

CETEM

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

Coordenação de Processos Mineraiis – COPM

Água no Processamento Mineral

João Alves Sampaio
Adão benvindo da Luz
Mônica Calixto de Andrade
Silvia Cristina Alves França

**Rio de Janeiro
Agosto/2010**

CCL00400010

**Comunicação Técnica elaborada para o Livro Tratamento de Minérios, 5ª Edição – Capítulo 18 – pág. 797-827.
Editores: Adão B. da Luz, João Alves Sampaio e
Silvia Cristina A. França.**

ÁGUA NO PROCESSAMENTO MINERAL

João Alves Sampaio

Engenheiro de Minas pela UFPE, Doutor em
Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela COPPE-UFRJ
Tecnologista Sênior do CETEM/MCT

Adão Benvindo da Luz

Engenheiro de Minas pela UFPE, Doutor em
Engenharia Mineral pela USP
Pesquisador Titular do CETEM/MCT

Mônica Calixto de Andrade

Engenheira Química, Doutora em
Engenharia de Materiais pela PEMM-COPPE-UFRJ
Professora do IPRJ-UERJ

Silvia Cristina A. França

Engenheira Química pela UFS, Doutora em
Engenharia Química pela PEQ-COPPE-UFRJ
Tecnologista do CETEM/MCT

INTRODUÇÃO

A maioria dos bens minerais utilizados pela sociedade possui baixo valor agregado; portanto, os usos de tecnologia e de insumos de baixo custo tornam-se requisitos indispensáveis para garantir a viabilidade econômica de sua exploração. Segundo esse foco, a água é o mais importante insumo no âmbito da mineração, notadamente na área de concentração de minérios, na qual é usada, basicamente, como meio de transporte. Vários são os fatores que justificam essa aplicação, dentre os quais se destacam a sua ainda elevada disponibilidade e o baixo custo de captação. De igual interesse são as características química e física, das quais se sobressaem: densidade, viscosidade, composição química, condutividade, pressão de vapor, tensão superficial, pontos de congelamento e ebulição.

Embora utilizada em menor volume que na agricultura, a água é imprescindível para a maioria das operações do processamento mineral. Mesmo parecendo elementar, este é um quesito que não pode ser negligenciado pelos profissionais da mineração. Nas usinas modernas de beneficiamento exigem-se, cada vez mais, água com melhor qualidade e nas proporções água/minério, variando de 0,4 a 20. A quantidade de água necessária a muitas operações de beneficiamento de minérios, assim como a sua qualidade são determinadas por meio de estudos em escalas de laboratório e piloto.

A água é a fase líquida mais usada nas usinas de beneficiamento de minérios que utilizam processos de separações a úmido (gravítica, magnética, flotação, floculação, aglomeração esférica, lixiviação e outros). A sua disponibilidade é um dos requisitos básicos para o processamento mineral, além de ser fator determinante na localização da usina de beneficiamento de minérios. Logo, o abastecimento confiável e adequado da água e seu estoque e transporte tornam-se indispensáveis no processamento mineral.

Outro fator considerado relevante na localização de uma usina de beneficiamento de minérios está relacionado à bacia para disposição de rejeitos. As leis ambientais, cada vez mais exigentes com o uso da água e no controle dos efluentes, promovem, de forma substancial, nova concepção dos projetos das unidades de beneficiamento de minérios.

A promulgação da Política Nacional de Recursos Hídricos, expressa na Lei nº 9433, resultou no instrumento econômico de gestão dos recursos hídricos, ou seja, na cobrança pelo uso da água (Bozon *et al.*, 2006). O pagamento pelo uso da água corresponde ao volume de água captada, ao volume real de água consumida e à qualidade da água devolvida ao meio ambiente. Quanto menos contaminada ou polida for a água devolvida, menor será o valor da taxa cobrada.

Diversas usinas de processamento mineral captam água em mananciais e pagam pelo seu uso. Todavia, esses mananciais devem pertencer às bacias hidrográficas já submetidas ao processo regulatório da ANA – Agência Nacional de Água, implementado por meio de determinação dos comitês de bacias.

Em algumas unidades de processamento de minérios, a água é recuperada e reutilizada para minimizar os custos operacionais, reduzir a quantidade de efluentes para o meio ambiente e, em alguns casos, para recuperação dos reagentes. O emprego da água reutilizada reduz, de forma significativa, a necessidade de água nova na usina e minimiza seus custos de captação.

Embora existam alguns estudos que datam da segunda metade da década de 1970, quando começou a preocupação com o meio ambiente no Brasil, as atividades de mineração ainda carecem de registros suficientes para prover informações reais sobre o consumo, a origem e o gerenciamento da água, inclusive as interações entre a água, a indústria e o meio ambiente.

Neste capítulo é feita uma apreciação sobre a origem da água utilizada na lavra e nas diferentes etapas do processamento mineral. É feita também uma descrição sobre as técnicas mais usadas no tratamento dos efluentes, as quais propiciam a reutilização ou reciclagem da água no processo industrial, a racionalização do seu consumo ou o seu descarte para o meio ambiente, de acordo com a legislação vigente.

FONTES DE ÁGUA UTILIZADA NA MINERAÇÃO

O consumo de água na mineração atinge valores elevados. Cabe lembrar que na flotação o total de água utilizada chega a 85% do volume da polpa minério/água (Levay, 2001). Há um interesse crescente com a qualidade da água, em especial àquela utilizada na flotação, que sucede como alternativa viável ao aumento e redução do custo de produção, eficiência de processo, entre outros.

Assim, já são conhecidos os casos de utilização, na mineração, de água com elevado índice de salinidade e, até mesmo, água do mar. Adicionalmente, a água proveniente das bacias de rejeitos, dos espessadores, das operações de filtragens, etc, reciclada nas usinas de concentração, contribui para diminuir o consumo desse líquido no processo. O interesse especial pelo controle da qualidade da água no beneficiamento de minério, notadamente, nos processos de flotação, conduz ao desenvolvimento de métodos para monitoramento dos parâmetros, tais como: sólidos em suspensão, variações de Eh e pH, reação e dissolução dos minerais, reagentes residuais e suas interações com os constituintes da polpa. Além disso, ganha importância o conhecimento sobre a origem da água, em especial a natureza das fontes responsáveis pelo seu abastecimento na mineração, basicamente fontes subterrâneas, de superfície e as chamadas águas de reciclagem.

As fontes de água para uso na mineração são objeto de estudos com a finalidade de se investigar características adequadas à sua utilização com custos mais baixos. Há casos, hoje mais frequentes, para os quais são exigidos tratamentos prévios ao uso da água no processo de concentração. Quando isso ocorre, várias podem ser as causas, dentre outras, destacam-se:

- (i) a água da fonte local é dura e a concentração de íons derivados da dissociação de minerais pode contribuir para prejudicar o processo;
- (ii) o suprimento de água do mar na usina em geral carece de tratamento;
- (iii) a água nova contém parcela expressiva de material em suspensão, especialmente material argiloso.

Água de Origem Superficial

São aquelas oriundas de barragens ou grandes reservatórios, rios, lagos, dentre outras. São as mais adequadas aos processos de beneficiamento em geral, por não possuírem contaminações que afetam o desempenho dos processos, essencialmente, a flotação. Todavia, a sua escassez, o alto custo de obtenção e as restrições ambientais limitam a sua utilização, favorecendo a busca por alternativas, particularmente, a água de reciclagem. Nesse caso, ocorre a necessidade de tratamento prévio, cuja escala intensifica-se cada vez mais, dados os crescentes índices de escassez desse bem mineral.

Água de Origem Subterrânea

As águas de origem subterrânea são mais utilizadas onde há carência de água superficial. Dependendo da natureza do aquífero, há casos de água dura que comprometem o desempenho do processo, em especial a flotação. Exige-se, nesses casos, um tratamento anterior à sua utilização nos processos de beneficiamento de minérios. Seu custo de obtenção pode ser mais elevado, comparado ao da água de superfície, em virtude das dificuldades para sua captação, eventual tratamento, além da sua localização.

Água de Reciclagem

Esse tipo de água pode ser oriundo das bacias de rejeitos ou resultante dos processos de desaguamento por filtragem, espessamento, peneiramento etc. As fontes mais comuns são as bacias de rejeitos, nas quais ocorre um aumento progressivo do índice de salinidade, como resultado da evaporação, tal como acontece no semiárido. A relação entre a quantidade de água nova no processo e a de reciclagem varia de processo a processo. A situação ideal é aquela com descarte zero, isto é, a otimização do processo de reciclagem que viabiliza a reutilização de toda água já usada. O emprego desse tipo de água cresce de forma contínua, entre outras, pelas seguintes razões:

- (i) elevado custo de obtenção da água nova;
- (ii) a natureza do processo facilita a reutilização desse tipo de água;
- (iii) há exigências ambientais que proíbem o descarte da água com qualidade inferior à da água original.

USO DA ÁGUA NA LAVRA

Segundo Luz (1998), as minas de caulim de Devon e Cornwall, na Inglaterra, utilizam o método de lavra a céu aberto, com desmonte hidráulico, durante o qual já se realiza uma pré-concentração, de forma a minimizar o manuseio excessivo de material estéril. O caulim resultante do desmonte e na forma de polpa é coletado por gravidade em uma cava e desta bombeado para a usina de beneficiamento.

No Brasil, a Mineração Hori, no município de Mogi Guaçu, São Paulo, utiliza também o método de lavra do caulim com o auxílio de monitor hidráulico. O desmonte de minérios aluvionares de ouro e cassiterita, na Amazônia, constitui exemplos práticos de aplicação desse método de lavra.

A existência de lençol freático conduz à abertura de poços subterrâneos ou bombeamento da água na cava ou galeria da mina. Tal procedimento, utilizado tanto na lavra a céu aberto como na subterrânea, promove o rebaixamento do lençol freático, além de facilitar a extração e transporte do minério. Na maioria dos casos, a água resultante desse processo é utilizada na usina de beneficiamento do minério lavrado. Em outros, porém, a água é bombeada para as bacias de rejeitos ou descartada no meio ambiente, desde que com a devida qualidade exigida pelas agências reguladoras.

