

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO COM OZÔNIO DE EFLUENTES
CONTAMINADOS POR MN E OUTROS METAIS PESADOS ORIGINADOS NA
DRENAGEM ÁCIDA EM MINA DE URÂNIO.**

Mirna Marianne Suzin e Silva

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na área de
Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Versão Corrigida

Versão original disponível no IPEN

São Paulo
2016

Dedico este trabalho aos mestres que iluminam minha vida e ao meu amado filho Lucas, a força que me move.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Humberto Gracher Riella, pelo acompanhamento, orientação, apoio e paciência na execução deste trabalho.

Ao IPEN através de toda sua equipe administrativa e corpo docente pela oportunidade, organização e instalações que permitiram este estudo.

Em especial a Dra Elita Fontenele Urano de Carvalho, gerente do Centro de combustível nuclear – CCN, pelas instruções, pelo tempo que me dedicou, pela colaboração e confiança em mim depositada no decorrer deste trabalho.

Ao técnico Edvaldo Dal Vechio pela preciosa amizade, pelo carinho, atenção, pela constante boa vontade e otimismo e pela colaboração na realização da parte experimental deste trabalho.

A Dra Marycel Elena Barboza Cotrim pelas atenciosas e pacientes explicações, pelas sugestões para melhoria deste estudo, pela dedicação de seu trabalho e da equipe do laboratório do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) Elias Santana da Silveira, Marta Yoshiko Maekawa, Sabine N. Guilhen, Augusta Viana da Silva, Hélio A. Furusawa, Cristina Sisti e Cleide Moreira da Silva, pelas incontáveis análises que realizaram e pela boa vontade em ajudar.

A Sra. Vera Lucia Salvador e ao Sr Marcos Scapin do laboratório de Fluorescência de RX pelas análises realizadas.

A Cristina Oscrovani do CCN pelo carinho e presteza no atendimento as solicitações administrativas para realização desta pesquisa.

Ao Dr. Elídio Angioletto pela ajuda na pesquisa bibliográfica sobre drenagem ácida.

Ao Dr. Márcio Fiori pelo auxílio na elaboração de análises e gráficos do planejamento experimental.

A INB na pessoa do Sr. Mauricio de Almeida Ribeiro e aos Srs. Marcos Antônio de Oliveira, João Paulo Barolli Reis, pelo apoio a este estudo e pela celeridade nas informações e em especial ao Sr Ademir Candido pela ajuda durante os ensaios de campo.

A empresa Brasil Ozônio na pessoa de seu diretor Sr. Samy Menasce e toda sua equipe pelo fornecimento dos equipamentos, pela montagem do sistema laboratorial e por possibilitarem o estudo de campo, particularmente agradeço a atenção, organização, prontidão e amizade da Tais Cecchi, e as orientações do Sr Márcio Martins e do Sr Robson de Almeida Faria.

Agradeço ao Banco Nacional de desenvolvimento, o BNDES, pelo apoio financeiro fundamental para a realização desta pesquisa e deste mestrado.

A Maria Helena Farinha Veríssimo e ao Victor Manuel de Matos Pires pelo incentivo ao estudo, apoio profissional e confiança.

A Minha amada família, em especial meus queridos pais Rosa e Benedicto pela dedicação, incentivo, amor e presença.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

A medida de um ser é a Responsabilidade que este ser assume.

A quantidade e qualidade de Responsabilidade dão o peso de uma vida.

Você só estará integrado com o conhecimento de algo, quando você manifestar Responsabilidade em relação a este algo.

Dr. Celso Charuri, 1980 (médico e filósofo)

PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO COM OZÔNIO DE EFLUENTES CONTAMINADOS POR MN E OUTROS METAIS PESADOS ORIGINADOS NA DRENAGEM ÁCIDA EM MINA DE URÂNIO.

Mirna Marianne Suzin e Silva

RESUMO

Durante a exploração de uma mina, vários impactos são causados no meio ambiente, entre eles a geração da drenagem ácida de minas (DAM), que consiste da exposição de minerais sulfetados ao ar, água e microorganismos do tipo ferroxidantes, apresentando reações de oxidação e formação de ácido sulfúrico solubilizando metais ali presentes contaminando o solo e as águas. O objetivo deste trabalho de pesquisa foi estudar uma solução tecnológica fazendo uso da oxidação avançada com ozônio de metais pesados presentes em efluentes contaminados, em mina de urânio, com especial foco na remoção do manganês. A mina de urânio das Indústrias Nucleares do Brasil – INB, em Caldas, Minas Gerais, local de aplicação deste estudo, enfrenta o problema da DAM e tem como principais contaminantes de suas águas superficiais os elementos, alumínio (Al), manganês (Mn), zinco (Zn), ferro (Fe), sulfatos (SO_4^{+2}), fluoretos (F^-), metais de terras raras, além do urânio (U) e do tório (Th). Os testes com ozônio realizados em laboratório com os efluentes da INB e in situ, mostraram uma grande eficiência para remoção do ferro, manganês e cério em até 99%. A concentração total de manganês ficou abaixo dos limites estabelecidos pela resolução 430 e 357 do CONAMA. Elementos como neodímio (Nd), lantânio (La) e zinco (Zn) pouco se oxidam com O_3 . O Al se mantém praticamente inalterado, enquanto que o tório e o urânio decaem, mas com o passar do tempo de ozonização voltam a se concentrar, porém com um valor inferior ao inicial. O precipitado obtido após a ozonização consiste de até 85% de óxido de manganês. A fim de descartar, após a ozonização, o efluente líquido para o ambiente é necessário uma correção do pH, de modo a atender os parâmetros da legislação CONAMA, sendo utilizado 50 a 86% menos reagente (CaOH_2), do que as quantidades utilizadas no processo adotado pela INB.

PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO COM OZÔNIO DE EFLUENTES CONTAMINADOS POR MN E OUTROS METAIS PESADOS ORIGINADOS NA DRENAGEM ÁCIDA EM MINA DE URÂNIO.

Mirna Marienne Suzin e Silva

ABSTRACT

During a mine exploration the environment can be affected by different ways being one of them the mine acid drainage(DAM), that is formed by the exposition of sulphated minerals to the atmospheric air, water and iron-oxidation microorganisms. This exposition results in oxidation reactions and formation of sulphuric acid that dissolves all kind of metals present at the mineral that will result in the contamination of the ground and waters. The object of this research work is to test a technological solution of the mine acid drainage problem applying ozone advanced oxidation of the heavy metals present at the mine drainage of a uranium mine with special focus in the manganese removal. This study is applied to the material from the uranium mine of the Brazilian Nuclear Industry – INB, at Caldas-MG. The INB Industry has serious DAM contamination being the main contaminants of the superficial waters the elements, aluminium (Al), manganese (Mn), zinc (Zn), iron (Fe), sulfates(SO_4^{+2}), fluorides(F^-), rare earth metals besides uranium (U) and thorium (Th). The Caldas unity is being used as research and testing field for the treatment of areas with environment degradation formed by the mining activity. The ozone testing showed a high efficiency for the removal of iron(Fe), manganese(Mn) and cerium (Ce) up to 99%. The manganese total concentration was reduced to values bellow the ones determined by CONAMA resolution. Elements as neodymium (Nd), zinc (Zn) and lanthamium (La) are also oxidated in presence of ozone but with lower efficiency. The aluminium remained unaffected by the ozone while Thorium and Uranium show an initial decay but at the end present only a concentration slight lower than the initial. The solid material formed after the ozone treatment consists mainly of manganese oxide (85%). In order to dispose, after the ozonization, the liquid effluente to the environment is necessary a pH correction in order to be within the CONAMA legislation, being used less reagent (CaOH_2), 50 to 86% less, than the amounts used in the process adopted by INB.

SUMÁRIO

	página
1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVO	21
2.1 Objetivo específico.....	21
3 CONTEXTUALIZAÇÃO	22
3.1 Área de estudo.....	22
3.2 Drenagem ácida de minas.....	25
3.2.1 A Drenagem ácida de minas e os seres vivos.....	28
3.2.2 Tratamento de DAM.....	34
3.2.3 A DAM na INB.....	38
3.2.3.1 O tratamento da DAM na INB.....	38
3.3 Ozônio.....	42
3.3.1 Propriedades do ozônio.....	42
3.3.2 Decomposição do ozônio.....	45
3.3.3 Processo de geração de ozônio.....	47
3.3.4 Transferência de ozônio para água.....	49
3.3.5 Aplicações de ozônio.....	50
3.3.6 Novos processos de ozonização.....	53
3.4 Legislação de interesse.....	54
3.5 Manganês.....	57
3.5.1 Produção de manganês.....	58
3.5.2 Aplicações do manganês.....	60
3.5.3 Manganês e as plantas.....	61
3.5.4 Manganês e o homem.....	61
3.6 Terras Raras (TR)	64
3.6.1 Minerais de terras raras.....	65
3.6.2 Aplicações de TR.....	66
3.6.3 Mercado de TR.....	70
4 METODOLOGIA	71
4.1 Efluentes estudados.....	71

4.2	Amostragem e caracterização das amostras.....	74
4.2.1	Amostragem.....	74
4.2.2	Caracterização físico-química.....	75
4.3	Ensaio em laboratório.....	77
4.3.1	Sistema de oxidação avançada com O ₃ instalado em laboratório.....	77
4.3.2	Ozonização das amostras de efluentes das bacias da UTM Caldas.....	78
4.3.3	Planejamento experimental.....	79
4.3.4	Neutralização do pH dos efluentes tratados.....	80
4.4	Ensaio de campo na UTM Caldas.....	81
4.4.1	Instalações para ensaios de campo	81
4.4.2	Experimento de campo.....	87
4.4.2.1	Ensaio preliminar no sistema instalado na UTM	87
4.4.2.2	Ensaio variando vazão de efluente e produção de ozônio.....	87
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	90
5.1	Resultado da caracterização das amostras de efluentes estudadas.....	90
5.2	Resultado do planejamento experimental.....	92
5.3	Resultado da ozonização em laboratório das amostras dos efluentes.....	95
5.3.1	Oxidação por O ₃ da amostra de efluente da BNF.....	97
5.3.2	Oxidação por O ₃ da amostra de efluente da BIA.....	99
5.3.3	Oxidação por O ₃ da amostra de efluente da bacia 027E.....	100
5.3.4	Oxidação por O ₃ da amostra de efluente da cava da mina.....	102
5.3.5	Comparando o resultado da ozonização de efluentes das 4 bacias.....	104
5.3.6	Comportamento U, Th, Ra e Pb.....	106
5.3.7	pH e condutividade elétrica durante ozonização.....	109
5.4	Resultados das análises dos precipitados.....	111
5.4.1	Separação sólido líquido.....	111
5.4.2	Análise do precipitado por difração de raios X e análise térmica.....	112
5.4.3	Análise do precipitado por fluorescência de raios X.....	114
5.5	Neutralização do pH dos efluentes – Consumo de Cal.....	118
5.5.1	Neutralização e consumo de cal - bacia 027E.....	119
5.5.2	Neutralização e consumo de cal - bacia BNF.....	123
5.5.3	Neutralização e consumo de cal – bacia BIA.....	126
5.5.4	Neutralização e consumo de cal – cava da mina.....	126
5.5.5	Consumo de cal e formação de rejeito nas 4 bacias estudadas.....	127

5.6	Ensaio de campo na UTM Caldas.....	129
5.6.1	Resultado do ensaio preliminar.....	129
5.6.2	Ensaio variando vazão de efluente e produção de O ₃	130
5.7	Projeções.....	135
6	CONCLUSÕES	137
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	140
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	141

LISTA DE TABELAS

		Página
TABELA 1	Os metais pesados e os seus efeitos na saúde humana e nas plantas.....	30
TABELA 2	Efeitos do pH sobre a vida aquática.....	33
TABELA 3	Padrões de lançamento de efluentes resoluções 357 de 2005 e 430 de 2011.	55
TABELA 4	Resumo das principais aplicações dos metais de TR.....	68
TABELA 5	Valores de algumas terras raras em 2015.....	70
TABELA 6	Técnicas utilizadas neste estudo no Laboratório do CQMA	75
TABELA 7	Análises realizadas no Laboratório de Radiometria Ambiental no IPEN-CNEN-SP.....	76
TABELA 8	Combinação de tratamentos para realização do planejamento experimental.....	79
TABELA 9	Variação da vazão e tempo de detenção do fluido por reator.....	86
TABELA 10	Emissões de radiações α e β totais nas amostras de efluentes.....	90
TABELA 11	Caracterização química dos efluentes da INB.....	91
TABELA 12	Resultado da oxidação por O_3 do efluente da bacia BNF....	97
TABELA 13	Resultado da oxidação por O_3 do efluente da bacia BIA....	99
TABELA 14	Resultado da oxidação por O_3 do efluente da bacia 027E...	101
TABELA 15	Resultado da oxidação por O_3 do efluente da cava da mina.....	102
TABELA 16	Resultado de análise de Ra^{226} e Ra^{228} na bacia BNF antes e depois da ozonização.....	108
TABELA 17	Repetição das análises na bacia BNF apresenta o teor de Ra e Pb.....	108
TABELA 18	Resultado de radio (Ra) e chumbo (Pb) na bacia 027E.....	109
TABELA 19	Resultados da fluorescência de raios X em amostras das 4 bacias da UTM.....	115
TABELA 20	Distribuição do volume de efluentes tratados conforme período do ano.....	118
TABELA 21	Volume de efluentes e tempo de tratamento por ano.....	118
TABELA 22	Consumo de cal para elevar pH e diminuir concentração de Mn e F^-	

		119
TABELA 23	Consumo de cal após ozonização com e sem filtragem anterior - Teores de Mn e F ⁻ em cada pH.....	120
TABELA 24	Resultado do tratamento do efluente da BNF com Ca(OH) ₂	123
TABELA 25	Ozonização de efluente da bacia 027E nos reatores instalados na UTM – Resultado de Mn, Zn, Al, La, Ce e Nd.....	129
TABELA 26	Análise do tempo de residência do efluente no reator	130
TABELA 27	Parâmetros de ajuste do sistema e numeração das amostras.....	131
TABELA 28	Medição da Concentração de ozônio presente no gás....	131
TABELA 29	Produção de ozônio em gramas por hora para cada parâmetro estudado.....	132
TABELA 30	Projeção da quantidade de óxidos de manganês e cério obtidos no tratamento dos efluentes com ozônio.....	136
TABELA 31	Valores de comercialização dos óxidos obtidos.....	136

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1	Bota fora 4 situado na INB de Caldas.....	18
Figura 2	Pátio de rejeitos situado na INB de Caldas.....	18
Figura 3	Drenagem ácida permanente no Bota Fora 4.....	18
Figura 4	Vista da cava da mina na UTM Caldas.....	22
Figura 5	Descarte das águas tratadas da INB para o meio ambiente..	23
Figura 6	Representação gráfica dos cursos d'água na UTM e as principais bacias internas de rejeitos e de efluentes.....	24
Figura 7	Modelo das reações de oxidação da pirita.....	26
Figura 8	Etapas de formação da DAM (INAP, 2009).....	28
Figura 9	Corpo A da cava da mina onde são depositados rejeitos do processo de tratamento da DAM.....	39
Figura 10	Fluxograma do processo de tratamento de águas marginais	41
Figura 11	Vista superior da bacia Nestor Figueiredo (BNF).....	71
Figura 12	Vista superior da bacia Ivan Antunes (BIA).....	71
Figura 13	Vista superior da Cava da Mina.....	72
Figura 14	Vista do Ponto de coleta de água da cava da mina.....	72
Figura 15	Vista da bacia 027E.....	73
Figura 16	Coleta na cava da mina.....	74
Figura 17	Coleta no ponto 540 da bacia 027E.....	74
Figura 18	Esquema do sistema laboratorial de oxidação avançada com O ₃	78
Figura 19	Esquema da instalação de ozonização implantado na UTM pela empresa Brasil Ozônio.....	82
Figura 20	Vista panorâmica do sistema instalado para tratamento da bacia 27E - containers e reatores.....	83
Figura 21	Container O ₂ a direita e O ₃ a esquerda.....	83
Figura 22	Reatores.....	83
Figura 23	Bombas (verde) e Venturi (lilás) no sistema piloto.....	84
Figura 24	Vista superior do reator.....	85
Figura 25	Reator em operação.....	85
Figura 26	Geradores de O ₃	85

Figura 27	Controle de O ₂	85
Figura 28	Gráfico do <i>tempo de detenção do fluido no reator com a variação da vazão</i>	86
Figura 29	Válvula de ajuste de O ₂ , manômetro de ajuste de vazão de efluente e gavetas com dielétricos.....	88
Figura 30	Reatores em serie e vista do reator operado.....	88
Figura 31	Filtragem a vácuo do efluente ozonizado, saída do efluente livre de sólidos e retenção dos sólidos no filtro.....	89
Figura 32	Modelo de superfície de resposta para concentração de Mn para variáveis pH e tempo de ozonização.....	92
Figura 33	Modelo de superfície de resposta para concentração de Ce para variáveis pH e tempo de ozonização.....	93
Figura 34	Modelo de superfície de resposta para concentração de Zn para variáveis pH e tempo de ozonização.....	93
Figura 35	Modelo de superfície de resposta para concentração de Th para variáveis pH e tempo de ozonização.....	94
Figura 36	Modelo de superfície de resposta para concentração de Th para variáveis pH e temperatura.....	94
Figura 37	Mudança de coloração durante o processo de oxidação dos efluentes do início até 60 minutos de aplicação de O ₃	96
Figura 38	Amostras coletadas a cada minuto.....	96
Figura 39	Após sedimentação vista da coloração rosada do permanganato.....	96
Figura 40	Oxidação de amostra da BNF com O ₃ – concentração de Mn, La, Zn Ce, U e Nd ao longo do tempo de aplicação.....	98
Figura 41	Oxidação de amostra da BNF com O ₃ – concentração de Fe e Th	98
Figura 42	Oxidação do Mn e do Ce no efluente da BNF.....	98
Figura 43	Oxidação com O ₃ do Mn, La, Ce, U, Zn e Al por 60 min - efluente BIA.....	100
Figura 44	Oxidação do Fe e do Th – 60 min de ozonização – BIA.....	100
Figura 45	Oxidação do La, Ce e, Nd - 60 min de ozonização.....	101
Figura 46	Oxidação do Mn na bacia 027E ao longo de 60 min de ozonização	102
Figura 47	Oxidação do Mn, La, Ce, Zn e Al por 60 min Com O ₃ – Cava da mina.....	103
Figura 48	Oxidação do Fe, As, U e do Th - 60 min com O ₃ - cava da mina.....	103

Figura 49	Oxidação do Mn com O ₃ nas 4 bacias da UTM Caldas.....	104
Figura 50	Oxidação do cério com O ₃ nas 4 bacias da UTM Caldas.....	104
Figura 51	Comportamento do Al durante ozonização.....	105
Figura 52	Comportamento do La durante ozonização.....	105
Figura 53	Comportamento do Zn durante ozonização.....	105
Figura 54	Comparação do comportamento do urânio durante a ozonização das amostras das 4 bacias estudadas.....	107
Figura 55	Ensaio de ozonização comportamento do U.....	107
Figura 56	Comparação do comportamento do Th durante a ozonização das amostras das 4 bacias estudadas.....	107
Figura 57	Comportamento do Ra ²²⁶ e Ra ²²⁸ durante ozonização da amostra da BNF.....	108
Figura 58	Variação do pH do efluente durante ozonização.....	110
Figura 59	Variação da condutividade elétrica durante ozonização.....	110
Figura 60	Filtração no laboratório.....	111
Figura 61	Filtração no ensaios de campo.....	111
Figura 62	Peso das massas de precipitados de cada bacia ozonizada.....	112
Figura 63	Sólidos precipitados na oxidação dos efluentes com O ₃	112
Figura 64	Difratograma do precipitado resultante do processo de oxidação com O ₃ do efluente da BNF- Precipitado amorfo....	113
Figura 65	Análise térmica diferencial da amostra da BNF.....	113
Figura 66	Difratograma do precipitado resultante do processo de ozonização e calcinação do precipitado.....	114
Figura 67	Resultado da fluorescência de raios X do precipitado da bacia BNF.....	116
Figura 68	Resultado da fluorescência de raios X do precipitado da bacia 027E.....	116
Figura 69	Teor de Mn no precipitado obtido na ozonização das amostras de efluentes das 4 bacias estudadas	117
Figura 70	Teor de Ce no precipitado obtido na ozonização das amostras de efluentes das 4 bacias estudadas.....	117
Figura 71	Comparação do teor de Mn nos tratamentos com O ₃ e no tratamento somente com Ca(OH) ₂	120
Figura 72	Consumo de cal nos 3 experimentos de neutralização do pH na amostra da bacia 027E.....	121

Figura 73	Comparação do consumo de cal na neutralização do efluente ozonizado com e sem filtração antes da adição de Ca(OH)_2	121
Figura 74	Remoção do Mn do efluente da bacia 027E – maior eficiência quando ocorre filtração após a ozonização.....	122
Figura 75	Comparação da variação de concentração de fluoreto no tratamento com ozônio e no tratamento apenas com cal hidratado.....	122
Figura 76	Consumo de Ca(OH)_2 no tratamento convencional -efluente da BNF.....	124
Figura 77	Teor de F e Mn no efluente da BNF durante tratamento somente com Ca(OH)_2	124
Figura 78	Consumo de cal na neutralização de efluente da BNF após ozonização, com e sem filtração, comparados com consumo de cal no tratamento convencional.....	125
Figura 79	Consumo de cal na neutralização de efluente da BIA após ozonização com e sem filtração, comparados com consumo de cal no tratamento convencional.....	126
Figura 80	Consumo de cal na neutralização de efluente da cava da mina após ozonização com e sem filtração, comparados com consumo de cal no tratamento convencional.....	127
Figura 81	Comparação do consumo de cal no tratamento com O_3 e no tratamento com cal nas 4 bacias.....	128
Figura 82	Comparação da quantidade de rejeito gerado no final do tratamento convencional e após tratamento com ozônio.....	128
Figura 83	Concentração de Mn no efluente após ozonização nos reatores.....	129
Figura 84	Teor de manganês após ozonização para diferentes quantidades de O_3 e vazões de efluente da bacia 027E.....	133
Figura 85	Oxidação do manganês na bacia 027E para diferentes quantidades de O_3 aplicado.....	134
Figura 86	Oxidação do Mn e do Ce para diferentes produções de O_3 ..	134

1 - INTRODUÇÃO

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

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

A DAM consiste da geração e liberação de águas com acidez e teor de elementos químicos muito elevados, acima do permitido pelas legislações ambientais determinadas pelos órgãos ambientais do país onde ela ocorre. Conforme mencionado por Stum e Morgan, (1970), a drenagem ácida ocorre quando os minerais sulfetados, dentre eles a pirita, se oxidam por exposição ao oxigênio, água e microorganismos, produzindo ácido sulfúrico que por sua vez dissolve e lixívia os elementos que compõem os minérios contaminando as águas, sendo um dos problemas mais graves enfrentados por diversas mineradoras em todo o mundo.

A INB, Industrias Nucleares do Brasil, responsável pela exploração de urânio no Brasil, iniciou o desenvolvimento da tecnologia do ciclo do combustível nuclear para geração de energia elétrica, atuando desde a extração do minério até a produção do combustível nuclear. Em sua unidade de Caldas em Minas Gerais, efetuou a céu aberto, a lavra, que consiste na extração da rocha que contém urânio, e na separação deste elemento dos demais componentes da rocha, processo do qual resulta o concentrado de urânio chamado *yellowcake*.

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

A implicação disso foi, que todo esse material apresentando altos teores de sulfetos na forma de pirita, exposto ao oxigênio, água e bactérias vêm ao longo de todos esses anos formando a drenagem ácida (FIG.3), que lixívia metais e outros elementos presentes no minério, em concentrações suficientemente altas para contaminar as águas e proporcionar sérios risco ao meio ambiente.



FIGURA 1 - Bota fora 4 situado na INB de Caldas
Fonte: Autora



FIGURA 2 – Pátio de rejeitos situado na INB de Caldas
Fonte: Autora

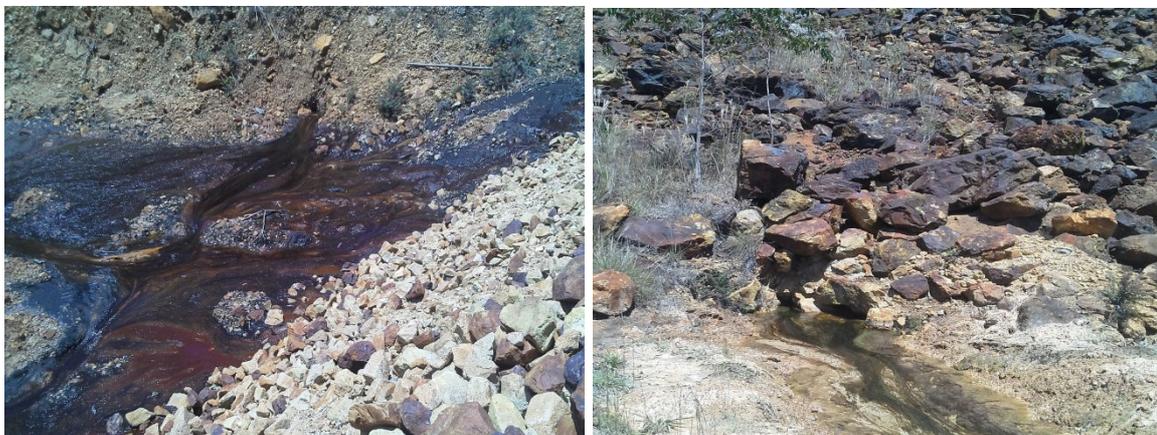


FIGURA 3 – Drenagem ácida permanente no Bota Fora 4.
Fonte: Autora

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

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

Segundo a INB, a geração de drenagem ácida na UTM Caldas pode chegar, na estação chuvosa, a $435 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de água ácida. A estação de tratamento na UTM Caldas operando a plena capacidade trata cerca de $350 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de águas contaminadas, com um consumo de cal que pode chegar a $1,4 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ de efluente tratado, funcionando 24 horas por dia todos os dias do ano.

Atualmente o tratamento da DAM na INB utiliza cal hidratado para elevar o pH de 3 para 11,5, isso porque para precipitação do manganês é necessário pH elevado, e nos efluentes da INB o teor de Mn pode chegar a aproximadamente $90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, sendo que o limite para descarte de manganês em corpos d'água estabelecido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), é de $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

A INB, com o objetivo de remediar os impactos ambientais e recuperar a área da mina, contratou a empresa, Golder Associates Brasil Consultoria e Projetos Ltda para elaboração do Plano de Recuperação de Áreas Degradadas (PRAD) para a UTM Caldas. Neste relatório a empresa Golder após vários estudos afirmou que com o atual método de tratamento, neste ritmo contínuo, serão necessários 700 anos para a remediação deste problema.

Nesse contexto, a presente pesquisa foi realizada visando apresentar uma alternativa para a recuperação dos efluentes da UTM com a remoção e possível

recuperação e reaproveitamento do manganês presente nesses efluentes, através da oxidação avançada com gás ozônio dos efluentes contaminados. Acrescenta-se a este fim, o estudo da possível diminuição da geração da lama radioativa resultante do atual tratamento, bem como, agilizar e aliviar o sistema de tratamento de efluentes.

