente (neutralização); c) adição de ar (aeração); d) sedimentação; e) descarte do lodo gerado. Desta forma, os autores citados anteriormente descrevem a reação obtida a partir da

neutralização dos efluentes ácidos de DAM com a adição de compostos, conforme a reação a seguir, eq. (5):

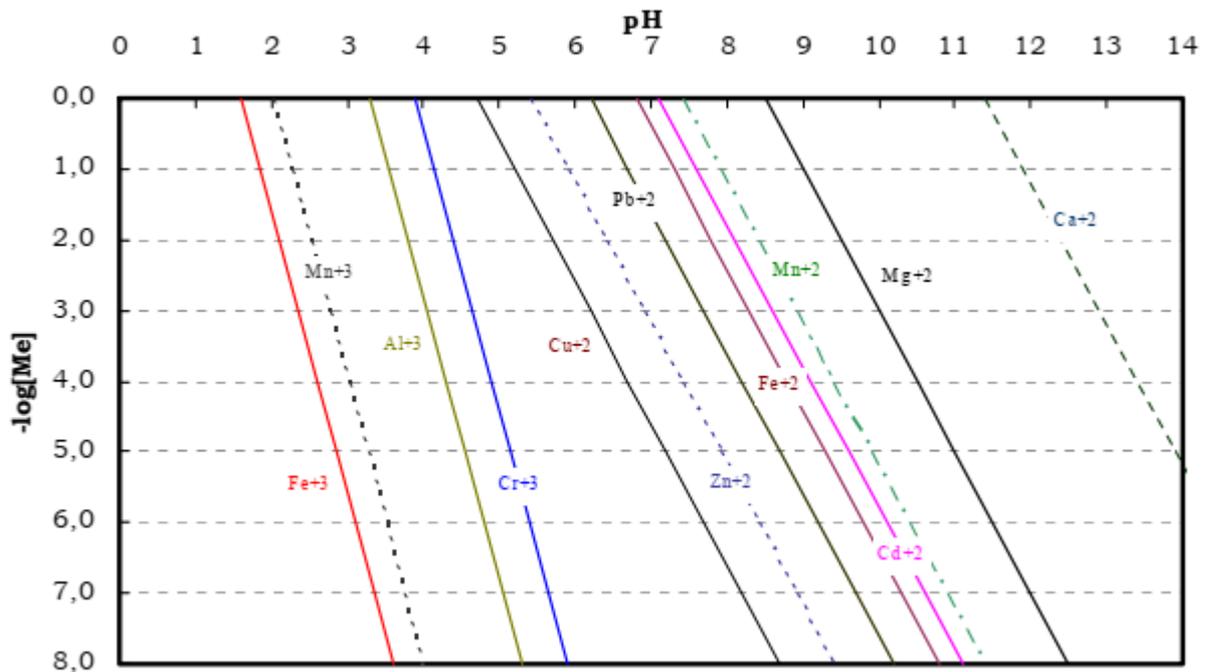


A precipitação das formas iônicas Fe^{2+} e Fe^{3+} ocorre em distintas faixas de pH. O ferro férrico apresenta baixa solubilidade e precipita-se na forma de hidróxido na faixa de pH 3,0 (CAMPANER; SILVA, 2009). Por outro lado, o íon ferroso, Fe^{2+} , converte-se em hidróxido ferroso em $pH > 8,5$ e o precipitado apresenta uma coloração verde-azulada (POSSA; SANTOS, 2003).

Conforme Menezes e Leal Filho (2004), o manganês é outro elemento de difícil remoção encontrado nos efluentes de mineração em concentrações acima do permitido pela legislação ambiental. O Mn^{2+} , quando submetido a condições oxidantes sofre oxidação espontânea para manganês trivalente ou tetravalente e em seguida precipita na forma de óxidos (CAMPANER; SILVA, 2009). Entretanto, os mesmos autores afirmam que o processo de oxidação requer elevada quantidade de energia, tornando-o lento, especialmente em $pH < 8$. A Figura 3 representa o diagrama de precipitação de hidróxidos metálicos na relação $\log[Me] \times pH$, a temperatura de $25^{\circ}C$.

Conforme Campaner e Silva (2009, p. 146) “estudos prévios apontaram que a eficiência da neutralização por reagentes carbonáticos é fortemente influenciada por elevadas concentrações de ferro em solução.” o revestimento das partículas dos reagentes por precipitados de hidróxidos de Fe pode afetar a taxa de reações químicas que consomem H^{+} da solução.

Figura 3 – Diagrama de precipitação de hidróxidos metálicos, T= 25°C.



Fonte: Silva (2009).

Para Menezes e Leal Filho (2004), a eficiência do processo de neutralização dos efluentes de mineração utilizando óxido de cal (cal virgem) depende de uma série de fatores, entre os quais: a) tempo de retenção; b) reatividade da cal; c) distribuição granulométrica d) quantidade ótima de cal; e) temperatura; f) regime de distribuição da água e sistema de agitação/dispersão.

Além destes fatores, é válido lembrar que a qualidade do material reagente, principalmente aquele citado anteriormente, afeta o processo de neutralização, ou seja, por ser um reagente de baixo custo para o processo sua qualidade pode apresentar-se limitada.

2.4.1.2 Processo de floculação

De acordo com Baltar (2010, p. 563) “a floculação caracteriza-se pela ação de um polímero, necessariamente solúvel em água, denominado floculante, que promove a agregação de partículas finas em forma de flocos.” Para Rubio e Oliveira (2011), o mecanismo de floculação consiste na agregação das partículas por pontes poliméricas.

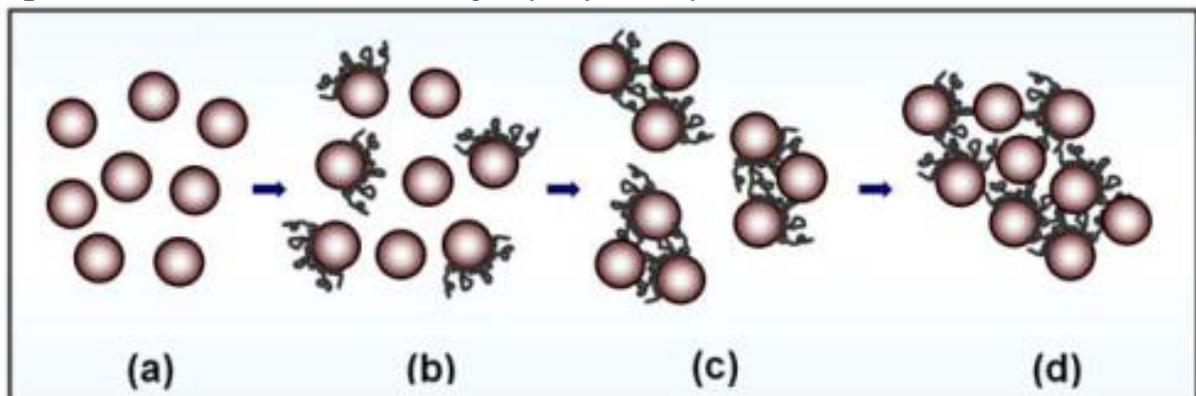
Para Rubio e Oliveira (2011) os polímeros se adsorvem na interface partícula/solução, via pontes de hidrogênio, forças hidrofóbicas, interações químicas

e/ou atração eletrostática, por consequência destes processos ocorre à formação de flocos. Portanto, estes autores descrevem as reações cinéticas do processo de floculação:

- a. difusão das moléculas poliméricas sob condições hidrodinâmicas semi-turbulentas, seguida de adsorção na interface sólido/líquido;
- b. conformação (configuração) superficial das moléculas poliméricas formando laços, caudas e trens;
- c. formação de pontes poliméricas por adsorção dos laços e caudas;
- d. formação de flocos e crescimento sob agitação lenta. (RUBIO; OLIVEIRA, 2011, p. 16).

Os mecanismos de floculação por pontes poliméricas descritos acima podem ser visualizados na Figura 4 abaixo.

Figura 4 - Mecanismos de floculação por pontes poliméricas.



Fonte: Rubio e Oliveira (2011).

Dessa forma, a etapa de agregação de partículas por floculação é de fundamental importância no tratamento de efluentes. A eficiência desse processo está vinculada a etapa posterior de sedimentação.

Conforme Nunes (2004), diferentemente da etapa de coagulação, que exige mistura rápida, a floculação é uma etapa que necessita de mistura lenta, cujo gradiente de velocidade deverá situar-se entre 20 e 80 s^{-1} , tendo como objetivo, a desestabilização dos coágulos e formação de partículas maiores, denominadas de flocos.

A escolha apropriada do reagente deve levar em consideração, a finalidade da floculação. Conforme Baltar (2010), na operação de espessamento, o fator de relevância é o tamanho do floco, enquanto na filtração o floco deve ser compacto, com um mínimo de água retida em seu interior.

Outros fatores que devem ser levados em consideração na escolha são o tamanho da cadeia (peso molecular), a natureza da carga elétrica (neutra, positiva ou negativa), a densidade de carga e as características químicas dos grupos ativos da molécula (BALTAR, 2010). Deste modo, os floculantes podem ser classificados quanto a sua origem, em naturais, modificados ou sintéticos. Além disso, podem apresentar-se conforme a sua natureza iônica, em neutros, aniônicos ou catiônicos e de baixo, médio ou elevado peso molecular.

Os floculantes mais eficientes em operações de espessamento são os polieletrólitos aniônicos com cadeia linear e elevado peso molecular (BALTAR, 2010). Os polieletrólitos são capazes de aumentar a velocidade de sedimentação dos flocos e apresentam resistência às forças de cisalhamento (NUNES, 2004).

2.4.1.3 Processo de sedimentação

Para França e Massarani (2010), “a sedimentação é um dos processos de separação sólido-líquido baseados na diferença entre as densidades dos constituintes de uma suspensão.” Deste modo, a separação das partículas sólidas em um meio líquido se dá basicamente pela ação do campo gravitacional, proporcionando ao processo as características de baixo custo e grande praticidade operacional (SAMPAIO et al., 2010).

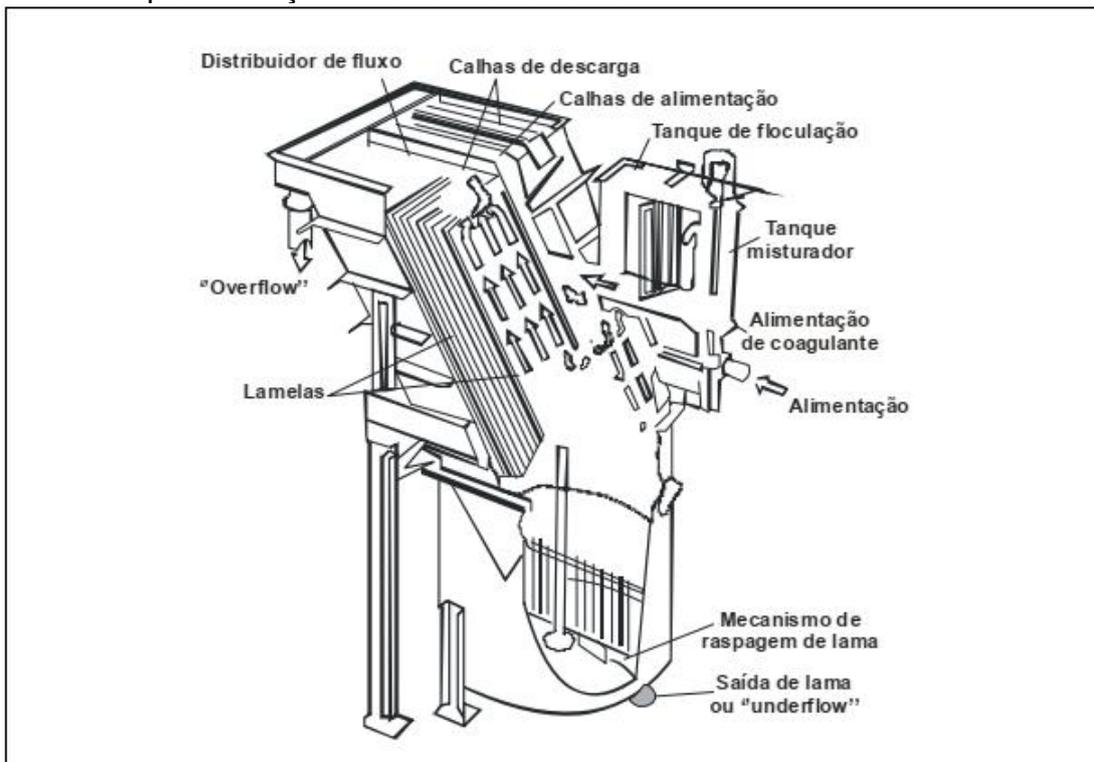
Existem duas classes de sedimentadores, que são comumente utilizados nos setores mineral, os espessadores e os clarificadores. De acordo com França e Massarani (2010), os espessadores têm como produto de interesse o sólido e são caracterizados pela produção de material espessado com alta concentração de sólidos, diferentemente dos clarificadores, que têm como produto de interesse o líquido e se caracterizam pela produção de material com baixas concentrações de sólidos.