USO DA ÁGUA NA CONCENTRAÇÃO DE MINÉRIOS

A utilização da água para fins diversos exige um produto com características físicas e químicas em conformidade com o uso a que se destina. Portanto, a água empregada para fim doméstico possui características diferentes daquela usada na indústria, agricultura etc. Na mineração, não poderia ser diferente. A água é utilizada, notadamente, como meio de transporte, além de influir, de forma significativa, nos processos de concentração de minérios. Sob esse aspecto, a água empregada na flotação difere daquela utilizada na separação gravítica, no meio denso, nos processos de lavagem e decantação, na lixiviação, assim por diante.

Os parâmetros de qualidade da água para uso no processamento mineral são obtidos com base nos resultados das pesquisas em escalas de laboratório e piloto. Tais estudos indicam os parâmetros de qualidade da água para o processo, até mesmo naqueles inerentes à água a ser descartada para o meio ambiente, de acordo com as agências reguladoras e em harmonia com a legislação ambiental vigente. Muitas vezes, a característica de qualidade da água tolerável ou benéfica ao processo é ainda pouco conhecida na operação industrial da usina, em decorrência da sua difícil reprodução em laboratório e/ou unidade piloto. Nesses casos, somente a operação da unidade industrial, por cerca de um ano ou mais, torna conhecidas as interações entre a água utilizada e os diferentes tipos de minérios, inclusive as composições ou misturas dos mesmos na alimentação da usina. Enquanto isso, a água disponível à operação da usina passa pelos conhecidos ciclos de sazonalidade, o que exige tempo para atingir as necessárias condições de equilíbrio.

Água para o Processo de Flotação

Embora os conceitos de dureza e alcalinidade sejam considerados relevantes ao tratamento da água para uso doméstico, também se verifica a sua aplicação no caso da chamada água industrial, neste caso, a água para o processamento mineral.

A flotação é um processo físico-químico de superfície usado na separação de minerais que dá origem à formação de um agregado, partícula mineral e bolha de ar, que, em meio aquoso, flutua sob a forma de espuma. Logo, a composição química da água, precisamente sua concentração iônica, constitui um parâmetro de controle da água empregada na flotação. Essa concentração iônica, no caso da água nova, pode ser formada na própria fonte de origem da água ou durante o processo de flotação com a dissolução parcial ou total dos minerais que constituem a polpa. Quando se trata de água reciclada, a concentração iônica pode ocorrer da mesma maneira que no caso anterior ou pela deposição da água em barragens de rejeitos por longos períodos, ou em espessadores etc. Nesses casos, torna-se indispensável o seu monitoramento para assegurar o suprimento da água com as mesmas características exigidas pela flotação.

A diferença na resposta de certos minérios ao processo de flotação, particularmente nas etapas de limpeza, pode ser expressiva, quando se comparam os resultados de testes usando água nova *versus* outros tipos de água, como exemplo, a de reciclagem, aquela contaminada ou com sólidos em suspensão etc. Para essas situações está prevista a avaliação prévia do desempenho da flotação por meio de testes específicos. Portanto, o pesquisador ou engenheiro de processo deve, preferencialmente, usar água com características físicas e químicas adequadas às peculiaridades do processo.

O uso de água reciclada precede o aumento contínuo da sua concentração iônica e do índice de salinidade, exigindo um tratamento adicional antes da reciclagem, com a finalidade de remover esses constituintes, caso sejam deletérios ao processo.

Os compostos orgânicos, inorgânicos, até mesmo os resíduos sólidos contidos na água de reciclagem podem inviabilizar a flotação ou, pelo menos, causar sérios danos ao processo, pela ocorrência de efeitos adversos, tais como:

- (iv) a formação de complexos entre os metais e os íons dos coletores, ambos dissolvidos no meio aquoso, que reduz ou elimina o efeito coletor desses íons;
- (v) a existência de certos cátions no meio aquoso pode resultar na ativação de minerais de ganga tornando-os flotáveis;
- (vi) o controle do índice de dissolução de vários coletores, inibe a capacidade de adsorção dos mesmos nas superfícies dos minerais.

Nesse sentido, o uso da atividade bacteriológica, biolixiviação, na água de reciclagem, pode resultar numa alternativa, já que promove a degradação de certos componentes químicos da água, neutralizando as suas atividades deletérias ao processo de flotação. Esse procedimento pode ser aplicado tanto à água da bacia de rejeitos, como àquela contida no circuito, isto é, no espessador, nos tanques de sedimentação etc. Essa ação continuada demanda um longo período para que a degradação dos reagentes aconteça em níveis aceitáveis para a reciclagem da água. Para tanto, exigem-se estudos qualificados com profissionais especializados.

Água para os Processos de Lavagem

Os processos de lavagem consistem de etapas do tratamento de minérios que demandam utilização de elevados volumes de água. Na maioria das vezes, a água não requer um controle rigoroso de qualidade, dependendo do produto final a ser obtido. Todavia, na lavagem de minérios, para as quais parâmetros como a alvura, caso de muitos minerais industriais, predomina como requisito de controle, tornando-se o monitoramento da água de lavagem mais criterioso. Nesses casos, a operação é levada a efeito não só com a água limpa ou clara, mas também com uma composição química adequada ao processo. Sabe-se, contudo, que os constituintes químicos contidos na água podem reagir com a superfície dos minerais da suspensão mineral/água, alterando sobremaneira as suas propriedades físico-químicas de superfície e levando ao comprometimento da aplicação industrial do produto mineral advindo do processo de beneficiamento.

Água para os Processos de Concentração Gravítica

O projeto de um circuito de concentração gravítica passa por uma análise detalhada do balanço de água, inclusive da densidade ótima de polpa para cada operação. Desse modo, para assegurar o êxito da operação, os parâmetros de balanço de água devem ser estudados com detalhes em unidade piloto, na qual a relação sólidos/água deve ser conhecida para cada etapa do circuito. Cabe ressaltar que a percentagem de sólidos nos cones Reichert é de 55-60%, de 20-25% nas mesas vibratórias, e de 7-10% nos separadores Bartles-Mosley. Esses equipamentos são muito sensíveis às variações na quantidade e, em menor proporção, na qualidade da água. Invariavelmente, mais água sairá do equipamento com os produtos, comparada com a água nova na alimentação. Esse é um alerta importante aos engenheiros de projetos, para que sejam evitados equívocos com o abastecimento de água na usina.

A menos que a usina tenha um elevado suprimento de água nova, sem restrições ambientais, um volume significativo de água será exigido para reciclagem. Na concentração gravítica há mais facilidades na reciclagem da água, em virtude da pouca exigência na qualidade da mesma, pois suas restrições químicas são toleráveis. Na maioria dos casos, a água clara e com pouco conteúdo de sólidos, em suspensão,

atende às exigências do processo, salvo quando parâmetros como a alvura dos produtos finais e conteúdo de material argiloso são exigidos como controle de processo. Isso é muito comum no beneficiamento de minerais industriais.

Água como Meio de Transporte

A água é o meio de transporte mais utilizado no processamento mineral. Assim, o líquido é usado de forma intensa como meio de transporte nas mais variadas operações, tais como:

- (i) na lavra como desmonte hidráulico;
- (ii) na lavagem de minérios;
- (iii) nos processos de concentração a úmido;
- (iv) nos minerodutos.

No caso da concentração a úmido utilizando água, além de meio de transporte, ela participa de forma direta no processo de separação e/ou concentração dos minerais. Entretanto, há casos em que a água é usada, *stricto sensu*, como meio de transporte, isto é, a água empregada nos minerodutos. Aqui a viscosidade, a percentagem de sólidos e as características reológicas da polpa são alguns dos vários fatores que influenciam no transporte do minério.

Esse tipo de transporte é praticado na mineração brasileira, desde a década de 1970, com o mineroduto da SAMARCO. Com sua extensão de 360 km, o mineroduto liga a mina em Mariana, MG, à usina de pelotização em Ubu, município de Guarapari, litoral do estado do Espírito Santo. Existem também outros minerodutos, nas minerações de fosfato, em Minas Gerais, nas minerações de caulim, no estado do Pará.

Encontra-se em operação, pela Vale, o primeiro mineroduto no mundo para transporte de minério de bauxita, com extensão de 244 km. O mineroduto liga a mina de bauxita na localidade do Miltônia, município de Paragominas, ao distrito industrial de Barcarena, ambos no estado do Pará. Há também o planejamento da SAMARCO para duplicação do mineroduto entre Mariana, MG, e Guarapari, ES; com isso, estima-se uma extensão total de 1.300 km em minerodutos brasileiros.

EFLUENTES DA MINERAÇÃO

Os efluentes da lavra e das unidades de beneficiamento de minérios não podem ser descartados em rios ou lagos. A maioria contém partículas de pequenos tamanhos, dispersas e com pouca capacidade de sedimentação, o que confere turbidez ao efluente, constituindo-se numa das maiores dificuldades nas unidades de beneficiamento de minérios (Feng, 2004). 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.

Os íons metálicos oriundos da maioria das minerações, geralmente, não interagem com o ciclo biológico dos seres vivos. São armazenados e, conseqüentemente, sua concentração é ampliada nos tecidos vivos que integram a cadeia alimentar do ecossistema. Da mesma forma, os metais pesados em efluentes reduzem a capacidade autodepurativa das águas, devido à ação tóxica que eles exercem sobre os microrganismos. Esses microrganismos são os responsáveis pela recuperação das águas, por meio da decomposição dos compostos orgânicos dos efluentes (Aguiar, 2002).

Dentre os efluentes oriundos das atividades de mineração, a drenagem ácida causa graves impactos ambientais, pois as elevadas concentrações de metais pesados dissolvidos na água, sulfatos, resultam em valores baixos de pH e turbidez elevada.