A escolha de usar o ozônio como agente oxidante se deu pelo seu alto poder oxidativo, alta eficiência, ocorrer em um tempo curto, ser gerado no próprio local, utilizar o ar atmosférico como fonte de matéria prima para geração de O_2 e O_3 e por não gerar resíduo na água não agregando novos contaminantes no efluente, sendo assim, um método sustentável e definitivo.

2 - OBJETIVO

O objetivo desta pesquisa é propor uma solução tecnológica fazendo uso da oxidação avançada com ozônio, para remoção de manganês presente em efluentes provenientes do processo de mineração de urânio.

2.1 - Objetivo específico

Este trabalho abrange outras metas, tais como:

- Caracterizar os efluentes provenientes do processo da mineração de urânio, armazenados nas bacias de contenção.
- Avaliar a possibilidade de reaproveitamento do manganês precipitado dos efluentes armazenados nas principais bacias;
- Avaliar a linearidade de resposta do uso do ozônio;
- Estudar a variação do pH na ozonização do manganês para com isso estudar o consumo de cal e a possível redução do uso de reagentes;
- Por consequência da diminuição do uso de reagentes e reaproveitamento dos óxidos obtidos na ozonização e separados do efluente, diminuir a lama radioativa formada no atual processo de tratamento;
- Avaliar o comportamento dos elementos do grupo conhecido como terras raras para possível recuperação do cério.

3 - CONTEXTUALIZAÇÃO

3.1 - ÁREA DE ESTUDO

Esta pesquisa foi realizada visando contribuir com soluções para a recuperação do manganês presente nos efluentes da mina de urânio das Indústrias Nucleares do Brasil (INB) localizada em Caldas - Minas Gerais.

A FIG. 4 apresenta parte do cenário da área de estudo.



FIGURA 4 – Vista da cava da mina na UTM Caldas
Fonte: Autora

A INB atua na cadeia produtiva do urânio, da mineração à fabricação do combustível que gera energia elétrica nas usinas nucleares brasileiras. Vinculada ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, a INB tem sua sede na cidade do Rio de Janeiro e está presente nos estados da Bahia, Ceará, Minas Gerais, Rio de Janeiro e São Paulo.

O Complexo Mínero-industrial de Poços de Caldas (CIPC), MG, foi a primeira indústria de produção de concentrado de U do Brasil. Esse complexo funcionou de 1981 a 1995, extraindo e beneficiando o minério proveniente da mina Osamu Utsumi para fornecer urânio para os elementos combustíveis da usina de Angra 1.

Em 1995, com a exaustão das reservas de Caldas e a descoberta das reservas de Caetité, a unidade foi desativada. Hoje a unidade de Caldas, chamada de Unidade de Tratamento de Minérios (UTM) está em descomissionamento e funcionam no local: o laboratório de monitoração ambiental que acompanha todas as unidades da INB e o laboratório de processo, que pesquisa e testa novos procedimentos dentro do setor, principalmente no que

se refere a tecnologias para o tratamento de passivos ambientais resultantes de atividades de mineração¹.

O complexo UTM Caldas localiza-se no planalto de Poços de Caldas, na região sudoeste de Minas Gerais, a 180km de São Paulo, 350km de Belo Horizonte e 360km do Rio de Janeiro, ocupando uma área de 15Km². O centro do planalto está localizado pelas coordenadas latitude 21°45'S e longitude 46°35'W.

Do ponto de vista hidrogeológico a região da UTM é caracterizada por aquíferos fraturados, onde a capacidade de armazenamento e circulação de água se restringe a zonas de manto de alteração e ao sistema de fraturas das rochas subjacentes. Assim as possibilidades de alimentação de aquíferos por infiltração direta de água de chuva são menores tendo em vista que as fraturas constituem feições bastante localizadas. A alimentação ocorre principalmente nos pontos de coincidência entre a rede de drenagem superficial e as fraturas, ou por infiltrações verticais descendentes, através do manto de alteração. (Fernandes, 1997)

Os principais cursos d'água na região da UTM Caldas são o Rio das Antas, principal bacia hidrográfica da região drenando uma área de 423 Km² o que representa 70% do planalto de Poços de Caldas, o Rio Verde do lado oriental do planalto drenando uma área de 213 Km² e a oeste se tem o Ribeirão da Prata. Como a UTM Caldas esta localizada no centro-sul do planalto entre as bacias do Rio das Antas e do Rio Verde, sua drenagem natural, FIG.5, é feita através do córrego do Cercado afluente do rio das Antas e a leste pelo Ribeirão Soberbo, principal afluente do Rio Taquari que deságua no Rio Verde. (FIG.6).



FIGURA 5 – Descarte das águas tratadas da INB para o meio ambiente.

Fonte: Autora

¹ <http://www.inb.gov.br> – consultado em 15/09/2015

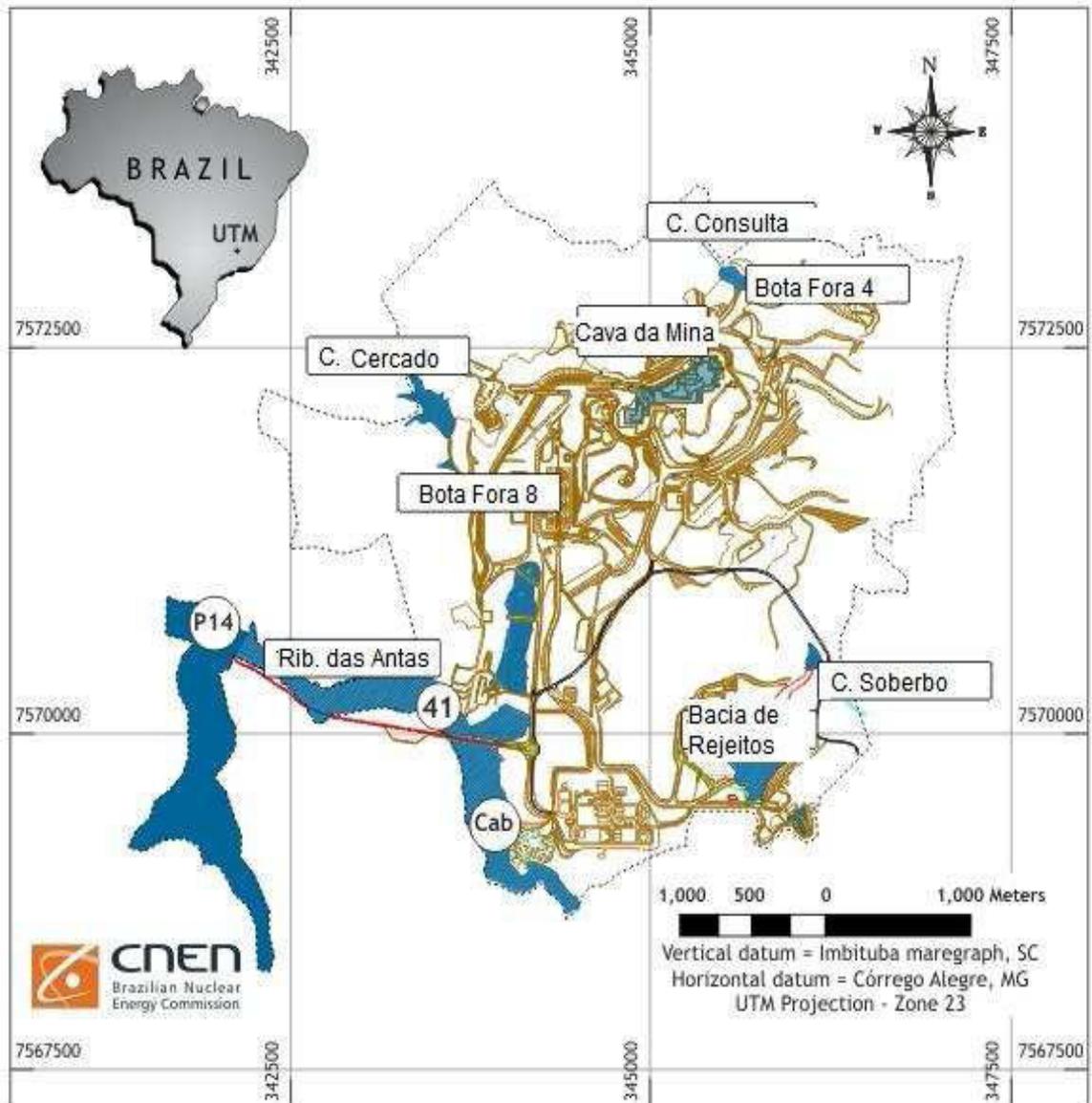


FIGURA 6 – Representação gráfica dos cursos d'água na UTM e das principais bacias internas de rejeitos e efluentes
 Fonte: CNEN

3.2 – Drenagem ácida de minas

A drenagem ácida de minas - DAM é uma fonte de água residual ácida, rica em altas concentrações de sulfatos dissolvidos de metais ferrosos e não ferrosos e sais. A ocorrência da DAM se dá principalmente em minerações, mas não está limitada a ela, embora nesta seja comum, poderá ocorrer onde materiais de sulfeto são expostos ao ar e a água como em auto-estradas, túneis e outras escavações (Simate e Ndlovu, 2014).

De acordo com Ritcey (1989), a DAM ocorre pela ação do intemperismo, pelo ar, água e microorganismos degradando os minerais sulfetados levando a formação de ácido sulfúrico, que por sua vez dissolve os metais contidos nos minérios presentes em depósitos de estéreis e minas subterrâneas ou a céu aberto.

A produção de DAM geralmente, mas não exclusivamente, ocorre em agregados de rochas de sulfeto de ferro (FeS_2), sendo caracterizada pelo baixo pH e altas concentrações de metais pesados e outros elementos tóxicos que podem contaminar severamente os recursos hídricos, bem como solos (Akcil e Koldas, 2006), sendo assim, um dos problemas ambientais mais graves da indústria da mineração quer seja de metais como ouro, níquel, cobre, urânio ou em minas de carvão.

Embora o processo de drenagem ácida possa ocorrer naturalmente, as atividades de mineração aceleram a geração da DAM porque aumentam a exposição de minerais de sulfeto ao ar, à água, e ao contato com microorganismos (Akcil e Koldas, 2006).

Assim, a DAM é destaque em locais de mineração inativas ou abandonadas e em operação, em túneis subterrâneos e poços, fossas abertas, pilhas de estéril e rejeitos de moinho (Blowes, Ptacek, et al 2003).

A DAM é menos importante quando a mina está em produção ativa porque os lençóis freáticos são mantidos baixos por bombeamento durante as atividades de escavações, diminuindo o contato da DAM com o lençol freático, porém se torna grave em minas encerradas e abandonadas onde as bombas são desligadas, resultando na recuperação dos lençóis freáticos havendo a mistura deste com a DAM gerada. (Simate e Ndlovu, 2014).

De acordo com o site² da INAP: The International Network for Acid Prevention em seu guia Global Acid Rock Drainage Guide (GARD) de 2009, para a formação de DAM é essencial, uma vez iniciada se não for detida continuará até que um ou dois de seus reagentes (minerais sulfurosos, oxigênio, ou água) se esgotem ou saiam da reação. O processo de DAM poderá produzir impactos ambientais por décadas depois de a mina ser fechada.

O processo de geração de DAM é extremamente complexo, uma vez que envolve reações eletroquímicas que variam com as condições ambientais, química e biológica. Ainda, de acordo com Simate e Ndlovu (2014), os minerais de sulfeto em depósitos de minério são formados sob condições redutoras, na ausência de oxigênio. Quando exposta ao oxigênio atmosférico ou a águas oxigenadas, devido à mineração, processamento mineral, escavação, ou outros processos de movimentação de terras, sulfetos minerais pode se tornar instável e oxidar.

A seguir na FIG.7 é apresentado um modelo simplificado da oxidação da pirita, esta reação pode ocorrer abioticamente ou bioticamente, mediante a presença de microorganismos.

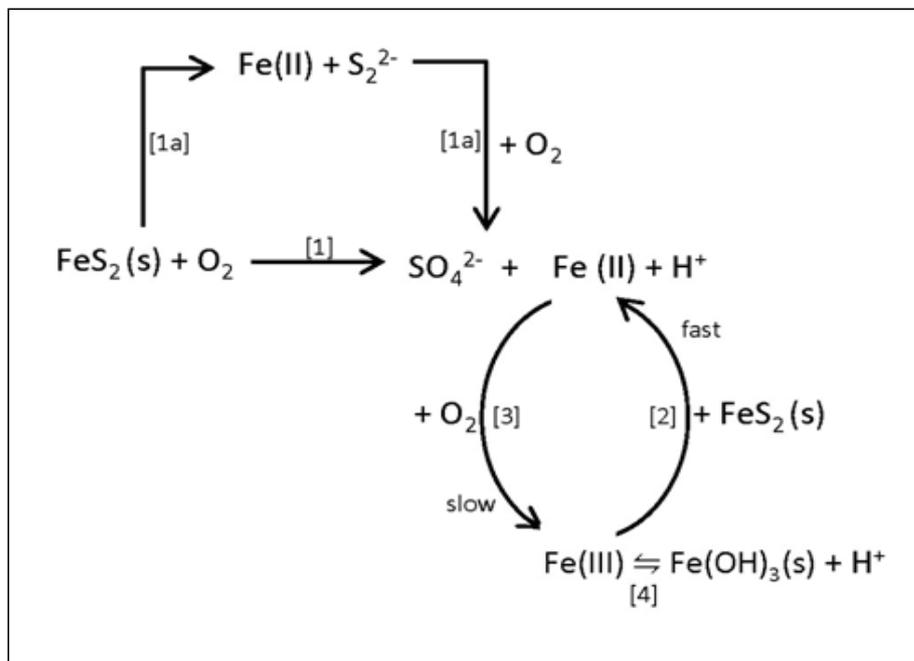


FIGURA 07 – Modelo das reações de oxidação da pirita
 fonte: <http://www.gardguide.com/images/2/26/modelfortheoxidationofpyrite.gif>

² <http://www.gardguide.com> - acessado em 29/10/2015

Na maioria das circunstâncias o O₂ atmosférico atua como oxidante, no entanto, o ferro férrico também pode oxidar a pirita como descreve a equação 2 da FIG.7. Esta reação é consideravelmente mais rápida que a reação com oxigênio e gera mais acidez por mol de pirita oxidada, porém esta reação está limitada as condições de pH abaixo de 4,5 e presença de ferro férrico.

A oxidação do ferro ferroso por oxigênio, na equação 3 da FIG.7, se requer para gerar e repor o ferro férrico e exige condições ácidas para continuar na solução e participar da geração de DAM. Como mostra a figura é necessário oxigênio para gerar o ferro férrico do ferro ferroso. As bactérias que podem catalizar esta reação, são aeróbias e também necessitam de oxigênio, porém em quantidades menores que as reações abióticas.

O destino do ferro ferroso da equação 1 na FIG.7 é importante para a geração de DAM e pode ser removido da solução em condições de ligeira acidez a alcalina mediante oxidação e hidrólise formando um hidróxido de ferro insolúvel como mostra a equação 4.

Quando as equações 1 e 4 na FIG.7 se combinam, como geralmente ocorre com pH menor que 4,5, a oxidação da pirita produz o dobro da quantidade de acidez em comparação com a equação 1 conforme mostra a equação abaixo, sendo a forma mais comum de descrever a oxidação da pirita (guide GARD-2009)²,



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

As etapas de formação de DAM não acontecem de um dia para o outro, seguem uma combinação de vários fatores e reações ao longo do tempo como mostra a FIG.8 obtida no site do grupo internacional INAP - International Network for Acid Prevention – em seu guia “Guide GARD”. Estudos mostram que é mais efetivo e geralmente menos custoso controlar a geração de DAM nas suas etapas iniciais.

² <http://www.gardguide.com> - acessado em 29/10/2015

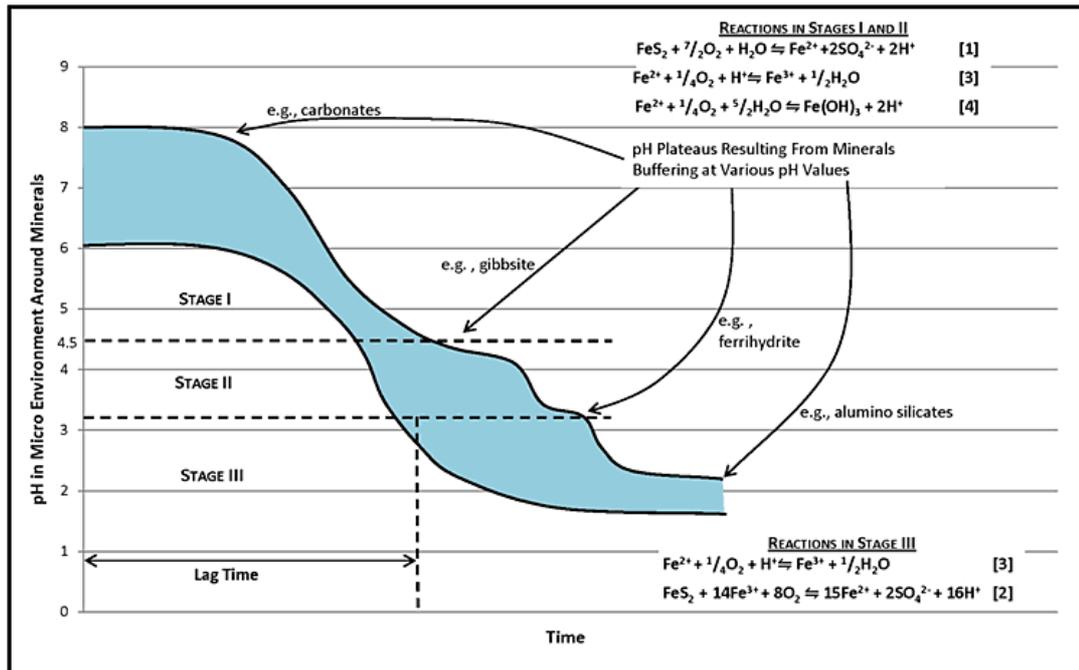


FIGURA 8 - Etapas de formação da DAM (INAP, 2009)

Fonte: <http://www.gardguide.com> acessado em 29/08/2015

Assim, a DAM causa graves contaminações em águas superficiais e subterrâneas que podem durar muitos anos, acarretando danos a toda biodiversidade da região. Além disso, alguns efluentes gerados pela indústria de mineração de metais contêm grandes quantidades de substâncias tóxicas, tais como cianetos e metais pesados, que provocam graves implicações ecológicas e a saúde humana, animal e vegetal. (Akcil e Koldas, 2006).

Além da contaminação de recursos hídricos a drenagem ácida torna muito mais cara a recuperação dessas áreas devido a maior dificuldade de reflorestamento (Ritcey, 1989).

3.2.1 – A Drenagem ácida de minas e os seres vivos

Sabendo que os contaminantes gerados pela DAM são perigosos para os seres vivos e destroem os ecossistemas, a seguir são apresentados os efeitos da DAM no meio ambiente, descritos por Simate e Ndvolu (2014).

Efeito dos metais pesados dissolvidos na DAM

Os metais pesados são denominados convencionalmente como elementos com propriedades metálicas e densidade elevadas, o que, em números, equivale a mais de $4,0 \text{ g.cm}^{-3}$, também se caracterizam por apresentarem altos valores de número atômico, massa específica e massa atômica.

Embora a maioria não seja metabolizável, alguns destes metais participam, em pequenas quantidades, de certas atividades metabólicas da vida vegetal e animal. Porém, se a quantidade desses elementos no corpo excederem os níveis essenciais, eles passam a ser tóxicos, causando sérios riscos à saúde.

No que se refere a seres humanos e animais, o perigo de poluentes destes metais na água, reside em dois aspectos do seu impacto: primeiro, os metais pesados têm a capacidade de persistir em ecossistemas naturais por um período prolongado e segundo, eles têm a capacidade de se acumular em níveis sucessivos da cadeia biológica, fazendo assim com que as doenças agudas e crônicas ocorram.

Os metais pesados interrompem as funções metabólicas de duas formas: uma, se acumulando nos órgãos vitais e nas glândulas, tais como o coração, cérebro, rins, ossos e fígado, onde eles interferem e até bloqueiam as suas funções importantes, e dois, inibindo a absorção, interferindo ou substituindo os minerais nutricionais vitais do seu local original, assim, dificultando as suas funções biológicas (Simate e Ndlovu, 2014).

A TAB.01 apresenta a relação da presença de metais pesados e os seus efeitos sobre a saúde humana, juntamente com os limites permissíveis.

- Efeito dos metais pesados na vida vegetal

Concentrações elevadas de um elemento ou de misturas de metais pesados nos tecidos das plantas podem afetar o seu crescimento. Em geral, plantas expostas a metais pesados, desenvolvem danos celulares e perturbações da homeostase celular iônica; perturbando assim a fisiologia e morfologia de plantas. A TAB.01 também mostra um resumo dos principais efeitos de alguns dos metais em plantas.

TABELA 01 - Os metais pesados e os seus efeitos na saúde humana e nas plantas

Metal pesado	Efeito no ser humano	Nível admissível (mg.L⁻¹)	Efeito nas plantas
Arsênio	Bronquite, dermatite, envenenamento	0,02	
Cádmio	Disfunção renal, doença pulmonar, câncer de pulmão, defeitos ósseos, aumento da pressão arterial, danos nos rins, bronquite, câncer da medula, doença gastrointestinal	0,06	Diminui a germinação das sementes, teor de lipídios, e o crescimento das plantas; induz a produção fitoquelatinas
Chumbo	Retardo mental em crianças, atraso no desenvolvimento, encefalopatia infantil fatal, paralisia congênita, sensor de surdez neural, fígado, rins e danos gastrointestinais, lesão aguda ou crônica do sistema nervoso, mal epilético	0,10	Reduz a produção de clorofila e de crescimento; aumenta superóxido dismutase.
Cromo	Danos no sistema nervoso, fadiga, irritabilidade	0,05	Diminui a atividade enzimática e crescimento das plantas; produz dano à membrana, clorose e danos à raiz
Manganês	A inalação ou ingestão excessiva provoca danos ao sistema nervoso central	0,26	
Mercúrio	Danos no sistema nervoso, envenenamento protoplasma, aborto espontâneo, alterações fisiológicas menores, tremores, gengivite, entre outros.	0,01	Diminui atividade fotossintética, absorção de água e enzimas antioxidantes; acumula fenol e prolina.
Níquel			Reduz a germinação das sementes, acúmulo de massa seca, a produção de proteínas, clorofilas e enzimas; aumenta aminoácidos livres.
Zinco	Danos à membrana nervosa	15,0	Reduz a toxicidade Ni e germinação de sementes; aumenta o crescimento das plantas e ATP / relação de clorofila.
Cobre	Anemia, danos nos rins, fígado, estômago e irritação intestinal.	0,10	Inibe a fotossíntese, o crescimento da planta, e o processo reprodutivo; diminui a área de superfície.

Fonte: modelo modificado de Simate e Ndlovu (2014)

- Efeito dos metais pesados na vida aquática

Organismos aquáticos, como peixes, acumulam metais diretamente da água contaminada e indiretamente através da cadeia alimentar. Uma vez que esses metais são muito persistentes e tóxicos, mesmo em quantidades vestigiais, podem potencialmente induzir estresse oxidativo grave em organismos aquáticos. Cádmio, cobre, chumbo e zinco são metais de particular preocupação por causa de sua alta toxicidade para a vida aquática.

A exposição aguda, de curto prazo e alta concentração, destes metais pode matar os organismos, enquanto que a exposição crônica, de longo prazo e baixa concentração, pode resultar na mortalidade ou em efeitos não letais, com danos como a atrofia do crescimento, reprodução reduzida, deformidades ou lesões. (Simate e Ndlovu, 2014)

- Efeito do pH baixo para as plantas e para a vida aquática.

O pH do solo tem grande influência sobre a disponibilidade de nutrientes e no crescimento das plantas, por outro lado as plantas precisam de um equilíbrio adequado de macro e micronutrientes no solo. Por exemplo, quando o pH do solo está baixo; o nitrogênio, fósforo e potássio são fixados no solo e não ficam disponíveis para as plantas enquanto o cálcio e magnésio, que são essenciais às plantas, podem estar ausente ou deficiente.

Quando em pH abaixo de 5,5, os elementos que em excesso são tóxicos, tais como o alumínio, ferro e manganês são também liberados das partículas do solo para as plantas, aumentando assim os danos. O pH adequado do solo aumenta a atividade de microorganismo que produz uma melhor estruturação do solo, melhora a aeração e a drenagem além de permitir a utilização mais eficiente de nutrientes pelas plantas, aumentar o desenvolvimento da raiz e a tolerância à seca.

Ainda de acordo com Simate e Ndlovu, (2014) há um efeito indireto, mas devastador da elevada acidez da DAM. A água de drenagem ácida é inicialmente clara, mas com a precipitação de óxidos e hidróxidos de ferro transforma-se numa cor laranja viva, mudando a incidência de luz no meio, além de conter um

precipitado muito fino que se deposita no rio, córrego ou oceano formando uma cama de cimentação. Assim, pequenos animais que costumavam se alimentar no fundo destes sítios (organismos bentônicos) já não podem mais e desaparecem.

Como estes animais estão na parte inferior da cadeia alimentar aquática, isso vai causar impacto na cadeia alimentar mais elevada dos peixes. Assim, mesmo se a acidez e os metais pesados forem neutralizados, os efeitos indiretos da DAM ainda afetarão seres humanos e animais por um longo caminho na cadeia de vida.

O pH das águas é importante para a vida aquática, pois afeta as funções fisiológicas normais de organismos, incluindo a troca de íons com a água e a respiração. Tais processos fisiológicos funcionam normalmente na maioria das biotas aquáticas em uma faixa de pH relativamente larga, pH entre 6 e 9. Na verdade a maioria dos lagos de água doce, córregos, lagoas têm um pH natural entre 6 e 8. Quando o pH excede o intervalo fisiologicamente tolerado pelos organismos aquáticos, pode resultar em inúmeros efeitos como taxas de crescimento diminuída até a mortalidade.

Com a aproximação do pH 5, espécies não desejáveis de plâncton e musgos podem começar a invadir, e populações de peixes desaparecem; abaixo do pH 5, populações de peixes começam a desaparecer, o fundo é coberto com material degradado, e musgos podem dominar em áreas perto da costa.

Abaixo do pH 4,5, a água é essencialmente desprovida de peixe. No entanto, alguns organismos aquáticos, como certas espécies de algas, foram encontrados vivendo em pHs extremos como 2 ou 10.

A TAB.2 apresenta um resumo dos efeitos do pH na vida aquática.

TABELA 2. - Efeitos do pH sobre a vida aquática.

pH	Efeito
3,0 - 3,5	Tóxico para a maioria dos peixes; algumas plantas e invertebrados podem sobreviver.
3,5 - 4,0	Letal para salmonídeos
4,0 - 4,5	Nocivo para os salmonídeos, dourado, peixe-dourado e a carpa comum; todo o estoque de peixes desaparece porque os embriões não conseguem amadurecer.
4,5 - 5,0	Nocivo para os ovos de salmonídeos e carpa comum; o lago é geralmente considerado morto, é incapaz de suportar uma variedade de vida.
5,0 - 6,0	Nível de pH crítico, quando a ecologia do lago muda muito; o número e a variedade de espécies começam a mudar; há menos diversificação de algas, zooplâncton, insetos aquáticos e larvas de insetos; trutas não ocorrem e moluscos tornam-se raros; há um grande declínio na pesca; matéria orgânica degrada mais lentamente e nutrientes valiosos ficam presos no leito e não são liberados de volta para o ecossistema. A redução nas plantas verdes permite que a luz penetre ainda mais; caracóis desaparecem;
6,5 - 9,0	Inofensivos para a maioria dos peixes;
9,0 - 9,5	Nocivo para os salmonídeos;
9,5 - 10	letal para algumas espécies;
10,5 - 11	Letal para salmonídeos, carpa, peixe dourado entre outros;
11 - 11,5	Letal para todos os peixes.