Para Rubio, Oliveira e Silva (2010, p. 781), “o sedimentador lamelar é um tanque de clarificação constituído por um conjunto de superfícies inclinadas dispostas paralelamente que formam canais de fluxo laminar.” Os sedimentadores lamelares, também denominados de decantadores são comumente utilizados pelas mineradoras de carvão mineral na região sul de Santa Catarina, e apresentam rendimentos expressivos no processo de tratamento de efluentes.

Dentre as vantagens relacionadas aos decantadores lamelares pode-se citar a economia de espaço, uma vez que a capacidade de sedimentação nesses equipamentos é bem maior que no espessador convencional, pois a área efetiva de sedimentação é dada pela soma das áreas projetadas de cada lamela (FRANÇA; MASSARANI, 2010). Além disso, pode-se destacar também, a velocidade de sedimentação das partículas sólidas. Como o tempo de sedimentação é proporcional à altura de queda vertical, este tempo pode ser reduzido, diminuindo-se o espaçamento entre as lamelas.

Nos decantadores lamelares, a suspensão pode ser introduzida diretamente no compartimento de alimentação ou numa câmara de mistura e floculação (FRANÇA; MASSARANI, 2010). Os sólidos sedimentam sobre as lamelas e deslizam até o fundo do equipamento, formando o material espessado, que logo em seguida, é bombeado para etapa de filtragem.

Figura 5 – Esquemática do decantador lamelar.



Fonte: França e Massarani (2010).

2.4.1.4 Processo de desidratação do lodo

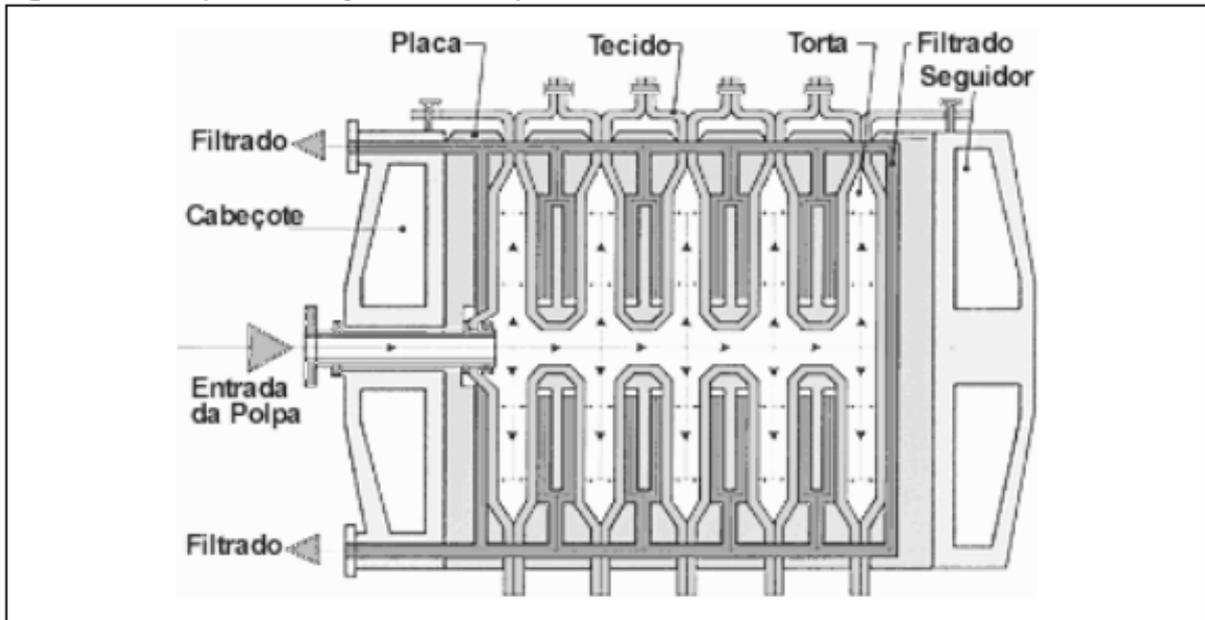
De acordo com Sampaio et al. (2010), “a desidratação é o processo final para obter um lodo com o menor valor possível de umidade, para a deposição do resíduo sólido em locais adequados das unidades de tratamento de efluente.”

De acordo França e Massarani (2010), o filtro prensa é um equipamento classificado como filtro de pressão que apresenta como princípio a recuperação de material fino, menor que 44 μm (325 Mesh), nas polpas ou rejeitos dos processos minerais. Este equipamento é comumente utilizado no setor mineral para deságue de lodo e para o reaproveitamento de materiais finos provenientes do processo de flotação, e pode reduzir o volume do lodo em até 20 vezes. Além de substituir o uso das convencionais bacias de decantação, que neste caso necessitam de extensas áreas para sua implantação e uma constante movimentação de máquinas pesadas para a remoção de material fino.

O filtro prensa apresenta alguns elementos técnicos, conforme representado na Figura 6, dos quais, quadros e placas, separadas entre si pelo meio filtrante. A suspensão alimenta concomitantemente o conjunto de quadros, formando-se a torta junto ao meio filtrante. O filtrado percola o meio filtrante, escoando pelas ranhuras dos quadros, em seguida, é conduzido para fora do filtro (FRANÇA; MASSARANI, 2010). O líquido filtrante é bombeado e direcionado para as bacias de clarificação ou de polimento, e poderá novamente ser utilizado como água de reciclo.

A etapa de filtração está concluída, somente quando, a torta tende a ocupar todo o espaço oferecido pelos quadros. Ocorre, então, a lavagem da torta e, em seguida, o filtro é aberto e a torta descarregada, sendo a operação do filtro prensa caracteristicamente conduzida em batelada (FRANÇA; MASSARANI, 2010). A Figura 6 apresenta a esquematização de um modelo de filtro prensa comumente utilizado na desidratação de lodo.

Figura 6 – Esquemática do filtro prensa.



Fonte: França e Massarani (2010).

2.4.2. Processo de tratamento via Flotação por Ar Dissolvido

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 e municipais, etc. (MENEZES; LEAL FILHO, 2004; RUBIO; OLIVEIRA; SILVA, 2010).

A Flotação por Ar Dissolvido (FAD) constitui um processo alternativo de separação sólido/líquido, que tem como vantagem realizar em uma operação etapas de separação e concentração (BARROS, 2011). Conforme a discussão do mesmo autor, “altas recuperações de espécies metálicas podem ser alcançadas quando um surfactante apropriado é introduzido no sistema e pequenas bolhas são geradas.”

O processo de flotação por ar dissolvido caracteriza-se basicamente pela geração e utilização de microbolhas obtidas pelo processo de cavitação induzida através de passagem de água sobresaturada por contrações de fluxo, tipo válvula de Venturi, placa de orifício ou válvula agulha (MENEZES; LEAL FILHO, 2004).

Neste processo, a água é saturada com ar em altas pressões, variando de 3 a 5 kgf/cm², em um saturador. “Quando a água é introduzida na célula de flotação, o ar em excesso é liberado sob a forma de bolhas entre 50 a 100 µm, as quais aderem o complexo coletor-coligante, promovendo a suspensão” (BARROS, 2011).

De acordo com Rubio, Oliveira e Silva (2010), a FAD é a tecnologia de flotação mais difundida e importante na área ambiental para tratamento de efluentes líquidos principalmente no setor mineral, independente de sua vazão. Este processo possibilita a combinação entre eficiência e custo acessível, devido à sua eficiência nos sistemas de remoção de metais, quanto à pequena área requerida para sua instalação.

Para Rubio, Oliveira e Silva (2010), a crescente utilização do processo de flotação por ar dissolvido em diversas áreas está relacionada às vantagens com relação a outros processos como a filtração e sedimentação. Dentre as principais vantagens, conforme os mesmo autores, podem-se citar a seguir:

- 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 FAD é mais eficiente na remoção de DBO do que outros processos de separação;
- VI. Comparada a sedimentação, a FAD é menos sensível as variações de temperatura, concentração de sólidos suspensos e cargas hidráulicas.

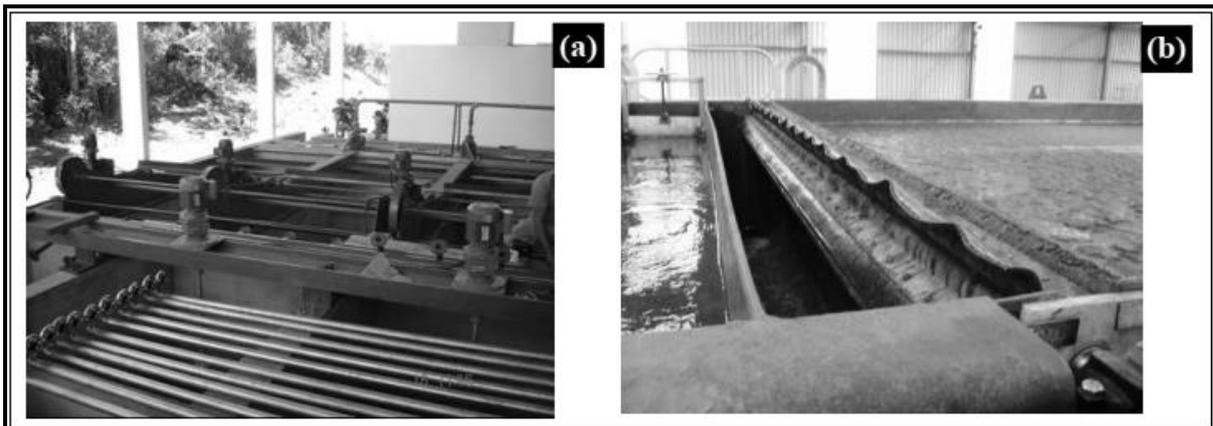
Desta forma, o emprego do processo de tratamento via flotação por ar dissolvido apresenta uma série de benefícios em longo prazo que oportuniza a qualidade do tratamento de efluentes na remoção de metais pesados.

O sistema de flotação por ar dissolvido foi aplicado experimentalmente no ano de 2002 com o desenvolvimento de uma unidade piloto ($5 \text{ a } 10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) instalada na Carbonífera Metropolitana S/A, em Siderópolis-SC. Com o desenvolvimento da unidade obteve-se a identificação dos principais parâmetros operacionais, químicos, físicos e físico-químicos, assim como a qualidade e o destino dos produtos. O processo incluía a precipitação de oxi-hidróxidos metálicos, a hidrofobização superficial destes agregados com coletores e a flotação via injeção de microbolhas

com diâmetro entre 30 e 70 micrômetros (MENEZES; LEAL FILHO; SANTO; RUBIO; DA ROSA; GALLATO; IZIDORO, 2004).

O processo de flotação por ar dissolvido foi ampliado para escala industrial e empregado na mina Esperança da Carbonífera Metropolitana S/A, localizada no município de Treviso - SC. Atualmente a unidade encontra-se desativada, devido ao surgimento de problemas operacionais que inviabilizaram seu emprego. Esta apresentava capacidade para operar com vazão de $250 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e o processo incluía a precipitação de hidróxidos metálicos, a hidrofobização superficial destes agregados com coletores e a flotação via injeção de microbolhas com diâmetros entre 30 e $100 \mu\text{m}$, conforme ilustrado na Figura 7 (RUBIO; OLIVEIRA; SILVA, 2010).