A lavra dos minérios de ouro, cobre, zinco, urânio e carvão, entre outros, assim como a disposição inadequada dos resíduos do seu processamento podem gerar a drenagem ácida, se o mineral ou o metal de interesse estiver associado aos sulfetos. A drenagem ácida de minas (DAM) consiste numa solução aquosa ácida, gerada quando minerais sulfetados contidos em resíduos de mineração (rejeito ou estéril) são lixiviados pela ação da água, produzindo um líquido rico em ácido sulfúrico e metais dissolvidos, o qual pode contaminar recursos hídricos ou solos.

Os efluentes oriundos de minas de minérios sulfetados e carvão, tanto minas ativas como desativadas, são geralmente ácidos e possuem grandes quantidades de sulfatos e íons metálicos, os quais, mesmo em concentrações reduzidas, sofrem o efeito de ampliação biológica, quando lançados no corpo receptor.

As unidades de beneficiamento de minérios de ouro e prata associados aos sulfetos, geralmente, produzem efluentes com íons cianetos, oriundos dos processos de lixiviação. Estes íons são nocivos à vida animal, pois se ligam fortemente aos íons metálicos da matéria viva, por exemplo, ao ferro das proteínas, que são necessárias para o oxigênio molecular utilizado pelas células. Além de formar uma espécie muito estável e não se decompor naturalmente, confirma-se a importância de um tipo de tratamento efetivo para os íons cianetos dos efluentes. Cabe ressaltar também a existência dos íons arsênios, consequência da dissolução dos minerais como arsenopirita, geralmente associados aos minérios sulfetados de ouro.

A dureza da água pode, em algumas ocasiões, afetar as características dos efluentes, como nas minerações de urânio com teores elevados de cálcio e magnésio, que influenciam a dissociação dos íons de urânio, favorecendo diferentes respostas de toxicidades (Charles, 2002).

Nas unidades de beneficiamento de minérios de ferro e fosfato, geralmente, os efluentes incluem reagentes de flotação, principalmente as aminas e partículas finas, que lhes conferem turbidez e odor, até a completa degradação destes compostos

orgânicos sintéticos. Em processos que utilizam apenas etapas de lavagem, uma completa recirculação de água só poderá ser aplicada após a retirada de sólidos finos em suspensão. Essa medida evita o comprometimento do produto final. No caso específico das unidades de lavagem de caulim, a água pode ser recirculada, se não conferir uma alvura menor ao produto final.

A maioria dos efluentes das minerações é enviada para a deposição em bacias de rejeitos causando uma perda significativa da água depositada. Nesse caso, considera-se o efeito da evaporação, em especial no semiárido, e as perdas por infiltração no solo, maior responsável pela contaminação do meio ambiente. O índice de evaporação da água nessas bacias de rejeito é usado como fator para cálculo do balanço de água nas usinas de concentração. As condições meteorológicas de cada região são tomadas como base para determinação desse índice.

Durante os procedimentos de sedimentação, quando se utilizam reagentes para a coagulação ou floculação, as águas de reciclagem ou fluxos de descargas poderão revelar quantidades residuais de reagentes, dentre os quais se destacam:

- (i) reagentes que dissolvidos no meio aquoso dão origem a íons cobre, zinco, cianetos, na maioria dos casos na forma complexa;
- (ii) sais solúveis de ácidos graxos nas águas alcalinas;
- (iii) sais solúveis de amina em águas ácidas e agentes quelantes.

A reciclagem desse tipo de efluente, isto é, da água nos processos de flotação exige estudos em escalas de laboratório e/ou piloto, para determinar seus efeitos sobre o desempenho do processo.

REUTILIZAÇÃO DA ÁGUA NA MINERAÇÃO

Água de Reciclagem

De um modo geral, o retorno da matéria-prima ao ciclo de produção é denominado reciclagem, embora o termo seja utilizado popularmente para designar o conjunto de operações associadas. Na maior parte dos casos, o produto reciclado é completamente diferente do produto original. O vocábulo surgiu na década de 1970, quando as preocupações ambientais passaram a ser tratadas com maior rigor, especialmente após a crise do petróleo, quando reciclar ganhou importância estratégica.

O Brasil recicla quantidades elevadas de resíduos, mas promove, no entanto, um enorme desperdício de matérias-primas recuperáveis, em especial a água, geralmente descartada como passivo ambiental, notadamente nos rios e mananciais.

A compreensão do termo reciclagem não prescinde o conceito de reutilização da água. Na concepção moderna de reciclagem, está inserido o conceito de uma tecnologia nova que leva em conta a finalidade de uso da água, bem como sua utilização anterior. Cabe, então, definir, com maior exatidão, quando se inicia realmente a fase de reutilização. De acordo com a Organização Mundial de Saúde, há três formas de reúso: indireto, direto e reciclagem interna (Brega Filho, 2003).

Reúso indireto ou interno ocorre quando a água já usada, uma ou mais vezes para uso doméstico ou industrial, é descarregada nas águas superficiais ou subterrâneas e utilizada novamente a jusante, de forma diluída.

Reúso direto decorre do uso planejado e deliberado de esgotos tratados para certas finalidades, como irrigação, uso industrial, recarga de aquífero e água potável.

Reciclagem, também conhecida como **reciclagem interna**, é o reúso da água internamente às instalações industriais, com o objetivo de reduzir o consumo de água nova e controlar, por exemplo, a poluição.

No processamento mineral entende-se como água de reciclagem aquela retornada ao processo, após tratamento ou não, e cujas características físicas e químicas são adequadas ao processo. Nas unidades de operação que empregam modernos fluxogramas de processamento, a etapa de reciclagem abrange a água dos espessadores, sistemas de recuperação, bacias de rejeitos, entre outros. Algumas minerações, além de possuírem bacias de rejeitos adequadas, ainda estão situadas próximas à usina de concentração, facilitando a reciclagem após o devido período de decantação.

Nas operações de espessamento, torna-se necessária a utilização de coagulantes ou floculantes para aumentar a razão de sedimentação dos sólidos, promover a clarificação da água e reduzir as dimensões dos espessadores. Desse modo, as características físicas e químicas da água oriunda dos espessadores devem ser adequadas à sua utilização no processo. Os valores do pH e do Eh da água são os parâmetros de controle mais simples e primários, contudo não se trata de controle único. Há outros fatores que são controlados, como os listados na Tabela 1, para os quais são discriminados vários tipos de água.

Tabela 1 – Fatores que devem ser controlados na reciclagem da água (Levay, 2001).

Constituintes (mg/L)	Tipos de Água			
	T1	T2	T3	T4
pH	6,8	6,7	8,8	6,0
Eh (mV) SHE	92	440	338	264
(HCO ₃) ⁻	120	176	434	35
Ni	0,15	4,15	-	-
Fe	0,44	6,16	-	-
Na	47.300	4350	4.970	4.540
K	280	145	160	150
Ca	631	120	56.4	135
Mg	6.700	1.820	1.480	2.250
(SO ₄) ²⁻	11.600	14.418	14.114	17.076
SiO ₂	< 1	10,2	-	-
Cl ⁻	115.000	2,087	2.340	2.213
STD	180.000	9.900	11.000	11.000
COT	7	15	47	16
OD	-	2,4	4,8	1,8

T1 - Água de Poço; T2 - Água de Circuito; T3 – Espessadores; T4 - Barragem de Rejeitos.
 STD = sólidos totais dissolvidos COT = carbonos orgânicos totais OD = oxigênio dissolvido

É comum, nas usinas modernas, a prática de obtenção de água reciclada com as características físicas e químicas compatíveis com o processo, a fim de assegurar o controle da operação. Com efeito, os fluxogramas para reciclagem de água variam muito, dependendo do tipo de minério. No entanto, em geral, são levados em conta os seguintes fatores:

- (i) limitada disponibilidade de água nova, devido à localização da usina ou de restrições ambientais;
- (ii) custo elevado do tratamento da água para devolvê-la ao meio ambiente;
- (iii) redução dos custos operacionais e com a recuperação de reagentes residuais;
- (iv) possível redução de custo no bombeamento da água nova de longas distâncias;
- (v) remoção de sólidos residuais da água, processo mais utilizado na mineração brasileira;
- (vi) cumprimento das exigências legais do meio ambiente.

Qualidade da Água de Reciclagem

A reciclagem da água, no processamento mineral, não difere daquela que é realizada com outras finalidades, salvo as devidas características inerentes a cada aplicação. Portanto, os resultados dos estudos prévios em unidades de laboratório e piloto determinam o padrão da água a ser utilizada na usina. Em seguida, os estudos complementares, em escala industrial, finalizam, nos primeiros anos de operação, a etapa de otimização do processo. A água de reciclagem na unidade industrial possui diferenças significativas daquela reciclada na unidade piloto. Entre outras razões, podem ser enumeradas as seguintes:

- (i) há, nas unidades comerciais, um tempo de residência mais longo nos espessadores, em comparação àquele utilizado nos estudos em escala piloto;
- (ii) a água de reciclagem na unidade industrial provém, em muitos casos, da barragem de rejeitos, cujas condições ambientais e químicas não foram estudadas em escala piloto;
- (iii) a água nova usada na unidade piloto é diferente da industrial e, portanto, gera uma água de reciclagem com características físicas e químicas também distintas.

Essas circunstâncias causam imprevistos nas operações industriais, exigindo conhecimentos específicos sobre os constituintes mineralógicos dissolvidos na água e as formas como eles interferem no processo. Portanto, recomenda-se a utilização de métodos de monitoramento da água de reciclagem e também da água nova.

A qualidade da água nova ou reciclada é definida segundo as exigências operacionais do processo, do sistema de reagentes, e o termo qualidade depende, isoladamente, de cada aplicação. Os parâmetros de qualidade da água de interesse serão aqueles que têm efeito nocivo ou benéfico sobre a operação. Esse é o motivo pelo qual a compreensão desses parâmetros deve ser objeto de cuidado especial, ou seja, tais parâmetros devem ser definidos com detalhes.