3.2.2 – Tratamento da DAM

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

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

Em geral, o processo de precipitação de constituintes químicos é em função do pH. Entretanto, outros fatores podem contribuir neste processo, como força iônica, temperatura, estado de oxidação dos metais, concentrações dos metais em solução e suas interações com sólidos precipitados. (Kalin et al, 2006)

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

Também Rubio e Silva (2009) afirmam que o controle da drenagem ácida pode ser realizado através de métodos de prevenção, contenção e remediação. O tratamento ativo de DAM é convencionalmente realizado pela neutralização/precipitação dos íons metálicos dissolvidos no efluente seguido pelas etapas de floculação e separação sólido-líquido.

Estudos realizados por Campaner e Silva (2009), 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. O estado de oxidação do ferro e sua remoção da DAM dependem muito do controle do pH no sistema de neutralização. Em drenagens ácidas, onde o valor de pH é muito baixo, predomina a forma iônica Fe²⁺ sobre a Fe³⁺. O ferro férrico é facilmente removido da drenagem ácida devido à sua baixa solubilidade e precipitação incipiente como hidróxido em pH 3,5. O íon Fe²⁺ também pode ser removido da solução como

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

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

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

Os principais métodos de remoção de íons sulfato da água são realizados através de precipitação química (formação de gipsita e sulfato de bário), redução biológica à sulfetos, processos de troca-iônica e adsorção (Oliveira, 2006).

No Brasil, os limites de emissão de efluentes em corpos hídricos são estabelecidos pelas normativas do CONAMA juntamente com as resoluções instituídas pelos conselhos estaduais. As resoluções 357 de 2005 e 430 de 2011, do CONAMA, estabelecem as condições e padrões de lançamento de efluentes no âmbito nacional. O enquadramento dos efluentes ácidos nos padrões estabelecidos por essas resoluções enfrentam problemas quanto aos parâmetros pH e metais dissolvidos principalmente Mn, Fe e Al. (Rubio e Silva, 2009)

Outra dificuldade nos métodos convencionais de precipitação de metais está associada à remoção de manganês da DAM, que tem apresentado baixa eficiência em diversos estudos. Em condições oxidantes, o Mn^{2+} deveria sofrer oxidação espontânea para Mn^{3+} ou Mn^{4+} e em seguida precipitar na forma de óxidos. Porém, isto requer elevada quantidade de energia, tornando lento o processo de oxidação deste metal, especialmente em $\text{pH} < 8$. Em pH próximo a 7, essa oxidação pode ser catalisada por meio de microrganismos, o que não

procede na presença de concentrações elevadas de Fe^{2+} na solução. De modo geral, o íon ferroso reduz a capacidade de oxidação do Mn^{2+} e a remoção significativa de Mn na drenagem ácida ocorrerá apenas quando as condições forem favoráveis para baixar a concentração de Fe^{2+} (Campaner e Silva, 2009).

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

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

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

Neste sentido, um desafio a mais existe para as minas cujo minério contem além dos elementos já citados, urânio e tório, que são elementos naturalmente radioativos e assim sofrem decaimento gerando outros núcleos radioativos numa sucessão de decaimentos por emissão de partículas alfa e beta e radiação gama até a formação do Pb^{206} estável. O sistema convencional de neutralização da DAM em mina de urânio gera grandes volumes de lama radioativa, devido a precipitação do urânio, do tório e de seus descendentes como o (rádio) Ra^{226} , Ra^{228} e (chumbo) Pb^{210} , que estão presentes solubilizados nas águas da DAM.

Além dos cuidados com o tratamento da DAM, dos rejeitos e lamas formadas e a minimização de custos, é necessário considerar-se o tempo de duração dos tratamentos para que se atinja toda remediação da mina, que por vezes poderá durar décadas devido ao ciclo de recontaminação com as lamas e a falta de ações integradas.

O foco não está apenas em neutralizar água ácida das minas, mas também no desenvolvimento de processos próximos de zero resíduo, através do tratamento da água e da obtenção de subprodutos úteis e comercialmente exploráveis. Segundo Simate e Ndlovu, (2014), a recuperação de produtos úteis a partir dos processos de tratamento da DAM pode incluir:

- Recuperação de metais e de subprodutos vendáveis tais como enxofre, ácido sulfúrico ou de sulfato.
- Produção de eletricidade.
- Recuperação dos reagentes alcalinos, tais como CaCO_3 .
- Materiais de construção tais como gesso e cimento.
- Uso agrícola (por exemplo, fertilizantes).
- Recuperação da água para reuso
- Pigmentos (por exemplo ferridrita)

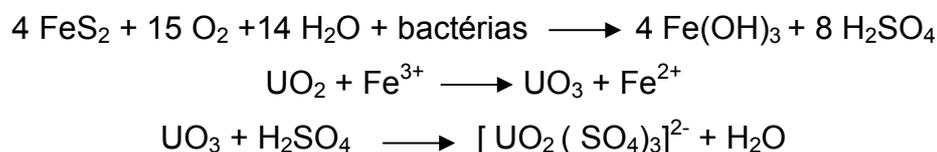
A problemática que a DAM representa para o meio ambiente não será resolvido em curto prazo, muitos estudos são necessários. Sua resolução não se dará por uma única intervenção ou tecnologia, mas sim por uma gama de processos, medidas e técnicas integradas, antes de sua geração, como prevenção, e onde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

No Brasil, o problema de drenagem ácida de mina tem-se destacado não só nas minas de urânio, mas também nas minas de exploração de outros metais e principalmente na região carbonífera do sul do país. Por esta razão esta pesquisa vem trazer luz à problemática e apresentar mais uma solução tecnológica para remoção de certos metais dissolvidos na água.

3.2.3 – A DAM na INB

O processo de acidificação ocorre através do contato da água com a superfície exposta de minério, estocados nos bota foras e na cava da mina, que na presença de atividades bacteriana – (Thiobacillus Ferro-oxidans), Pirita (FeS_2) e oxigênio (O_2) ocorre uma reação de oxidação, acidificando o meio produzindo ácido sulfúrico, e assim solubilizando os metais ali presentes, tais como o ferro, alumínio, manganês e urânio. (MD-UTM 2009)

O processo de geração de DAM pode ser representado pela equação:



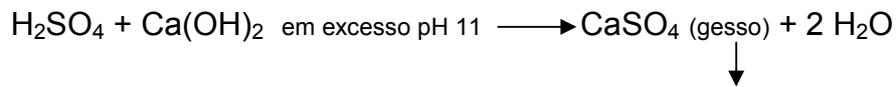
Atualmente as águas da DAM são tratadas na UTM-Caldas através da neutralização com suspensão de cal hidratada na área - AA 440 – Unidade de Tratamento de Águas Marginais (TAM) na qual recebe águas ácidas provenientes da cava da mina, das bacias BIA, BNF, 027E e das bacias B1 e B2 que recebem águas da drenagem das pilhas de lixiviação estática do pátio de estocagem de minério e do tanque de estocagem TQ-4302. (MD-UTM-02/09)

3.2.3.1 - Tratamento de DAM na INB

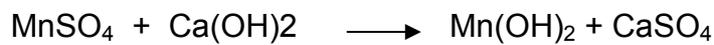
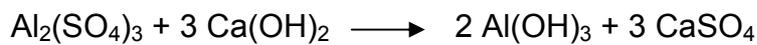
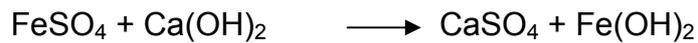
A unidade de Tratamento de Águas Marginais - TAM da UTM–Caldas foi projetada para tratar uma vazão de $350\text{m}^3.\text{h}^{-1}$ de água ácida. As águas ácidas são transferidas para esta área de tratamento através de bombas centrífugas independentes, assim somente a captação das águas da cava da mina opera em regime contínuo de $24\text{h}.\text{dia}^{-1}$ e as outras conforme o regime pluviométrico no local tendo como parâmetro os níveis máximos de segurança de cada bacia.

Na TAM, as águas ácidas são neutralizadas com suspensão de cal Ca(OH)_2 (150g.L^{-1}) até pH 11,5 para correção de pH e eliminação dos contaminantes presentes na água especialmente sulfatos, F^- , Al, Fe, Mn e U.

Essa neutralização ocorre segundo a reação:



Outras reações secundárias:



A lama resultante do processo de neutralização é denominada de diuranato de cálcio- DUCA, a qual é bombeada de volta para o corpo A da cava da mina, a qual pode ser vista na FIG.9.



FIGURA 9 – Corpo A da cava da mina onde são depositados rejeitos do processo de tratamento da DAM.

Fonte: Autora

O teor de urânio solúvel apresenta-se no valor médio de $4,3 \text{ mg.L}^{-1}$ nas águas da cava da mina devido a contínua adição de DUCA no corpo A, que em contato com a água ácida, reage com o excesso de cal hidratada, aumentando o pH e diminuindo o teor.

A reação de neutralização ocorre em reatores que funcionam em um sistema de cascata onde é adicionado, com agitação, a suspensão de Cal hidratada por transbordo, perfazendo em 36 minutos o tempo total de residência para completar a reação. Os reatores são interligados de tal maneira que possibilitam o desvio para manutenção ou para variar o volume de água a se tratada.

Após a neutralização, as águas são enviadas para decantadores onde é adicionado um polímero sintético aniônico de alto peso molecular (floculante) com a função de aglutinar os sólidos em suspensão, formando flocos, assim aumentando a sua massa e, conseqüentemente aumentando a velocidade de precipitação.

A lama do *underflow* do decantador, chamada de DUCA, (gesso e hidróxidos minerais) é formado através da reação:



Ao atingir a densidade entre 1,05 e 1,1 o DUCA é transferido através de bombeamento, para o corpo A da cava da mina.

O *overflow* do decantador/espessador, que é a água limpa e isenta de U, Fe, Al e Mn, após análise, é liberado para o meio ambiente, passando pelas bacias de segurança D3 e D4 e desaguardo na represa de Águas Claras compondo os afluentes do Ribeirão do Antas. (MD-UTM-02/09)

Análises diárias são realizadas nas águas tratadas antes de seu descarte para o meio ambiente para comprovação da eficiência de remoção dos elementos que antes estavam acima do limite estabelecido pelas normas brasileiras, Conama 430, 357 e pelas normas da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) no que se refere aos elementos radioativos.

Observa-se neste sistema que há um ciclo constante de tratamento e contaminação devido ao retorno da lama residual para a cava da mina, e as permanentes adições de águas ácidas marginais a este mesmo ponto para seguirem novamente para tratamento. A quantidade de cal utilizada no processo de neutralização é cada vez mais elevada, quanto maior for o pH exigido, chegando a ser quase o dobro para elevar o pH de 10,5 para 11,5. A principal razão para elevação do pH é a remoção do Mn que somente é removido da água em pH acima de 10,5.

Para uma melhor compreensão do atual sistema de tratamento da DAM na INB, um fluxograma do processo é mostrado na FIG.10 abaixo:

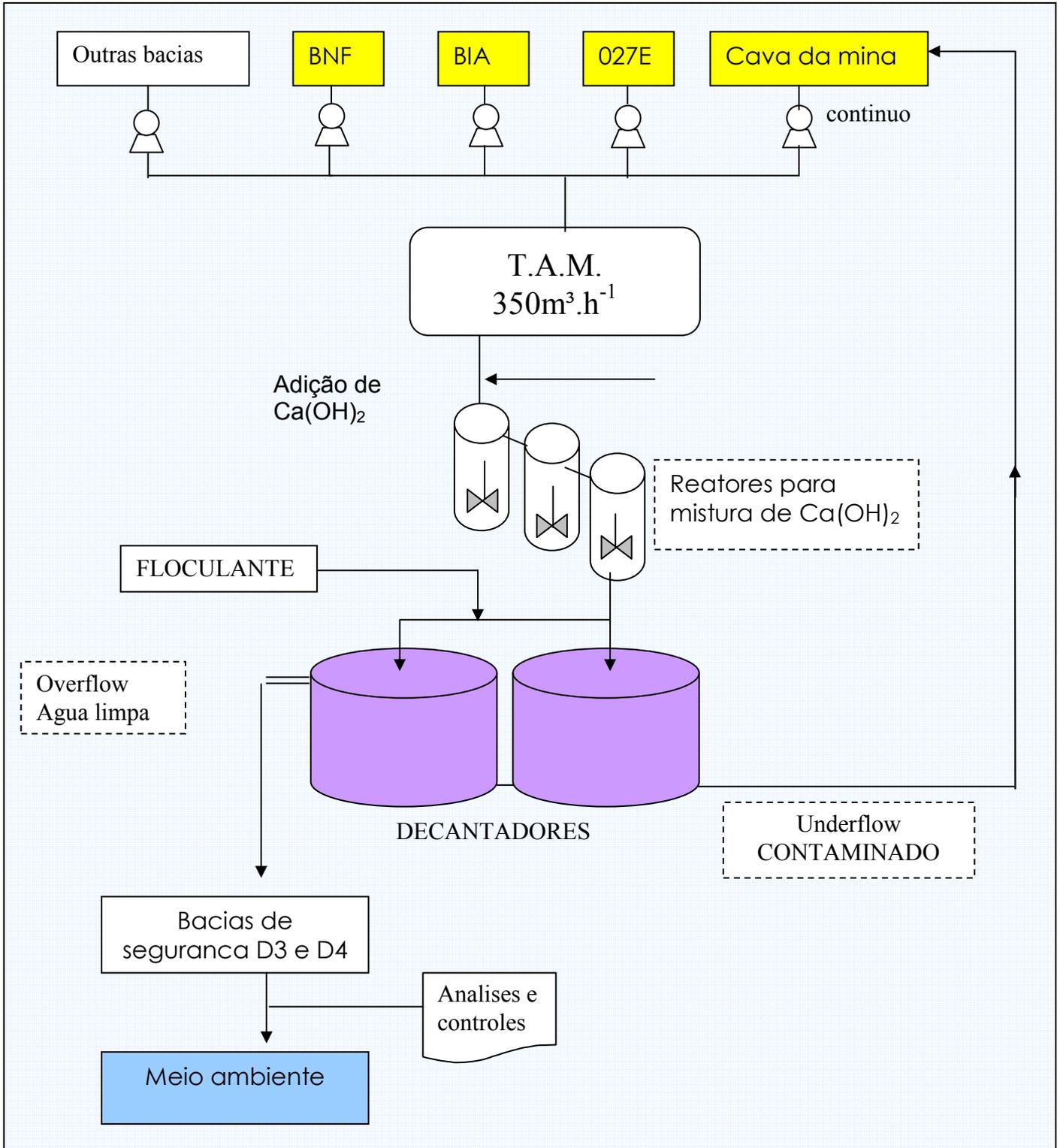


FIGURA 10 - Fluxograma do processo de tratamento de águas marginais

3.3 Ozônio

A palavra ozônio vem do grego “ozein” que quer dizer mau cheiro. O significado do nome reflete uma de suas principais características, seu forte odor quando exposto em alta concentração. (Ribeiro, 2013).

Esta característica foi observada pela primeira vez pelo químico holandês Martinus Van Mauren em 1785, próximo a uma descarga elétrica, em seguida este odor marcante foi identificado como um composto indeterminado pelo cientista alemão Christian Friedrich Schonbein em 1840 durante a oxidação lenta do fósforo branco e da eletrólise da água. (Ornelas, 2004)

Somente após duas décadas de sua descoberta, em 1867 ficou claramente identificada a composição triatômica do ozônio, contendo apenas oxigênio.

A ação germicida do ozônio foi evidenciada na França, no final do século XIX, onde começou a ser utilizado como desinfetante em Estações de Tratamento de Água (ETA). Desde então, tem sido estudado e aplicado extensivamente como oxidante e desinfetante em tratamento de águas superficiais para a produção de água potável na Europa e está cada vez mais, sendo aplicado como pré-oxidante nos Estados Unidos. (Silva e Gonçalves, 2014)

3.3.1 - Propriedades do ozônio

O ozônio, fórmula química O_3 , é um gás extremamente instável e incolor em condições atmosféricas, formado por 3 átomos de oxigênio, com massa molecular 48, ponto de congelamento a 1atm é de $-192,5^{\circ}C$, e ponto de condensação a 1 atm e de $-111,9^{\circ}C$, sua massa específica nas CNTP é de $2,14g.L^{-1}$.

O ozônio em estado líquido pode explodir facilmente por motivos de choques, faísca elétrica ou mudanças bruscas na temperatura e pressão. (Silva e Gonçalves , 2014)

A molécula de ozônio possui uma geometria triangular, onde o átomo de oxigênio central utiliza orbitais sp^2 para formar ligações σ com os demais oxigênios. Os orbitais p_z dos três oxigênios são utilizados para formar uma ligação π deslocalizada, sendo que as duas ligações desta molécula são equivalentes, com comprimentos iguais e ordem de ligação igual a $1,5 \times e^{14}$. (Mahmoud e Freire, 2007)

Segundo Ornelas (2004), em solução aquosa o ozônio possui meia vida de 165min a temperatura de 20°C e no ar, em condições normais de pressão e temperatura, 12 horas. Outros autores descrevem tempos diferentes para degradação da molécula de ozônio.

O ozônio é o segundo oxidante mais poderoso, com potencial igual a 2,1V, excedido em seu potencial de oxidação somente pelo flúor 3,0V, fato este que permite ao ozônio oxidar uma série de compostos inorgânicos e orgânicos, sendo assim um poderoso antimicrobiano. No entanto, é altamente corrosivo em equipamentos metálicos.

Outros oxidantes normalmente empregados, tais como KMnO_4 ($E=1,7\text{ V}$) e Cl_2 ($E_0= 1,4\text{ V}$), costumam levar à formação de sub-produtos que podem ser mais tóxicos que o contaminante original como é o caso dos organoclorados. Por ser muito instável o ozônio não deixa residual tóxico, sendo esta sua segunda grande vantagem sobre outros oxidantes. (Mahmoud e Freire, 2007)

A solubilidade do ozônio na água é reduzida pelo aumento da temperatura. A 0°C, a solubilidade do ozônio é 0,6401 L de O_3 por litro de água, já a 60 °C, ele se torna insolúvel (Ribeiro, 2013).

O gás ozônio possui um odor repugnante e é facilmente detectável pelos sentidos olfativos humanos em baixos níveis de 0,01 mg.L^{-1} a 0,02 mg.L^{-1} . Uma exposição por uma hora a concentrações de 2 mg.L^{-1} pode causar efeitos sintomáticos, 4 mg.L^{-1} causa efeitos irritantes, 15 mg.L^{-1} efeitos tóxicos e acima de 95 mg.L^{-1} é letal. Em exposições prolongadas pode ser letal para os seres humanos em concentrações acima de 4 mg.L^{-1} . (Silva e Gonçalves, 2014).

De acordo com Hassemer (2000), a concentração máxima de ozônio considerada segura para o homem é da ordem de 0,1 mg.L^{-1} .

A presença do ozônio em grandes altitudes filtra a radiação ultravioleta solar nos permitindo suportá-la sem perigo, por esta razão deve-se preservar a camada de ozônio. Ao contrário, na atmosfera que nós respiramos, de acordo com Chernicharo et al (2001), o ozônio em concentrações entre 0,3 e 0,5 mg.L^{-1} manifesta-se agressivo sobre as vias respiratórias e a mucosa ocular, ocorrendo casos de toxicidade aguda com aparecimento de edema pulmonar, uma concentração atmosférica de 50 mg.L^{-1} durante 30 minutos é fatal aos seres vivos.

A inalação de concentrações mais fracas, inferiores à 0,2 mg.L^{-1} , durante 3 horas ou mais, pode causar diminuição da visão noturna, acompanhada de

cansaço extremo e de incapacidade de coordenação dos movimentos. É por esta razão que a exposição média horária não deve ultrapassar, mais de uma vez por ano, $0,2 \text{ mg.m}^{-3}$ de ar.

Cuidados devem ser tomados em relação ao público ocupacionalmente exposto, nenhum caso fatal provocado pela exposição ao ozônio foi relatado, que se tenha conhecimento, mas em diferentes relatórios de operação, graves acidentes de intoxicação pelo ozônio foram descritos. Não existe tratamento específico para a intoxicação com ozônio. O tratamento sintomático consiste em apenas repouso, oxigênio, analgésico, antibióticos e anti-tosse. (Chernicharo et al, 2001).

A prevenção da intoxicação profissional pode ser obtida evitando a exposição das pessoas que sofrem de infecções ou outras doenças das vias respiratórias. Vários países fixaram TLV (*threshold limit value*) de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de ozônio, para um período de quarenta horas por semana, e valor limite para tempo de exposição de 10 min igual a $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$. O Canadá adotou normas com exposição máxima de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ durante uma hora, e $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$ durante 24 horas. (Chernicharo et al, 2001).

Nas condições normais de funcionamento, o teor de ozônio nos locais de ozonização e em suas vizinhanças deverá ser mantido abaixo de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Para isto, é necessário haver meios de destruição do ozônio residual no ar ambiente e dispositivos de ventilação. Em caso de acidente, ou concentrações mais altas é preciso dispor de meios de proteção individual.

Para as fracas concentrações em ozônio, até 5 mg.L^{-1} , o uso de uma máscara filtrante será suficiente. As máscaras empregadas devem ser feitas com materiais resistentes ao ozônio, à base de *hypalon*. Elas devem cobrir toda a face, a fim de proteger os olhos da ação irritante do ozônio. Os cartuchos filtrantes devem ser de modelos próprios para o ozônio. Por medida de precaução, o emprego das máscaras filtrantes deve ser previsto para usos de curta duração, da ordem de 30 minutos. Para teores maiores que 5 mg.L^{-1} , ou exposição muito prolongada, é preciso empregar aparelhos respiratórios autônomos, nos quais a máscara é alimentada por oxigênio comprimido. (Chernicharo et al , 2001).

O ozônio é pouco tóxico para os organismos aquáticos, sendo que os riscos mais freqüentemente evocados referem-se à formação de compostos mutagênicos, a partir dos numerosos produtos residuais industriais.

3.3.2 - Decomposição do ozônio

Em meio aquoso, o principal desencadeador da decomposição do ozônio é o ânion hidroxila (OH^-), sendo que a reação entre O_3 e OH^- desencadeia uma série de reações radicalares que levam à formação de radicais hidroxila. Tal rota de reação é bastante complexa e pode ser influenciada por uma série de fatores experimentais e pela natureza e concentração de espécies químicas presentes (Mahmoud e Freire, 2007)

Os processos oxidativos avançados são, por definição, aqueles em que o radical hidroxila (OH^-) participa como principal agente oxidante. Entre os novos processos atualmente em desenvolvimento para a descontaminação ambiental como tratamento de águas e efluentes e remediação de solos, os processos oxidativos avançados (POAs) são considerados as alternativas mais promissoras aos processos convencionais devido à alta eficiência e versatilidade, uma vez que uma grande variedade de classes de compostos podem ser totalmente mineralizadas, sendo ainda mais sustentáveis que os processos convencionais. (Ornelas, 2004).

Em função da sua elevada reatividade, o radical hidroxila deve ser produzido *in situ*. Dentre as principais formas de produção da hidroxila contam-se: Fotocatálise heterogênea, Sistema UV- H_2O_2 , Sistemas ozonizados e Sistemas Fotoeletroquímicos. “Um interesse crescente nos processos avançados da oxidação causou um retorno aos processos da radiação, especialmente a combinação da radiação com os oxidantes químicos, principalmente ozônio.” (Ornelas, 2004).

O ozônio é produzido a partir de oxigênio do ar ou de oxigênio puro no local de utilização. O gás ozônio apresenta maior solubilidade na água que o gás oxigênio, sendo treze vezes mais solúvel que este. Uma vez dissolvido na água, o ozônio molecular não é estável, pois a sua forte reatividade com numerosos compostos minerais e orgânicos faz com que o ozônio seja consumido, se desgaseifique (fraca proporção) ou se decomponha no radical hidroxila (OH^-), sob o efeito inicializador dos íons hidroxila (OH^-). Estas entidades radiculares podem reagir de novo com o ozônio para regenerar o radical hidroperóxido, que mantém a reação de consumo de ozônio, com produção de radicais hidroxila. (Mahmoud e Freire, 2007).

A presença de compostos orgânicos ou minerais que reajam com o ozônio, pode reduzir ou acelerar sua estabilidade. Os principais inibidores da decomposição do ozônio que podem inativar os radicais hidroxila são os íons carbonato e bicarbonato.

A seguir as reações com ozônio descritas por Mahmoud e Freire (2007):

- **Iniciação**

A reação entre o íon hidroxila e o ozônio leva a formação do ânion radical superóxido O_2^- e do radical hidroperoxila HO_2 como descreve a reação a seguir:

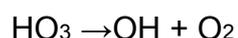
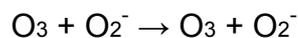


O radical hidroxila apresenta um equilíbrio ácido-base:

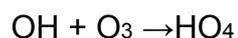


- **Propagação**

O anion radical ozonóide (O_3^-) formado da reação entre o ozônio e o ânion radical superóxido (O_2^-) decompõe-se, rapidamente, para formar os radicais hidroxila.



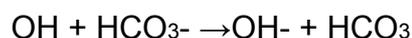
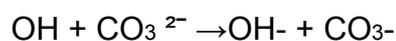
O OH pode reagir com o ozônio da seguinte maneira:



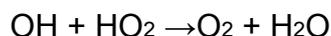
Com o decaimento de HO_4 para O_2 e HO_2 a reação em cadeia pode começar de novo. Substâncias que convertem OH para radicais superóxidos O_2^- e/ou HO_2 promovem a reação em cadeia e, são chamadas de promotoras.

- **Terminação**

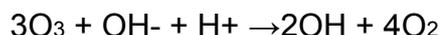
Algumas substâncias orgânicas e inorgânicas reagem com o radical hidroxila e formam radicais secundários que não produzem O_2^-/HO_2 , atuando como inibidores das reações em cadeia. Como por exemplo:



Outra possibilidade para reação de terminação é a reação entre dois radicais:



A combinação destas reações mostra que três moléculas de ozônio produzem dois radicais hidroxilas:



O radical hidroxila é um dos radicais livres mais reativos e um dos agentes oxidantes mais fortes que se tem notícia ($E=2,7$ V).

Outra característica dos radicais hidroxila, que os torna muito eficientes para degradar compostos poluentes, é sua rápida cinética de reação. Além disso, esta espécie é bem menos seletiva que o ozônio, sendo capaz de oxidar uma ampla gama de compostos.

Devido a estas vantagens, o emprego do ozônio visando a formação de radicais hidroxila, ou seja, atuando como um Processo Oxidativo Avançado (POA) é muito versátil e costuma ser bastante empregada.