Figura 7 – a) Estação de tratamento de DAM via FAD; b) Aspecto do lodo flotado em células de FAD.



Fonte: Rubio; Oliveira e Silva (2010).

2.5 REMOÇÃO DE MANGANÊS

Dentre os metais pesados, o manganês tem sido considerado como um dos principais elementos contaminantes de efluentes provenientes da indústria carbonífera e metalúrgica. O manganês se apresenta dissolvido principalmente em DAM, em níveis muito acima do permitido pela Resolução Conama nº 430, de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011), que estabelece o padrão de $1,0 \text{ mg/L}$ de manganês dissolvido.

Como ocorre associado ao ferro, é muito comum nas minerações, tanto de metais ferrosos quanto de não-ferrosos, apresentando-se como um dos mais recalcitrantes entre os elementos presentes nos efluentes líquidos, devido a seu

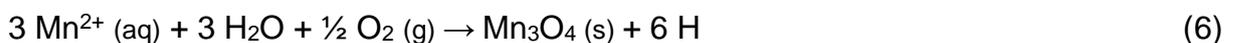
comportamento termodinamicamente estável em valores de pH superiores a 8,0 e em potenciais de até cerca de 300mV ou mais, conforme o valor de pH (TRINDADE; SOARES; RIZZO, 2004; SILVA, 2007).

Segundo Silva (2007) o nome manganês deriva do latim *magnes* (imã) devido às propriedades magnéticas do óxido, um dos principais minerais do metal. O manganês é o terceiro elemento mais abundante entre os metais de transição, podendo ser encontrado em diversos estados de oxidação: +2, +3, +4, +6, +7 (FREITAS, 2012).

Na DAM o manganês se apresenta de difícil remoção, pelo fato de sua química em solução ser mais complexa do que a dos outros metais, como zinco, ferro, cromo e cobre, uma vez que sua precipitação não ocorre pelo simples ajuste do pH (SILVA, 2007). No entanto, em soluções com baixo potencial de oxirredução e baixo pH, tanto o manganês como o ferro são estáveis sob forma de íons bivalentes (KRAUSKOPF, 1972).

De acordo com Martins e Lima (2001), o metal é oxidado superficialmente em contato com o ar, perdendo o brilho e dando origem a precipitados negros. Na sua forma metálica apresenta elevada dureza, sendo refratário e facilmente oxidável. Este elemento é naturalmente disponível na forma de óxidos, carbonatos e silicatos, porém, o mineral mais comum é a pirolusita, composta principalmente por MnO₂ (BENIQUE et al., 2007).

Conforme Duarte (2009), o manganês no seu estado elementar pode reagir, em condições normais, com o oxigênio, ácidos, nitrogênio e halogênios. A mesma autora descreve exemplos de reações com oxigênio e ácido, conforme eq. (6) e (7):



Na eq. (6) o manganês Mn²⁺ é oxidado pelo oxigênio a Mn⁴⁺ enquanto que na eq. (7) reage com ácido produzindo o cátion Mn²⁺. Os principais fatores que influenciam a composição dos minerais de Mn são o pH, potencial de oxi-redução (Eh) e temperatura da água. O conhecimento das formas de oxidação do manganês

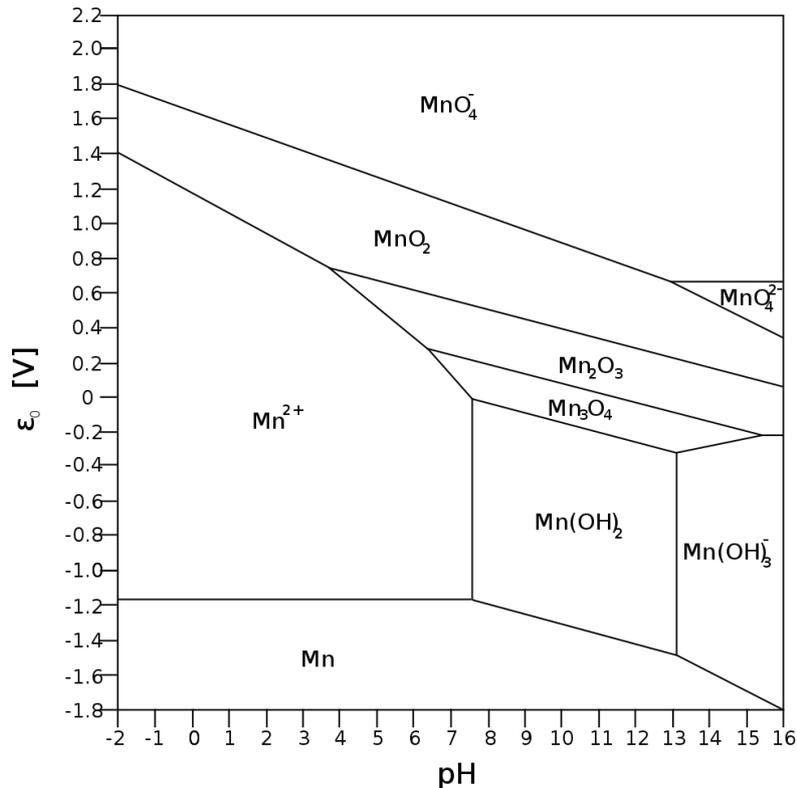
torna-se um elemento essencial para a definição do melhor tipo de tratamento de efluentes a ser empregado em uma planta industrial.

Para Freitas (2012, p. 21) “no meio natural o manganês ocorre principalmente como Mn^{2+} (hidratado ou como cátion adsorvido), Mn^{3+} e como Mn^{4+} em óxidos de grande estabilidade.” Uma das formas de remoção de manganês é a oxidação do íon Mn^{2+} , a forma encontrada em soluções aquosas, e íon Mn^{4+} que se precipita como dióxido de manganês (MnO_2) (SILVA, 2007).

A oxidação do manganês Mn^{2+} com oxigênio ocorre naturalmente sendo que, na presença de água a velocidade de oxidação é maior (DUARTE, 2009). A mesma autora afirma, que o Mn^{2+} é extremamente sensível as variações de pH e de potencial oxi-redução, ou seja, a elevação de 1 unidade de pH causa a diminuição de 100 vezes a concentração do manganês total. É válido salientar que dentre os fatores que governam a mobilidade dos elementos em solução, o conjunto pH e Eh seja o mais importante.

O diagrama de Pourbaix é uma ferramenta que descreve as formas termodinamicamente estáveis de um elemento em função das variáveis Eh e pH, mas a cinética não é incorporada (DUARTE, 2009). Este diagrama representa o estado de equilíbrio químico dos elementos que podem ser encontrados na natureza. O estabelecimento do equilíbrio químico em um processo de remoção de manganês de drenagens ácidas de mina exige que as várias reações aconteçam em uma razão observável (DUARTE, 2009). O diagrama de Pourbaix (Eh/pH) para o sistema Mn – H_2O a 25 °C pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 – Diagrama de Eh – pH das principais espécies do manganês, $[Mn] = 1$ mol/L, $T = 25$ °C.



Fonte: Früh (2006).

Efluentes industriais como, por exemplo, a drenagem ácida de mina (DAM) ou o chorume provindo de aterros sanitários podem conter aproximadamente de 5 a 10 ppm de manganês (TRINDADE; SOARES; RIZZO, 2004).

Medidas para o tratamento e eliminação dos contaminantes de águas residuais têm sido desenvolvidas, tais como precipitação química, troca iônica, separação por membranas e adsorção por carvão ativado (DUARTE, 2009). Entretanto, esses métodos apresentam pouca eficiência para baixas concentrações, elevado custo na operação dentre outros.

A maior parte dos tratamentos de drenagem ácida de mina emprega a elevação do valor de pH do efluente para cerca de 9,5 – 10,0 para precipitar o manganês como óxido ou hidróxido (MnO_2 ou $Mn(OH)_2$) (TRINDADE; SOARES; RIZZO, 2004). Entretanto, o descarte do efluente não pode ser feito se o valor do pH for superior a 9,0, necessitando como auxiliar para o tratamento de neutralização e precipitação o uso de oxidantes, os quais podem transformar o manganês solúvel em óxidos insolúveis, em valores de pH compatíveis com o estabelecido pela

legislação. Para tanto, estas práticas que viabilizam a remoção de manganês, aumentam consideravelmente os custos do tratamento de efluentes.

Como o potencial de redução do íon Mn^{4+} é elevado, há a necessidade do uso de oxidantes fortes, sendo o consumo dos mesmos teoricamente elevados, pois as reações de oxidação paralelas envolvendo outras substâncias (por exemplo, Fe^{2+} a Fe^{3+}) aumentam a quantidade necessária de oxidante para uma efetiva remoção do manganês (SILVA, 2007). Além disso, a oxidação do Mn^{2+} para Mn^{3+}/ Mn^{4+} pode levar a formação de hidróxidos ou óxidos como, por exemplo, Mn_3O_4 (hausmanita), $MnOOH$ (manganita) e MnO_2 (pirolusita, birnessita entre outras) (FREITAS, 2012). Os óxidos de manganês apresentam-se metaestáveis quando em soluções aeradas e se alteram por processos irreversíveis assumindo sempre formas mais oxidadas.

Desta forma, inúmeras pesquisas têm sido feitas em busca de melhores processos para a adequação dos efluentes aos padrões de lançamento estabelecidos pelos os órgãos ambientais.

3 METODOLOGIA

3.1 TIPO DE PESQUISA

O presente trabalho trata-se de uma pesquisa de campo, que de acordo com Marconi e Lakatos (2010, p. 169) “é aquela utilizada com o objetivo de conseguir informações e/ou conhecimentos acerca de um problema, para o qual se procura uma resposta, ou de uma hipótese, que se queira comprovar, ou, ainda, descobrir novos fenômenos ou as relações entre eles.” Conforme os mesmos autores, as fases da pesquisa de campo requerem, em primeiro lugar, a realização de uma pesquisa bibliográfica sobre o tema em questão.

A pesquisa bibliográfica servirá de embasamento teórico sobre o estado do problema a ser investigado, partindo de trabalhos já realizados na área destacando quais os resultados obtidos sobre o assunto. Além disso, de acordo com a natureza do trabalho devem-se determinar as técnicas viáveis a ser empregado na coleta de dados e na determinação da amostra, que deverá ser representativa o suficiente para apoiar as conclusões (MARCONI; LAKATOS, 2010).

A definição do tipo de pesquisa de campo contribuirá para a compreensão dos fenômenos. Conforme Gil (2007), dentre os tipos de pesquisa de campo, a pesquisa experimental tem como objetivo principal determinar um objeto de estudo, selecionar as variáveis que seriam capazes de influenciá-lo e definir as formas de controle e de observação dos efeitos que a variável produz no objeto de pesquisa.

De acordo com a tipologia de pesquisa adotada, o presente trabalho trata-se de uma pesquisa experimental, pois visa avaliar a eficiência do processo de tratamento de efluentes de mineração de carvão mineral na remoção do elemento manganês.

3.2 DELIMITAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de concentração dos estudos compreendeu a Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) de uma indústria carbonífera localizada na região sul de Santa Catarina.

3.3 PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA CARBONÍFERA

A Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da indústria carbonífera compreende as seguintes unidades: a) tanque de neutralização; b) tanque de floculação; c) sedimentador; d) adensamento; e) desidratação (filtro prensa); f) bacias de decantação, conforme apresentado na Tabela 1.