Um bom conhecimento da composição química da água e das espécies nela contidas é indispensável aos procedimentos de tratamento tanto da água nova, como da reciclada. Procedimentos analíticos padronizados são disponibilizados para determinação dos parâmetros químicos, contudo esses métodos são continuamente adaptados às situações específicas ou da usina. A composição química da água varia de forma contínua, ao longo do tempo de operação, exigindo um sistema de análise química também contínuo, para melhor monitoramento dessas variações. O desenvolvimento de uma base de dados sobre a composição química da água deve ser realizado durante os estudos em escala piloto, inclusive no início da operação industrial. Tal procedimento é valioso para o ajuste e controle do sistema de abastecimento de água de toda unidade de concentração, além de manter a estabilidade operacional do processo.

Efeitos da Água de Reciclagem no Desempenho do Processo de Flotação

A água reciclada, oriunda de espessadores, filtros e barragens de rejeitos, possui diferentes concentrações de espécies inorgânicas, orgânicas e microbiológicas, de sólidos em suspensão, dentre outros. Esse fato torna-se mais notório quando há, na usina, a produção de múltiplos concentrados. Assim, cada tipo de água reciclada deverá ser reintroduzida no circuito, em pontos adequados, como, por exemplo: na moagem, nas etapas da flotação (*rougher*, *cleaner* e *scavenger*).

Assim, no caso de espécies inorgânicas, como hidróxidos de Fe^{3+} , chumbo, cálcio, magnésio, alumínio e carbonatos, sulfatos, sílica hidratada, aluminossilicatos, dentre outras, devem ser investigadas a forma que essas se encontram sobre as partículas dos minerais existentes na polpa. Esses íons, em geral, podem ser resultantes do processo de moagem do minério, da dissolução e/ou oxidação dos sulfetos, da adição dos reagentes no circuito de flotação, finalmente, das águas nova e de reciclagem. Esta reflete os efeitos acumulativos desses íons no processo de flotação.

Reciclagem de Moléculas Orgânicas

As espécies orgânicas existentes na água de reciclagem e, em concentrações elevadas, na polpa de flotação contribuem para a formação de espuma. Além disso, essas podem agir como ativadores, dispersantes ou floculantes.

As alterações nas características da espuma são muito diferentes em relação à intensidade e forma em que ocorrem. A formação de uma espuma, ora estável ora não, cria graves problemas ao processo, vezes, com tanta intensidade, que exige a utilização de água nova como única solução. Os efeitos surgem meses após o início da reciclagem e constituem a principal dificuldade na reutilização da água. Na flotação, o *cleaner* é a etapa mais sensível aos efeitos da reciclagem. Nesta etapa, pequenas variações nas características da espuma causam efeitos significativos ao processo de flotação, prejudicando a recuperação dos minerais valiosos e/ou a seletividade do processo (Forsberg and Hallin, 1989).

Acúmulo de Coletores na Polpa de Flotação

Nos circuitos de flotação, a água de reciclagem, em especial aquela proveniente dos espessadores, possui um potencial significativo de reagentes orgânicos e ainda moléculas de coletores. Para utilização dessa água no processo, há um limite máximo para o valor das concentrações desses reagentes, pois os seus efeitos, em geral, são deletérios à flotação. A determinação desse limite constitui objeto de estudos em escalas piloto e industrial.

A decomposição da molécula do coletor, após o seu uso no circuito de flotação, prejudica sobremaneira o processo. Essas moléculas guardam ainda propriedades coletoras contribuindo para o baixo desempenho do processo de flotação. Assim, produtos da degradação do xantato em atmosfera oxidante, como dixantógeno, podem

existir na água de recirculação em maior concentração que o xantato, inclusive com poderes de coleta maiores que o próprio xantato. Um exemplo é o caso da flotação da pirita em circuito de flotação de sulfetos (Klimpel, 1996).

Acúmulo de Espécies Inorgânicas

Na flotação, as variações na água de reciclagem ou associadas à adição de reagentes (exemplo controle do pH de flotação) podem resultar no acúmulo de íons de cálcio, de sulfato, ou ambos, na água do sistema, ou melhor, na polpa de flotação. Sucede-se que o aumento nas concentrações desses íons resulta num aumento no valor do produto de solubilidade para o sulfato de cálcio, favorecendo a sua precipitação. No caso da flotação, isso pode ser usado para deprimir a ganga silicosa.

Na flotação de minerais sulfetados, que geralmente exige meio alcalino, também se deve considerar que o produto de solubilidade dos hidróxidos metálicos - $Mn(OH)_2$ - pode atingir valores capazes de promover a precipitação desses íons. Isso pode ocorrer na polpa de flotação, e esses íons podem adsorver-se, de forma indiscriminada, na superfície dos minerais constituintes da polpa de flotação.

As variações do pH da polpa de flotação causam a precipitação dos íons hidróxidos metálicos que influenciam na recuperação e na seletividade da flotação de minerais valiosos, de acordo com o tempo de residência. As variações no pH e no Eh da polpa são relevantes na produção de espécies coloidais de vários tipos de minérios, e essas espécies permanecem dispersas na polpa ou, de alguma forma, sobre as superfícies dos minerais, formando leitos hidrofílicos.

O acúmulo de espécies inorgânicas na polpa de flotação deve ser estudado, em detalhes, para evitar os efeitos deletérios dessas espécies ao processo. Os estudos podem ser conduzidos em escalas piloto e industrial. Cabe ressaltar que a manifestação desses efeitos ocorre semanas ou meses após o início da reutilização da água (Johnson, 2003).

PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

A seleção do sistema de tratamento de efluentes oriundos de qualquer atividade humana, inclusive as de mineração, depende:

- (i) da característica do efluente, da forma predominante do poluente, de sua biodegradabilidade, da existência de compostos orgânicos e inorgânicos tóxicos;
- (ii) da qualidade requerida ao produto resultante do tratamento do efluente, em geral, prescrita pelas legislações vigentes;
- (iii) do custo operacional do processo, de acordo com as exigências legais.

Geralmente as unidades de tratamento de efluentes baseiam-se em três etapas com diversos métodos para definir o processo global de cada estação de tratamento. As principais etapas utilizadas são: primárias, secundárias e terciárias, conforme esquema da Figura 1. Alguns autores adicionam mais duas etapas, um tratamento preliminar (Nges, 2009), anterior ao primário, para remoção de constituintes que interferem nas etapas seguintes, e a etapa de tratamento do resíduo sólido obtido, denominado de lodo. Para o tratamento do lodo, o processo mais utilizado ainda é o de incineração (Sanchez, 2009), embora, atualmente, muitos estudos sejam realizados objetivando processos alternativos. Zhang e colaboradores (2009), realizaram o tratamento de resíduo do processo do minério de cromita com pirólise e posterior tratamento dos gases para a redução do cromo hexavalente.

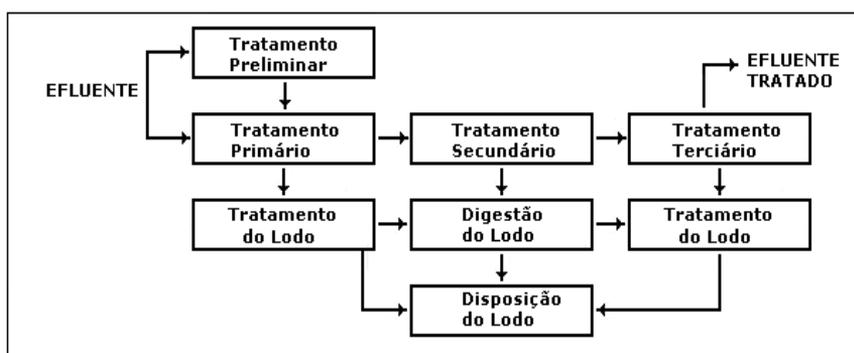


Figura 1 – Esquema geral de um sistema tradicional de tratamento de efluente.

O tratamento primário é utilizado na maioria das unidades de tratamento de efluentes para eliminar os sólidos, os óleos e as gorduras dispersos. A separação dos sólidos ocorre por meio de grades ou peneiras. Nesta etapa utilizam-se diversos processos, como desintegração, equalização, floculação, sedimentação e flotação.

Na etapa de tratamento secundário ou biológico, utiliza-se o metabolismo de microrganismos para transformar os contaminantes dos efluentes em substâncias inócuas. Nas unidades de tratamentos de efluentes tradicionais, os processos biológicos restringiam-se à degradação de compostos orgânicos dissolvidos e coloidais, à oxidação do nitrogênio da amônia em nitritos e nitratos, à conversão dos nitratos em nitrogênio gasoso, à remoção de compostos de fósforo e estabilização de lodos orgânicos. Entretanto, com o avanço da biotecnologia, os tratamentos biológicos são também aplicados em efluentes com compostos orgânicos insolúveis e com maior dificuldade de degradação, constituintes inorgânicos e íons metálicos (Akçil, 2003).

Os tratamentos terciários utilizam operações físicas e químicas para remoção de tipos específicos de poluentes, entre os quais incluem-se operações unitárias de microfiltração, adsorção (a maioria com carvão ativado granulado), osmose reversa, flotação iônica, processo oxidativo avançado, eletrorecuperação etc.

Tratamento Primário

O tratamento primário ou a clarificação é, provavelmente, o processo de purificação de água conhecido há mais tempo. No geral, baseia-se em etapa de separação sólido-líquido, para diminuir a turbidez dos efluentes. Os sólidos em suspensão nos efluentes são removidos por sedimentação simples, sedimentação por coagulação, flotação e desidratação. Por sedimentação simples, podem ser retirados da água, o cascalho grosso, o cascalho fino, a areia grossa, a areia média, a areia fina, a areia muito fina e o “silte”, dependendo do tempo de sedimentação. Entretanto, a argila precisa de agentes coagulantes ou floculantes, já que a formação de coloides ($\phi < 2,0 \mu\text{m}$) dificulta a sedimentação e confere turbidez ao efluente.