Várias abordagens podem ser utilizadas com este intuito, dentre elas destacam-se o uso combinado do ozônio com OH^- , radiação UV, H_2O_2 , ultra-som, entre outros. A variação do pH costuma ser a abordagem mais simples (embora não a mais eficiente) para se obter a geração de radicais hidroxila a partir do ozônio. Geralmente, sob condições ácidas ($\text{pH} \leq 4$) o mecanismo direto (reação de ozonólise) predomina, acima de pH 10 ele se torna predominantemente indireto (reações radicalares). Para águas naturais (superficiais ou subterrâneas) com pH ao redor de 7, ambos mecanismos podem estar presentes e outros fatores como tipo do composto alvo e presença de metais de transição, contribuirão para definir a extensão de cada um deles (Mahmoud e Freire, 2007).

3.3.3 - Processo de geração do ozônio

O ozônio é encontrado em forma natural na atmosfera, ou pode ser produzida por geradores. Devido à instabilidade do ozônio, na fase gasosa, o que impede sua armazenagem, torna-se necessária sua geração *in situ*. O ozônio pode ser produzido por três diferentes técnicas: exposição do O_2 à luz ultravioleta,

eletrólise do ácido perclórico e descarga elétrica. A técnica mais importante comercialmente é por descarga elétrica, conhecida como “efeito corona”, pois gera uma quantidade maior de ozônio com menor custo.

Nesse método, o ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre os dois eletrodos, um de alta tensão e outro de baixa tensão, submetidos a uma elevada diferença de potencial elétrico. Quando os elétrons possuem energia suficiente para dissociar a molécula de oxigênio, começam a ocorrer colisões, que causam a dissociação do oxigênio e a consequente formação do ozônio. Nesse método, a produção de ozônio varia dependendo da diferença de potencial, da frequência da corrente elétrica, da constante dielétrica e do espaço de separação entre os eletrodos (Silva e Gonçalves, 2014).

Desde a construção do primeiro ozonizador por Marius Otto, os equipamentos utilizados atualmente funcionam baseados no mesmo princípio, isto é, ar ou oxigênio puro, escoando através de uma célula onde se gera a descarga elétrica, mas muitos estudos vêm sendo desenvolvidos para melhorar a eficiência dos equipamentos e gerar grandes quantidades de ozônio.

Durante a geração de ozônio é produzido calor sendo necessário o uso de sistema de refrigeração. As instalações necessitam de vários equipamentos tais como termômetro, medidores de vazão de ar, equipamentos de preparação do ar, filtros, compressor, resfriador, dispositivo de controle da voltagem, dispositivo de refrigeração de água, unidades de eliminação do excesso de ozônio, medidor da concentração de O_3 no ar antes da aplicação e na saída do excesso de gás. (Ornelas, 2004).

O ozônio é produzido por descarga elétrica num gás contendo oxigênio segundo a seguinte reação: $3 O_2 \rightarrow 2 O_3$ ($\Delta H = 284,5 \text{ kJ/mol}$). Teoricamente são necessários 2960 kJ de energia para produzir 1 kg de ozônio, mas na prática os rendimentos não ultrapassam a 5% e o consumo real de energia é de 60 a 70.000 kJ.kg^{-1} . A energia é perdida sob forma térmica, o que requer, junto ao aparelho de produção de O_3 , um sistema de refrigeração para impedir o aquecimento do gás ozônio, que provoca rápida decomposição do oxidante.

A maioria dos aparelhos industriais utiliza a descarga "corona" dentro de tubos ou revestimento metálico interno, que recebe uma alta tensão. Um material dielétrico de vidro assegura a descarga entre este eletrodo e o duplo envelope de aço inoxidável ligado à terra. (Chernicharo et al, 2001)

Quando o ar é utilizado, torna-se necessário o seu acondicionamento. Sua preparação compreende compressor de ar, sistema de refrigeração do ar comprimido quente e sistema de secagem por meio da aplicação de materiais dessecadores. Em pequenas ou médias instalações, utiliza-se sistema de secagem a frio, seguido de materiais dessecadores como os usados nos grandes equipamentos. É recomendável que a temperatura de ponto de orvalho do ar que entra nos dessecadores seja igual ou inferior a 80°C. Isto é indispensável, pois em presença de vapor de água o rendimento cai e produz óxidos de nitrogênio (NO, NO₂, N₂O₅), que reagem com a água e formam ácido nítrico, que destrói as câmaras de geração de ozônio. (Chernicharo et al, 2001)

3.3.4 Transferência do ozônio para a água

A transferência de ozônio para a água baseia-se em conceitos de equilíbrio. A solubilidade do ozônio na água pura depende da temperatura e do pH, aumenta quando a temperatura diminui e diminui quando o pH aumenta, ao passo que a velocidade de transferência depende de numerosas variáveis. A aplicação do ozônio no tratamento de águas e efluentes é sempre realizada pela dispersão do gás na água ou no efluente.

Várias formas de difusão são utilizadas, sendo as mais comuns:

- reatores ou tanques de contato para difusão de ar ozonizado através de placas porosas, aplicáveis para águas com baixa turbidez e fracamente concentradas em metais precipitáveis, isto é, geralmente em inter-ozonização e em pós-ozonização;
- hidrojatores, emulsantes e misturadores estáticos, aplicáveis principalmente para as águas brutas em pré-ozonização.

Os tanques de contato ou reatores de ozonização devem assegurar uma dupla função:

- transferir 90% ou mais de ozônio da fase gasosa para a fase líquida;
- assegurar o tempo de contato necessário para a desinfecção desejada e para as reações químicas ocorrerem.

O custo de investimento e de operação do condicionamento do gás aumentará com o aumento da quantidade de gás a ser gerado, do rendimento do gerador e se será produzido com ar atmosférico ou com oxigênio. O custo de operação está fortemente influenciado pelo custo da energia elétrica.

No cálculo dos custos também devem ser considerados os custos de secagem do ar, da destruição do ozônio em excesso para que não chegue na atmosfera, da produção de ozônio, da recuperação do ozônio em excesso, da forma de interação do gás com o efluente a ser tratado e da otimização da concentração de ozônio no gás. (Chernicharo et al, 2001)

De acordo com Ornelas (2004), entre os procedimentos para a eliminação do ozônio excedente pode-se optar pelo aquecimento à temperatura de aproximadamente 350 – 400°C, coluna de carvão ativado, diluição, decomposição catalítica ou decomposição em solução aquosa contendo NaOH e Na₂SO₃.

3.3.5 Aplicações do ozônio

- **Efluentes industriais**

A integridade de muitos ecossistemas vem sendo afetada, por uma série de atividades antropogênicas, levando a um risco de degradação irreversível do meio ambiente. O aumento populacional e o desenvolvimento das indústrias provocaram a geração de uma grande quantidade de efluentes contaminados num constante descarte em córregos, rios, lagoas e mar, sobrecarregando os ecossistemas causando grandes impactos negativos no meio.

Uma das atividades antrópicas que tem contribuído muito para a contaminação das águas é a mineração devido a ocorrência da DAM, vista no capítulo anterior, pois polui as águas com metais dissolvidos das rochas e solos e por acidificar os corpos d'água com águas com pH baixo.

Atualmente, as indústrias têm empregado tratamentos que, apesar de apresentarem eficiência na remediação de efluentes contaminados, possuem várias limitações, pois promovem uma transferência de fase do contaminante, podem gerar subprodutos tóxicos além de muitos dos métodos serem ineficientes na eliminação de microorganismos, não sendo, portanto, tratamentos sustentáveis a médio e longo prazo.

O desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de águas esta se tornando essencial à humanidade, neste sentido os tratamentos através de processos de oxidação avançada (POAs), principalmente do ozônio vem tomando destaque em muitos países, com uma ampla gama de estudos e aplicações.

Evans et al (1995) afirmam que a toxicidade dos efluentes da indústria de papel se deve não só a presença de compostos organoclorados mas que é possível encontrar mais de 300 compostos orgânicos tóxicos. Freire e Kubota, (2001), em seu trabalho relatam que a aplicação do processo de ozonização na remediação do efluente da indústria de papel tem se mostrado bastante eficiente na descoloração do efluente, na oxidação de compostos refratários, na remoção da toxicidade e no aumento da biodegradabilidade do efluente. De acordo com a pesquisa o ozônio é capaz de converter compostos de alto peso molecular em ácidos orgânicos de reduzida massa molar.

Na indústria têxtil é conhecida a alta contaminação com corantes de seus efluentes, para resolução deste problema vários métodos de tratamento são estudados, dentre eles a ozonização tem sido sugerido como sendo um processo promissor devido à capacidade de descoloração e aumento da biodegradabilidade do efluente. Durante o processo de ozonização ocorre a descoloração do efluente devido à clivagem oxidativa dos grupos cromóforos.

A clivagem destas ligações duplas conjugadas e de outros grupos funcionais faz com que as moléculas percam a habilidade de absorver luz na região visível do espectro eletromagnético. A redução da cor contribui significativamente para o reuso da água na própria indústria, podendo chegar à descarga zero. (Sevimli e Kinaci, 2002)

Sevimli e Sarikaya (2002), explicam que a capacidade do ozônio em quebrar as duplas ligações dos compostos orgânicos, faz com que as moléculas percam a habilidade de absorver luz na região visível, já a baixa remoção de carbono orgânico detectada nos ensaios é devida à oxidação incompleta dos compostos orgânicos, ou seja, o processo não atinge o grau de mineralização desejado.

A ozonização do crítico efluente farmacêutico também foi estudada por Balcioglu e Otker (2003) cuja eficiência variou muito de acordo com os tipos de contaminantes entre muitos outros fatores. Ao compararam o efeito do pH no processo de ozonização, em termos de eficiência de remoção de DQO de efluentes farmacêuticos contendo alguns antibióticos de uso humano e veterinário perceberam que o efeito do pH foi mais significativo para o caso do efluente que continha antibióticos de uso humano, sendo a eficiência de remoção de DQO em pH 3 e 11 igual a 24 e 71%, respectivamente.

- **Outras Atividades**

O ozônio tem sido utilizado não apenas para o tratamento de águas, mas também em inúmeras atividades, um exemplo de aplicação bem sucedida vem ocorrendo na indústria de processamento de alimentos como bactericida para prolongar a vida dos alimentos.

De acordo com Silva e Gonçalves (2014), o ozônio tem sido utilizado na indústria de processamento de alimentos na forma gasosa ou dissolvido em água, como água ozonizada. Ambos têm sido utilizados como um bactericida em produtos alimentares que inclui carnes, aves, ovos, frutas sucos e vegetais crus, bem como para o saneamento de superfícies de contacto com o produto.

Os Estados Unidos afirmaram nos anos 90, que o ozônio é uma substância segura para aplicação direta em produtos alimentícios (GRAS), e em 2001, o gás ozônio foi classificado pela FDA (U.S. Food and Drug Administration), como sanitizante seguro para aplicação em alimentos. Atualmente, ele é utilizado sem restrições em indústrias de alimentos nos Estados Unidos. No Brasil, entretanto, a aplicação do ozônio com essa finalidade ainda é limitada, não havendo, até o momento, uma legislação específica para o seu uso em alimentos.

O ozônio vem sendo utilizado na indústria da pesca desde 1936 de forma promissora, porém experimental e pouco documentada. Em virtude da composição química específica, a contaminação e deterioração do pescado ocorrem mais rapidamente do que em carnes de animais terrestres. Isso ocorre pela maior predisposição à multiplicação bacteriana, o que pode reduzir a vida útil do produto, passando a representar risco à saúde pública.

Nesse contexto, o O_3 surge como um método de desinfecção para retardar a decomposição, aumentar a durabilidade e melhorar a segurança alimentar dos produtos. Decorrente dessas vantagens, o ozônio tem sido aplicado durante o processamento e armazenamento do pescado. Vários estudos vêm confirmando os benefícios das aplicações do ozônio na indústria pesqueira. (Silva e Gonçalves, 2014)

Ribeiro (2013), afirma em seu trabalho que a alta reatividade, penetrabilidade e decomposição em um produto não tóxico (O_2) fazem do ozônio um desinfetante viável para os produtos alimentares. Aplicações de ozônio na indústria de alimentos são principalmente relacionadas com a descontaminação

da superfície dos produtos e com o tratamento da água. Com o objetivo de conservar os alimentos, o ozônio pode ser utilizado na forma gasosa em câmaras frigoríficas, silos e depósitos de alimentos, protegendo e conservando cereais, frutas, hortaliças, carnes e laticínios. Como a maioria das perdas pós-colheita e as perdas decorrentes da manipulação excessiva de alimentos ocorrem por ação de bactérias, fungos e infestações por insetos, a injeção direta de gás ozônio em depósitos mantém o ambiente limpo e esterilizado, mesmo quando há altos índices de calor e umidade, o que assegura maior tempo de armazenamento e vida útil dos alimentos. O ozônio pode ser utilizado dissolvido em água na lavagem ou enxágue dos alimentos, equipamentos e acessórios.

O ozônio é um dos melhores desinfetantes que atuam como oxidantes em tratamento de águas de abastecimento. Numerosos dados referentes à sua ação sobre os microrganismos estão disponíveis na literatura especializada.

Alem das aplicações já mencionadas o ozônio ainda vem sendo usado no tratamento de água de resfriamento, água para consumo humano, enxágue de desinfecção de reatores, tanques e garrafas de água mineral, tratamento de lixívia e chorume, uso em lavanderias industriais, processos de branqueamento e limpeza de piscinas. (Ornelas, 2004)

Ainda muitos estudos com aplicações de ozônio estão sendo realizados na área da saúde tanto no tratamento de diferentes patologias como na odontologia para prevenção de caries, e na esterilização dental e de peças.

3.3.6 Novos processos de ozonização

Devido aos inúmeros benefícios encontrados na aplicação do ozônio, estudos vêm sendo realizados para melhorar a eficiência da ozonização.

O grande desafio para tornar a ozonização uma tecnologia de remediação mais abrangente é atingir maiores taxas de mineralização, obtendo-se alta eficiência de remoção da carga orgânica do efluente. Neste sentido, dentre as possíveis variações do processo de ozonização aplicado à remoção de contaminantes específicos, bem como ao tratamento de efluentes industriais, a ozonização catalítica (utilizando metais) e a fotocatalise heterogênea utilizando nanopartículas, constituem as mais recentes variações do processo de ozonização. (Almeida et al, 2004)

Pesquisas recentes têm mostrado que a presença de metais de transição pode aumentar a eficiência da oxidação de uma série de espécies poluentes orgânicas por ozônio em meio aquoso. Vários metais de transição podem ser empregados para este fim, dentre eles destacam-se Fe, Mn, Ni, Co, Cd, Cu, Ag, Cr e Zn. O tipo de metal de transição usado como catalisador no processo de ozonização, a natureza da matriz a ser remediada e o pH, influem na velocidade da reação, na seletividade, no consumo de ozônio, na taxa de degradação/mineralização e no mecanismo de reação. (Mahmoud e Freire, 2007)

Alem das pesquisas usando catalisadores para aumentar a eficiência do ozônio, Mahmoud e Freire (2007) afirmam que para promover o aumento na eficiência dos processos de oxidação via ozônio, o uso de carvão ativo, que atua como um importante adsorvente tem sido bastante estudado. O carvão ativo apresenta propriedades catalíticas, devido a sua grande área superficial e os grupos funcionais que ativam a superfície, o carvão ativo aumenta a decomposição de ozônio para espécies radicalares altamente oxidantes, aumentando a eficiência do processo. A combinação de ozônio e carvão ativo tem se mostrado como uma boa alternativa para tratamento de água contendo corantes ou outros compostos orgânicos.

Alem da importância de melhorar a eficiência de ozonização, recentes avanços nos sistemas de geração de ozônio têm diminuído a energia requerida para sua produção, o que resulta em redução de custos para sua aplicação, e vem tornando sua utilização mais viável economicamente (Freire e Kubota, 2001).

3.4 Legislação de interesse

A demanda de água potável cresceu muito, tanto para o consumo humano quanto para a produção de uma infinidade de produtos dos mais diversos segmentos. A água vem se tornando um bem escasso e conseqüentemente caro. Visando o desenvolvimento sustentável e sabendo do valor intrínseco à natureza, tratados de proteção às águas e legislações foram estabelecidos, como por exemplo a resolução do Conselho Nacional do meio Ambiente (CONAMA) N°357 de 2005 complementada e alterada pela resolução N°430 de 2011 que dispõem sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos d'água.

Para esta pesquisa foram considerados os parâmetros estabelecidos nestas resoluções com foco nos parâmetros físicos e inorgânicos conforme descrito na TAB.03 abaixo:

TABELA 03 Padrões de lançamento de efluentes resoluções 357/2005 e 430/2011.

Item	limite	
pH	Entre 5 e 9	
Temperatura	Inferior 40°C com variação inferior a 3°C do corpo receptor	
Materiais sedimentáveis	Ausente em lagos e lagoas c/ velocidade de circulação nula ou nos demais até 1ml.L ⁻¹	
Material flutuante	ausentes	
Elemento	Limite	Símbolo
Arsênio total	0,5 mg.L ⁻¹	As
Bário total Ba	5,0 mg.L ⁻¹	Ba
Boro total	5,0 mg.L ⁻¹	B
Cádmio total	0,2 mg.L ⁻¹	Cd
Chumbo total	0,5 mg.L ⁻¹	Pb
Cobre dissolvido	1,0 mg.L ⁻¹	Cu
Cromo	0,1 mg.L ⁻¹ / 1,0 mg.L ⁻¹	Cr ⁺⁶ / Cr ⁺³
Cobalto	0,05 mg.L ⁻¹	Co
Estanho total	4,0 mg.L ⁻¹	Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg.L ⁻¹	Fe
Fluoreto total	10,0 mg.L ⁻¹	F
Manganês dissolvido	1,0 mg.L ⁻¹	Mn
Mercúrio total	0,01 mg.L ⁻¹	Hg
Níquel total	2,0 mg.L ⁻¹	Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg.L ⁻¹	N
Prata total	0,1 mg.L ⁻¹	Ag
Selênio total	0,30 mg.L ⁻¹	Se
Sulfato	250 mg.L ⁻¹	SO ₄
Sulfeto	1,0 mg.L ⁻¹	S
Zinco total	5,0 mg.L ⁻¹	Zn
Vanadio	0,1 mg.L ⁻¹	V
Urânio	0,02 mg.L ⁻¹	U
Cloreto	250 mg.L ⁻¹	Cl

Estas legislações determinam que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam as condições padrões estabelecidas na resolução.

Sendo o foco principal deste estudo a remoção do elemento Mn dos efluentes da UTM-Caldas foi considerada apenas as resoluções do CONAMA, acima citadas, pertinentes a este estudo e nas quais o limite para o manganês dissolvido no efluente a ser lançado em corpos d'água e de 1mg.L^{-1} .

Mesmo não sendo tema de estudo desta pesquisa, vale ressaltar, que em relação aos elementos radioativos presentes nos efluentes, de acordo com a lei nº6189 de 16/12/1974 compete a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) estabelecer normas, regulamentos e especificações, que assim o fez e elaborou diversas diretrizes e resoluções que estabelecem limites para liberações de efluentes contendo elementos radioativos, os quais devem ser rigidamente tratados e controlados pela INB e fiscalizados pela CNEN.

3.5 – Manganês

De acordo com Fernandes (1997), no processo de lavra do urânio na UTM Caldas, foi realizado o tratamento do minério extraído, que inclui os sistemas de britagem, moagem e espessamento. Durante o processo de britagem secundária era feita adição de pirolusita, um dos principais minérios de manganês (63% de MnO_2) e de rocha fosfática com o objetivo de oxidar o U^{+4} a U^{+6} , permitindo a extração do urânio durante a etapa de lixiviação acida. Foram adicionadas 36.000 toneladas de pirolusita no processo de extração do U, o que justifica o fato do Mn estar em concentrações tão altas nas águas dos efluentes gerados na UTM Caldas, sendo este o mais significativo metal contaminante das águas no local, o que não era explicado apenas pela drenagem acida de minas.

O manganês, representado pelo símbolo Mn, é o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre, pertence ao grupo de metais de transição, com número atômico 25, massa molar de $54,938045 \text{ g.mol}^{-1}$, massa específica entre $7,21$ e $7,44 \text{ g.cm}^{-3}$ e ponto de fusão e ebulição respectivamente de 1245°C e 2061°C . É um elemento refratário, duro, quebradiço, facilmente oxidável, com grande afinidade pelo oxigênio e enxofre e quando puro tem coloração cinza prateado.

Embora esteja amplamente disperso nas rochas, não há conhecimento da ocorrência de manganês em sua forma elementar. O manganês encontra-se na natureza combinado com outros elementos, formando minerais, na sua maioria óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos. São conhecidos mais de cem minerais de manganês, entretanto, pouco mais de uma dezena, constituem minerais de importância econômica. (Rebelo, 2013).

De acordo com Almeida,(2010), os principais minerais que contêm manganês são a Braunita com teor de 66,6% de Mn, Hausmanita com 72% de Mn, Manganita com 62,5%, Nsutita 62,9%, Pirocroita 61,7%, Pirolusita 63,2%, Ramsdelita 63,2%, Romanechita 45-60%, Tefroíta 54,3%, Bixbyita com 52,1%, Rodocrosita 47,6%, entre alguns outros com menor teor de Mn. Dentre eles os óxidos constituem as mais importantes fontes comerciais de manganês, destacando-se a criptomelana (59% Mn), pirolusita, a romanechita e a manganita.

3.5.1 Produção de manganês

De acordo com o DNPM³, a produção mundial de manganês em metal contido chegou a 16,3 milhões de toneladas em 2013, tendo a África do Sul como principal produtor com 23,3% do total, seguida pela Austrália e China, ambos com 19% cada, o Gabão ficou com 12,3%, da produção, o Brasil manteve-se na posição de quinto maior produtor global com 7,2%. Das reservas mundiais de 566 Mt (milhões de toneladas), o Brasil possui 8,8%. Os principais compradores de manganês e derivados produzidos no Brasil em 2014 foram China (48%), Argentina (17%) e França (17%) nos bens primários, Argentina (47%), Países Baixos (9%) e Estados Unidos (7%) nos semimanufaturados, Paraguai (98%) nos manufaturados e Alemanha (22%), Chile (17%) e Argentina (12%) nos compostos químicos.

O manganês no Brasil ocorre quase sempre acompanhado de mineralizações de ferro e sílica, a classificação do minério pode ser feita de diversas formas, de forma geral pode ser feita em função do teor de Mn em relação a outros elementos que o acompanham, assim minérios de manganês com teor maior que 46% são considerados de alto teor e entre 34 e 46% são de médio teor. (Almeida, 2010)

Outra forma usada pelo Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia (CETEM), no estudo elaborado por Sampaio et al (2008), classifica os produtos de manganês de acordo com as suas utilizações comerciais. Assim, são conhecidos três tipos principais de produtos: grau químico, grau metalúrgico e grau bateria, cujo uso depende, em geral, do teor de manganês no produto.

Grau Químico - Os concentrados de manganês do tipo químico possuem o menor teor (35%) de Mn. Esses produtos estão distribuídos em mercados pequenos, tais como: aditivos para combustível, inibidores de fumaça, tratamento de solda e metal, na indústria do vidro para mudança de cor do vidro, entre outros. Os mais importantes produtos obtidos com base no minério grau químico incluem o permanganato de potássio e o sulfato de manganês.

³ <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/manganês-sumario-mineral-2014>

Grau Metalúrgico - contém entre 38 e 55% de Mn. Aqueles com 48% de Mn são considerados como padrão pela indústria, e, em relação a eles, são baseados os preços dos demais. Outros aspectos importantes relativos à qualidade dos produtos incluem: a razão Mn/Fe, preferencialmente em torno de 7,5/1, conduzindo a um metal padrão ferro-manganês, com teor de 78% de Mn. Outro aspecto é o teor de impurezas como: alumina, sílica e óxido de cálcio.

Grau bateria – com maior frequência contém 63% de MnO₂. Um concentrado típico contém entre 70 e 85% de MnO₂, isto é, entre 44 e 55% de Mn. Minérios de manganês, contendo pirolusita, com teores de MnO₂ entre 70 e 80%, são usados na forma natural para fabricação de baterias. Nessa aplicação o produto de manganês não deve conter impurezas de cobre, níquel, cobalto e arsênio, além de possuir no máximo 4% de óxido de ferro. Produto com alto teor de pureza como o Dióxido de manganês eletrolítico – EMD, contém acima de 85% (MnO₂).

Devido ao seu elevado grau de pureza o EMD, contém maior quantidade de oxigênio por unidade de volume. Tal característica provoca um aumento na reatividade do produto, aumentando a capacidade energética da pilha alcalina, por esta razão sendo muito usado para este fim. Uma análise típica de uma bateria fabricada com EMD revelou MnO (92%), Mn (60%), H₂O (1,52); com vários contaminantes, tais como ferro, cobalto e cromo. O EMD pode ser utilizado também na confecção de um aço inoxidável especial. (Sampaio et al, 2008)

Conforme dados do DNPM⁴ o preço médio do mineral de manganês (considerando teor médio de 41% de Mn) em 2015 foi de U\$111,00 por tonelada.

O valor do dióxido de manganês eletrolítico por ter alto grau de pureza é muito mais caro que o minério natural com valores entre U\$1,33 e U\$2,00 por KG com teores variando entre 85 e 91% de MnO.

⁴ <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/manganês-sumario-mineral-2015>

3.5.2 Aplicações do manganês

Segundo Rebelo, (2013) o principal emprego do manganês (95%) se dá na indústria siderúrgica, onde se consomem aproximadamente de 10-30 kg de minério para produzir 1t de aço. O restante (5%) é utilizado em outros segmentos como nas indústrias química, cerâmica, elétrica e de fertilizantes.

Na indústria metalúrgica o uso do Mn está associado a produção de aços especiais e em alguns casos é empregado para eliminação de impurezas como o enxofre. Outro emprego comum é na confecção de ligas metálicas com Cu, Zn, Al, Sn e Pb, ligas nobres contendo altos teores de silício e 65% de Mn são utilizadas na confecção de aço inoxidável. (Almeida, 2010)

Além das aplicações metalúrgicas o manganês é utilizado em vidros, fogos de artifícios, no branqueamento e desinfecção (permanganato de potássio - KMnO_4), como agente de aumento da octanagem da gasolina sem chumbo, em verniz, fungicidas, suplementos alimentares para animais, como catalisadores em processos de oxidação catalítica heterogênea com ozônio (Lima et al, 2014), além de sua aplicação em pilhas e baterias de uso comercial.

O MnO_2 é uma das matérias-primas principais para a produção de pilhas combustíveis. Uma das técnicas hidrometalúrgicas apropriadas para a remoção de metais pesados associados ao óxido de Mn é a extração por solventes. No caso da lixiviação ácida sulfúrica de minérios de manganês, onde o licor obtido apresenta os metais solubilizados sob a forma de seus cátions, empregam-se extratantes orgânicos catiônicos. (Carvalhido et al, 2001)

De acordo com Rebelo, (2013) a reação do minério de manganês com ácido sulfúrico e álcool etílico forma um sal, o sulfato de manganês, que é um composto inorgânico de fórmula MnSO_4 muito utilizado comercialmente. Em 2005 aproximadamente 260 milhões de kg/ano de sulfato de manganês foram produzidos mundialmente. Ele é o precursor para o metal manganês de muitos compostos químicos.

Solos deficientes em Mn são remediados com este sal (sulfato de manganês), que pode ser obtido facilmente a partir de minérios contendo manganês.

3.5.3 Manganês e as plantas

O manganês é um elemento essencial para o crescimento e o desenvolvimento das plantas. Apresenta efeitos expressivos na nutrição das plantas, tanto do ponto de vista de deficiência como de toxicidade.