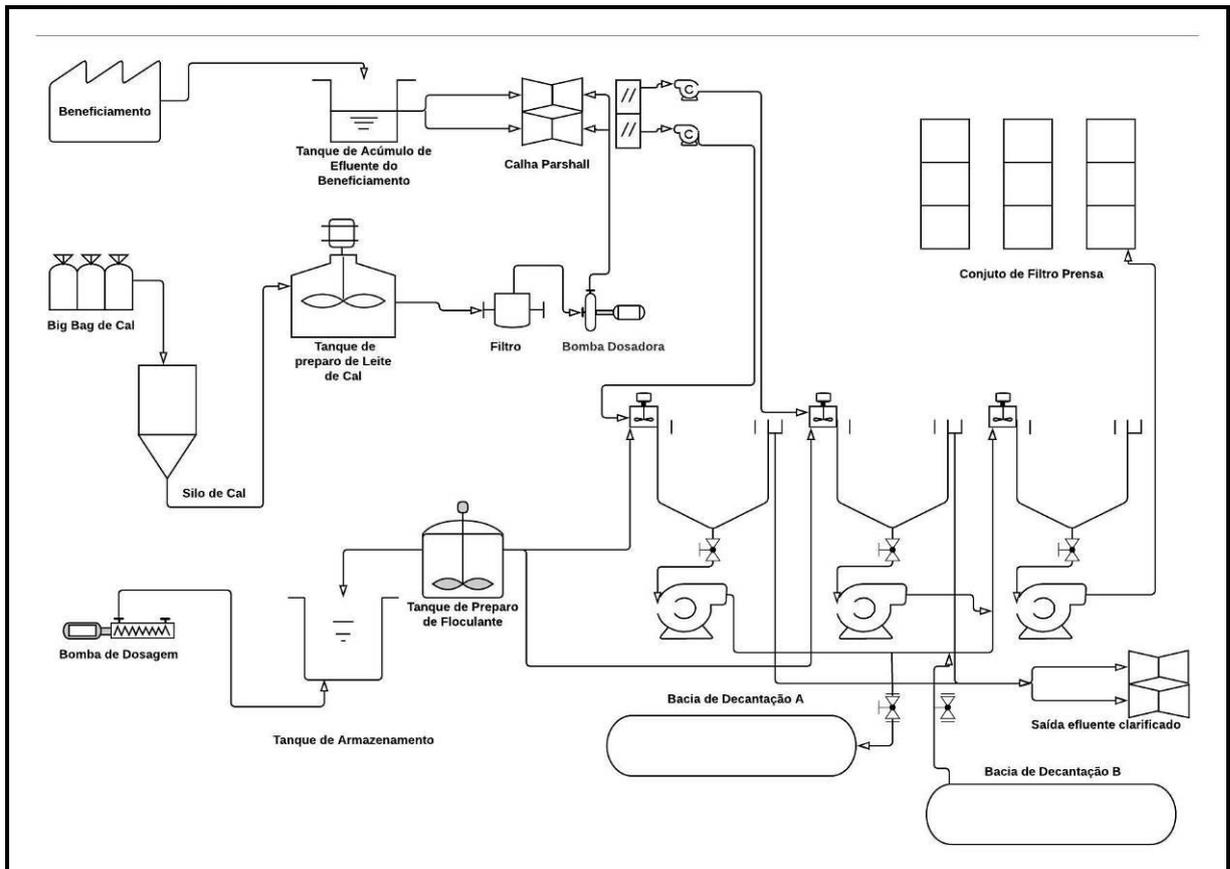
Tabela 2 – Descrição das unidades de tratamento da ETE.

Descrição	Quantidade
Tanque de neutralização	2
Tanque de floculação	2
Sedimentador	2
Tanque de adensamento	1
Filtro prensa	3
Bacias de decantação	2

Fonte: Autor (2018).

A ETE apresenta capacidade para uma vazão máxima de $900 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Além disso, segue um regime de operação de 24 horas por dia, distribuídos em três turnos. A Figura 9 ilustra o fluxograma das unidades que compõem a ETE da indústria carbonífera.

Figura 9 – Fluxograma da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da indústria carbonífera em estudo.



Fonte: Autor (2018).

3.3.1 Processo de neutralização

O efluente descartado pela usina de beneficiamento contém sedimentos finos e ultrafinos, essa fração deriva do processo lavagem do carvão. Entretanto, a água utilizada neste processo apresenta pH entre 6,2 e 7,5, o que lhe confere uma condição legalmente aceitável. Este fato se deve pela presença de minerais com características alcalinas encontradas nas camadas de carvão da região catarinense.

O processo de neutralização é composto por silo de armazenamento de cal, balança, tanque de preparo, filtro, bombas centrífugas e bombas dosadoras equipada com inversor de frequência. Atualmente utiliza-se o reagente alcalinizante óxido de cálcio (CaO).

No tanque de preparo é formada a suspensão leite de cal, a uma concentração, a partir da adição de óxido de cálcio e de água com auxílio de uma balança digital acoplada no tanque de preparo. Posteriormente a solução é bombeada até o tanque de neutralização, que se constitui de caixa de recebimento

de efluente seguido de três calhas Parshall (Figura 10), mas apenas duas se encontram em operação. Cada uma delas recebe a solução de leite de cal, com uma vazão de aproximadamente $1,8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, com o auxílio de bombas dosadoras. O consumo de cal para os dados citados acima ficou na margem de 180 kg/hora.

Os objetivos da etapa de neutralização somente serão alcançados quando o pH estiver na faixa de 5 a 9 conforme a Resolução CONAMA 430/2011. No entanto, como particularidade desta carbonífera, torna-se necessária o incremento do pH a valores variando de 9,0 a 10, a fim de reduzir os teores de manganês dissolvido, conforme parâmetro desta mesma resolução.

Figura 10 – Tanque de neutralização seguido de calha Parshall.



Fonte: Autor (2018).

3.3.2 Processo de floculação

A floculação constitui uma etapa essencial no tratamento de efluentes da indústria carbonífera. O processo se inicia com o preparo da solução floculante em tanque constituído de agitador acoplado com capacidade para $4,2 \text{ m}^3$. Inicialmente, pesa-se uma quantidade de 2,5 kg de polímero aniônico em pó, dissolve-se esta em volume de $3,5 \text{ m}^3$ de água sob agitação constante, apresentando uma concentração de $0,71 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Esta concentração pode variar de acordo com as condições do efluente.

A solução flocculante é conduzida através de bomba dosadora helicoidal até ao tanque de flocculação. O consumo de flocculante para os dados citados acima ficou na margem de $1,84 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$. A vazão de alimentação de efluente oriundo da etapa de neutralização nos tanques de flocculação é na ordem de $250 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$.

O tanque de flocculação ou tanque de agitação lenta (Figura 11), como é comumente denominado é anexado aos decantadores, e sua estrutura apresenta os seguintes componentes: a) entrada de alimentação; b) agitador; c) bomba dosadora helicoidal; d) alimentação do decantador.

Figura 11 – Tanque de flocculação/agitação lenta.



Fonte: Autor, 2018.

3.3.3 Processo de sedimentação

O processo de sedimentação se constitui de 03 decantadores (Figura 12), com capacidade de processamento em cada linha de até $450 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. Atualmente, apenas 02 decantadores realizam o processo de sedimentação, enquanto o terceiro é utilizado como tanque de adensamento de lodo.

A alimentação dos decantadores inicia-se logo após a etapa de flocculação. Pela ação da gravidade as partículas de maior densidade sedimentam e direcionam-se para o fundo do equipamento. O efluente clarificado sai

continuamente como overflow, passando por uma calha Parshall, com destino final até a bacia de estabilização. O lodo é extraído do fundo do decantadores 01 e 02, por bombas centrífugas equipadas com inversores de frequência, e direcionadas para o tanque de adensamento de lodo.

Figura 12 – Decantadores em operação na ETE.



Fonte: Autor (2018).

3.3.4 Processo de desidratação do lodo

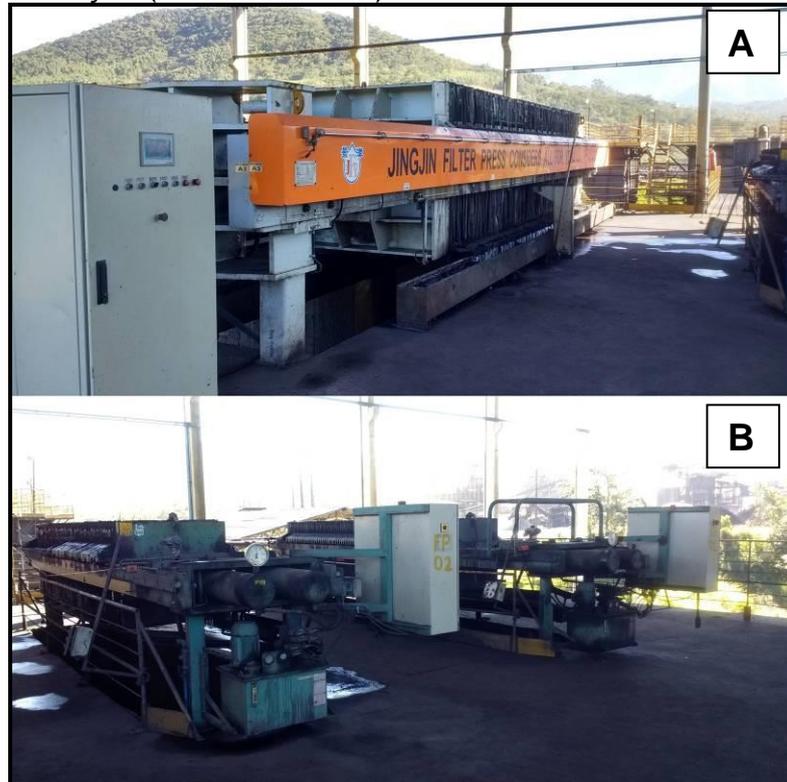
O processo de desidratação do lodo consiste em direcionar o material adensado (polpa) do decantador 03 até o filtro prensa. Este processo é composto de filtro prensa de fabricação chinesa, automatizado, constituído de 74 placas de 2,0 x 2,0 metros. A Figura 13 apresenta o conjunto de filtro prensa.

No local ainda encontram-se duas unidades de filtro prensa de 60 placas de 1,0 x 1,0 metros, destinado a desidratar a polpa proveniente da bacia de decantação do processo de flotação. Cada filtro prensa tem capacidade para filtrar 37,5 m³ de lodo por ciclo. O tempo estimado para cada ciclo é de 50 minutos, sendo que compreende as etapas de filtração, sopramento e descarregamento das tortas.

O lodo desidratado, com mais de 20% de sólidos, é depositado em um compartimento existente abaixo dos filtros prensa, sendo carregado por pá

carregadeira em caminhões e transportado continuamente para o depósito de rejeitos.

Figura 13 – Conjunto de filtros prensa: A) Filtro prensa utilizado para desidratação do lodo adensado; B) Filtros prensa utilizados para desidratação do lodo, proveniente do processo de flotação (beneficiamento).



Fonte: Autor (2018).

3.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os procedimentos experimentais deste trabalho compreenderam duas etapas principais. A primeira etapa destinou-se a amostragem do efluente bruto (água preta), proveniente do processo final de beneficiamento. Este efluente, como já mencionado, apresenta partículas finas e ultrafinas de difícil remoção e de altas concentrações em metais pesados, principalmente manganês. Na sequência, amostragem da água de recirculação utilizada no processo inicial do beneficiamento. Por se tratar de água de recirculação, este apresenta algumas características semelhantes à drenagem ácida, contendo metais dissolvidos em concentrações elevadas, o que justifica a sua avaliação detalhada para este trabalho com ênfase no manganês. Por fim, a caracterização físico-química destas soluções líquidas com a

finalidade de identificar a concentração de manganês e dos demais metais pesados dissolvidos.

A segunda etapa dos procedimentos experimentais consistiu na aplicação dos métodos de tratamento de efluentes de mineração por meio dos processos de neutralização, floculação e flotação por ar dissolvido, e caracterização físico-química do sobrenadante clarificado e posteriormente a determinação de eficiência de remoção de manganês das soluções líquidas.