A floculação é a etapa de agregação de partículas pequenas e coloidais, de grande importância para aumentar a eficiência da separação sólido-líquido nos processos de sedimentação, de flotação por ar dissolvido e de filtração. Na mineração, os floculantes mais utilizados são os polímeros, que promovem a agregação das partículas finas em forma de flocos. Os floculantes são naturais, modificados ou sintéticos, de baixo ou elevado peso molecular, neutros, aniônicos ou catiônicos. A eficiência da floculação depende da escolha do floculante, da forma de aplicação, do ambiente químico, do sistema hidrodinâmico e do tamanho das partículas. A coagulação exige adição de produtos químicos e agitação controlada (até um valor crítico para não quebrar os flocos), que tornam neutras as cargas coloidais e formam os flocos, facilitando a remoção. Os mais utilizados na mineração são as poliácridamidas, polióxidoetileno, poliacrílico e seus sais, principalmente poliácridamidas e polietilenoamina (Baltar, 2004).

A clarificação do meio líquido pode ocorrer por sedimentação ou flotação por ar dissolvido. Na sedimentação, devido à gravidade, as partículas em suspensão possuem movimento descendente no meio líquido de menor massa específica, enquanto a flotação caracteriza-se pela ascensão das partículas suspensas e pela aderência de microbolhas de ar às mesmas, o que lhes confere menor massa específica que o meio no qual se encontram (Bernardo, 2003). As bolhas de ar são geradas pela súbita redução de pressão na corrente líquida saturada de ar, proveniente de um saturador, ou seja, um compressor alimenta o ar em um tanque com pressão de 4 a 5,5 atm e uma diminuição brusca de pressão gera microbolhas de ar após a aderência dessas aos flocos, que ascendem e acumulam-se na superfície do efluente.

Segundo Costanzi (2002), que realizou experimentos para comparar a sedimentação com a flotação, objetivando diminuir a turbidez de efluentes de uma fábrica de papel, a flotação por ar dissolvido é mais eficiente, além de utilizar unidades de operação com menores áreas.

Na sedimentação, a remoção das partículas sólidas contidas nos efluentes se dá pela ação do campo gravitacional, o que torna o processo de baixo custo e com simplicidade operacional. Geralmente, classificam-se os sedimentadores em espessadores, com elevado teor de sólidos (produto de interesse é o sólido), e clarificadores (produto de interesse é o líquido) com baixo teor de sólido (França, 2004). Nas unidades de beneficiamento de minério, tradicionalmente, utilizam-se espessadores para recuperação de água (reciclo industrial) e espessamento de rejeitos com concentração de sólidos elevada, visando ao transporte e ao descarte mais eficazes (Figura 2).



Figura 2 – Espessador do rejeito de flotação de usina de beneficiamento de minério.

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. Entre os diversos equipamentos de desidratação, podem ser citados: as prensas desaguadoras, as centrífugas, os filtros prensas e os filtros rotativos a vácuo. O filtro prensa foi o primeiro equipamento usado para desidratar lodos provenientes da coagulação de efluente. O filtro prensa de câmara (Figura 3) foi o primeiro sistema que produziu torta com elevado conteúdo de sólido e adequada à deposição direta em aterros industriais.

Essas operações unitárias e seus respectivos equipamentos são descritos mais detalhadamente neste livro, no Capítulo 15.

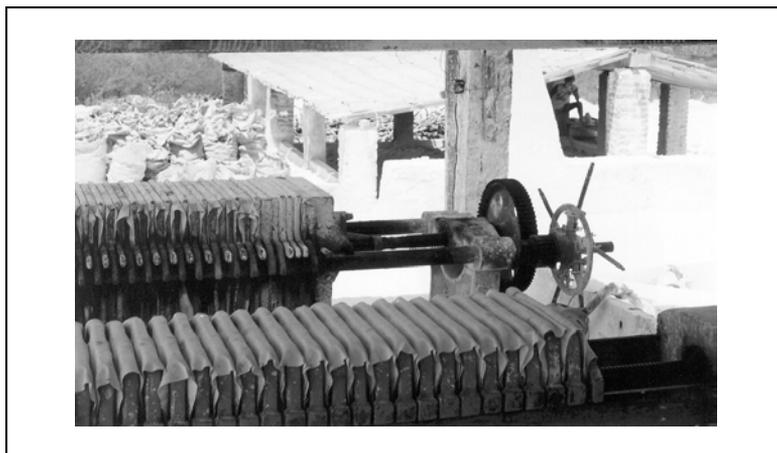


Figura 3 – Filtro prensa para produzir torta com elevado conteúdo de sólidos.

Tratamento Secundário

Os principais tipos de processos utilizados nas estações de tratamentos convencionais são os aeróbicos com crescimento em suspensão (lodo ativado, lagoas aeradas), os aeróbicos com crescimento em película fixa (filtros biológicos e biodisco), os combinados, filtro biológico e lodo ativado ou lodo ativado e filtro biológico, os anaeróbicos com crescimento em suspensão (digestão anaeróbica, lagoas anaeróbicas e desnitrificação em suspensão), os anaeróbicos com crescimento em película fixa (filtro anaeróbico e desnitrificação em película fixa) e os processos que associam os metabolismos aeróbicos com os anaeróbicos (lagoas facultativas). Embora cada processo utilize microrganismos específicos para cada tipo de contaminante, o mais utilizado é de lodo ativado, cujas etapas do tratamento estão ilustradas na Figura 4. Consiste na produção de uma massa ativada de microrganismos, uma parte da qual é recirculada para o tanque de aeração e misturada ao efluente, a fim de estabilizar a matéria orgânica contida no efluente. Por serem mais densas que a água, as células de microrganismos são separadas do líquido no decantador e uma parte delas é recirculada e misturada ao efluente na entrada do tanque de aeração.

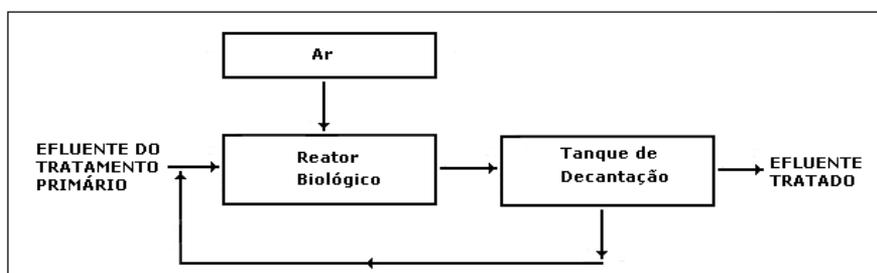


Figura 4 – Esquema do processo convencional com lodo ativado.

Geralmente, nas condições aeradas, a matéria orgânica associada ao oxigênio transforma-se em dióxido de carbono e água, já a amônia dos efluentes transforma-se em nitritos e nitratos. Nas condições anaeróbicas, a matéria orgânica converte-se em metano e dióxido de carbono. Nesse contexto, muitas vezes, utiliza-se uma sequência de reatores anaeróbico e aeróbico, com lodo ativado, para remover uma combinação de compostos do efluente, como nitrogênio, fósforo e matéria orgânica degradável, ampliando-se também a utilização dos reatores combinados para a remoção de alguns constituintes específicos, como o íon cianeto, advindo da lixiviação de minério de ouro e prata.

Na degradação de cianetos e tiocianetos por microrganismos, as bactérias convertem estes íons para carbonatos, amônia e sulfato (no caso somente do tiocianato), sendo o metal livre adsorvido dentro dos *biofilmes*. O íon amônia produzido nesse processo pode também ser tratado pelas bactérias *nitrosomonas* e nitrobactérias, sendo convertida para nitrito e nitrato. Ao se empregar as bactérias *pseudomonas sp.* nos efluentes de mineração, constatou-se uma eficiência na degradação dos íons cianetos, competindo com outros tratamentos químicos (Akcil, 2003).

Os filtros de fluxos verticais de lama contendo diferentes macrofilos, similares aos filtros biológicos de areia filtrante, são eficientes para tratar efluentes domésticos e alguns industriais. Amplia-se a utilização destes filtros com zonas aeróbicas e anaeróbicas, nos tratamentos de efluentes de drenagem de minas com teores baixos de cobre e chumbo (poluição difusa) e contendo uma variedade de bactérias, fungos, algas e protozoários (Scholz, 2002 e 2003). Nesse contexto, amplia-se a utilização da biorremediação com lamas ativadas nos efluentes com baixos valores de pH, já que o método tradicional de neutralização pode tornar-se muito oneroso, além de produzir lamas que requerem secagem e disposição adequada (Burgess, 2002). Priya e colaboradores (2009) observaram a degradação de formaldeídos em reator anaeróbico com filme fixo. Os processos de biossorção para a recuperação de efluentes foram estudados para os efluentes com concentração acima dos padrões aceitáveis dos íons Cd^{2+} ; Co^{2+} ; Cr^{3+} ; Cu^{2+} ; Hg^{2+} ; Ni^{2+} ; Pb^{2+} ; AsO_2^- ; CrO_4^{2-} ; MoO_4^{2-} ; WO_4^{2-} (Xie, 1996).

Tratamento Terciário

O tratamento terciário é utilizado, algumas vezes, em efluentes contendo constituintes específicos, substâncias tóxicas, substâncias recalcitrantes, ou ainda, quando a qualidade não se encontra satisfatória após a utilização dos tratamentos primários e/ou secundários. Os vários íons metálicos e compostos orgânicos sintéticos são removidos dos efluentes, segundo a utilização de métodos químicos e físicos (Jain, 2009) ou da combinação destes com os métodos biológicos.