A eficiência agronômica do fertilizante contendo manganês depende das características do adubo. A ocorrência de deficiência desse elemento em plantas cultivadas em solos aos quais foram adicionados fertilizantes contendo esse micronutriente sugere que nem todo o manganês contido nos fertilizantes está disponível às plantas. (Bastos et al , 2007)

A determinação da parcela de manganês contido no fertilizante que está "disponível" para os vegetais, não é feita pelos laboratórios no Brasil, uma vez que a legislação brasileira que define e regulamenta as fontes de micronutrientes, faz referência apenas, em termos de garantia, ao teor total, sem nenhuma exigência quanto à solubilidade, eficiência de absorção, transporte na planta e à sua eficiência agronômica.

No estudo realizado por Bastos et al (2007), o manganês na forma de sulfato de Mn, foi solubilizado praticamente todo, indicando que neste estado o Mn presente poderá ser melhor disponibilizado às plantas, outras considerações de sua pesquisa foram que: fontes contendo MnO disponibilizaram mais Mn às plantas que as fontes contendo o MnO₂, que compostos em estado amorfo têm mais fácil dissolução e portanto, estão mais disponível às plantas quando adicionados ao solo do que se estivessem em forma cristalina e que o teor total de Mn não indica a real disponibilidade deste micronutriente nos fertilizantes.

3.5.4 Manganês e o homem

O manganês é um metal essencial também para os humanos e animais, e está presente em baixas concentrações em todas as dietas.

O manganês é encontrado em todos os tecidos e é necessário para o funcionamento normal de aminoácidos, lipídios, proteínas, metabolismo em geral. As famílias de enzimas dependentes de Mn incluem oxidoredutases, transferases, hidrolases, liases, isomerases, ligases, arginase, glutamina sintetase, descarboxilase fosfoenolpiruvato, e superóxido dismutase (SOD Mn⁻). O Mn está

envolvido na função de inúmeros sistemas dos órgãos. Ele é necessário para a função imune, regulação do açúcar no sangue e energia celular, reprodução, digestão, crescimento ósseo e na defesa contra os radicais livres. O Mn em conjunto com a vitamina K suporta coagulação do sangue e hemostasia.

Sua principal via de ingestão é através de alimentos e água, porém podem ocorrer exposições por inalação principalmente em indivíduos expostos ocupacionalmente ou que vivem em áreas próximas à indústrias que utilizem compostos de manganês. (Aschner e Aschner , 2005).

Os seres humanos mantêm níveis estáveis de Mn nos seus tecidos, isto é conseguido através do controle homeostático de absorção e excreção. No entanto, exposição à altas concentrações no ar de Mn pode resultar em elevações nos níveis de Mn nos tecidos. A acumulação excessiva de Mn no sistema nervoso central (SNC) estabelece um quadro clínico referido como manganismo, assemelhando-se ao mal de Parkinson. (Aschner e Aschner , 2005)

Paganini et al (2015) afirma que o corpo humano em condições normais, mantém em níveis adequados a quantidade de Mn necessária no organismo, o metal é absorvido no intestino delgado e a maior parte ingerida se acumula no fígado, de onde se dirige para as demais porções do corpo.

A carência de Mn pode causar perda de peso, fragilidade óssea, dermatite, náuseas degeneração do ovário ou testículos afetando a capacidade reprodutiva, além de prejudicar a função pancreática e o metabolismo de carboidratos.

O excesso de Mn pode causar anorexia, alucinações, dificuldade de memorização, insônia, dores musculares e doenças pulmonares e neurológicas. Pessoas que consomem água com níveis de manganês acima da média apresentam sintomas como rigidez muscular, tremores das mãos e fraqueza. Em animais foi constatado que o excesso de Mn no organismo provoca mudanças no cérebro. O consumo ideal deve estar entre 1 a 5 mg.dia⁻¹. (Paganini et al , 2015)

O quadro neurológico provocado por excesso de Mn foi primeiro descrito por Couper em 1837 em trabalhadores escoceses que processavam minério de Mn em uma fábrica de produtos químicos, sabe-se que a evolução da doença depende da intensidade e da duração da exposição. A disfunção neurológica desenvolve-se de modo contínuo e segue três etapas:

Primeira - caracterizada por efeitos não específicos como astenia, anorexia, apatia, cefaléia, hiperosmia, espasmos, dormência nas pernas, astralgias e irritabilidade, na Segunda - ocorrem alterações psicológicas e psicomotoras e Terceira - ocorre uma síndrome clinicamente similar ao Mal de Parkinson (Parkinsonismo mangânico), que se caracteriza por rigidez muscular, tremores e inabilidade de andar para trás. Os efeitos neuropsicológicos nas crianças decorrentes da exposição crônica em níveis ambientais, têm sido associados ao déficit cognitivo, hiperatividade e déficit de atenção. (Menezes Filho, 2009).

De acordo com organização mundial da saúde⁵ (2011), os alimentos são a principal fonte de exposição de manganês na população em geral, a Food and Nutrition Board do Institute of Medicine dos EUA (IOM) definiu como adequado, níveis de ingestão de manganês em $2,3 \text{ mg.dia}^{-1}$ para os homens e $1,8 \text{ mg. dia}^{-1}$ para mulheres. Níveis de ingestão adequados de manganês também foram criados para outros grupos etários: os valores foram de $0,003 \text{ mg.dia}^{-1}$ para crianças desde o nascimento até 6 meses, $0,6 \text{ mg.dia}^{-1}$ para crianças de 7 meses a 1 ano, $1,2 \text{ mg.dia}^{-1}$ para crianças de 1-3 anos, $1,5-1,9 \text{ mg.dia}^{-1}$ para crianças de 4 -13 anos e $1,6-2,3 \text{ mg.dia}^{-1}$ para adolescentes e adultos.

A OMS concluiu após diversos estudos que a ingestão para adultos de $8-9 \text{ mg.dia}^{-1}$ é segura, avaliou também em pesquisas, que o percentual de absorção do total de Mn ingeridos ficou entre 7,7 e 10,2% e que vários fatores podem influenciar o grau em que o manganês em alimentos é absorvido após a ingestão. Estes incluem ingestão de fibra dietética, ácidos oxálico e fítico, que tendem a diminuir a absorção de manganês, dietas com deficiência de ferro levam a um aumento da absorção de ferro e manganês, a absorção também está relacionado inversamente com o nível de cálcio na dieta.

Um valor de referência calculado pela OMS para o teor de Mn em água potável, considerando uma máxima ingestão diária tolerável (TDI) de 11 mg.L^{-1} e 20% do TDI sendo da ingestão de 2L de água por dia, tem-se o valor de $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$, no entanto, neste valor poderá acarretar sabor desagradável da água, além de ser um valor muito acima dos valores encontrados nas águas dos EUA, assim nos estudos realizados, concentrações inferiores a $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ foram geralmente mais aceitáveis pelos consumidores.

⁵ http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/manganese.pdf

3.6 - Terras raras

De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) o termo terras raras é usado para indicar os elementos da série do lantânio de número atômicos 57 a 71 e os elementos escândio ($Z=21$) e ítrio ($Z=39$). (Abraão, 1994).

Assim os elementos escândio (Sc), ítrio (Y), lantânio (La), neodímio (Nd), cério (Ce), praseodímio (Pr), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb), e lutécio (Lu) são conhecidos como terras raras (TR).

O termo terras raras foi dado devido a sua ocorrência na forma de óxidos que tem aparência de terra, quando na época, século XVIII, não se conheciam os óxidos e suas transformações e acreditavam que eram raros pelo pouco conhecimento geológico e por não conhecerem as jazidas de minerais que continham estes elementos. Hoje se sabe que a expressão é inadequada, uma vez que os elementos são metais e se encontram em relativa abundância na crosta terrestre. (Queiroz, 1988)

Os elementos de terras raras (TR) apresentam propriedades químicas semelhantes ocorrendo na natureza frequentemente associados no mesmo mineral, sua estrutura atômica caracteriza-se pelo preenchimento progressivo e preferencial de elétrons à camada 4f. Os elétrons da camada 4f encontram-se na região interna à camada de valência sendo blindados pelos elétrons da camada 5s e p, explicando facilmente a semelhança química por apresentarem o estado de oxidação +3 como o mais estável, sendo que o cério e o térbio podem apresentar também o estado de oxidação +4 e o európio e o itérbio apresentam os estados de oxidação +2. (Seneda, 2006)

As diferenças de propriedades químicas e físicas dependem do número de elétrons do orbital 4f, o aumento de elétrons F produz uma atração maior em relação ao núcleo aproximando as camadas eletrônicas, fenômeno denominado de contração lantanídica, e tem como consequência diminuição do raio e volume atômico dos íons trivalentes, na solubilidade dos compostos e na estabilidade dos complexos (Queiroz 1988).

Por apresentarem acentuada semelhança de comportamento físico e químico, e estarem associados no mesmo mineral, é muito difícil a separação de

cada um dos elementos constituintes das terras raras.

De acordo com Queiroz (1988) a cristalização e precipitação fracionada, a oxido-redução, a formação de complexos e a precipitação posterior constituíram em alguns dos mais aplicados processos clássicos para a separação desses elementos, porém, devido a suas limitações, tais processos ficaram obsoletos e novos processos mais eficientes, como a troca iônica e a extração por solventes estão sendo utilizados. No entanto, a oxido-redução e precipitação posterior, ainda sobrevive devido a sua utilidade e facilidade.

Algumas terras raras mudam facilmente de grau de valência, adquirindo propriedades diferentes. A exploração desse fato permite algumas separações de grande utilidade como por exemplo o Ce^{+3} é facilmente oxidado a Ce^{+4} , tornando-se mais facilmente hidrolisável que as outras terras raras, sendo melhor separado. O processo de oxido-redução realizado pelas empresas utiliza $H_2O_2/NH_4OH/ar$.

Em geral, na indústria, usam-se métodos associados, predominando fatores econômicos e tecnológicos que variam em cada país. A tecnologia de separação das TRs constitui-se atualmente em um tema reservado, mantida protegida nos países industrializados que já efetuam a separação individual dos metais. No entanto, percebe-se que a separação é geralmente realizada por extração com solventes especiais sintetizados e não disponíveis comercialmente, sendo realizada no final a troca iônica para a obtenção dos elementos individuais de terras raras de alta pureza (Queiroz, 1988).

Seneda (2006), confirma que os principais métodos de fracionamento das terras raras são a troca iônica e a extração por solvente.

3.6.1 - Minerais de terras raras

De acordo com Seneda, (2006) são muitos os minerais que contêm terras raras, no entanto, os principais são a monazita, xenotima, gadolinita, bastnaestita e apatita. Ainda Abraão (1994) afirma que os minerais perovskita, fluorita, e zircão (zirconita), que já são processados para obtenção de outros elementos, poderão ser fontes potenciais de TR podendo ser recuperadas como subproduto. No Brasil há três principais minerais que podem ser considerados para a exploração industrial, a monazita, a xenotima e a bastnazita

De forma geral se pode dividir os minerais de TR em grupos de terras céricas que concentram maior quantidade de terras raras leves (La ao Eu), terras ítricas contendo maior concentração de terras raras pesadas (Gd ao Lu e o Y) e o grupo de terras médias (Sm - Ho) (Seneda, 2006). Ou como afirma Queiroz (1988) utilizar uma classificação arbitrária, sendo as terras raras leves (La-Eu) e pesadas (Gd-Lu).

O Brasil, considerando as reservas oficiais, tem a segunda maior reserva de TR do mundo, porem se computadas as ocorrências de terras raras relevantes em todo Brasil possivelmente teremos a maior reserva mundial, no entanto, cabe dizer que a China atualmente é a maior produtora de terras raras do mundo respondendo por 97% da produção mundial dos 17 metais chamados de terras raras. (Silva e Campos, 2016).

De acordo com o Relatório de Minerais Estratégicos – 2015 do Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM)⁶, as terras raras assim como o potássio e o enxofre são minerais estratégicos para a balança comercial do Brasil devido a dependência de importação destes elementos.

O minério de TR mais comum no Brasil e no mundo é a monazita, porem a monazita praticamente não contém terras raras pesadas. As terras raras pesadas (Dy, Tb, Eu) têm maior valor do que as terras raras leves (Ce, La, Nd e Pr). É essencial o domínio da tecnologia de separação de óxidos pelo Brasil, pois o preço do concentrado de terras-raras é muito baixo. O uso adequado das reservas de terras raras brasileiras pode impulsionar indústrias de alta tecnologia no Brasil. (Silva e Campos, 2016).

Como os metais de terras raras são usados em componentes de alta tecnologia, são considerados estratégicos para países como Japão, Coréia do Sul, China e Estados Unidos, os maiores fabricantes de tecnologia consumidores destes metais.

3.6.2 - Aplicações de terras raras

As terras raras por sua difícil separação por vezes pode ser utilizada na forma de mistura de seus metais, chamado de “mischmetal”, e este é usado como elemento de liga em ferros fundidos e em algumas ligas especiais. Os elementos

⁶ www.ibram.gov.br

separadamente apenas ficaram disponíveis em grande quantidade nos anos 1960, quando se iniciou o aperfeiçoamento do processo de extração por solvente. Európio já era essencial nessa época, fornecendo o “melhor vermelho” para televisores coloridos. No início dos anos 1970, ímãs de SmCo permitiram miniaturização de muitos equipamentos, viabilizando por exemplo o Sony “Walkmen. (Silva e Campos, 2016)

Os metais de TR têm diversos campos de aplicações como catalisadores de petróleo, polimento de vidros especiais (óxido de cério), ligas de aço, pedras de isqueiro, lasers, aplicações em alta tecnologia como é o caso da energia verde (turbinas eólicas e células fotovoltaicas), carros híbridos elétricos, ímãs permanentes de alto rendimento, supercondutores, sensores, luminóforos e na comunicação à distância. Os metais de TR são essenciais para o desenvolvimento de tecnologias, como smartphones, televisores de tela plana, motores para carros elétricos, entre outros.

As maiores aplicações de terras-raras em termos de valor agregado são em ímãs e fósforos luminescentes.

A maioria dos Ímãs permanentes utilizados baseia-se na composição (NdPr)FeB, às vezes com adições de disprosio. Esses ímãs são especialmente adequados em aplicações que requerem miniaturização, por exemplo em alto falantes de telefones celulares. A tendência atual é a instalação de turbinas eólicas cada vez maiores, e elas necessitam de ímãs de TR, muito mais leves que ímãs de ferrite.

Um exemplo de aplicação em alta tecnologia dos metais TR é o carro híbrido Toyota Prius, onde se pode encontrar os diferentes elementos de terras raras no motor elétrico híbrido, no gerador, nos vidros do farol, nos motores elétricos, no conversor catalítico, na bateria de NiMH híbrido, como aditivo do combustível diesel, nos vidros e espelhos, na tela de cristal líquido e nos sensores dos componentes eletrônicos.

Quanto aos fósforos luminescentes o európio é usado em lâmpadas fluorescentes, é também responsável pelo vermelho e azul, e o térbio pela luz verde num sistema de cores muito utilizado inclusive em televisores. No caso de LEDs, um sistema simples e econômico de produzir luz branca substitui európio e térbio pelo ítrio e cério de menor valor. (Silva e Campos, 2016)

A TAB.04 elaborada por Silva e Campos (2016) apresenta uma síntese das aplicações dos metais de TR.

TABELA 04 – Resumo das principais aplicações dos metais de TR

Uso	Aplicações	
Ímãs	Peças automotivas Atuadores Sistemas de comunicação Sistema antibloqueio Unidades de disco rígido Motores de acionamento Acionamento elétrico e de propulsão Rolamentos sem atrito Ressonância magnética	Refrigeração magnética Ligas magnetostrictivas Microfones e alto-falantes (amplificar sinal) Tecnologias de gravação magneto-óptica Disco de armazenamento magnético Tubos de microondas Motores (veículos híbridos) Geração de energia (turbinas eólicas) Radares
Catalisadores	Refino de petróleo O processamento químico Os conversores catalíticos	Aditivos para diesel Filtros de poluição industrial
Eletrônica	Tubos de raios catódicos (CRT) Lâmpadas fluorescentes compactas sistemas de comunicação Fósforos Luminescentes Contra-medidas eletrônicas Fibra óptica Posicionamento global por satélite(GPS)	Sistemas de orientação Lasers Display de cristal líquido (LCD) Fósforos de imagens médicas Sensores de temperatura ópticos Plasma Display Panel Smart phones
Vidros	Lentes da câmera Vidro óptico Polimento compostos Espelhos de controle térmico	Vidro resistente UV Imagiologia de raios-X Telas coloridas
Cerâmica	Capacitores Corantes	Sensores Cintiladores
Ligas metálicas	Peças de aeronaves e motores a jato Alumínio / magnésio Ferro fundido Células de combustível Armazenamento de hidrogênio	Pedras de isqueiro Baterias de níquel-hidreto metálico Aço Superligas
Outros	Revestimentos Fertilizantes Traçadores médicos Radioterapia	Barras de controle nuclear Pigmentos Baterias recarregáveis Tratamento de água

A área de estudos agronômicos também vem realizando pesquisas com os metais de TR devido sua ocorrência nos minerais de apatitas e fluoritas,

principais matérias primas para a fabricação de fertilizantes fosfatados, resultando em quantidades relevantes de TR nesses fertilizantes que podem influenciar o comportamento, crescimento e saúde de plantas. (Vilela, 2015).

Também na tecnologia nuclear e na medicina como agente de imagens em tomografia ocorre o uso de metais do grupo TR (Seneda, 2006)

Mais recentemente outros estudos vêm surgindo na área biomédica, Walkey et al (2016), explica que a aplicação biológica do óxido de terras raras começou a sério por volta de 2006, com estudos inovadores mostrando que nanopartículas de óxido de cério exibiram caráter antioxidante em modelos de cultura celular. Estes estudos acenderam uma área de pesquisa que tem agora um grupo maior de cientistas envolvidos, a chamada “nanoceria”, ou seja, o uso de nanopartículas de óxido de cério para aplicações biomédicas.

A nanopartícula de cério mostrou-se promissora como antioxidante catalítico no tubo de ensaio, em modelos de cultura de células e em modelos de estudos com animais. No entanto, dada a reatividade na superfície destas nanopartículas, a utilização biológica de nanoceria como ferramenta terapêutica ainda apresenta muitos desafios.

O comportamento biológico de uma nanopartícula, incluindo a sua biodistribuição, a farmacocinética, a toxicidade, a dissolução, e eliminação, depende das suas propriedades físicas e químicas. No passado, assumiu-se que as propriedades de uma nanopartícula num sistema biológico seriam as mesmas que possuem em ambiente mineral. Recentemente, pesquisadores descobriram que nanopartículas ao interagirem com um conjunto de biomoléculas solúveis em um ambiente biológico levam à formação de uma coroa biomolecular adsorvida.

A coroa biomolecular altera o tamanho, carga de superfície, e a composição da nanopartícula, dando-lhe uma identidade biológica que é distinta da sua identidade sintética. É a identidade biológica que é "vista" pelas componentes de um sistema biológico. Observou-se também que a interação com diferentes moléculas tais como proteínas e lipídios alteram o comportamento da nanopartícula de cério. O estudo dessas nanopartículas continuará na interface da biologia, ciência biomédica e ciência dos materiais para os anos vindouros. (Walkey et al)

3.6.3 - Mercado de Terras Raras

No ano de 2015, os preços de terras-raras despencaram, devido a uma combinação de fatores que inclui superprodução na China e atividades de mineração na Austrália e Estados Unidos. Como consequência, projetos com custo elevado são de difícil viabilidade econômica. Neste cenário fica difícil a viabilidade de minas baseadas exclusivamente na exploração de terras-raras. A solução é explorar as terras-raras como subproduto de minas já existentes, por exemplo, as minas de nióbio, tântalo ou estanho. (Silva e Campos, 2016).

As TR com maior valor comercial atualmente são Nd, Pr, Tb, Dy e Eu. Os metais Ce e La têm diversas aplicações, mas são muito abundantes apresentando menor custo. O concentrado de TR tem baixo valor comercial, assim a separação de óxidos de terras raras é essencial para agregar valor.

Na minas de extração de urânio da INB em Caldas ocorre a presença do minério monazita, em cuja composição possui terras raras leves com significativa presença de Ce, La, Nd, Pr e Sm .

O valor comercial destes metais pode variar em grandes proporções de um ano para outro de acordo com diversos fatores econômicos e políticos do mercado externo. Considerando os metais de TR mais significativos presentes na UTM Caldas, a TAB.5 apresenta os valores dos metais no ano de 2015, obtidos no relatório Sumario 2015 do departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM .

TABELA 05 - Valores de algumas terras raras em 2015

elemento	US\$/kg
Óxido de cério, 99% mínimo (pureza)	5,00
Óxido de disprósio, 99% mínimo (pureza)	320-360
Óxido de európio, 99% mínimo (pureza)	680-730
Óxido de lantânio, 99% mínimo (pureza)	5,00
Óxido de neodímio, 99% mínimo (pureza)	56-60
Mischmetal (65% cério, 35% lantânio)	5,8-6,30
Sm metal 99% min	17-20
Sm óxido 99% min	2,4-2,7
Pr metal 99% min	95-100
Pr óxido 99% min	65-68

Fonte: DNPM – Sumario mineral 2015

4 – METODOLOGIA

4.1 – Efluentes estudados

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

a) BNF - Bacia Nestor Figueiredo - (FIG.11)

Águas resultantes da drenagem do bota fora 4

Localização GPS: E=346.184,00 N=7.573.030,00



FIGURA 11 – Vista superior da bacia Nestor Figueiredo –BNF

Fonte: autora

b) BIA - Bacia Ivan Antunes – (FIG.12)

Efluente resultante da percolação das águas do bota fora 8

Localização GPS: E=344.188,00 N=7.571.041,00



FIGURA 12 – Vista superior da bacia Ivan Antunes –BIA

Fonte : Autora

c) Cava da mina - (FIG.13 e 14)

As águas da cava da mina têm sua origem nas surgências em seu interior, nas contribuições pluviométricas e na drenagem contínua da bacia BNF que é bombeada para a cava da mina.

Localização: E=345.200,00 N=7.572.335,00



FIGURA 13 - Vista superior da Cava da Mina.



FIGURA 14 – Vista do Ponto de coleta de água da cava da mina

d) 027E – Barraginha - (FIG.15)

localização: E=345.836,00 N=7.569.599,00

Água proveniente da drenagem da bacia de rejeitos

Amostra coletada no ponto 540.



FIGURA 15 – Vista da bacia 027E

Todas estas bacias possuem pH entre 3 e 4,5 e estão contaminadas com metais pesados principalmente manganês.

Os ensaios foram realizados inicialmente em escala laboratorial e posteriormente em campo na UTM-Caldas na INB com a montagem pela empresa Brasil Ozônio de uma unidade piloto para geração e transferência de ozônio.

Os ensaios para esta pesquisa, que são explicados a seguir, foram divididos da seguinte forma:

- Caracterização físico química de amostras das 4 principais bacias. Com análises realizadas no CQMA e no LRA, laboratórios do IPEN.
- Planejamento experimental – variação de tempo, ph e temperatura em um fatorial 2³.
- Ozonização de amostras de efluentes das 4 bacias.
- Neutralização do pH dos efluentes tratados com ozônio para padrão de lançamento no curso d'água (pH rio local 6,5). Comparar com sistema de tratamento atual na INB.
- Ensaio de campo – validar resultados do laboratório - realizado apenas com efluentes da bacia 027E. (ponto 540 da INB)

4.2 Amostragem e caracterização das amostras

4.2.1 – Amostragem

Para realização dos ensaios de laboratório, amostras de água das bacias foram coletadas em recipientes de 20L novos, lavados no local da coleta com a água a ser coletada, a seguir foram cheios, lacrados e enviados para o laboratório do centro de combustível nuclear (CCN) no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)/CNEN-SP. No laboratório os recipientes foram armazenadas em locais a sombra e cobertas para evitar incidência de luz.

Durante os ensaios de campo amostras do efluente antes e após o tratamento também foram coletadas.

As coletas ocorreram em datas diferentes ao longo deste estudo:

- 1 coleta – julho / 2014 - coletado de amostras das bacias, BNF, BIA, CAVA e 027E – 2L para caracterização inicial. e 80L da bacia BNF e BIA para ajustar o sistema montado no laboratório e iniciar ensaios com O_3 .
- 2 coleta – janeiro / 2015 - Coleta de água da 027E – Barraginha ponto 540 para ensaios de ozonização e neutralização.
- 3 coleta - fevereiro / 2015 - coleta de diversas amostras. Início trabalhos de campo.
- 4 Coleta – julho / 2015 - coleta na bacia BNF
- 5 Coleta - 08/10/2015 - amostras da bacia BIA e da Cava da mina (FIG.16)
- 6 coleta - 23/10 / 2015 - amostras da bacia 027E
- 7 Coleta – janeiro / 2016 – ensaios finais na instalação de O_3 no ponto 540 da bacia 027E (FIG.17)



FIGURA 16 Coleta Cava da mina



FIGURA 17 - Coleta no ponto 540 – 027E

4.2.2 – Caracterização das amostras

Inicialmente foi realizado a caracterização química das bacias em estudo, entre elas análise do pH e a presença dos elementos a seguir: Mn, Fe, Al, Ni, Cu, Zn, B, Cr, Se, Ag, Ba, Pb, P, Ca, La, Na, Mg, K, Co, Mo, Y, Nd, Ce, V, U, Hg, As, F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻.

Foi realizada análise radiométrica ambiental: Ra²²⁶, Ra²²⁸, Pb²¹⁰, Pb²¹⁰, alfa e beta totais.

Os ensaios de caracterização foram realizados utilizando as técnicas analíticas apresentadas nas TAB.6 e 7:

TABELA 6 – Técnicas utilizadas neste estudo no Laboratório do CQMA do IPEN.