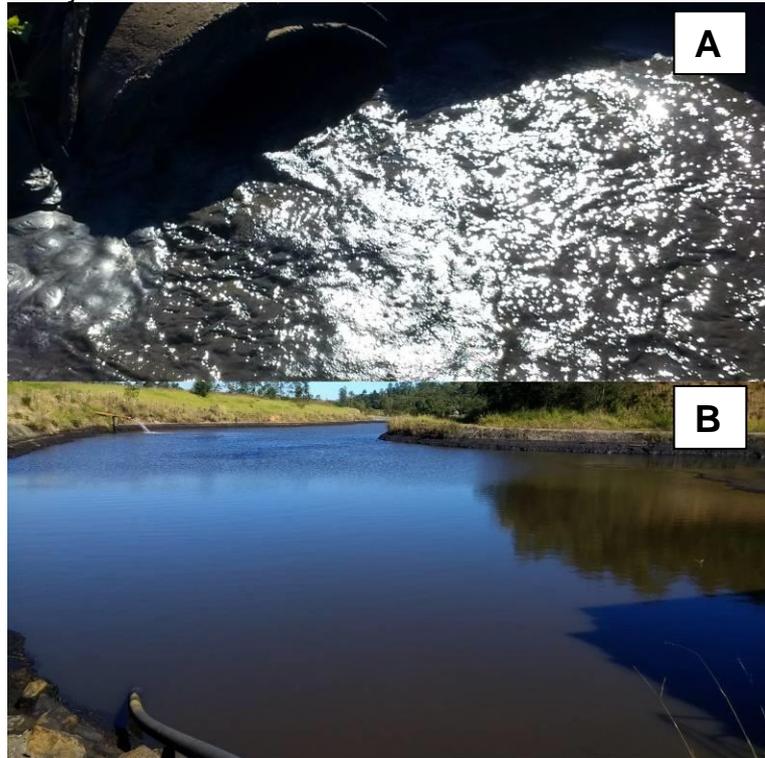
3.4.1 Pontos de coleta

As amostras foram coletadas entre os períodos de abril a maio de 2018. Estabeleceu-se 02 pontos de coleta, denominados de pontos A e B, localizados no perímetro da ETE da indústria carbonífera.

O primeiro ponto (A) destinou-se a coleta do efluente bruto (água preta). Este ponto localizou-se antes da etapa neutralização, tendo como referência a caixa de visita anexada junto à tubulação que direciona o efluente bruto proveniente da usina de beneficiamento até a ETE.

O segundo ponto (B) destinou-se a coleta da água de recirculação. Este ponto localizou-se na bacia de clarificação. Portanto, a bacia de clarificação recebe contribuições das bacias de decantação A e B, assim como, todo despejo proveniente do sistema de drenagem superficial. A bacia de clarificação tem como finalidade abastecer a usina de beneficiamento para processamento da matéria prima. No entanto, algumas condições são necessárias para o abastecimento da usina de beneficiamento, das quais, baixa turbidez e livre de sedimentos grosseiros. A Figura 14 ilustra os respectivos pontos de coleta das amostras A e B

Figura 14 – A) caixa de visita anexada a tubulação de transporte de efluente bruto; B) bacia de clarificação.



Fonte: Autor (2018).

3.4.2 Procedimentos de coletas de amostras

As coletas de efluentes foram realizadas conforme critérios estabelecidos pela Associação de Normas Técnicas (ABNT NBR 9898/1987) que institui os parâmetros de preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores.

Diante destes parâmetros, as amostras foram coletadas manualmente e acondicionadas em recipientes de polietileno com capacidade de 02 litros. Após a coleta, os recipientes foram armazenados, mantendo-os sob refrigeração a 4°C.

As amostras que se destinaram a análise físico-química foram acondicionadas em 02 recipientes de 600 mL contendo uma alíquota 02 mL de ácido nítrico 65%.

3.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS EFLUENTES

Os ensaios físico-químicos para análise dos efluentes foram realizados pelo Laboratório de Análises Químicas e Ambientais (LAQUA), da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC).

Os principais parâmetros avaliados e suas respectivas metodologias de análise foram: Alumínio total (mg.L^{-1}) – Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES); Ferro solúvel (mg.L^{-1}) - Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES); Ferro total (mg.L^{-1}) - Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES); Manganês solúvel (mg.L^{-1}) - Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES); Zinco total (mg.L^{-1}) - Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES).

3.6 ENSAIOS DE BANCADA

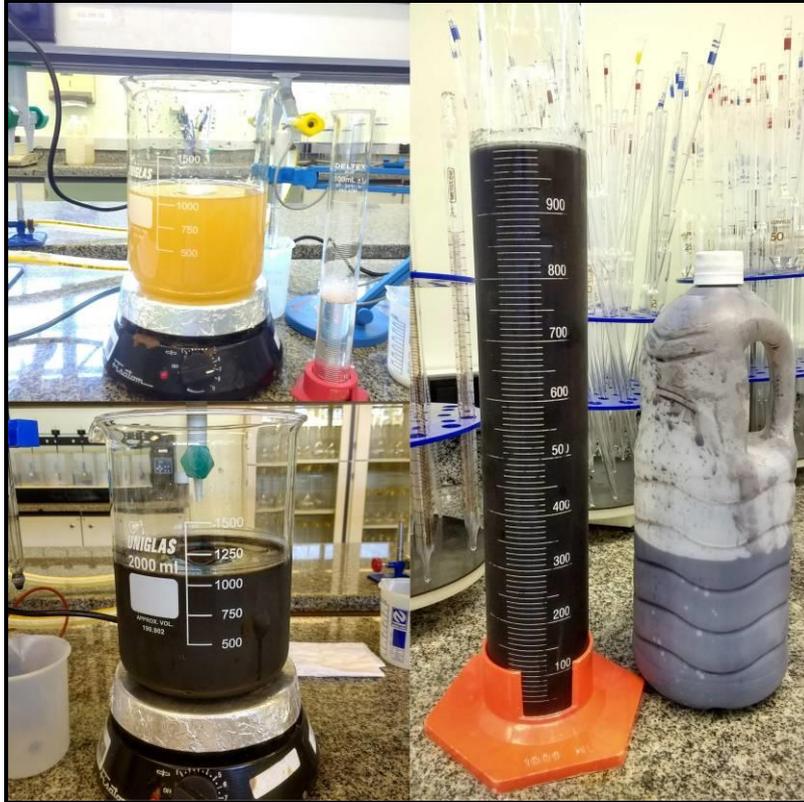
Os ensaios foram realizados no Laboratório de Química da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC). Para a realização do ensaio de neutralização, floculação e sedimentação (NFS) utilizou-se o efluente do ponto (A), ou seja, aquele proveniente do descarte da usina de beneficiamento. Para o ensaio de Flotação por Ar Dissolvido (FAD) utilizou-se o efluente do ponto (B), proveniente da bacia de clarificação.

Os objetivos dos ensaios de bancada foram simular o processo de tratamento de efluentes da indústria carbonífera e assim comparar com o processo de flotação por ar dissolvido, anteriormente empregado pela mesma carbonífera, com o intuito de avaliar qual destes processos apresenta maior eficiência na remoção de manganês. Entretanto, todos os ensaios de neutralização tiveram a elevação de pH acima de 9,0. Esta é uma recomendação do próprio estudo que tem como objetivo a remoção do manganês nas faixas de pH compreendidas entre 9,0 e 10,0.

Os ensaios de tratabilidade foram realizados manualmente, para o volume de 01 Litro de efluente bruto, com a finalidade de obter-se maior controle sobre os procedimentos sequenciais de tratamento. As soluções de leite de cal, floculante e

de surfactante tiveram seus preparos realizados no Laboratório de Química da UNESC.

Figura 15 – Ensaio de tratabilidade.



Fonte: Autor (2018).

3.6.1 Ensaio de neutralização

Para a realização dos ensaios de neutralização preparou-se uma solução de leite de cal ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$) com a concentração de 11,5%, baseando-se nas configurações de escala industrial. A cal utilizada na ETE apresenta as seguintes características: solúvel em água; densidade aparente variando de 0,7 a 1,0 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Os ensaios de neutralização iniciaram-se com a retirada de uma alíquota de 01 litro em uma proveta graduada, posteriormente transferida para um béquer de vidro e colocada sob agitação utilizando-se um Agitador magnético, sem aquecimento da FISATOM MODELO 752. Em seguida verificou-se o pH do efluente bruto utilizando-se de um pHmetro digital de bancada QUIMIS Q-400A calibrado com solução tampão de pH 4 e 7. Posteriormente, elevou-se o pH da solução adicionando-se $01\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ de solução de leite de cal até pH 9,95.

3.6.2 Ensaio de floculação

Os ensaios de floculação consistiram na utilização de polímero aniônico FLONEX 934 SH (SNF FLOERGER), solúvel em água com densidade relativa variando de 0,6 a 0,9 g.cm⁻³. Para os ensaios de flotação por ar dissolvido utilizou-se o surfactante oleato de sódio, também solúvel em água, preparado no Laboratório de Química da UNESC.

No ensaio de floculação seguido de sedimentação utilizou-se 02 mL.L⁻¹ da solução floculante aniônico sob agitação lenta por 02 minutos.

3.6.3 Ensaio de Flotação por Ar Dissolvido (FAD)

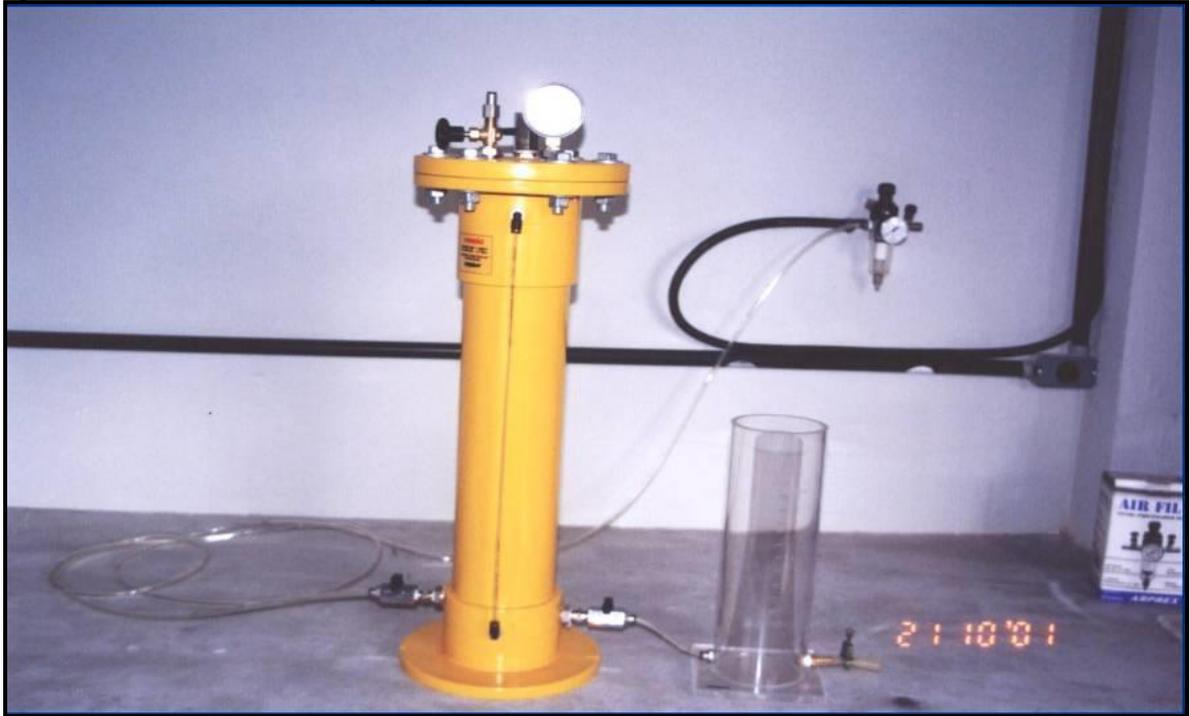
Os ensaios de Flotação por Ar Dissolvido (FAD) consistiram no emprego de uma célula de flotação por ar dissolvido de bancada, fabricado pela empresa de tratamento de efluentes Aquafлот. Esta célula é equipada de vaso saturador com capacidade de 03 Litros, e de válvula de segurança apresentando limite máximo de pressão de 06 kgf.cm⁻².