Os íons metálicos dos efluentes são geralmente recuperados por precipitação, ou somente neutralização, principalmente quando originários de uma drenagem ácida. Entretanto, em alguns casos, é necessário remover agentes complexantes, como o cianeto e a amônia, que podem dificultar a total recuperação dos íons cobre. Outras vezes, torna-se fundamental a oxidação antes da precipitação, como no caso da transformação do arsenito para arsenato, na recuperação de arsênio. Outro item a ser avaliado é a diferença nos produtos de solubilidade dos diferentes íons, o que impede a total recuperação em um único valor de pH (Feng, 2004). Apenas o processo de precipitação pode tornar-se inviável para baixas concentrações, devido ao grande volume de reagentes demandados para atingir a concentração necessária à precipitação. Neste caso, pode-se utilizar o processo de coprecipitação com baixa concentração, ao qual se adicionam sais de ferro, alumínio, cálcio ou lantânio, aos efluentes com arsênio e precipitam-se os hidróxidos, que arrastam o arsênio para a fase sólida, gerando efluentes com teores menores que 0,005 mg/L. Como também remover esses contaminantes por meio de carvão ativado, ou processos de adsorção e troca iônica (geralmente com resinas).

O processo de abrandamento, por exemplo, que consiste no método tradicional de tratamento de água para a remoção total ou parcial da dureza, responsável por incrustações nos equipamentos industriais e/ou por interferir na dissolução de íons (teor de íons cálcio e magnésio, quase sempre na forma de bicarbonato, sulfatos e cloretos), utiliza a precipitação para recuperar íons de cálcio e magnésio nos efluentes com maiores concentrações; a troca iônica com resinas é utilizada para efluentes com menores concentrações.

Certos materiais têm capacidade de sorção quando em contato com soluções como o carvão ativado, muito utilizado para adsorção de compostos orgânicos, diminuindo o odor dos efluentes. O processo de troca iônica pela utilização de resinas é o mais empregado quando se necessita da total remoção dos íons contidos em água (deionização ou desmineralização) para torná-la deionizada. Nesse processo, a água passa por colunas de resinas catiônicas (sempre as resinas catiônicas devem ser as primeiras, pois servem como filtro e proteção para as resinas aniônicas) e aniônicas, separadamente, ou então, em uma só coluna que contenha esses dois tipos de resinas, chamada de leito misto. A regeneração dos materiais das colunas adsorvedoras constitui um problema fundamental quando o material do adsorvente é caro ou quando os líquidos de regeneração com teores elevados de íons tóxicos, como os íons radioativos, tornam necessário um pós-tratamento para estocar ou descartar. Em tais casos, é importante utilizar o processo de deionização eletrolítica, por meio do qual as colunas são continuamente regeneradas segundo uma corrente elétrica que atravessa o fluxo da solução e resulta em menos rejeitos (Fleck, 1960).

A atração entre a superfície e a espécie adsorvida resulta, provavelmente, de interações como ligações de hidrogênio, reações de coordenação, ligações covalentes e reações de troca iônica, que se definem como processos de sorção para recuperação de íons em efluentes. Deve-se ressaltar que a utilização das resinas de troca iônica eleva muito o custo do processo e isso justifica os estudos de sorção em diversos materiais de menores custos.

A existência do íon cromo hexavalente em efluente pode provocar um elevado risco à saúde humana, por ser um agente causador de câncer, dermatites e úlceras gastrointestinais. O tratamento clássico por precipitação de hidróxido de cromo trivalente possui custo elevado, devido à utilização de agentes redutores. Assim, alguns outros processos vêm sendo utilizados para diminuir custos e aumentar a eficiência.

Os processos de adsorção têm substituído a precipitação por possibilitar a remoção direta dos íons cromo hexavalente sem os converter para trivalente, reduzindo o custo com agentes redutores. Diversos adsorventes de baixo custo são estudados para tratamento de efluentes em substituição ao carvão ativado, destacando-se os rejeitos da agricultura e da indústria (Martín-Lara, 2009), materiais naturais (Matis, 2004 e Paiva, 2004), biomassa de plantas, como “Erva Alligator” (Wang, 2009) e a utilização de bactéria e fungos como biossorventes (Prigione, 2009). As pesquisas de Erdem e seus colaboradores (2004) utilizaram bauxita ativada termicamente para adsorção dos íons cromo (VI), e seu reuso na produção da alumina. Diversas turfas são também comparadas aos materiais inorgânicos na eficiência de adsorção. As escórias de alto-forno, em geral, possuem boa capacidade de adsorção após a neutralização.

Os processos de adsorção associados aos processos de flotação por ar dissolvido são utilizados para a remoção do material adsorvedor (Feng, 2004 e Ringqvist, 2002). Além disso, íons cromo hexavalentes são reduzidos em biorreatores por Elangovan e colaboradores (Elangovan e Philip, 2009).

Os processos de flotação, muito utilizados no beneficiamento de minérios, tornam-se hoje promissores no tratamento de efluentes, para uma variedade de espécies químicas. A flotação por ar dissolvido, associada a outros métodos, é utilizada não somente para diminuir a turbidez (remoção dos sólidos finos), mas também na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos para recirculação da água ou para melhor descarte no meio ambiente.

A recuperação dos efluentes de minas e das usinas de processamento mineral pode ser estudada por meio de flotação por ar dissolvido, flotação iônica usando xantatos, flotação de precipitados de hidróxidos de cobre e flotação das partículas adsorvedoras de zeólitas (Lazaridis, 2004 e Matis, 2004).

A flotação por ar induzido também é utilizada para a remoção de partículas finas, mas, devido à velocidade terminal menor, necessita de grandes equipamentos (Jameson, 1999). A recuperação de finos de cromita foi realizada utilizando flotação em coluna com diversos coletores (Feng, 2004). A eletroflotação pode ser aplicada em efluentes da célula eletrocoagulação e eletrofloculação, sendo usada principalmente para óleos e graxas (Crespilho, 2004).

Os tratamentos terciários mais utilizados para efluentes contendo íons cianetos são baseados na oxidação do íon cianeto para cianato. A oxidação eletroquímica possibilita a recuperação dos metais complexados pelo cianeto sem que seja necessário adicionar reagentes químicos, o que, por fim, atende às exigências ambientais (Sobral, 2002). Utilizam-se também oxigênio molecular dissolvido em altas temperaturas ou ar com elevadas pressões, oxidantes mais fortes como Cl_2 ou ClO^- , peróxido de oxigênio, oxigênio com catalisador de sal de cobre, processo eletroquímico para elevadas concentrações, seguido da oxidação com ClO^- para a solução residual (Baird, 2002).

Os métodos convencionais de tratamento de efluentes frequentemente são pouco efetivos para compostos orgânicos sintéticos, que se encontram dissolvidos e em baixas concentrações, como os tricloroeteno (TCE) e percloroeteno (PCE), ambos solventes industriais de amplo uso, além de serem os poluentes mais comuns de águas subterrâneas. Neste contexto, com a finalidade de purificar efluentes com compostos orgânicos extraestáveis, principalmente os compostos organoclorados (Freire, 2000), são utilizados os chamados processos oxidativos avançados (POA) (Li, 2009). Estes processos baseiam-se na geração do radical hidroxila (OH^\cdot), que tem elevado poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em pouco tempo. Os processos oxidativos avançados visam à mineralização dos poluentes, isto é, sua conversão em CO_2 e em ácidos minerais, como ácido clorídrico. Dentre os vários processos para a obtenção desses radicais livres, destacam-se a utilização de ozônio (Almeida, 2004), peróxido de hidrogênio, inclusive sua mistura e combinação com outros elementos (por exemplo, mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos) (Daniel, 2001 e Baird, 2002).

Gerar os radicais livres hidroxila em solução é um processo caro, por isso, é importante fazer um pré-tratamento do efluente, retirando a maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos, por processos mais simples e de menor custo, para, então, somente os compostos mais estáveis serem atingidos e tratados com os radicais hidroxila. Nesse sentido, devido à eficiência dos POA, ampliam-se os estudos objetivando desenvolver técnicas alternativas para obtenção desses radicais com menores custos e em menores tempos. Um exemplo muito interessante são os transdutores cerâmicos, que provocam ondas no meio reacional e aceleram a obtenção dos radicais livres hidroxila. Estas cerâmicas são feitas de materiais piezoelétricos (Ince, 2001). Esses transdutores foram também utilizados para desintegrar lamas antes da digestão anaeróbica, facilitando a solubilização de compostos orgânicos (Salsabil, 2009).

Na etapa de tratamento terciário do efluente, geralmente removem-se compostos específicos não avaliados nas etapas anteriores (primário e secundário), como é o caso da dessalinização, que pode ser realizada pelos seguintes processos: osmose reversa, ultrafiltração, eletrodialise e eletrodeposição.

Os processos que utilizam membrana, como osmose reversa (inclusive osmose reversa com pressão muito baixa) e nanofiltração, têm grande aplicação nos tratamentos para reúso de efluente, uma vez que possibilita a remoção de diversos tipos de constituinte, como sólidos dissolvidos, carbono orgânico, íons inorgânicos e compostos orgânicos tóxicos em quantidades traços (Bellona, 2004 e Into, 2004).

Na osmose reversa, ou hiperfiltração, há duas soluções de diferentes concentrações, separadas com membranas porosas. Aplica-se uma pressão na seção de elevada concentração, dirigindo a água para a solução diluída, o que aumenta a concentração da salmoura. O processo, com elevada sensibilidade, possui baixo custo de energia e independe do conteúdo de sais do efluente. Entretanto, a membrana deve ser uniforme e permitir alta velocidade de filtração. A membrana mais utilizada é a de acetato de celulose, principalmente a tratada com perclorato de magnésio, que eleva a permeabilidade. Uma instalação de osmose reversa é composta de poucos equipamentos, entretanto, é necessário um pré-tratamento do efluente para que os resíduos sólidos existentes não danifiquem nem obstruam as membranas (Bertrán, 1988).

Em Tutuka, África do Sul, foi instalada uma unidade industrial utilizando o processo de osmose reversa para reúso total, isto é, descarte zero de água da mina de carvão e da torre de resfriamento. A usina continha uma etapa de pré-tratamento usando filtração com areia para diminuir os contaminantes orgânicos (Buhrmann, 1999).