Técnica Analíticas utilizadas	Análises
<ul style="list-style-type: none"> • Potencial de hidrogénio iónico ou pH <p>É o índice que indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de um meio. O caráter ácido de uma solução está relacionado com a concentração de ions H⁺ presente na solução (quanto mais forte é um ácido, maior é a concentração desses iões na solução). A escala de pH varia entre o valor mínimo 1 (acidez máxima), e o máximo 14 (acidez mínima ou basicidade máxima). A 25 °C uma solução neutra tem um valor de pH = 7.</p> <p>pHmetro) marca IONLAB modelo PHB500</p>	<p>pH</p>
<ul style="list-style-type: none"> • <u>Espectrometria de emissão óptica com plasma – acoplado indutivamente - ICP OES</u> <p>A técnica de ICP-OES é baseada na medida da intensidade da radiação emitida, quando um átomo ou íon excitado pelo plasma retorna ao seu estado fundamental. A excitação da espécie ocorre quando seus elétrons mais externos têm seu nível de energia aumentado, passando do estado fundamental para o excitado, devido a colisão com elétrons ou íons argônio existentes no plasma. O elétron não é estável em níveis mais altos de energia, portanto retorna a seu estado fundamental, emitindo a energia que foi absorvida, sob a forma de energia luminosa. Os elétrons da espécie emitem linhas espectrais, tantas quantas forem suas possíveis transições</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Espectrômetro de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente-ICP-OES, marca Spectro Modelo M120 ✓ Método de adição padrão 	<p>Mn, Fe, Al, Ni, Cu, Zn, B, Cr, Se, Ag, Ba, Pb, P, Ca, La, Na, Mg, K, Co, Mo, Y, Nd, Ce, V</p> <p>U</p>

<p>• Espectrometria de Absorção atômica</p> <p>A espectroscopia de absorção atômica (AAS) baseia-se no princípio que estabelece que os átomos livres em estado estável podem absorver a luz a um certo comprimento de onda. A absorção é específica a cada elemento, nenhum outro elemento absorve este comprimento de onda.</p> <p>Espectrômetro de absorção atômica - AAS marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 800</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ com geração de vapor Frio ✓ por forno de grafita 	<p>Hg</p> <p>As</p>
<p>Cromatografia de íons ASTM4110 – cromatógrafo iônico marca Dionex DX120</p> <p>Método de separação e determinação de íons com base em resinas trocadoras de íons. O princípio de separação é uma troca de íons do analito com os íons fixados no trocador de íons</p>	<p>F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻</p>
<p>Espectrometria de Fluorescência de raio X por dispersão de comprimento de onda, marca Bruker , modelo Tiger S8</p> <p>A espectrometria de fluorescência de raios-X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra assim como estabelecer a concentração em que cada elemento se encontra presente na amostra. A análise é baseada no fato de que os elementos químicos emitem radiações características quando submetidos a uma excitação que no caso são os raios X, que podem ser medidas.</p>	<p>Mn, Fe, Al, Ni, Cu, Zn, B, Cr, Se, Ag, Ba, Pb, P, Ca, La, Na, Mg, K, Co, Mo, Y, Nd, Ce, V, U</p>
<p>Difração de RX - Bruker, modelo Advance D8 técnica para determinação das fases cristalinas de um sólido. Na maioria dos sólidos, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (RX). Ao incidir um feixe de RX em um cristal, o mesmo interage com os átomos, originando o fenômeno de difração. Cada substância tem um padrão de difração, e medindo-se os ângulos de difração, pode-se caracterizar uma substância</p>	<p>Análise do precipitado</p>

TABELA 7: Análises realizadas no Laboratório de Radiometria Ambiental no IPEN-CNEN-SP

Equipamento	Análises
Espectrometria gama passiva de alta resolução	Ra ²²⁶ , Ra ²²⁸ , Pb ²¹⁰
Detector proporcional de fluxo gasoso – LB770 – EG&G Berthold – medida de alfa total de BaRaSO ₄	Atividades de Ra ²²⁶ , Ra ²²⁸
Detector proporcional de fluxo gasoso – LB770 – EG&G Berthold – medida de beta total de PbCrO ₄	Concentração de Pb ²¹⁰
Detector proporcional de fluxo gasoso – LB770 - Berthold	Alfa e beta totais

As mesmas técnicas acima citadas foram utilizadas para realizar análises em amostras após o tratamento com ozônio.

4.3 Ensaio em Laboratório

4.3.1 – Sistema de oxidação avançada com ozônio (O₃) instalado no laboratório

Utilizou-se para realização dos ensaios o laboratório do Centro do Combustível Nuclear - CCN do IPEN/CNEN-SP, onde foi montado uma instalação para ozonização, composta por um concentrador de oxigênio, um gerador de ozônio BRO3-Plus2 da Brasil Ozônio, um tubo Venturi, uma bomba auto escorvante, caixa reservatório que operou como reator e acessórios para recirculação do efluente a ser tratado. O Concentrador de O₂ e o Gerador de O₃ foram instalados e cedidos para realização dos ensaios pela empresa Brasil Ozônio.

Para gerar ozônio, o equipamento foi alimentado com oxigênio gerado no concentrador de oxigênio com eficiência de 94% de O₂, operando em 5L.min⁻¹.

A concentração máxima obtida de O₃ no gás foi de 32g.Nm⁻³ e uma capacidade de produção de ozônio de 9,6 g.h⁻¹. A capacidade hídrica deste sistema é de 40L de efluente por ensaio.

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

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

Os ensaios de ozonização foram realizados fazendo uso do sistema ilustrado na FIG.18.

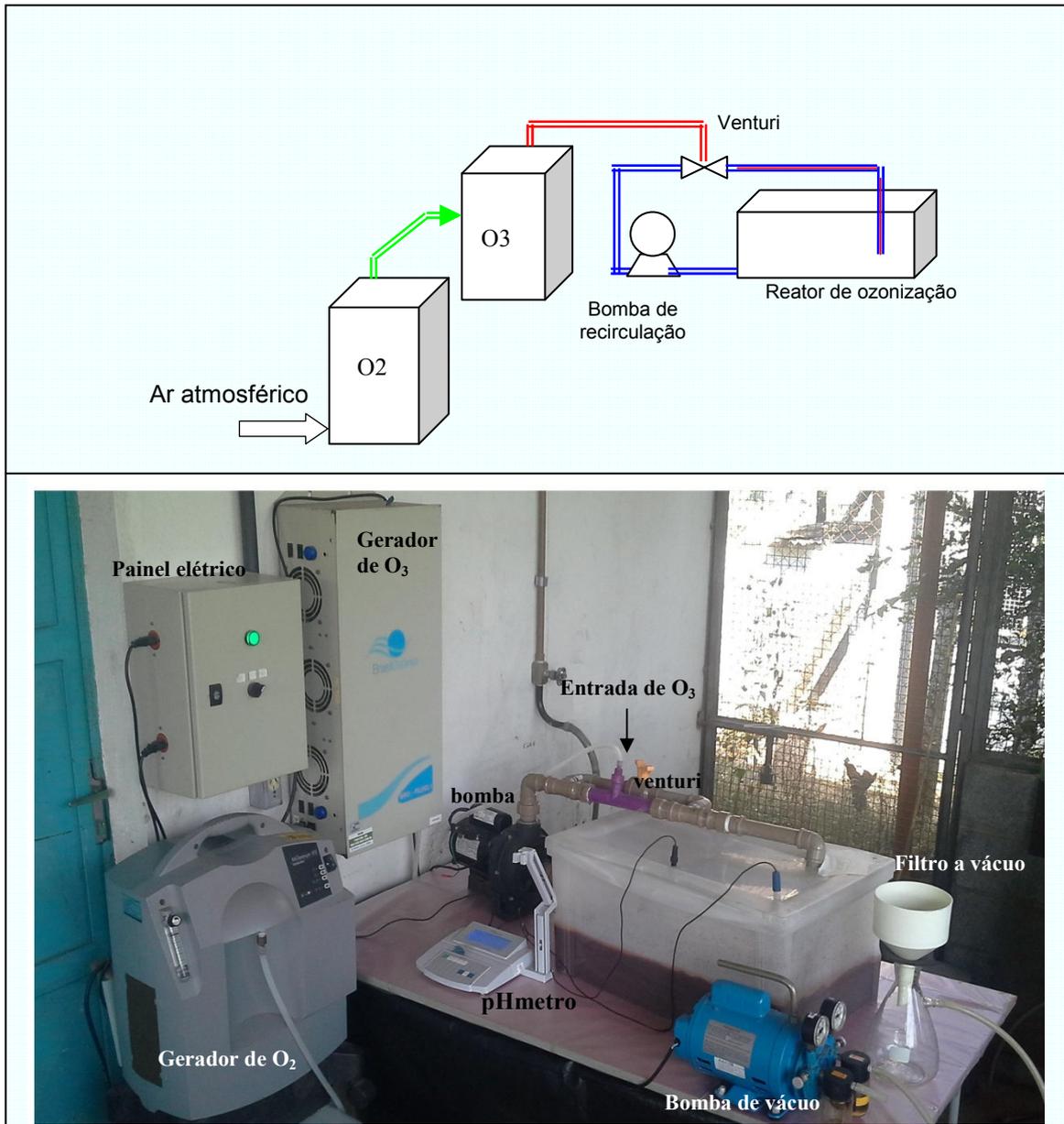


FIGURA 18 – Esquema do sistema laboratorial de oxidação avançada com O_3

Fonte: Autora

4.3.2 – Ozonização das amostras de efluentes das bacias da UTM Caldas

Amostras de efluentes de cada uma das principais bacias estudadas nesta pesquisa foram trazidas para o laboratório, uma a uma das amostras foram ozonizadas no sistema montado no laboratório. Amostra de 40 L do efluente a ser tratado foi depositado no reator e com auxílio da bomba, recirculou no sistema recebendo ao passar pelo tubo venturi o gás ozônio. Aplicou-se ozônio de forma contínua, por 60 minutos, amostras de 80ml foram coletadas após um minuto de aplicação de O_3 , depois em 2 min, 3 min, 4 min, 5 min e a seguir foram coletas

amostras a cada 5 minutos até completar 60 minutos. As amostras foram encaminhadas para análises como comentado no capítulo 4.2.2.

A presença de elementos radioativos também foi analisada antes e após a ozonização para avaliar seu comportamento no processo de oxidação com ozônio, embora não seja este o foco deste trabalho.

4.3.3 – Planejamento experimental

Os planejamentos experimentais têm como objetivo métodos estatísticos que permitem planejar um experimento com diferentes níveis para os fatores de interesse. Tais procedimentos proporcionam aos experimentos eficiência e rapidez e algumas vezes economia.

Um planejamento experimental fatorial é frequentemente aplicado em experimentos envolvendo vários fatores em que é necessário estudar o efeito conjunto dos fatores sobre uma determinada resposta. O mais importante dos planejamentos experimentais fatoriais são os do tipo 2^k , onde envolvem k fatores e somente dois níveis para cada fator. Esses níveis podem ser quantitativos, ou qualitativos. Um planejamento fatorial em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é o mais simples de todos eles. Havendo k fatores, o planejamento irá requerer uma réplica completa de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo chamado desta forma de planejamento fatorial 2^k . (Montgomery et al, 2004).

Para o desenvolvimento do planejamento experimental para esta pesquisa, foi montada uma combinação de tratamentos conforme descrito na TAB.8, os resultados foram avaliados utilizando o fatorial 2^3 .

TABELA 8 - Combinação de tratamentos para realizar o planejamento experimental

Temp. °C	25	35	35	45	45	35	35	45	45	40	40	40	40	40	40	40	31,6	48,4	
tempo min	0	10	30	10	30	10	30	10	30	20	20	3	10	20	20	20	36	20	20
pH	3,57	3	3	3	3	9	9	9	9	0,96	11,4	6	6	6	6	6	6	6	6

Para cada tratamento foram analisadas as concentrações dos elementos: Mn, Zn, Fe, K, Ca, Al, La, Ce, Nd, Th, U, F^- , SO_4^- , NO_3^- .

4.3.4 - Neutralização do pH dos efluentes tratados

Sendo um dos objetivos deste estudo a redução do uso de Cal hidratada no tratamento dos efluentes e havendo a necessidade de neutralizar esta água acida para descarte em corpo d'água, o ensaio realizado analisou o consumo de cal para neutralizar os efluentes das bacias BNF e 027E após a oxidação dos metais presentes com ozônio. Bacias escolhidas por conter respectivamente os maiores e menores teores de metais dissolvidos.

Em paralelo foi replicado no laboratório o atual sistema de neutralização realizado na UTM-Caldas utilizando cal hidratado Ca(OH)_2 e comparado os dois sistemas para verificar o consumo de cal em cada método.

Para realizar o ensaio de tratamento apenas com Ca(OH)_2 , chamado neste estudo de “branco”, ou seja, sem aplicação anterior de O_3 , foi coletada amostras de Cal na INB, o mesmo que é utilizado na UTM Caldas, e preparou-se o leite de cal (Ca(OH)_2) na proporção de 1litro de água destilada em 150g de cal. Amostras de 2L das bacias BNF e 027E foram neutralizadas com adição controlada e registrada de Ca(OH)_2 até o pH 11,5 conforme o tratamento atual, para remoção dos elementos contaminantes.

Para o ensaio de neutralização após ozonização foi coletado 2L de água da bacia 027E tratada com ozônio e adicionou-se leite de cal como no ensaio em Branco, agora apenas até o pH 8,5. Todo consumo foi registrado.

Para identificar o melhor momento no processo para realizar a neutralização foi medido o consumo de cal hidratada no efluente tratado com ozônio sem filtrá-lo antes para separar os sólidos precipitados e depois da filtração e remoção dos precipitados.

Os resultados do ensaio em branco e dos ensaios de neutralização após oxidação com O_3 filtrando e sem filtrar foram comparados. Este ensaio foi realizado com amostras da bacia BNF e 027E.

Ao término de cada ensaio de neutralização foram coletadas amostras para análise de manganês, fluoreto, alumínio, zinco, cério e lantânio. Nas bacias Bia e cava o ensaio foi realizado apenas para contabilizar consumo de cal sem realização das análises químicas.

4.4 – Ensaio de campo na UTM de Caldas

4.4.1 Instalações para ensaios de campo

Em um segundo momento desta pesquisa, foram realizados ensaios em campo, na mina da INB, para consolidar os resultados encontrados no laboratório.

Na INB foram montadas duas instalações piloto pela empresa Brasil Ozônio, uma para tratamento em sistema contínuo das águas da bacia BNF e outra para tratamento da Bacia 027E no ponto 540, chamada de Barraginha.

O esquema apresentado na FIG.19 e 20 mostra a montagem do Conjunto Piloto instalado na INB. Este sistema consiste de 2 containers de equipamentos mostrado na FIG.21, um para gerar oxigênio e outro para gerar ozônio e dos reatores, FIG. 22, que podem ser ligados em conjunto ou individualmente de forma possibilitar vários ensaios simultâneos e maior ou menor tempo do efluente no sistema.

A seguir dados do sistema montado na INB para ensaios de campo, fornecidos pela Brasil Ozônio e pela INB:

- **Conjunto motobomba:**

Bomba centrífuga de 3 Cv, vista na FIG. 23 com altura manométrica mínima de 6 m.c.a. e máxima de 27 m.c.a; vazão mínima de 8,4 m³/H e máxima de 36,8 m³/H; pressão máxima (sem vazão) 28 m.c.a.

Vazão de bombeamento: Q= 25 m³/h (atribuída para o ponto central da curva da bomba)

Diâmetro da tubulação na sucção e recalque: 2" DN 60 D interno= 0,0534 m

Diâmetro da tubulação no recalque: 1,5" DN 50 D interno= 0,044 m

Altura manométrica calculada da instalação hidráulica do reator: H_{man}= 6,92 m pela curva característica da bomba modelo BC-92 S/T R/F 2,5" de 3 cv e rotor de 127 mm, irá recalcar uma vazão aproximadamente de 35 m³/H para a altura manométrica de aproximadamente 7 m.c.a.

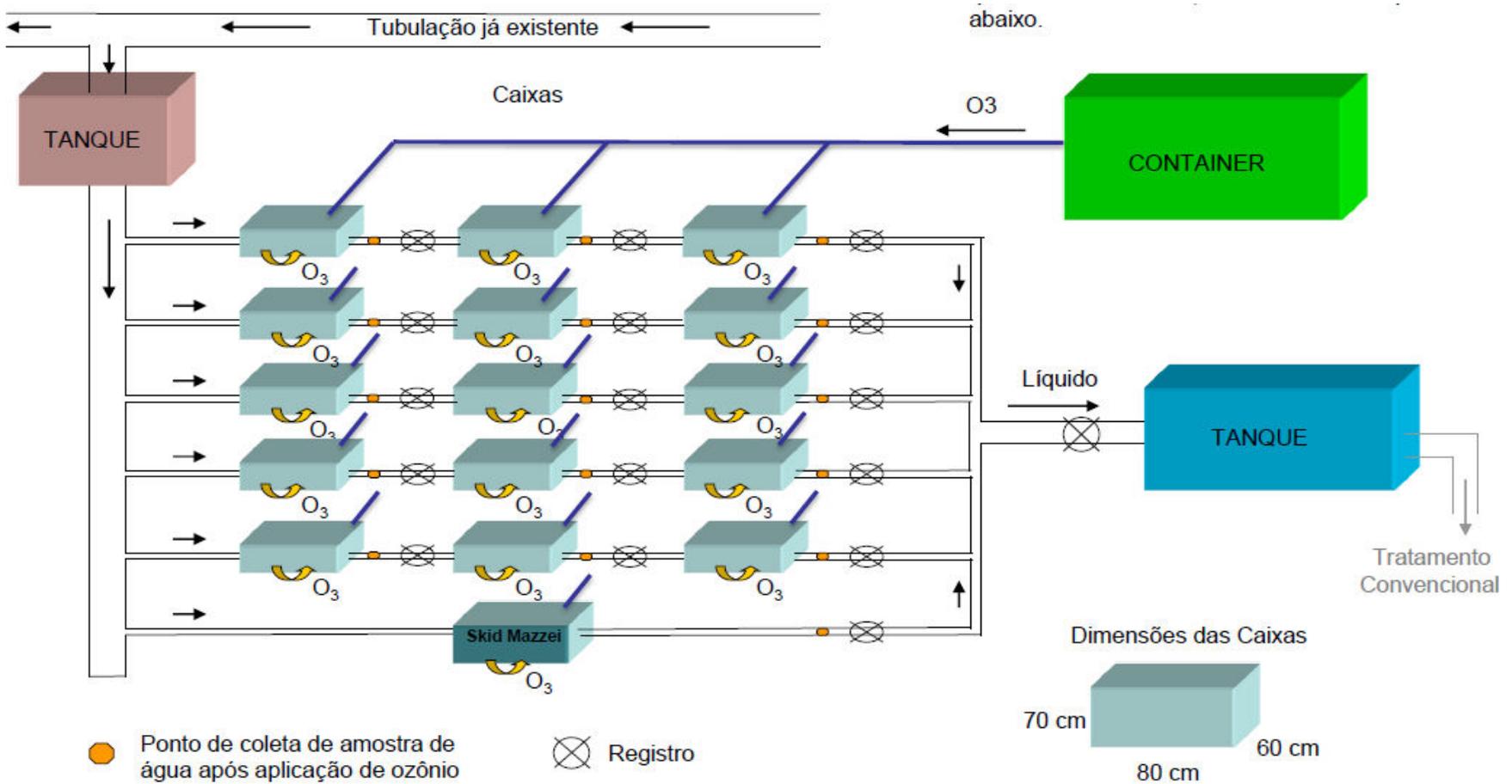


FIGURA 19 – Esquema da instalação de ozonização instalado na UTM Caldas pela empresa Brasil Ozônio.

Fonte: Brasil Ozônio

O sistema pode ser melhor visualizado nas imagens abaixo:



FIGURA 20 - Vista panorâmica do sistema instalado para tratamento da bacia 027E - containers e reatores



FIGURA 21- Container O_2 a direita e O_3 a esquerda
Fonte: Autora



FIGURA 22- Reatores
Fonte: Autora

- **Injetor venturi:**

Sistema com injetor de gás: Nível de referência NR= 0 m, o centro do eixo da bomba; (FIG. 23).

Vazão de bombeamento:

$Q^* = 25 \text{ m}^3/\text{h}$ (vazão entregue até a divisão baypass e injetor Venturi)

Diâmetro da tubulação na sucção e recalque: 2" DN 60 D interno= 0,053m

Diâmetro da tubulação pós Venturi: 1,5" DN 50 D interno= 0,044 m



FIGURA 23 - Bombas (verde) e Venturi (lilás) no sistema piloto

Fonte: Autora

- **Capacidade hídrica do reator:**

Volume total de cada reator e de aproximadamente 228 L, sendo o volume da 1ª câmara de $\pm 57 \text{ L}$, da 2ª câmara e de $\pm 22,8 \text{ L}$, da 3ª câmara e de $\pm 57 \text{ L}$, volume 4ª câmara de $\pm 28,5 \text{ L}$ e da 5ª câmara e de aproximadamente 57L.(FIG. 24 e 25)

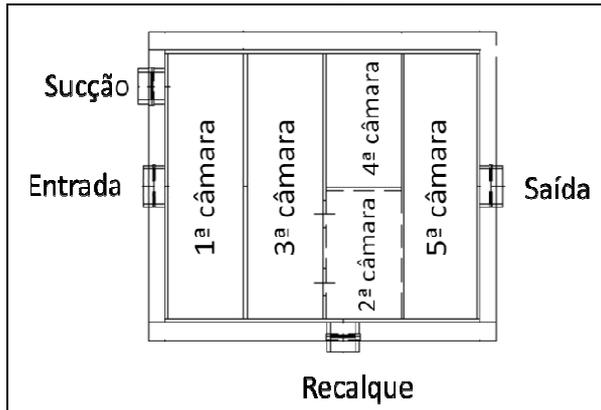


FIGURA 24 Vista superior do reator
Fonte: Brasil Ozônio



FIGURA 25 Reator em operação
Fonte: Autora

- **Geradores de ozônio**

Cada container possui 36 geradores modelo BRO3-PLUS4.1 (FIG. 26) da empresa Brasil Ozônio, sendo que cada gerador produz até 25 g.h^{-1} de O_3 e concentração de O_3 de até 65 g.m^{-3} de gás. Assim, cada contêiner possui capacidade de produzir até 900 g.h^{-1} de O_3 .

Considerando uma vazão de $3 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ o tempo de detenção do fluido no reator será de 4,56 minutos, com uma vazão de recalque da bomba de aproximadamente de $35 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$. Capacidade de recirculação pelo injetor Venturi/"by pass" será de 11,67 vezes em cada reator.

O sistema montado permite variar a vazão de entrada de efluente nos reatores, bem como variar o fluxo de oxigênio (FIG. 27), a concentração de ozônio, a produção de O_3 e o numero de reatores em serie.



FIGURA 26 Geradores de O_3
Fonte: autora



FIGURA 27 Controle de O_2
Fonte: autora

Ao variar a vazão de efluente, o tempo de residência do líquido no sistema varia conforme a TAB.09 abaixo, medida pela equipe da INB. O gráfico pode ser visualizado na FIG 28.

TABELA 09. Variação da vazão e tempo de detenção do fluido por reator.

Vazão (L.h ⁻¹)	Tempo (minutos)	Vazão (L.h ⁻¹)	Tempo (minutos)
100	136,8	1600	8,55
200	68,4	1700	8,05
300	45,6	1800	7,6
400	34,2	1900	7,2
500	27,36	2000	6,8
600	22,8	2100	6,51
700	19,54	2200	6,22
800	17,1	2300	5,95
900	15,2	2400	5,7
1000	13,68	2500	5,47
1100	12,44	2600	5,26
1200	11,4	2700	5,07
1300	10,52	2800	4,88
1400	9,77	2900	4,71
1500	9,12	3000	4,56

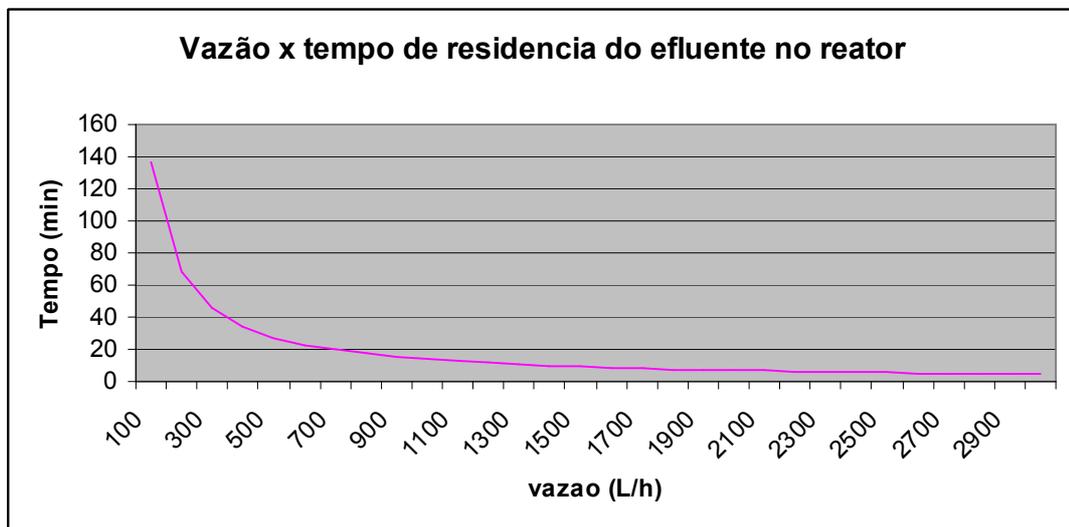


FIGURA 28 – Gráfico do *tempo de detenção do fluido no reator com a variação da vazão*.

Por ser um sistema contínuo e os ensaios ocorrerem com vazões superiores a 1000 L.h⁻¹, aguardou-se o intervalo de 15 minutos entre um experimento e outro no mesmo reator, atendendo o tempo descrito na tabela.

4.4.2 – Experimento de campo

Logo após a instalação do sistema piloto de ozonização pela Brasil Ozônio na INB, foram realizados ensaios preliminares com efluentes da bacia 027E, coletado no ponto 540, para ajustar o sistema e conhecer as condições de operação que poderiam levar a oxidação máxima do manganês.

O sistema montado na UTM Caldas ao contrario do sistema do laboratório opera em regime contínuo, logo os parâmetros a serem variados são a vazão de entrada de água, e a produção de ozônio (numero de dielétricos para produção de O_3 , concentração de O_2 e O_3), mas o tempo de ozonização não foi considerado uma vez que o sistema é contínuo.

A escolha de trabalhar com o efluente da bacia 027E se deve ao fato de conter menor concentração de metais e não conter urânio e tório.

Dois experimentos foram realizados em campo:

4.4.2.1 - Ensaio preliminar no sistema instalado na UTM Caldas

No ensaio preliminar o sistema foi ajustado para trabalhar com 3 reatores conectados em serie, o efluente ao passar por cada reator recebia o gás ozônio através da passagem pelo tubo Venturi instalado em cada reator, o efluente vindo da bacia 027E e armazenado em um tanque foi direcionado durante os ensaios para o reator 1, quando este se enchia, o efluente passava para o reator 2 e em seguida para o reator 3 para finalmente sair para o sistema normal de tratamento da UTM Caldas.

Este ensaio preliminar foi realizado em duas configurações, na configuração 1 o equipamento foi ajustado para trabalhar com vazão de água de $1500 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ e oxigênio ajustado para $16\text{L}.\text{min}^{-1}$ obtendo uma produção de $67\text{g}.\text{h}^{-1}$ de O_3 , na segunda configuração a vazão de efluente foi a mesma e o oxigênio ajustado em $20\text{l}.\text{min}^{-1}$ gerando uma produção de O_3 de $75\text{g}.\text{h}^{-1}$.

4.4.2.2 - Ensaio variando vazão de efluente e produção de O_3

Este ensaio também foi realizado com águas acidas da Barraginha (027E) no ponto 540, foram variados os parâmetros vazão de água Q em $\text{L}.\text{h}^{-1}$ e a

produção de ozônio (g.h^{-1}). Para gerar uma variação na produtividade de O_3 é necessário variar o Fluxo de O_2 que alimenta o gerador e o número de gavetas que contem os dielétricos que produzem o O_3 , sendo possível colocar até 6 gavetas por reator. (FIG. 29).



FIGURA 29 – (Da esquerda para direita) válvula de ajuste de O_2 , manômetro de ajuste de vazão de efluente e gavetas com dielétricos

Cada instalação contem 3 reatores de mistura conectados em serie, onde o efluente após encher o primeiro passa para o segundo e depois para o terceiro e finalmente sai para o sistema da INB.