A pressão de saturação utilizada no processo foi de 4,2 kgf.cm⁻² com tempo de saturação de 30 minutos. Além disso, fixou-se a taxa de reciclo de 60% com base em estudos anteriores envolvendo FAD.

Para os ensaios utilizaram-se as respectivas dosagens de surfactante oleato de sódio de 75 e 50 mL.L⁻¹. O segundo ensaio de FAD realizou-se dosando 75 mL.L⁻¹ de oleato de sódio e 02 mL.L⁻¹ da solução floculante. O tempo de flotação foi de aproximadamente de 08 minutos para os três ensaios. Os ensaios foram realizados em triplicata denominadas de ensaios nº 1; nº 2 e nº 3. A Figura 16 ilustra uma célula de flotação por ar dissolvido de escala de bancada comum aquela utilizada no referido ensaio.

Ao final dos ensaios, coletou-se uma alíquota do sobrenadante e acondicionou-se em recipiente contendo ácido nítrico 65%. As amostras do sobrenadante foram encaminhadas para o Laboratório de Análises Químicas e Ambientais (LAQUA). Posteriormente, o material flotado foi retirado da célula de flotação e transferido para placas de Petri de vidro. Porém, não foi possível avaliar o material, devido aos objetivos específicos deste trabalho ficando como recomendação para trabalhos futuros.

Figura 16 – Célula de flotação por ar dissolvido de bancada.



Fonte: Menezes (2004).

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS

4.1 ENSAIO DE TRATAMENTO VIA NEUTRALIZAÇÃO E FLOCULAÇÃO

A seguir são discutidos os resultados dos ensaios de tratamento via neutralização e floculação. Os ensaios foram realizados em escala de bancada com a perspectiva de reproduzir paralelamente os parâmetros requeridos na planta industrial.

4.1.1 Resultados para o ensaio de neutralização

O Potencial Hidrogeniônico (pH) é um dos principais fatores que tem influência direta na precipitação de metais principalmente nos efluentes provenientes da mineração. Quanto mais ácida a solução, maior a concentração de íons H^+ , portanto maior a competição destes com os metais de transição na tentativa de reagirem, ou seja, menos favorável é a reação do manganês com íons presentes em solução para formar precipitados (DUARTE, 2009).

De acordo com Duarte (2009) com o aumento do pH, a concentração dos íons H^+ decresce, permitindo o aumento na formação de complexos, em que as moléculas de água são substituídas por outros ligantes inorgânicos como o OH^- .

Trindade, Soares e Rizzo (2004) afirmam que a maior parte dos métodos de tratamento de drenagem ácida de mina envolve a etapa de neutralização, tendo em vista a precipitação dos metais contidos na solução ácida. Desta forma, alguns fatores são considerados essenciais para se obter uma eficiência positiva na remoção de metais pesados dos efluentes de mineração de carvão, dos quais a escolha adequada do reagente alcalinizante, determinação na concentração ideal e conhecimento das faixas de precipitação dos principais hidróxidos metálicos.

A precipitação do manganês como óxido ou hidróxido (MnO_2 ou $Mn(OH)_2$), ocorre apenas nas faixas de pH de 9,5 a 10,0, pois em faixas de pH menores que 9,5 apresenta uma eficiência insatisfatória na remoção deste íon.

Desta forma, os ensaios de neutralização foram realizados elevando pH até próximo a 10,0 com a perspectiva de remover a maior parte do manganês presente no efluente bruto.

Os resultados obtidos o longo do processo de neutralização, tanto em termo de volume utilizado quanto em termo de variação do pH, são apresentados na Tabela 3.

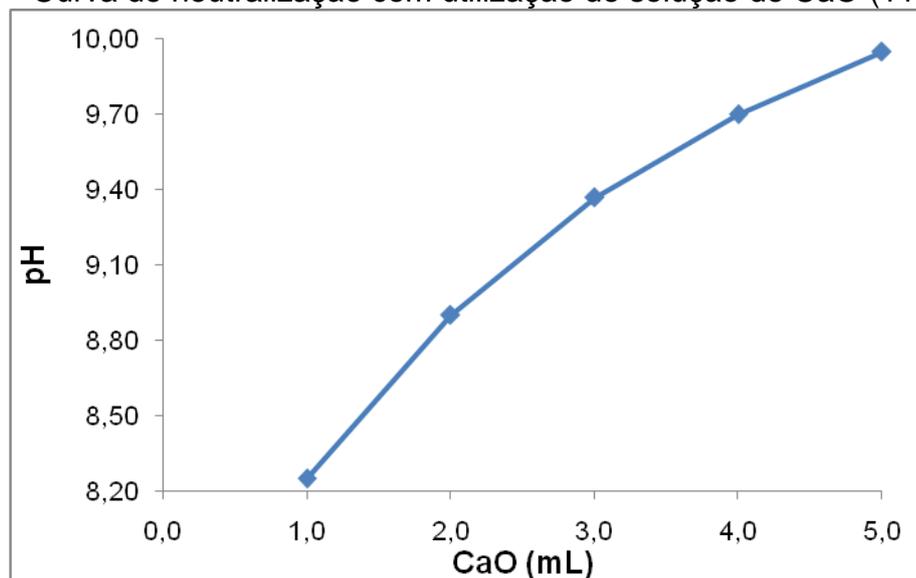
Tabela 3 – Ensaio de neutralização com adição de solução de CaO.

pH	CaO (mL)
pH inicial 7,25	###
8,25	1
8,9	2
9,37	3
9,7	4
9,95	5

Fonte: Autor (2018).

Para a etapa de neutralização o consumo da solução neutralizante foi na margem de 5 mL para se obter o pH de 9,95. A dosagem ótima para esta correção de pH foi de 1 mL.L⁻¹ para uma concentração do CaO em volume de 11,5%. Este parâmetro relaciona-se perfeitamente com as condições requeridas na planta industrial. A partir do ensaio de neutralização é possível obter a curva de neutralização conforme ilustrado na Figura 17.

Figura 17 – Curva de neutralização com utilização de solução de CaO (11,5%).



Fonte: Autor (2018).

4.1.2 Resultados para o ensaio de floculação

Na etapa de floculação, a dosagem requerida da solução floculante foi de 2 mL.L^{-1} . A concentração da solução floculante preparada no laboratório ficou na margem de 0,71%. Para a agitação da solução, se propôs um gradiente de velocidade na faixa de 20 s^{-1} , conforme parâmetros de diluição em planta industrial. A figura 18 ilustra a variação físico-química desde a neutralização até a etapa de floculação demonstrando a eficiência na formação de flocos.

Figura 18 – Efluente bruto e pós ensaio de neutralização e floculação.



Fonte: Autor (2018).

4.1.3 Apresentação dos resultados da análise físico-química

Tabela 4 – Caracterização físico-química do efluente bruto e clarificado.

Parâmetros	Unidade	Res. CONAMA 430/2011	Lei nº 14.675/2009	Efluente bruto	Efluente clarificado	Eficiência de remoção (%)
Alumínio total	mg L ⁻¹	#	##	118,700	0,170	99,86
Ferro solúvel	mg L ⁻¹	15,0	##	52,650	0,113	99,79
Ferro total	mg L ⁻¹	#	##	239,100	0,202	99,92
Manganês solúvel	mg L ⁻¹	1,0	1,0	9,307	0,039	99,58
Zinco total	mg L ⁻¹	5,0	1,0	1,468	0,010	99,32
pH		5,0 a 9,0	6,0 a 9,0	7,25	9,95	##

Fonte: Adaptado SATC (2018).

(*) Resolução Conama N° 430, de 13 de Maio de 2011 (Padrões de Lançamentos de Efluentes).

(**) Valor Máximo Permitido (VMP) segundo o Código Estadual do Meio Ambiente de Santa Catarina – Lei N° 14.675, 13 de abril de 2009 – Padrões Ambientais dos Recursos Hídricos.

(*****) Resolução N° 357, de 17 de Março de 2005 do CONAMA (Classe 2 – águas Doces).

Diante dos resultados apresentados na Tabela 4 é possível avaliar a eficiência de remoção dos principais metais dissolvidos. A eficiência de remoção do ferro foi de 99,79%, demonstrando a maior parcela de remoção entre os metais dissolvidos, para zinco a eficiência de remoção foi de 99,32%. Logo para manganês, compreendeu aproximadamente 99,58% de eficiência de remoção. Isto se reflete diretamente nas baixas concentrações finais obtidas para esses metais, resultando na adequação dos mesmos aos limites de lançamento estabelecidos pela legislação ambiental vigente.

Estes resultados demonstram que em valores de pH acima de 9,5 a remoção de manganês torna-se completamente eficiente no processo de neutralização e floculação. Assim como, os reagentes utilizados no tratamento atendem satisfatoriamente a demanda do tratamento de efluentes na planta industrial.

4.2 ENSAIO DE TRATAMENTO VIA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD)

A seguir são discutidos os resultados dos ensaios de tratamento via Flotação por Ar Dissolvido (FAD). Os ensaios foram realizados em triplicata conforme descrito na metodologia. Para os ensaios de neutralização e floculação, foram utilizados os mesmos parâmetros dos ensaios descritos acima, com a exceção da utilização de surfactante oleato de sódio.

4.2.1 Ensaio de FAD nº 1

O ensaio de FAD nº 1 constituiu-se de neutralização da amostra seguido de adição do surfactante oleato de sódio (75 mL), e taxa de reciclo de 60%, como já mencionado na metodologia. Os resultados obtidos o longo do processo de neutralização, tanto em termo de volume utilizado quanto em termo de variação do pH, são apresentados na Tabela 5.

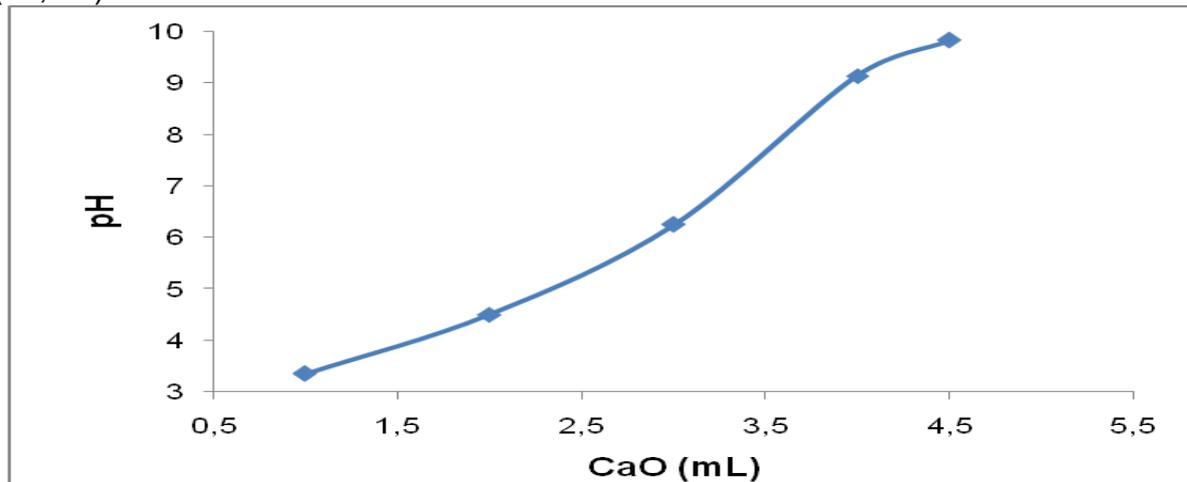
Tabela 5 – Etapa de neutralização do ensaio nº 1 com adição de solução de CaO (11,5%).

pH	CaO (mL)
pH inicial 2,73	###
3,35	1
4,5	2
6,25	3
9,14	4
9,83	4,5

Fonte: Autor (2018).

De acordo com os estudos de Campaner e Silva (2009), “a eficiência da neutralização por reagentes carbonáticos é fortemente influenciada por elevadas concentrações de ferro em solução.” O revestimento das partículas dos reagentes por precipitados de hidróxidos de Fe pode afetar a taxa de reações químicas que consomem H^+ da solução. A Figura 19 apresenta a projeção de uma curva de neutralização conforme os resultados obtidos.