Ultrafiltrações utilizando membranas foram aplicadas para a remoção e recuperação de íons de cobre, chumbo, ferro e manganês, com adição de ligante polimérico (celulose metil carboxil), para serem retidos na membrana (Petrov, 2004). Membranas de cerâmicas, de alumina modificada com sílica (tamanho dos poros de 100 nm) e alumina alfa (tamanho dos poros de 10 nm) foram utilizadas por Laitinen e colaboradores (2002) na remoção de sólidos muito finos em suspensões de efluentes de minas a céu aberto, para diminuir a turbidez.

A eletrodialise, outro processo que emprega membrana, é utilizada para a diminuição de salinidade e para evitar corrosão nos equipamentos das unidades de beneficiamento mineral, no caso de reúso da água. O processo baseia-se no efeito gerado pela aplicação de uma corrente elétrica contínua no efluente e por uma sucessão de membranas trocadoras de cátions e ânions alternadamente, o que provoca uma diminuição da concentração em um compartimento e aumento no seguinte e, assim, sucessivamente, ao longo de todo o equipamento. Os processos eletroquímicos

podem ser empregados também para tratamento de efluentes de tinta, o que proporciona a degradação dos contaminantes, como pigmentos, ligantes, solventes e aditivos (Körbahti, 2009), assim como a recuperação de íons metálicos em efluentes, vez que permite a eletrodeposição em catodos.

Nos efluentes de mineração, algumas vezes pode ser necessária a desinfecção, principalmente na recirculação, pois alguns microrganismos podem provocar corrosão em equipamentos das unidades de beneficiamento ou interferência nos processos, como a flotação. Essa etapa poderá utilizar o processo de cloração, o de uso mais frequente e de menor custo, ou outros agentes desinfectantes, se a cloração interferir no processo de beneficiamento.

Em resumo, os efluentes das minas ou unidades de beneficiamento de minérios podem utilizar tratamentos usando somente as etapas primárias e terciárias, ditos tratamentos físicos e químicos, ou somente os tratamentos biológicos, ou uma combinação dos tratamentos físicos, químicos e biológicos.

MONITORAMENTO

Diversas doenças infecciosas têm sua origem nos microrganismos patogênicos encontrados nas águas poluídas pelo esgoto e efluentes doméstico e industrial. A poluição causada pelo esgoto pode contaminar novas nascentes, reduzir o nível de oxigênio em rios e lagoas, contaminar poços, mananciais de superfícies e muitos recursos hídricos. Entretanto, não são somente os microrganismos que podem gerar doenças e impactos ambientais, mas também constituintes inorgânicos e orgânicos sintéticos com elevado teor de toxicidade. Desse modo, o monitoramento de efluentes industriais torna-se importante, entretanto, muito complexo, em vista do custo de análises dos diversos constituintes existentes nos efluentes atuais.

Para aperfeiçoar e viabilizar o monitoramento dos efluentes é de fundamental importância a análise de todo o processo, a fim de determinar os possíveis contaminantes e, então, escolher as técnicas de análises. Cabe lembrar que análises químicas de efluentes possuem custos elevados, pois utilizam o recurso da instrumentação. Os métodos clássicos não têm limites de detecção satisfatórios, vez que os valores dos compostos orgânicos e inorgânicos tóxicos são da ordem de ppm ou ppb.

As análises físico-químicas clássicas para determinação de turbidez ou concentração de oxigênio dissolvido, por exemplo, devem ser realizadas. O teor de constituintes particulares de cada mineração e/ou unidade de beneficiamento também precisam ser determinados, entretanto, em muitos dos casos, não existe método estipulado. Assim, necessita-se do desenvolvimento de técnicas de análises específicas para o monitoramento, como também de métodos específicos para o tratamento do efluente.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A discussão sobre o uso da água, seu abastecimento, consumo, qualidade, e preservação, dentre outros, não constitui uma questão específica da mineração, pelo contrário, trata-se de uma questão global, que atinge a todas as sociedades. O equívoco de se considerar a água um bem mineral renovável e abundante adquire um novo foco, isto é, o termo escassez faz parte do cotidiano dos usuários desse bem mineral. Em 2025, apenas 25% da humanidade terá água para suas necessidades essenciais. Esse alerta da ONU mostra que os recursos hídricos são uma das suas inquietações prioritárias. Diante dessa realidade, há na mineração a consciência viva da utilização desse bem mineral de forma racional, em perfeito equilíbrio com o meio ambiente e o desenvolvimento econômico sustentável. Resta, apenas, tornar comum a todos, a prática dessa consciência.

Na mineração brasileira, a prática do tratamento da água está restrita apenas à etapa de tratamento primário para separação sólido-líquido, isto é, à remoção dos resíduos sólidos dos efluentes. Comprova-se a maior recirculação de água pela utilização predominante de espessadores e barragens de rejeitos, como etapa de tratamento mais usual. A carência de dados sobre o consumo, origem e qualidade da água utilizada na mineração dificulta uma abordagem correta da situação, tornando necessário e urgente o levantamento preciso desses dados pelas empresas e órgãos públicos do setor, para planejamento, controle ambiental e gerenciamento da água na mineração.

Os engenheiros de processo, pesquisadores e especialistas da área devem conhecer, com detalhes, a influência da água e seus constituintes nos processos pelos quais são responsáveis. Assim será possível estabelecer, de forma criteriosa, os parâmetros para o controle de qualidade da água a ser utilizada na atividade mineral, até mesmo aquela destinada ao descarte.

No caso dos efluentes das drenagens ácidas, o tratamento promove a neutralização da acidez e conseqüente precipitação, imobilizando então as espécies dissolvidas no lodo formado. Alternativamente, podem ser utilizados outros sistemas de processos. Nesses sistemas estão associados um grande número de processos físicos, químicos e biológicos naturais, resultantes da interação entre água, solo, plantas, microrganismos e atmosferas, para tratar os efluentes da drenagem ácida, ocorrendo uma biorremediação.

No processamento mineral, há avanços significativos, em termos de pesquisas, nas áreas de química de superfície, otimização dos processos de moagem, de concentração etc. Todavia, a influência da água no beneficiamento de minérios recebe pouco comprometimento dos pesquisadores, especialistas, gerentes e empresários do setor mineral. Os esforços existentes situam-se na área de controle da qualidade da água, em especial no reúso, em virtude apenas da deficiência no suprimento de água

nova ou por exigências ambientais. Falta muito para atingir uma utilização racional e consciente desse bem mineral nos diversos setores da mineração. Mesmo assim, já são conhecidos casos de operações com descarte zero de água, isto é, otimização dos sistemas de reciclagens (Levay, 2001).

Para aproveitamento e reutilização integral dos recursos hídricos, é fundamental o desenvolvimento de sistemas eficientes de tratamento. As partículas finas e os reagentes residuais constituem os contaminantes básicos contidos nos efluentes dos diversos processamentos de minérios no Brasil. Nesse sentido, torna-se evidente a necessidade de processos que acelerem a degradação dos reagentes e diminuam o conteúdo de sólidos nos efluentes. Assim, será possível não apenas reduzir em número e em tamanho as barragens de rejeitos, mas também melhorar o aproveitamento econômico dos finos de minérios, contribuindo para o desenvolvimento sustentável.

O setor mineral deve fazer um esforço para utilizar os avanços tecnológicos ocorridos nos últimos anos na área de tratamento de água tornando-se, assim, mais eficiente no uso da água. Sugere-se então que a degradação de certos compostos orgânicos sintéticos, originários da unidade de flotação, seja acelerada pelo processo oxidativo avançado, diminuindo, assim, o seu tempo de retenção nas bacias de rejeito e, conseqüentemente, as dimensões das mesmas.

Não se deve negligenciar a existência de moléculas de espumantes resultantes de processos ou de outras moléculas orgânicas oriundas da água de reciclagem da barragem de rejeitos. Os efeitos dessas moléculas podem ser diversos, desde, aparentemente, positivos, reduzir o consumo de reagentes, até negativos, espumas estáveis, ações floculantes ou depressantes de espécies orgânicas contidas na água de reciclagem das barragens de rejeitos, nestes casos, deletérias ao processo de flotação.

A reciclagem de água aumenta a concentração de espécies orgânicas e inorgânicas derivadas do minério, dos reagentes e da própria água. O aumento da concentração dessas espécies torna-se determinante se o produto de solubilidade de um hidróxido de metal, sulfato ou outro composto atingir valores que promovem a formação de espécies coloidais, as quais podem se adsorver na superfície dos minerais, formando leitos hidrofílicos, ou permanecer dispersos na polpa de flotação. Tais efeitos são usualmente deletérios e ocorrem quando há aumento nas concentrações de íons hidróxidos e de cálcio, em especial, nas etapas de *cleaner* da flotação.