Cada caixa de reator de mistura é capaz de armazenar 228L de água (FIG.30) e pode receber individualmente ozônio em concentrações diferentes que podem ser alteradas, no entanto, para este experimento, aplicamos ozônio apenas no primeiro reator e dela coletamos amostra para cada condição de vazão e produção de O_3 alterada.



FIGURA 30 - Reatores em serie e Vista do reator operado

Fonte: autora

Para cada variação de parâmetro foi aguardado 20 minutos para que nas vazões estudadas a água do reator fosse homogeneizada, apresentando toda ela a mesma característica.

Por conter um volume menor de metais dissolvidos o efluente desta bacia (027E), após a ozonização gera uma massa muito pequena de precipitado sendo difícil sua análise posterior, por esta razão em 4 condições estudadas neste ensaio, após a passagem pelas 3 caixas todo volume dos 3 reatores foi filtrado e o precipitado formado foi então analisado. O volume total de líquido tratado e filtrado em cada uma das 4 condições foi de 600L.

Nos ensaios de filtragem para obter uma maior massa de precipitado, enchemos todos os reatores da serie e aguardamos 30 minutos desde o inicio da aplicação e enchimento das caixas para garantir que a água presente nos 3 reatores fossem homogêneas e continuamos aplicando ozônio apenas no primeiro reator.

Para separação solido-liquido foi utilizado um filtro a vácuo (FIG.31) e posteriormente um filtro prensa para filtrar o precipitado formado em 4 experimentos, ambos testados anteriormente em ensaios no laboratório.

O filtro a vácuo tinha capacidade para filtrar 58L por vez e levou 4horas para filtrar 600L, enquanto o filtro prensa realiza um processo continuo e levou 1h para filtrar o mesmo conteúdo, ambos com excelente eficiência.



FIGURA 31 – Filtragem a vácuo do efluente ozonizado, saída do líquido filtrado e sólidos retidos no filtro.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – Resultado da caracterização química das amostras de efluentes

Antes dos ensaios de oxidação dos metais pesados nas amostras de efluentes das bacias da INB, foram realizadas análises para caracterização química destes efluentes com o objetivo de conhecer sua composição, quais metais estão presentes e seus teores, visando analisar a legislação vigente, escolher a bacia que iríamos iniciar a atividade, planejar os ensaios, testar o sistema e determinar os elementos de estudo e posterior análise.

Análises de emissões de radiações alpha (α) e beta (β) nestes efluentes foram realizadas como mostra a TAB.10..

Na TAB.11, podemos observar os resultados da caracterização das amostras coletadas em cada uma das bacias e a comparação com os limites estabelecidos pela legislação para lançamento de efluentes em águas doce.

Identificou-se que os resultados para os elementos Mn, Zn, As, Al, Se, F, U e Th estão acima do limite estabelecido pelo CONAMA nas resoluções 357 e 430.

Os resultados mostram atividade radioativa devido a presença de radionuclídeos da família do urânio e do tório. Novas análises sobre o comportamento dos radionuclídeos na ozonização foram realizadas durante os ensaios.

Com base nestes dados iniciamos os ensaios de oxidação no modelo montado no laboratório com os efluentes das bacias BNF e BIA e posteriormente na bacia 027E e cava da mina.

TABELA 10 – Emissões de radiações α e β totais nas amostras de efluentes.

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

TABELA 11 - Caracterização química dos efluentes da INB

	BNF	BIA	027E Ponto 540	Cava Mina	Limite 357 e 430
Elemento	$\mu\text{g mL}^{-1}$	$\mu\text{g mL}^{-1}$	$\mu\text{g mL}^{-1}$	$\mu\text{g mL}^{-1}$	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
As	1,01 ± 0,01	1,37 ± 0,01	< 0,100	0,90± 0,01	0,5
Al	139 ± 2	184 ± 1	15,14± 1	44,7± 1	0,2
Si	10,9 ± 0,4	19,1 ± 0,2	2,74± 0,1	9,8± 0,2	----
Mn	67,94 ± 0,01	79,3 ± 0,5	32,5± 0,01	52± 0,01	1,0
Zn	10,2 ± 0,1	13,6 ± 0,1	1,31± 0,1	10,7± 0,1	5,0
Ca	64 ± 1	130 ± 1	175± 1	382± 1	---
Fe	0,2110 ± 0,0001	2,17 ± 0,04	0,296± 0,006	0,45± 0,004	15,0
B	<0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	5,0
Cr	0,053 ± 0,001	< 0,040	< 0,010	0,31	0,1Cr6/1,0Cr3
Ni	0,1083 ± 0,0001	0,082 ± 0,002	0,081± 0,001	0,092± 0,001	2,0
Cu	0,056 ± 0,006	0,042 ± 0,001	0,045± 0,001	0,40± 0,001	1,0
Se	0,38 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,17± 0,02	0,33± 0,05	0,30
Ag	0,064 ± 0,003	< 0,050	< 0,050	< 0,050	0,1
Cd	< 0,020	0,0431 ± 0,0001	0,038± 0,001	0,24± 0,02	0,2
Sn	0,182 ± 0,006	0,280 ± 0,001	0,082± 0,001	0,38± 0,08	4,0
Ba	0,0278 ± 0,0001	0,0191 ± 0,0002	0,028± 0,0002	0,0160± 0,0001	5,0
Pb	0,299 ± 0,001	0,451 ± 0,001	< 0,100	< 0,100	0,5
P	<0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	0,075
Zr	0,121 ± 0,002	0,0707 ± 0,0001	0,05± 0,003	0,065± 0,003	----
Li	< 0,020	0,0292 ± 0,0001	< 0,020	< 0,020	2,5
Na	1,96 ± 0,01	3,73 ± 0,02	0,9± 0,02	2,34± 0,01	----
Mg	5,70 ± 0,04	7,08 ± 0,07	6,5± 0,02	14± 0,2	----
S-	1307 ± 0,10	468 ± 6	543	449	250,00
K	6,91 ± 0,07	10,78 ± 0,05	1,82± 0,1	14,2± 0,1	----
Co	0,095 ± 0,002	0,127 ± 0,003	0,03± 0,001	0,47± 0,09	----
Sr	1,74 ± 0,02	3,0 ± 0,2	1,02± 0,02	5,0± 0,02	----
Mo	<0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	----
V	< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	0,1
Hg	<0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,01
La	40,0 ± 0,2	49,8 ± 0,3	2,16± 0,1	10,3± 0,2	----
Ce	26,9 ± 0,8	38,2 ± 0,5	0,487± 0,4	10,5± 0,2	----
Nd	11,4 ± 0,2	14,2 ± 0,3	0,820± 0,05	2,94± 0,08	----
Sm	1,08 ± 0,02	1,94 ± 0,02	0,12± 0,01	0,23± 0,01	----
Y	0,455 ± 0,003	0,617 ± 0,002	0,178	0,781± 0,002	----
U	20,8 ± 0,1	4,1 ± 0,1	<0,100	4,68± 0,1	0,02
Th	0,514 ± 0,002	0,308 ± 0,008	<0,100	0,144± 0,003	----
F-	89,7 ± 0,2	78,5 ± 0,4	13,6± 0,1	17,5± 0,2	10,0
cloreto	591 ± 1	1,9 ± 0,1	0,5± 0,05		250,0
solidos	1700	2550		1578	500,0
pH	3,8 ± 0,2	3,3 ± 0,1	4,5 ± 0,2	3,6 ± 0,1	5 a 9

5.2 – Resultado do planejamento experimental

O ensaio para elaboração do planejamento experimental foi realizado apenas com o efluente da bacia BNF.

Os resultados obtidos no planejamento experimental indicam que o tempo de ozonização foi muito significativo para os elementos manganês (FIG.32) e cério (FIG.33) e no caso do zinco apresentou uma pequena influência com diminuição do teor no efluente em pH acima de 6, como pode ser visto na FIG.34.

A variável temperatura, dentro do intervalo avaliado de 25-48°C, não acarretou nenhuma influencia nas combinações efetuadas.

Para os elementos Al, Ca, La, Nd, U, Th, apenas o pH foi significativo para a redução da concentração destes elementos no efluente, na FIG.35 e FIG.36 é mostrado o gráfico do tório onde a variável tempo e temperatura, respectivamente, são consideradas, o gráfico dos demais elementos se assemelharam a este. Para o potássio e os anions fluoreto, sulfato e nitrato os gráficos não foram significativos.

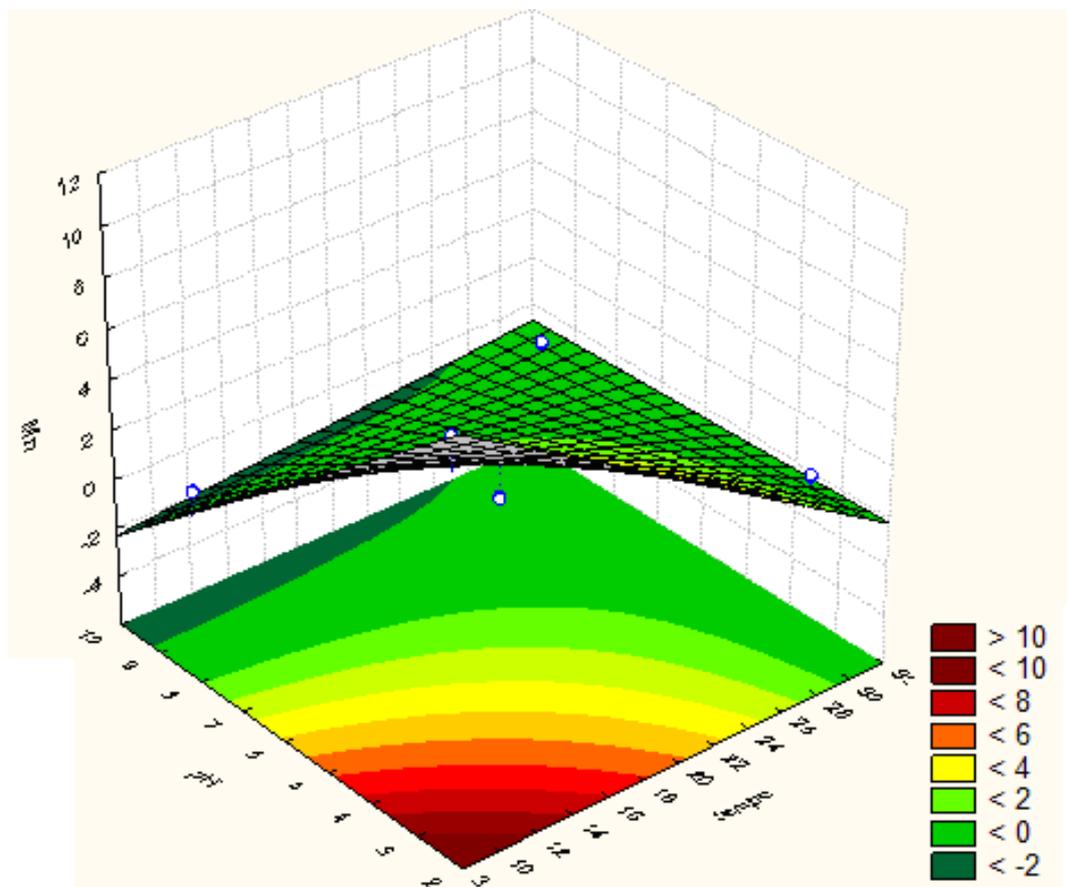


FIGURA 32 - Modelo de superfície de resposta para concentração de Mn para variáveis pH e tempo de ozonização.

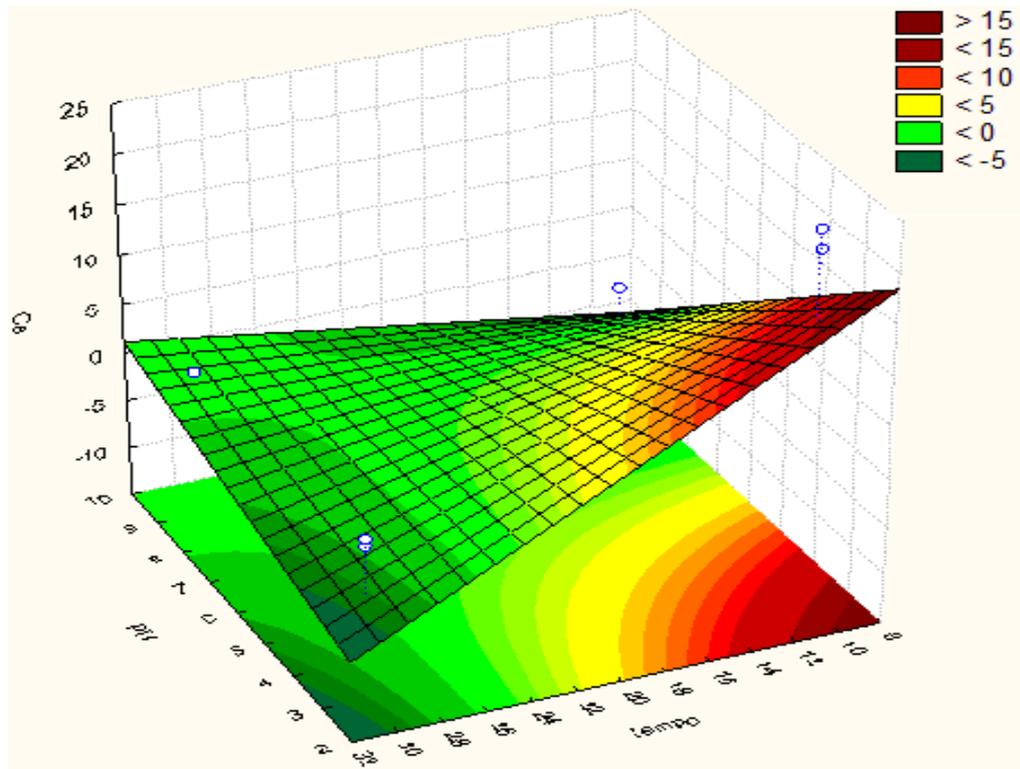


FIGURA 33 – Modelo de superfície de resposta para concentração de Ce para variáveis pH e tempo de ozonização.

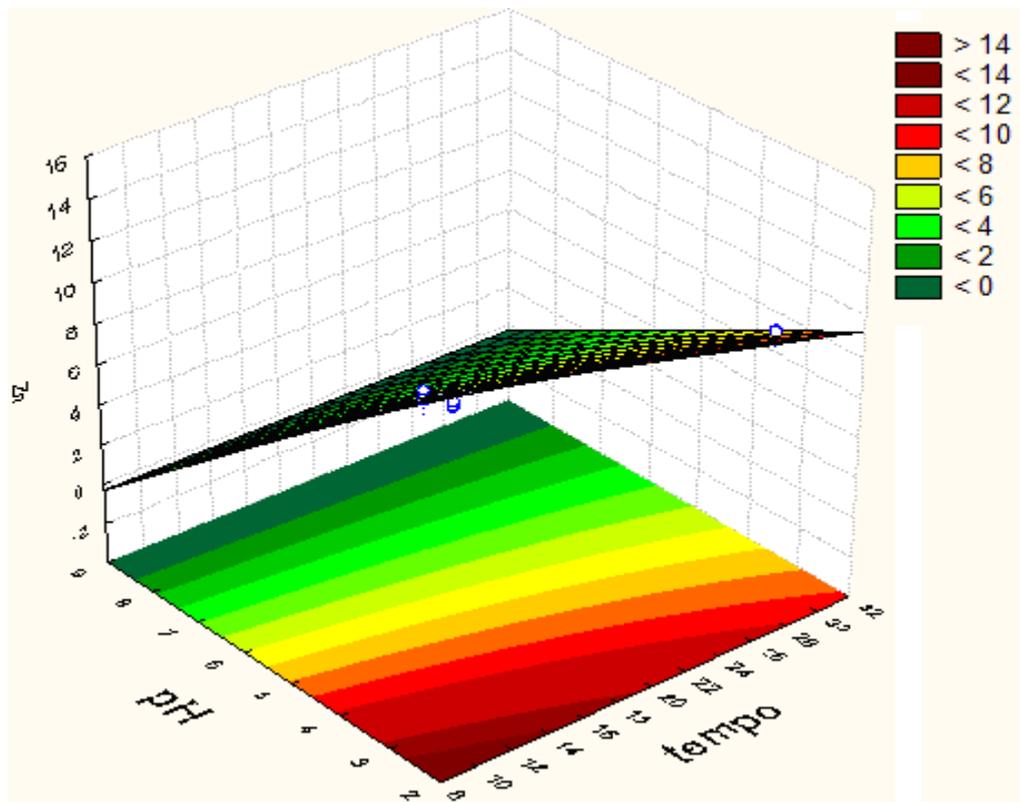


FIGURA 34 - Modelo de superfície de resposta para concentração de Zn para variáveis pH e tempo de ozonização.

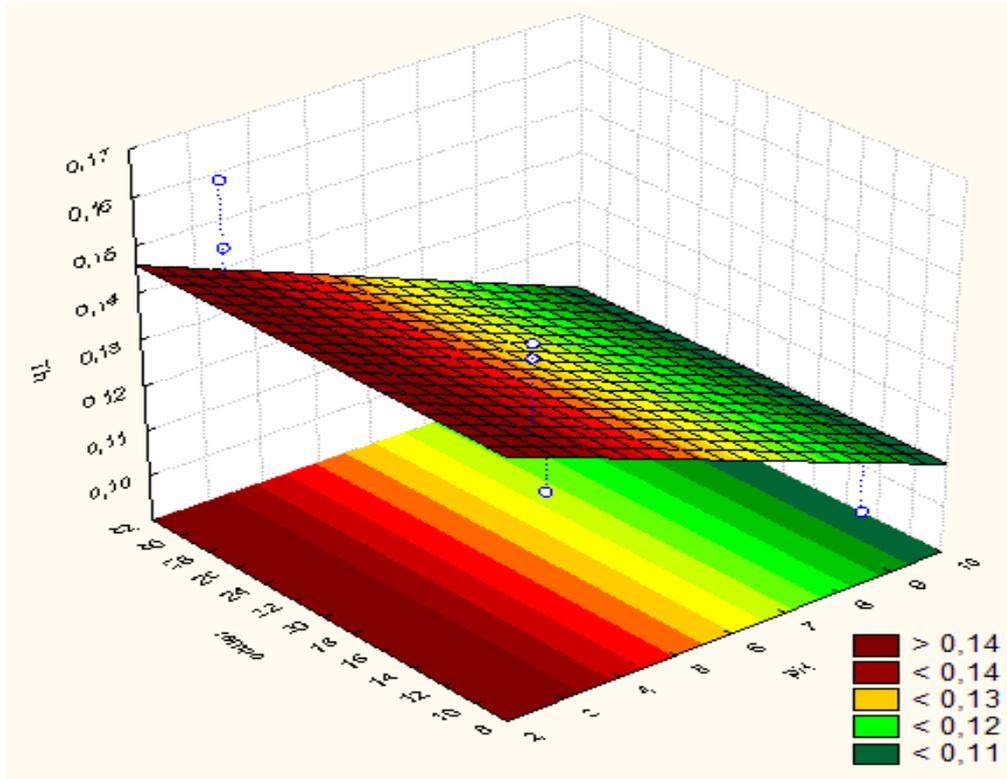


FIGURA 35 - Modelo de superfície de resposta para concentração de Th para variáveis pH e tempo de ozonização

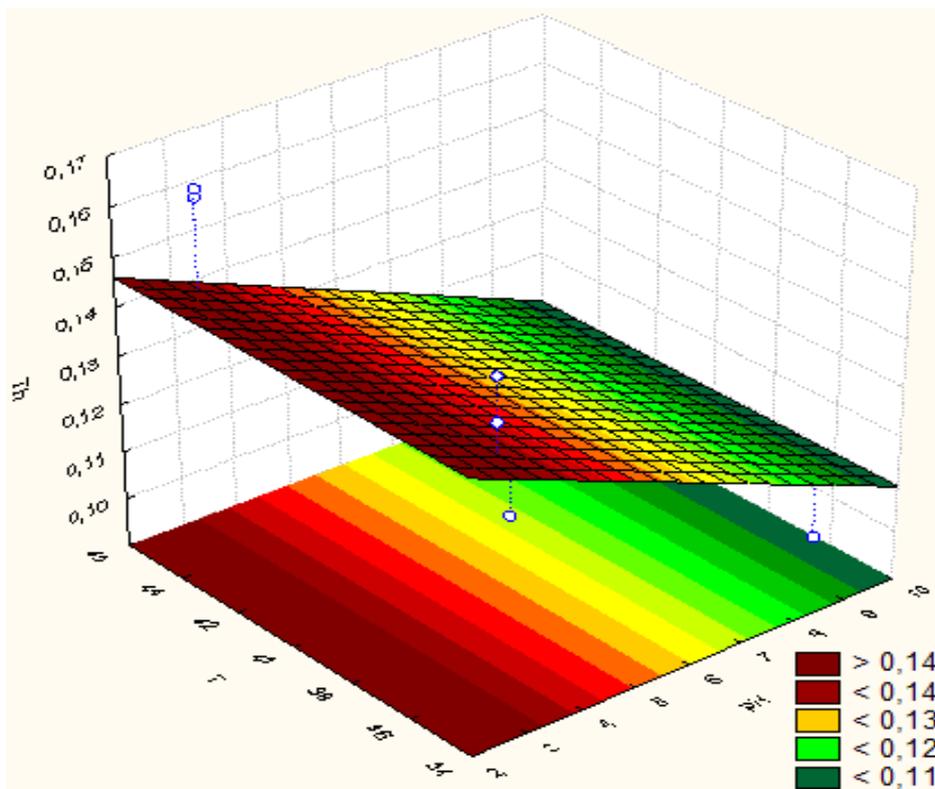


FIGURA 36 - Modelo de superfície de resposta para concentração de Th para variáveis pH e temperatura.

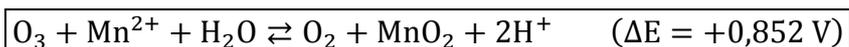
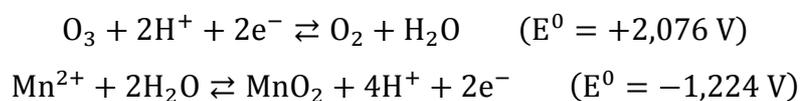
5.3 - Resultado da ozonização em laboratório das amostras dos efluentes

Após o processo de oxidação com ozônio as amostras foram encaminhadas ao laboratório do CQMA para análise das concentrações de Al, As, Fe, Mn, Zn, La, Ce, Nd, Th, U. Este teste foi repetido da mesma forma para as amostras dos efluentes das 4 bacias estudadas.

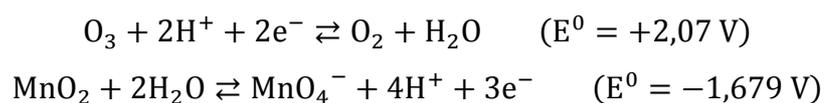
Nas TAB.12, 13, 14 e 15 encontram-se respectivamente os resultados das concentrações dos elementos estudados ao longo do tempo de exposição do efluente ao ozônio das bacias BNF, BIA, 027E e Cava da mina.

O potencial de oxidação de Fe^{+2} para Fe^{+3} é muito maior que a oxidação do Mn^{+2} para possivelmente Mn^{+4} observamos a precipitação de ferro ocorrendo muito rapidamente de 1 a 3 minutos de ozonização, antes do manganês. Mas, também observamos que a adição contínua de ozônio no meio em que existe manganês solúvel conduz a formação do íon solúvel permanganato (MnO_4^-).

Devido ao potencial eletroquímico de redução do ozônio ser elevado foi possível a precipitação do Mn em MnO_2 em meio ácido. Como descrito na reação abaixo:



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



Este íon possui uma coloração rosa indicando que a remoção máxima de manganês já ocorreu. As FIG.37, 38 e 39 mostram respectivamente a mudança de cor do efluente durante o processo de ozonização, as amostras coletadas a

cada minuto e a mudança de cor do efluente tratado após a sedimentação do precipitado.



FIGURA 37 Mudança de coloração durante o processo de oxidação dos efluentes do início até 60 minutos de aplicação de O_3



FIGURA 38 - Amostras coletadas a cada minuto



FIGURA 39 - Após sedimentação vista da coloração rosada do permanganato

5.3.1 Oxidação por O₃ de amostra do efluente da BNF

Tabela 12 – Resultado da oxidação por O₃ do efluente da bacia BNF

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

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

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

Os gráficos abaixo, FIG.40, 41 e 42 permitem uma melhor visualização do comportamento destes elementos ao longo da aplicação de ozônio na amostra desta bacia.

Verificou-se que o comportamento do cério é muito semelhante ao do manganês como mostra a FIG.42. A remoção do Mn ocorreu aos 20min e do cério após 25min de ozonização.