Figura 19 – Curva de neutralização do ensaio nº 1 com utilização de solução de CaO (11,5%).



Fonte: Autor (2018).

A Tabela 6 apresenta os resultados para o ensaio de FAD nº 1. Nesta, apresentam-se a caracterização físico-química do efluente bruto e clarificado. Além disso, apresenta-se a eficiência de remoção do manganês e dos demais metais pesados dissolvidos.

Tabela 6 – Caracterização físico-química do efluente clarificado (ensaio nº 1).

Parâmetros	Unidade	Res. CONAMA 430/2011	Lei nº 14.675/2009	Efluente bruto	Efluente clarificado	Eficiência de remoção (%)
Alumínio total	mg L ⁻¹	#	##	16,240	0,625	96,15
Ferro solúvel	mg L ⁻¹	15,0	##	17,240	0,718	95,84
Ferro total	mg L ⁻¹	#	##	145,000	0,782	99,46
Manganês solúvel	mg L ⁻¹	1,0	1,0	16,620	0,359	97,84
Zinco total	mg L ⁻¹	5,0	1,0	0,950	0,010	97,79
pH		5,0 a 9,0	6,0 a 9,0	2,73	9,83	##

Fonte: Adaptado SATC (2018).

(*) Resolução Conama N° 430, de 13 de Maio de 2011 (Padrões de Lançamentos de Efluentes).

(**) Valor Máximo Permitido (VMP) segundo o Código Estadual do Meio Ambiente de Santa Catarina – Lei N° 14.675, 13 de abril de 2009 – Padrões Ambientais dos Recursos Hídricos.

(****) Resolução N° 357, de 17 de Março de 2005 do CONAMA (Classe 2 – águas Doces).

Os resultados obtidos a partir da análise do efluente clarificado do ensaio nº 1 de FAD demonstraram uma eficiência na remoção de 95,84% de ferro dissolvido, para manganês a eficiência de remoção ficou na faixa de 97,84%, e para zinco a eficiência foi de 97,79%. Desta forma, comprova-se que acondicionando uma elevação de pH acima de 9,5 que a eficiência de remoção de manganês torna-se maior.

4.2.2 Ensaio de FAD nº 2

O ensaio de FAD nº 2 constitui-se de neutralização da amostra seguido de adição do surfactante oleato de sódio (75 mL) e da adição flocculante aniônico (2 mL) com a taxa de reciclo de 60%. Os resultados obtidos na correção de pH são apresentados na Tabela 7.

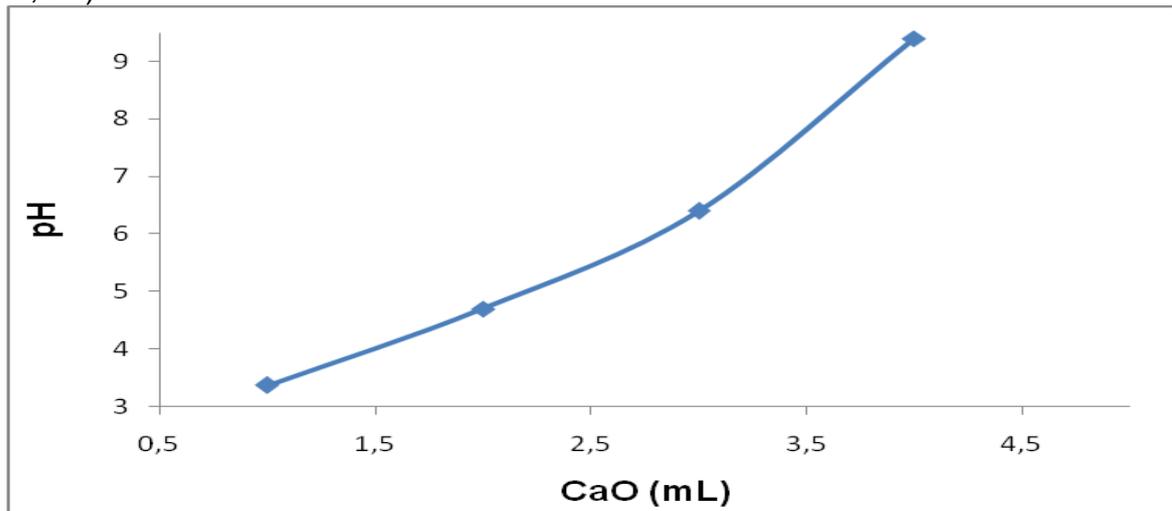
Tabela 7 – Etapa de neutralização do ensaio nº 2 com adição de solução de CaO (11,5%).

pH	CaO (mL)
pH inicial 2,82	###
3,315	1
3,62	2
5,03	3
7,74	4
9,73	5

Fonte: Autor (2018).

A precipitação do manganês não é somente instituída pelo aumento de pH, mas sofre influência também de outras variáveis, como temperatura e potencial de oxi-redução. Neste trabalho, apesar de ter sido apresentado e discutido a variável de potencial de oxi-redução, na se teve a determinação da mesma, o que ficaria evidente a busca pelo tal parâmetro em trabalhos futuros de mesma significância. A Figura 20 apresenta a projeção de uma curva de neutralização conforme os resultados obtidos.

Figura 20 – Curva de neutralização do ensaio nº 2 com utilização de solução de CaO (11,5%).



Fonte: Autor (2018).

A Tabela 8 apresenta os resultados para o ensaio de FAD nº 2. Nesta, apresentam-se a caracterização físico-química do efluente bruto e clarificado. Além disso, apresenta-se a eficiência de remoção do manganês e dos demais metais pesados dissolvidos.

Tabela 8 – Caracterização físico-química do efluente clarificado (ensaio nº2).

Parâmetros	Unidade	Res. CONAMA 430/2011	Lei nº 14.675/2009	Efluente bruto	Efluente clarificado	Eficiência de remoção (%)
Alumínio total	mg L ⁻¹	#	##	16,240	0,591	96,36
Ferro solúvel	mg L ⁻¹	15,0	##	17,240	0,139	99,19
Ferro total	mg L ⁻¹	#	##	145,000	0,157	99,89
Manganês solúvel	mg L ⁻¹	1,0	1,0	16,620	0,675	95,94
Zinco total	mg L ⁻¹	5,0	1,0	0,950	0,039	95,89
pH		5,0 a 9,0	6,0 a 9,0	2,82	9,73	##

Fonte: Adaptado SATC (2018).

(*) Resolução Conama N° 430, de 13 de Maio de 2011 (Padrões de Lançamentos de Efluentes).

(**) Valor Máximo Permitido (VMP) segundo o Código Estadual do Meio Ambiente de Santa Catarina – Lei N° 14.675, 13 de abril de 2009 – Padrões Ambientais dos Recursos Hídricos.

(****) Resolução N° 357, de 17 de Março de 2005 do CONAMA (Classe 2 – águas Doces).

Os resultados obtidos a partir da análise do efluente clarificado do ensaio nº 2 de FAD demonstraram uma eficiência na remoção de 99,19% de ferro dissolvido, para manganês a eficiência de remoção se apresentou na faixa de 95,94%, e para zinco a eficiência foi de 95,89%. A eficiência de remoção de manganês se apresentou satisfatória, além de se enquadrar nos limites de concentração para o manganês, conforme a legislação ambiental vigente.

4.2.3 Ensaio de FAD nº 3

O ensaio de FAD nº 3 constitui-se de neutralização da amostra seguido de adição do surfactante oleato de sódio (50 mL) e taxa de reciclo de 60%. Os resultados obtidos na correção de pH são descritos na Tabela 7.

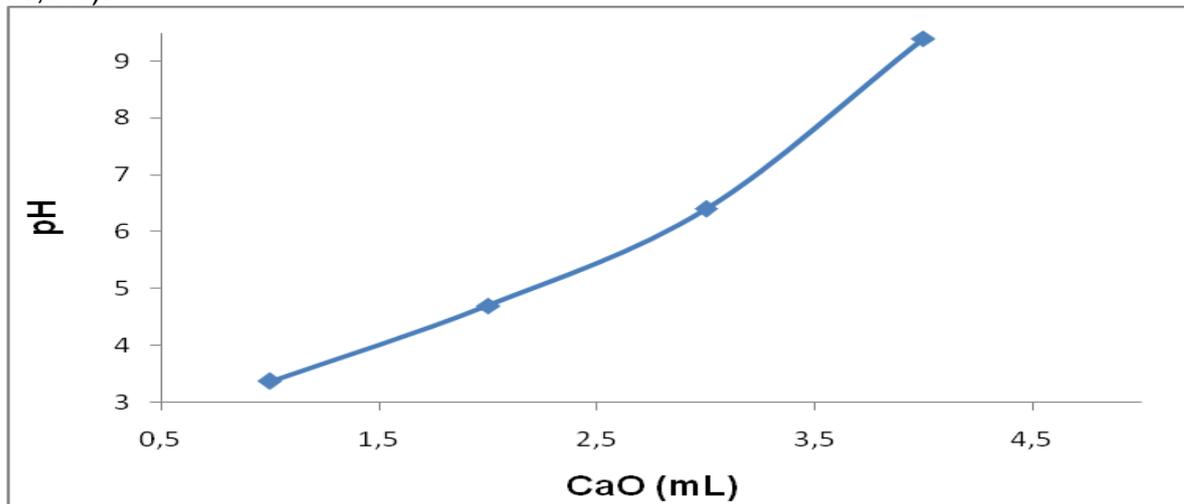
Tabela 9 – Etapa de neutralização do ensaio nº 3 com adição de solução de CaO (11,5%).

pH	CaO (mL)
pH inicial 2,98	###
3,37	1
4,7	2
6,4	3
9,4	4

Fonte: Autor (2018).

Uma curva de neutralização é traçada, conforme a Figura 21, com o objetivo de demonstrar a variação do pH em relação a adição de CaO.

Figura 21 – Curva de neutralização do ensaio nº 2 com utilização de solução de CaO (11,5%).



Fonte: Autor (2018).

A Tabela 10 apresenta os resultados para o ensaio de FAD nº 3. Nesta, apresentam-se a caracterização físico-química do efluente bruto e clarificado.

Tabela 10 – Caracterização físico-química do efluente clarificado (ensaio nº3).

Parâmetros	Unidade	Res. CONAMA 430/2011	Lei nº 14.675/2009	Efluente bruto	Efluente clarificado	Eficiência de remoção (%)
Alumínio total	mg L ⁻¹	#	##	16,240	0,569	96,50
Ferro solúvel	mg L ⁻¹	15,0	##	17,240	0,559	96,76
Ferro total	mg L ⁻¹	#	##	145,000	0,615	99,58
Manganês solúvel	mg L ⁻¹	1,0	1,0	16,620	0,401	97,59
Zinco total	mg L ⁻¹	5,0	1,0	0,950	0,025	97,37
pH		5,0 a 9,0	6,0 a 9,0	2,98	9,40	##

Fonte: Adaptado SATC (2018).

(*) Resolução Conama Nº 430, de 13 de Maio de 2011 (Padrões de Lançamentos de Efluentes).

(**) Valor Máximo Permitido (VMP) segundo o Código Estadual do Meio Ambiente de Santa Catarina – Lei Nº 14.675, 13 de abril de 2009 – Padrões Ambientais dos Recursos Hídricos.

(****) Resolução Nº 357, de 17 de Março de 2005 do CONAMA (Classe 2 – águas Doces).

Os resultados obtidos da análise do efluente clarificado do ensaio nº 3 de FAD demonstraram uma eficiência na remoção de 96,76% para o ferro dissolvido, para manganês a eficiência de remoção ficou na faixa de 97,59%, e para zinco a eficiência foi de 97,37%. A eficiência de remoção de manganês se apresentou satisfatória, além de se enquadrar nos limites de concentração para o manganês, conforme a legislação ambiental vigente.

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados experimentais obtidos no âmbito deste trabalho, é possível concluir que, tanto a DAM quanto a água preta, apresentam diferenças nos valores de pH. Enquanto, a DAM apresenta valores de pH compreendidos entre 2,7 a 3,0, a água preta apresenta valores de pH compreendidos entre 6,0 a 7,5, além de apresentar altas concentrações em metais pesados, muito acima dos limites permitidos pela legislação ambiental vigente.