Há necessidade de investigações intensas para o melhor entendimento do impacto da qualidade da água na flotação de minérios. Os resultados dessas pesquisas terão fundamental importância para que os operadores de unidades industriais minimizem os efeitos adversos da água sobre o processo, além de promoverem a melhor utilização da água disponível como um recurso mineral de elevado valor econômico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, M. R. M. P., NOVAES, A. C., Guarino, A. W. S., “Remoção de Metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos”, *Química Nova*, 25, p.1145-1154, 2002.
- AKCIL, A., KARAHAN, A. G., CIFTCI, H., SAGDIC, O., “Biological Treatment of Cyanide by Natural Isolated Bacteria (*Pseudomonas* sp.)”, *Minerals Engineering*, 16, p.643-649, 2003.
- ALMEIDA, E., ASSALIN, M. R., ROSA, M. A., DURAN, N., “Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio”, *Química Nova*, 27, p.818-824, 2004.
- ANDRADE, M. C., FRANÇA, S. C. A., LUZ, A. B., “Flotação por ar dissolvido na recuperação de água de processo”, *XX Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa*, vol. 2, p.103-110, 2004.
- BAIRD, C., “Química Ambiental”, 2º edição, 2002.
- BALTAR, C. A. M., “Floculação”, *Tratamento de Minérios-CETEM*, 4º edição, Editores Adão B. Luz, João A. Sampaio e Salvador M. de Almeida, p.497-524, 2004.
- BELLONA, C., DREWES, J. E., XU, P., AMY, G., “Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment – a literature review”, *Water Research*, 38, p.2795-2809, 2004.
- BERNARDO, L. di, FILHO, P. L. C., “Procedimento para execução de ensaios de flotação/filtração em equipamento de bancada”, *Engenharia Sanitária e Ambiental-Nova Técnica*, p.39-44, 2003.
- BERTRÁN, J. R. R., “Tratamiento de Agua para Las Instalaciones Energéticas Nucleares”, 1988.
- BOSON, P. H. G.; CASTRO, L. M .A.; FEITOSA, V. M. N., “Os instrumentos de gestão de recursos hídricos e sua implantação na mineração: a experiência brasileira”. In: *A gestão dos recursos hídricos e a mineração*, IBRAM e ANA, p.71-85, 2006.
- BREGA FILHO, D., MANCUSO, P. C. S., “A escassez e o reúso de água em âmbito mundial”, *Reúso de Água*, p.21-36, 2003.
- BUHRMANN F., WALDT, M. V. d., HANEKOM, D., FINLAYSON, F., “Treatment of industrial wastewater for reuse”, *Desalination*, 124, p.263-269, 1999.
- BURGESS, J. E., STUETZ, R. M., “Activated sludge for the treatment of sulphur-rich wastewaters”, *Minerals Engineering*, 15, p.839-846, 2002.

- CHARLES, A. L., MARKICH, S. J., STAUBER, J. L., FILIPPIS, L. F. de, "The effect of water hardness on the toxicity of uranium to a tropical freshwater alga (*Chlorella* sp)", *Aquatic Toxicology*, p.60, 61-73, 2002.
- COSTANZI, R. N., DANIEL, L. A., "Estudo de tratamento dos efluentes de uma fábrica de papel para imprimir visando o reúso por flotação e sedimentação", *Engenharia Sanitária e Ambiental*, p.156-160, 2002.
- CRESPILHO, F. N., SANTANA, C. G., REZENDE, M. O. O., "Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação", *Química Nova*, 27, 3, p.387-392, 2004.
- DANIEL, L. A., "Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável", 2001.
- ELANGOVAN, R., PHILIP, L., "Performance evaluation of various bioreactors for the removal of Cr (VI) and organic matter from industrial effluent", *Biochemical Engineering Journal*, 44, p.174-186, 2009.
- ERDEM, M., ALTUNDOGAN, H. S., TUMEN, F., "Removal of hexavalent chromium by using heat-activated bauxite", *Minerals Engineering*, 17, p.1045-1052, 2004.
- FENG, D., ALDRICH, C., "Recovery of chromite fines from wastewater streams by column flotation", *Hydrometallurgy*, 72, p.319-325, 2004.
- FENG, D., DEVENTER, J. S. J. v., ALDRICH, C., "Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical by-product slags", *Separation and Purification Technology*, 40, p.61-67, 2004.
- FLECK, A., "Radioactive wastes, their treatment and disposal", 1960.
- FORSSBERG, K. S. E and HALLIN, M. I. 1989 Process Water recirculation in a lead-zinc plant and other sulphide flotation plants. In: *Challenges in Mineral Processing*, (Ed: Sastra, K. V. S and Fuerstenau, M. C.), p 452-466 Society of Mining Engineers, Inc: Littleton. 1989).
- FRANÇA, S. C. A., MASSARANI, G., "Separação Sólido-líquido", *Tratamento de Minérios-CETEM*, 4ª edição, Editores Adão B. Luz, João A. Sampaio e Salvador M. de Almeida, p.573-612, 2004.
- FREIRE, R. S., PELEGRINI, R., KUBOTA, L. T., DURAN, N., PERALTA-ZAMORA, P., "Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas", *Química Nova*, 23, p.504-511, 2000.
- INTO, M., JÖNSSON, A., LENGÉN, G., "Reuse of industrial wastewater following treatment with reverse osmosis", *Journal of Membrane Science*, 242, p.21-25, 2004.

- INCE, N. H., TEZCANLI, G., BELEN, R. K., APIKYAN, I. G., “Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 29, p.167-176, 2001.
- JAIN, S., YAMGAR, R., JAYARAM, R. V., “Photolytic and photocatalytic degradation of atrazine in the presence of activated carbon”, *Chemical Engineering Journal*, 148, p.342-347, 2009.
- JAMESON, G. J., “Hydrophobicity and floc density in induced-air flotation for water treatment”, *Colloids and Surfaces*, 151, p.269-281, 1999.
- JOHNSON, W. N. Issues in maximization of recycling of water in mineral processing plant. In: *Water mining. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy. Publication Series No 6/2003. Brisbane, Australia, 2003.*
- KLIMPEL, R. R., 1996. The effect of water chemistry, reagent type, and environmental factors on the performance of industrial grinding and flotation process involving sulfide minerals. Paper presented at SME Annual Meeting, Phonex, Arizona, March 11-14.
- LAITINEN, N., KULOVAARA, M., LEVÄNEN, E., LUONSI, A., TEILLERIA, N., NYSTRÖM, M., “Ultrafiltration of stone cutting mine wastewater with ceramic membranes – a case study”, *Desalination*, 149, p.121-125, 2002.
- LAZARIDIS, N.K., PELEKA, E.N., KARAPANTSIOS, T.D., MATIS, K. A., “Copper removal from effluents by various separation techniques”, *Hydrometallurgy*, 74, p.149-156, 2004.
- LEVAY, G., SMART, R. St. C., SKINNER, W. M., “The impact of water quality on flotation performance”, *The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, p.69-75, 2001.
- LI, J., AI, Z., ZHANG, L., “Design of a neutral electro-Fenton system with Fe@Fe₂O₃/ACF composite cathode for wastewater treatment”, *Journal of Hazardous Materials*, 164, p.18-25, 2009.
- LORA, E. E. S., “Presença e Controle da Poluição nos Setores Energéticos, Industrial e de Transporte”, 2º edição, 2002.
- LUZ, A. B., “Estudo de reoxidação e redução de ferro contido em caulins”, Tese de doutorado, EPUSP, São Paulo, 1998.
- MARTÍN-LARA, M. A., HERNÁNINZ, F., CALERO, M., BLÁZQUEZ, G., TENORIO, G., “Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions”, *Biochemical Engineering Journal*, 44, p.151-159, 2009.

- MATIS, K. A., ZOUBOULIS, A. I., GALLIOS, G. P., ERWE, T., BLÖCHER, C., "Application of flotation for the separation of metal-loaded zeolites", *Chemosphere*, 55, p.65-72, 2004.
- NGES, I. A., LIU, J., "Effects of anaerobic pre-treatment on the degradation of dewatered-sewage sludge", *Renewable Energy*, 34, p.1795-1800, 2009.
- OLIVEIRA, A. P. A., LUZ, A. B., "Recursos hídricos e tratamento de água na mineração", *Serie Tecnologia Ambiental*, CETEM/MCT, 2001.
- PETROV, S., NENOV, V., "Removal and recovery of copper from wastewater by a complexation-ultrafiltration process", *Desalination*, 162, p.201-209, 2004.
- PRIGIONE, V., ZERLOTTIN, M., REFOSCO, D., TIGINI, V., ANASTASI, A., VARESE, G. C., "Chromium removal from a real tanning effluent by autochthonous and allochthonous fungi", *Bioresource Technology*, 100, p.2770-2776, 2009.
- PRIYA, K. R., SANDHYA, S., SWAMINATHAN, K., "Kinetic analysis of treatment of formaldehyde containing wastewater in UAFB Reactor", *Chemical Engineering Journal*, 148, p.212-216, 2009.
- RINGQVIST, L., HOLMGREN, A., ÖBORN, I., "Poorly humified peat as an adsorbent for metals in wastewater", *Water Research*, 36, p.2394-2404, 2002.
- SALSABIL, M. R., PROROT, A., CASELLAS, M., DAGOT, C., "Pré-treatment of activated sludge: Effect of sonication on aerobic and anaerobic digestibility", *Chemical Engineering Journal*, 148, p.327-335, 2009.
- SANCHEZ, M. E., OTERO, M., GÓMEZ, X., MORÁN, A., "Thermogravimetric kinetics of the combustion of biowastes", *Renewable Energy*, 34, p.1622-1627, 2009.
- SCHOLZ, M., XU, J., "Performance comparison of experimental constructed wetland with different filter media and macrophytes treating industrial wastewater contaminated with lead and copper", *Bioresource Technology*, 83, p.71-79, 2002.
- SCHOLZ, M., "Performance predictions of mature experimental constructed wetlands which treat urban water receiving high loads of lead and copper", *Water Research*, p.1270-1277, 2003.
- SOBRAL, L. G. S., DUTRA, A. J. B., LEMOS, F.A., SANTOS, F. H. S., "O Processo eletroquímico como alternativa para o tratamento de efluentes cianídricos", *Revista Escola de Minas*, p.267-272, 2002.
- TRINDADE, R. B. E., SOARES, P. S. M., "Tecnologia de sistemas passivos para o tratamento de drenagem ácida de minas", *Série Tecnologia Ambiental*, 30, CETEM/MCT, 2004.

- XIE, J. Z., CHANG, H., KILBANE, J. J., “Removal and Recovery of metal ions from wastewater using biosorbents and chemically modified biosorbents”, *Bioresource Technology*, 57, p.127-136, 1996.
- WANG, X. S., TANG, Y. P., TAO, S. R., “Kinetics, equilibrium and thermodynamic study on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using low-cost adsorbent Alligator weed”, *Chemical Engineering Journal*, 148, p.217–225, 2009.
- ZHANG, D., KONG, H., WU, D., HE, S., HU, Z., HU. X., “Remediation of chromite ore processing with sewage sludge”, *Bioresource Technology*, 100, p.2874-2877, 2009.