O ensaio via Neutralização, Flocculação apresentou eficiência de 99,7% de remoção de manganês dissolvido na amostras do efluente bruto. Entretanto, a obtenção desta eficiência somente foi possível com a elevação de pH até 9,95. Desta forma, pode-se enfatizar que a remoção de manganês em valores de pH abaixo de 9,5 não se apresenta satisfatória em condições normais de neutralização com óxido de cálcio (CaO).

Para os ensaios em triplicata via Flotação por Ar Dissolvido (FAD) a eficiência de remoção de manganês apresentou algumas variações significativas. Para o ensaio nº 1 a eficiência de remoção foi de 97,84%, com pH compreendido na faixa de 9,83. No ensaio de nº 2, obteve-se uma menor eficiência na remoção de manganês, na faixa de 95,94%, mesmo com o incremento na etapa de flocculação, com adição de 75 mL de oleato de sódio e 2 mL de flocculante aniônico não obteve-se maior eficiência na remoção conforme o esperado. Para o ensaio de nº 3 a eficiência na remoção do manganês ficou compreendido na faixa de 97,59%, com correção de pH até 9,4 e utilizando 50 mL de oleato de sódio. Para tais ensaios fixou-se uma taxa de reciclo de 60%.

Apesar de algumas variações na remoção de manganês nas amostras de efluentes, todos os ensaios se enquadraram perfeitamente nos limites exigidos pela legislação ambiental. Isto comprova que o processo de tratamento de efluente comumente utilizado na carbonífera em estudo apresenta eficiência na remoção de metais pesados, principalmente com relação ao íon manganês. A flotação por ar dissolvido torna-se uma eficiente alternativa de tratamento de efluentes principalmente com relação ao tratamento de drenagens ácidas de mina.

Neste contexto sugere-se para trabalhos futuros o aprimoramento dos ensaios de tratamento de efluentes com as variações dos reagentes (surfactantes, flocculantes) e taxas de reciclo, assim como avaliar o potencial de oxi-redução a partir

da construção de diagramas de Pourbaix (pH x Eh). Realizar ensaios com substâncias alcalinas alternativas ao CaO e NaOH, tais como óxido de bário (BaO), avaliando seus efeitos por meio de ensaios ecotoxicológicos e estudar a eficiência de processos de concentração de partículas finas e ultrafinas e a remoção na etapa de beneficiamento (utilização de sistema de hidrociclonação).

REFERÊNCIAS

- BALTAR, Carlos Adolpho Magalhães. Processos de agregação. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de minérios**. 5 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Cap. 13, p. 557-587.
- BARROS, Erielson Correia. **Estudo do método de extrações sucessivas aplicado a flotação por ar dissolvido para a remoção de metais tóxicos contidos na drenagem ácida de mina**. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Criciúma, 2011.
- BENIQUE, F. S. B. **Contribuição à auto-redução carbotérmica de aglomerados contendo óxidos de manganês**. 2007. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Departamento de Ciências dos Materiais e Engenharia Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- BORMA, L. S.; SOARES, P. S. M. Drenagem ácida e gestão de resíduos sólidos de mineração. In: **Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente**. Cap.10. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. p. 253-276.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>>. Acesso em: 03 jul. 2018.
- CAMPOS, Antônio Rodrigues de; LUZ, Adão Benvindo da; BRAGA, Paulo Fernando A. Separação em meio denso. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A (Ed.). **Tratamento de minérios**. 5 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Cap. 8, p. 328-363.
- CAMPANER, Veridiana Polvani; SILVA, Wanilson Luiz. **Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil**. São Paulo. Química Nova, vol. 32, n. 1, 146-152, 2009.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (BRASIL). **Anuário mineral estadual**: Santa Catarina. Brasília, 2017. 95 p. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-estadual/santa-catarina/anuario-mineral-estadual-santa-catarina-2017-anos-base-2014-2015-e-2016.pdf>>. Acesso em: 03 de jul. de 2018.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (BRASIL). **Sumário mineral**. Brasília, 2016. 135 p. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>>. Acesso em: 03 de jul. de 2018.

DUARTE, Rute Almeida. **Estudo da remoção de manganês de efluentes de mineração utilizando cal, calcário e dióxido de manganês**. 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2009.

FIGUEIRA, Hedda Vargas O.; LUZ, Adão Benvindo da; ALMEIDA, Salvador Luiz Matos de. Britagem e moagem. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A (Ed.). **Tratamento de minérios**. 5 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Cap. 4, p. 142-180.

FRANÇA, Silvia Cristina A.; MASSARANI, Giulio (in memorian). Separação sólido-líquido. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de minérios**. 5 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Cap. 15, p 637-678.

FREITAS, Regeane Martins de. **Estudo da precipitação oxidativa do manganês presente na drenagem ácida de minas**. 2012. 129 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2012.

FRÜH, Andel. **Diagrama de Pourbaix para manganês**. Western Oregon University, 2006.

GALATTO, S. L. **Flotação por ar dissolvido no tratamento da drenagem ácida de mina**. 2003. 90f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma.

GALATTO, Sérgio Luciano. **Avaliação da eficiência de coberturas secas sobre rejeitos de carvão visando a prevenção da drenagem ácida de mina**. 126 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Criciúma, 2006.

GIL, A. C.. Como elaborar projetos de pesquisa. 4.ed São Paulo: Atlas, 2007. 175 p.

KOPPE, Jair Carlos; COSTA, João Felipe Coimbra. A lavra de carvão e o meio ambiente em Santa Catarina. In: SOARES, P. S. M.; SANTOS, M. D. C.; POSSA, M. V. (Ed.). **Carvão Brasileiro: Tecnologia e Meio Ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 25 – 35.

KONTOPOULOS, A. (1998) Acid Mine Drainage Control. In: CASTRO, S.H.; VERGARA, F.; SÁNCHEZ, M.A. (Eds.). **Effluent Treatment in the Mining Industry. Chile**: University of Concepción. p. 57 118.

KRAUSKOPF, Konrad Bates. **Introdução à geoquímica**. Tradução de Michal Lando e Paulo S. C. Bogus. São Paulo, Ed. 1, editora polígono, 1972.

KREBS, Antônio Silvio Jornada; POSSA, Mario Valente. O papel da hidrogeologia como instrumento de gestão ambiental na mineração de carvão. In: SOARES, P. S. M.; SANTOS, M. D. C. dos; POSSA, M. V. (Ed.). **Carvão Brasileiro: Tecnologia e Meio Ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 109 – 127.

LINS, Fernando Antonio Freitas. **Concentração gravítica**. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A (Ed.). Tratamento de minérios. 5 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Cap. 7, p. 301-326.

LOPES, Rosana Peporine; SANTO, Eder Luiz; GALATTO, Sérgio Luciano. Mineração de carvão em Santa Catarina: geologia, geoquímica e impactos ambientais. In: **Mineração de carvão, meio ambiente e desenvolvimento sustentável no sul de Santa Catarina: uma abordagem interdisciplinar**. Curitiba: Juruá, 2009.

MARTINS, I., LIMA, I. V. **Ecotoxicologia do manganês e seus compostos**. Salvador, Brasil: série de cadernos de referência ambiental, CRA, v. 7, 2001.

MARCONI, Marina de Andrade; LAKATOS, Eva Maria. **Fundamentos de metodologia científica**. 7. ed. São Paulo: Atlas, 2010. 297 p.

MENEZES, Carlyle Torres Bezerra de; LEAL FILHO, Laurindo de Salles. **Tratamento de efluentes ácidos de mina por neutralização e remoção de metais**. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP / Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, São Paulo, n. 212 , p.1-20,, mar. 2004.

MENEZES, C.T.B.; LEAL FILHO, L. S; SANTO, E. L; RUBIO; J. , da ROSA J.J., GALATTO, S. L.; IZIDORO, G. **Tratamento de Drenagem Ácida de Mina: Experiência da Carbonífera Metropolitana**. Anais do XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, XX ENTMME, Florianópolis, 2004.

MENEZES, Carlyle Torres Bezerra de; TABOADA, André Escobar; CHAVES, Arthur Pinto. **Flotação do carvão no Brasil**. In: CHAVES, Arthur Pinto (Ed.). Flotação: o estado da arte no Brasil. São Paulo: Signus Editora, 2006. – (Coleção Teoria e prática do tratamento de minérios). v.4. Cap. 16, p. 369-379.

MENEZES, Carlyle Torres Bezerra de; LEAL FILHO, Laurindo de Salles. **Tratamento de efluentes ácidos de mina por neutralização e remoção de metais**. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP / Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, São Paulo, n. 212, p.1-20, mar. 2004.

NUNES, José Alves. **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais**. 4. Ed. Aracaju: Gráfica Editora J. Andrade, 2004. p. 298.

OLIVEIRA, Cristiane; RUBIO, Jorge. **Mecanismos, técnicas e aplicações da agregação no tratamento mineral e ambiental**. Série tecnologia ambiental, nº 60. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2011. p. 60.

PAVEI, P. T. **Caracterização e estudo do comportamento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em ecossistemas aquáticos contaminados pelas atividades mineração de carvão**. 2007. 110f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Criciúma, 2007.

POLZ, James Alexandre. Recuperação de áreas impactadas pela mineração de carvão a céu aberto em Santa Catarina: gestão de rejeitos e revegetação. In: SOARES, P. S. M.; SANTOS, M. D. C.; POSSA, M. V. (Ed.). **Carvão Brasileiro: Tecnologia e Meio Ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 75 – 92.

POSSA, M.V.; SANTOS, M.D.C. **Tratamento de Drenagem Ácida de Mina por Processo de Neutralização Controlada**. Seminário Brasil - Canadá de Recuperação Ambiental de Áreas Mineradas, Florianópolis, dezembro, 2003.

RUBIO, J.; TESSELE, F. Processos para o Tratamento de Efluentes da Mineração. In: BENVINDO, Adão L. et al. **Tratamento de Minérios**. Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 3ª Edição, 2002. Cap. 16, p. 637 – 697

RUBIO, J.; OLIVEIRA, C.; SILVA, R. Aspectos ambientais nos setores mineiro e metalúrgico. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de minérios**. 5 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Cap. 17, p 753-787.

SAMPAIO, João Alves; LUZ, Adão Benvindo da; ANDRADE, Mônica Calixto de; FRANÇA, Silvia Cristina A. Água no processamento mineral. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de minérios**. 5 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Cap. 18, p. 795-587.

SAMPAIO, João Alves; OLIVEIRA, Gerson Pereira; SILVA, Antonio Odilon. Ensaio de classificação em hidrociclone. In: SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. (Ed.). **Tratamento de minérios: práticas laboratoriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. Cap. 7, p. 139-154.

SILVA, ARDALÊNE MOREIRA. **Remoção do manganês de efluentes Industriais utilizando calcário**. 2007. 75 f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais) - Rede Temática em Engenharia dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, 2007.

SMANIOTTO, André Luiz Amorim. **Aplicação de espessadores de fluxo vertical no manuseio de rejeitos finos das usinas de beneficiamento de carvão mineral de Santa Catarina e sua interação com processos de tratamento de efluentes, filtragem e disposição final – estudo de caso**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, 5, 2017, Criciúma. Anais V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, V CBCM, Criciúma: SATC, 2017.

TRINDADE, Roberto de Barros Emery; SOARES, Paulo Sérgio Moreira. **Tecnologia de sistemas passivos para o tratamento de drenagem ácida de minas**. Série tecnologia ambiental, nº 30. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. p. 52.

TRINDADE, Roberto de Barros Emery; SOARES, Paulo Sérgio Moreira; RIZZO, Andrea C. L. **Remoção de manganês residual contido em efluentes aquosos de mineração**. Anais do XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, XX ENTMMME, Florianópolis, 2004.

VOLPATO, Samira Becker. **Recuperação ambiental de ecossistemas aquáticos em regiões estuarinas**: estudos aplicados para o tratamento e disposição de sedimentos contaminados pela drenagem ácida de mina na bacia hidrográfica do rio Urussanga/SC. 2013. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Criciúma, 2013.