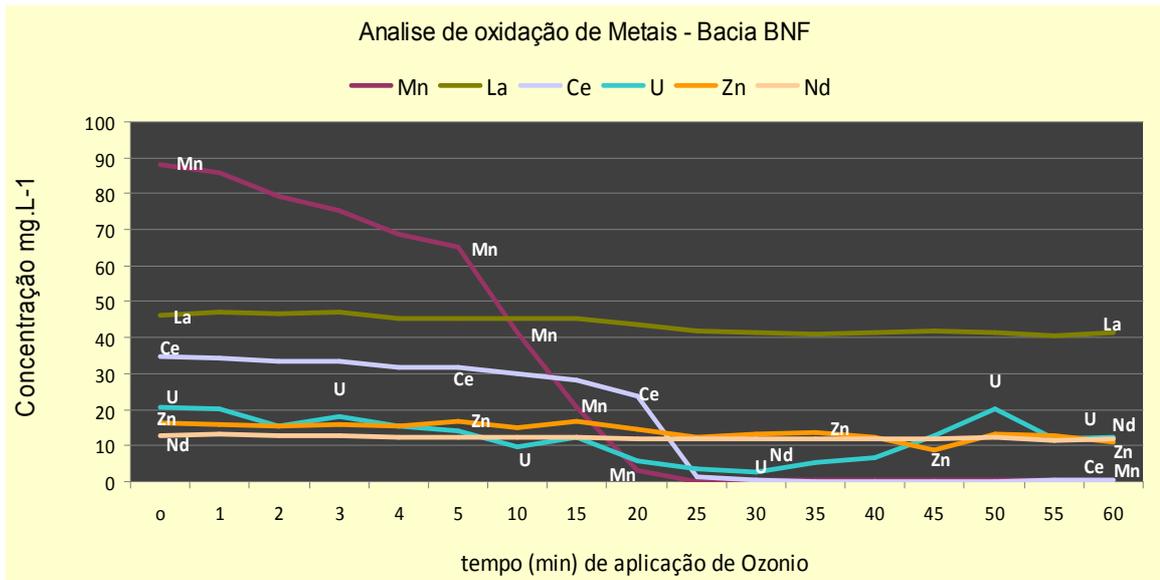


FIGURA 40 Oxidação de amostra da BNF com O₃ – concentração de Mn, La, Ce, U, Zn e Nd ao longo do tempo de aplicação

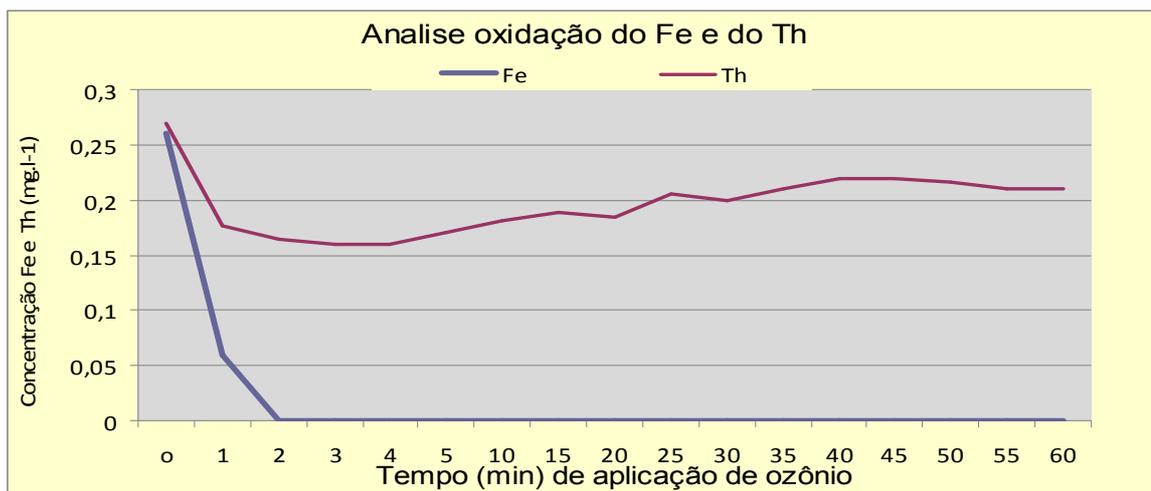


FIGURA 41 - Oxidação de amostra da BNF com O₃ – concentração de Fe e Th

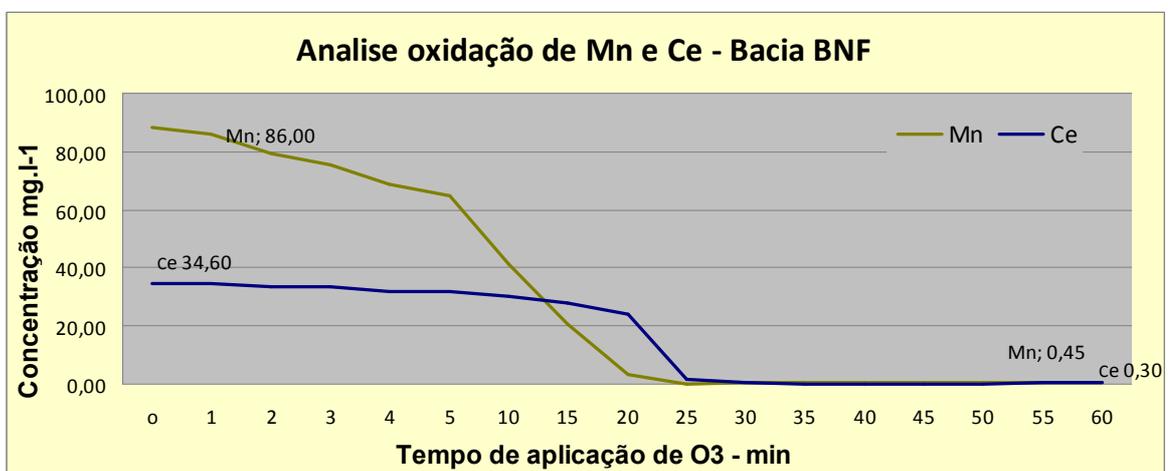


FIGURA 42 - Oxidação do Mn e do Ce no efluente da BNF

5.3.2 Oxidação por O₃ da amostra do efluente da BIA

Como é apresentado nas FIG.43 e 44, os elementos tório, zinco e alumínio praticamente não sofreram interferência sendo que os elementos U e La tiveram leve aumento na sua concentração ao final do processo.

Assim como ocorreu na bacia BNF, na ozonização da amostra da BIA ocorreu rapidamente a oxidação do ferro para posteriormente ocorrer a oxidação completa do manganês.

O quantidade de ferro presente nesta bacia é superior as demais com 4,13mg.L⁻¹ (TAB.13), o que acarretou um maior tempo para oxidação do manganês de 40 min e do cério 45min.

TABELA 13 – Resultado da oxidação por O₃ do efluente a bacia BIA

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

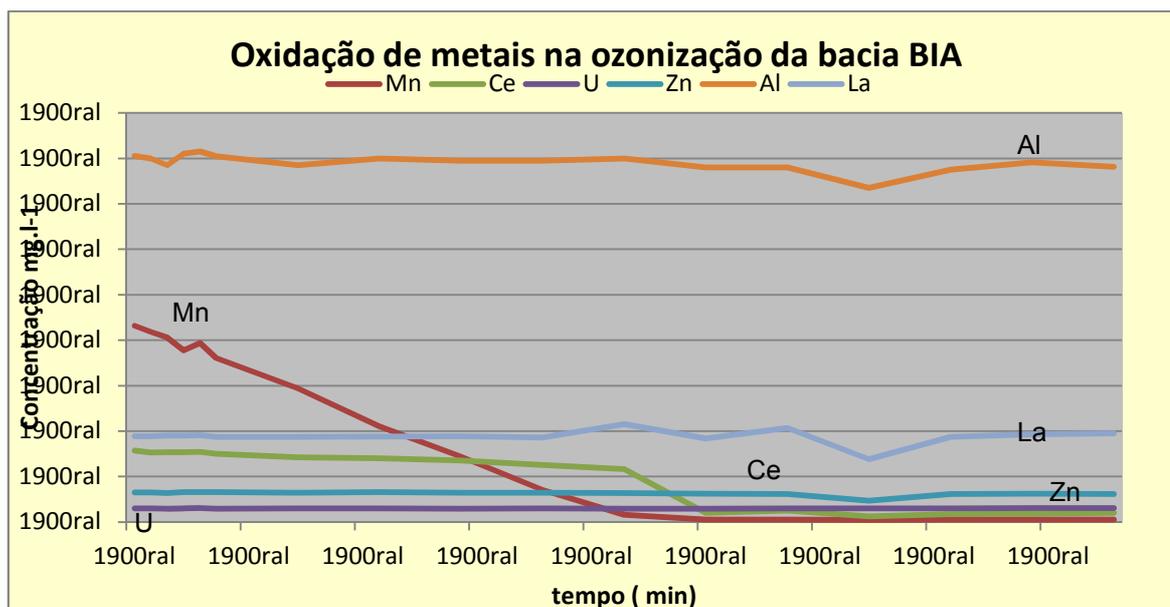


FIGURA 43 -Oxidação com O_3 do Mn, La, Ce, U, Zn e Al por 60 min - efluente BIA

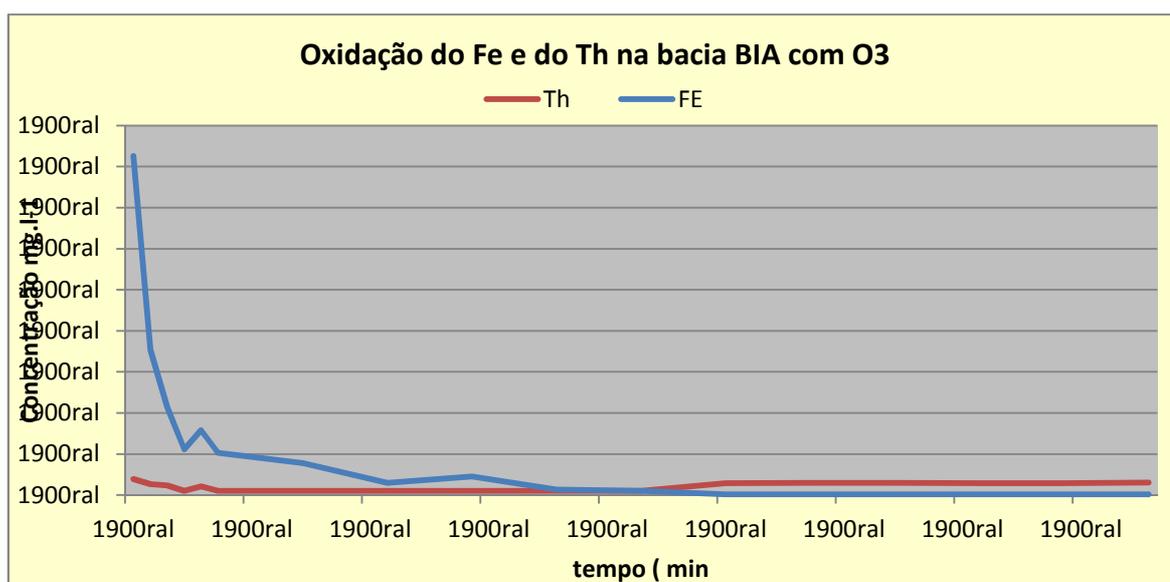


FIGURA 44 - Oxidação do Fe e do Th – 60 min de ozonização - BIA

5.3.3 Oxidação por O_3 da amostra do efluente da 027E

No experimento conduzido com o efluente da bacia 027E, barraginha, observamos que a quantidade de elementos dissolvidos no efluente é muito inferior ao das outras bacias com ausência dos elementos ferro, arsênio e tório.

Como apresentado na FIG.45, dos elementos do grupo terras raras, apenas o cério conseguiu ser removido da fase líquida.

Pela ausência do ferro e poucos elementos na água (TAB.14), o manganês pôde ser removido com 5 minutos de aplicação de ozônio. (FIG.46)

TABELA 14 – Resultado da oxidação por O₃ do efluente da bacia 027E

elementos - - mg.L ⁻¹										
Tempo min	FE	As	Mn	Ce	U	Th	Zn	Al	La	Nd
0	<0,050	<0,006	28	0,487	<0,1	<0,100	1,31		2,16	0,82
1	<0,050	<0,006	27	0,547	<0,100	<0,100	1,01		2,48	0,927
2	<0,050	<0,006	24,5	0,542	<0,100	<0,100	1,105		2,53	0,904
3	<0,050	<0,006	13,5	0,485	<0,100	<0,100	1,007		2,5	0,921
4	<0,050	<0,006	17	0,51	<0,100	<0,100	1,004		2,49	0,926
5	<0,050	<0,006	0,181	0,322	<0,100	<0,100	0,463		2,62	0,807
10	<0,050	<0,006	0,419	0,106	0,12	<0,100	0,489		1,66	0,688
15	<0,050	<0,006	0,116	<0,100	<0,100	<0,100	0,455		1,57	0,673
20	<0,050	<0,006	8,77	0,458	<0,100	<0,100	1,012		2,5	0,917
25	<0,050	<0,006	0,148	<0,100	0,124	<0,100	0,478		1,63	0,683
30	<0,050	<0,006	0,113	<0,100	0,122	<0,100	0,47		1,597	0,572
35	<0,050	<0,006	0,413	<0,100	0,122	<0,100	0,486		1,638	0,684
40	<0,050	<0,006	0,194	<0,100	0,125	<0,100	0,454		1,587	0,668
45	<0,050	<0,006	0,165	<0,100	0,12	<0,100	0,496		1,68	0,696
50	<0,050	<0,006	0,154	<0,100	<0,100	<0,100	0,488		1,672	0,688
55	<0,050	<0,006	0,601	0,118	<0,100	<0,100	0,525		1,75	0,704
60	<0,050	<0,006	0,488	0,106	0,13	<0,100	0,529		1,746	0,717
% redução			99,6%	<80%			65%		27%	>30%

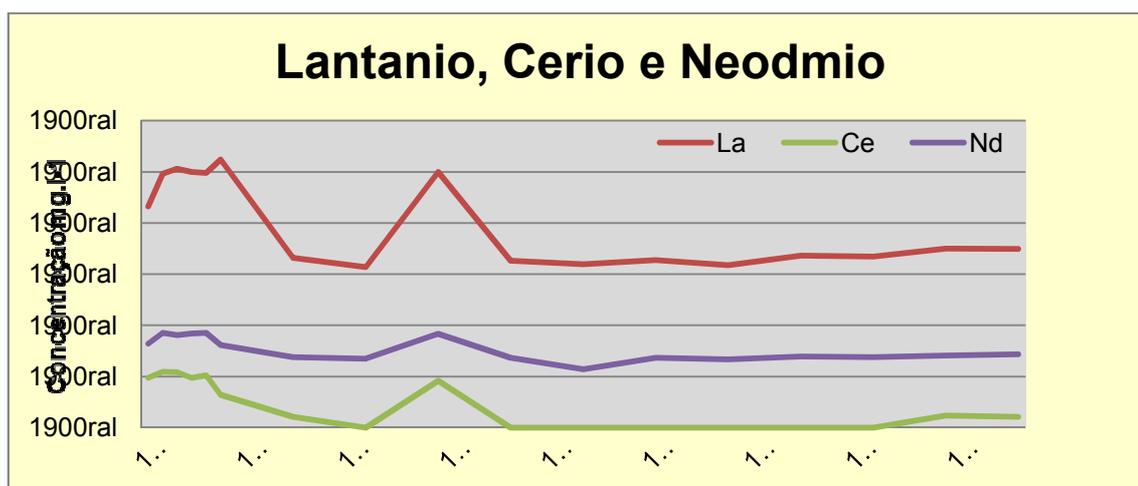


FIGURA 45 - Oxidação do La, Ce e, Nd - 60 min de ozonização

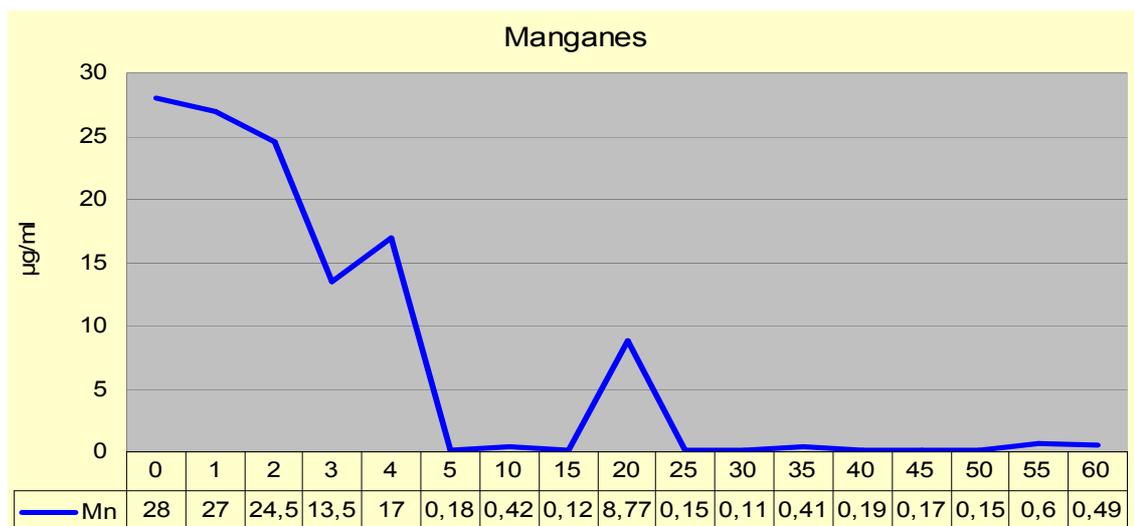


FIGURA 46 - Oxidação do Mn da bacia 027E ao longo de 60 min de ozonização

5.3.4 Oxidação por O₃ da amostra do efluente da cava da mina

Na TAB.15 é apresentado os resultados da ozonização de amostra do efluente da cava da mina

TABELA 15 - Resultado da oxidação por O₃ do efluente da cava da mina.

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

Nesta bacia 97,70% do manganês foi removido da fase líquida em 25 minutos de aplicação de ozônio como mostra a FIG.47, ocorreu uma maior concentração dos elementos As, Al e La enquanto que o elemento U manteve-se inalterado (FIG.48).

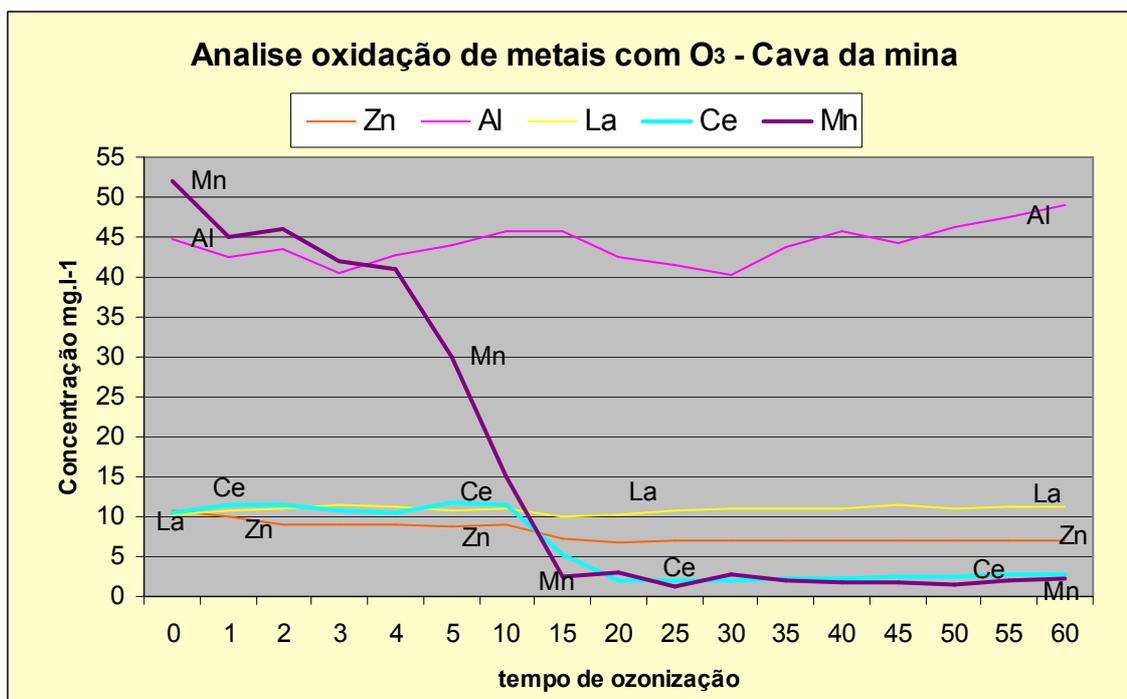


FIGURA 47 Oxidação do Mn, La, Ce, Zn e Al por 60 min Com O₃ – Cava da mina

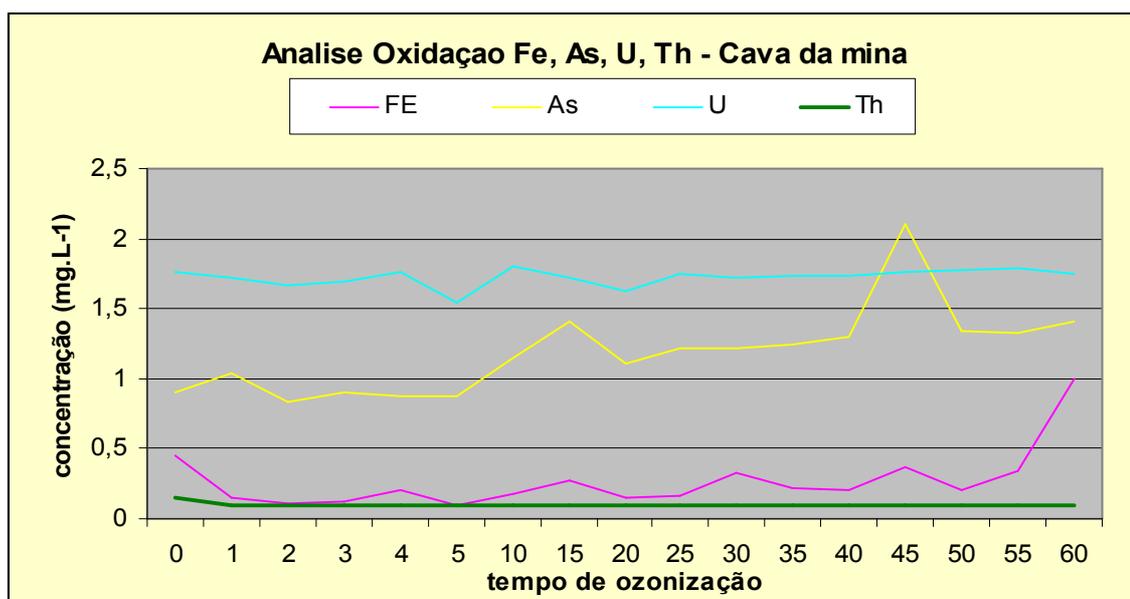


FIGURA 48 Oxidação do Fe, As, U e do Th - 60 min com O₃ - cava da mina

5.3.5 - Comparando os resultados da ozonização dos efluentes das 4 bacias.

Os quatro experimentos apresentaram eficiência superior a 97% de remoção do Mn da fase líquida (FIG.49), porém com exigência de tempo de ozonização diferentes, para atingir a oxidação completa do manganês. Isso devido os teor de ferro, Mn e outros elementos dissolvidos no efluente serem diferentes.

O mesmo resultado pode ser visto na FIG.50, para o elemento cério que tem seu comportamento semelhante ao do manganês, sendo oxidado com um tempo um pouco superior ao do manganês

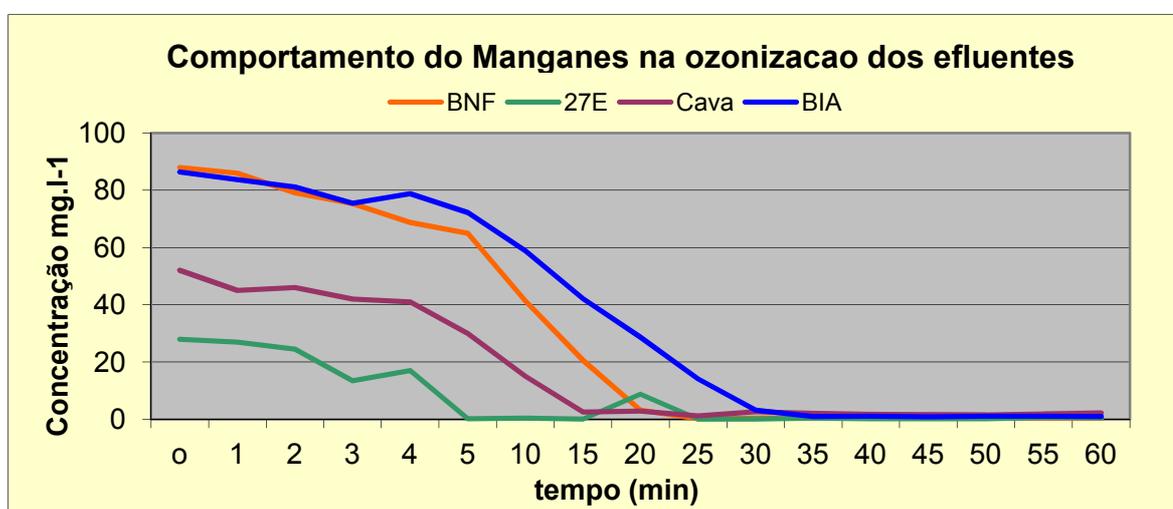


FIGURA 49 – Oxidação do Mn com O₃ nas 4 bacias da UTM Caldas

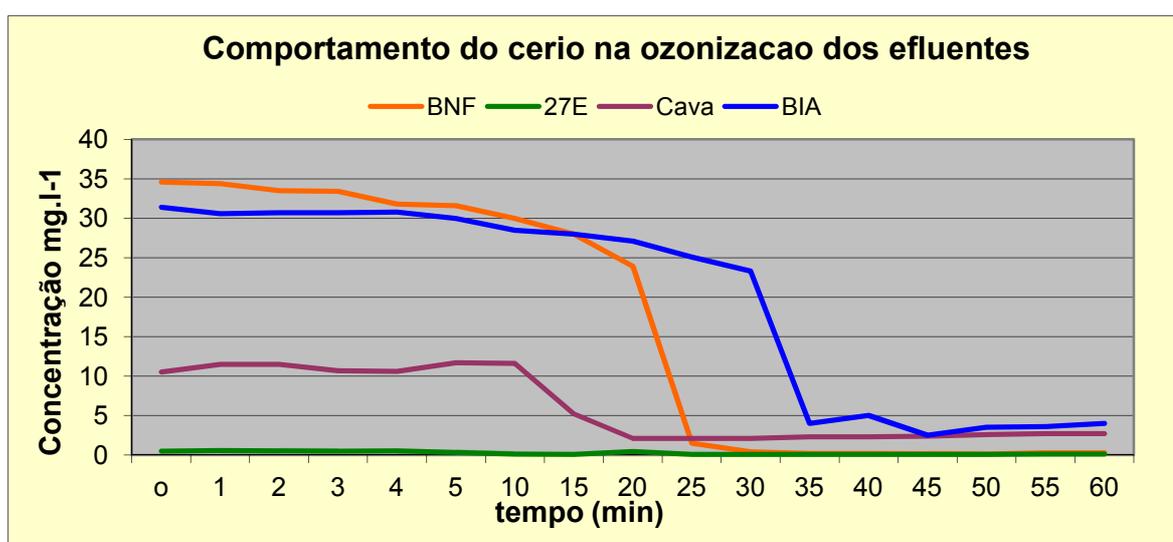


FIGURA 50 – Oxidação do cério com O₃ nas 4 bacias da UTM Caldas

Outro elemento que se encontra em concentrações acima do limite CONAMA que é de 10mg.L^{-1} nos efluentes da UTM Caldas é o fluoreto com valores de $17,1\text{mg.L}^{-1}$ no efluente 027E, $196,4\text{ mg.L}^{-1}$ na BNF, $17,5\text{ mg.L}^{-1}$ na cava da mina e $91,6\text{ mg.L}^{-1}$ na BIA.

Nos ensaios de ozonização no laboratório observou-se que quando em alta concentração como nas bacias BNF, BIA e Cava o flúor pôde ser removido do efluente em no máximo 20% permanecendo muito acima do limite estabelecido na legislação, e na bacia onde sua presença é menor após a ozonização sua concentração aumentou.

5.3.6 Comportamento do urânio, tório, rádio e chumbo

O urânio, presente nas águas ácidas, sofreu alterações durante as reações de oxidação (FIG.54 e 55), sendo arrastado para o precipitado e posteriormente com a continua adição de ozônio, foi solubilizado novamente. O mesmo ocorre com o tório. (FIG. 56)

Observou-se na bacia BNF que a concentração de U na água diminuiu 86% no primeiro ensaio e na repetição com outra amostra da mesma bacia diminuiu 36%, na bacia BIA no primeiro ensaio manteve se inalterado e no segundo reduziu 47% voltando a solubilizar após 60 min de reação. Na cava da mina no primeiro ensaio não se alterou e na repetição diminuiu 78% e na bacia 027E no primeiro ensaio o teor do urânio ao final do processo se concentrou 40% e no segundo não foi detectado pelo equipamento ficando abaixo do limite de detecção do equipamento.

Considerou-se neste estudo, além do comportamento do urânio e do tório no processo de oxidação avançada com ozônio, o comportamento dos isótopos de interesse da serie de seus decaimentos, o (rádio) Ra^{226} , (rádio) Ra^{228} e (chumbo) Pb^{210} , devido a suas meias vidas relativamente elevadas, 1620 anos, 5,7 anos e 22 anos respectivamente, sendo que estes decaem por emissão de partículas alfa no caso do Ra^{226} e beta no caso do Ra^{228} e do Pb^{210} , podendo assim causar sérios riscos se descartados no meio ambiente e se acumularem nos diferentes compartimentos.

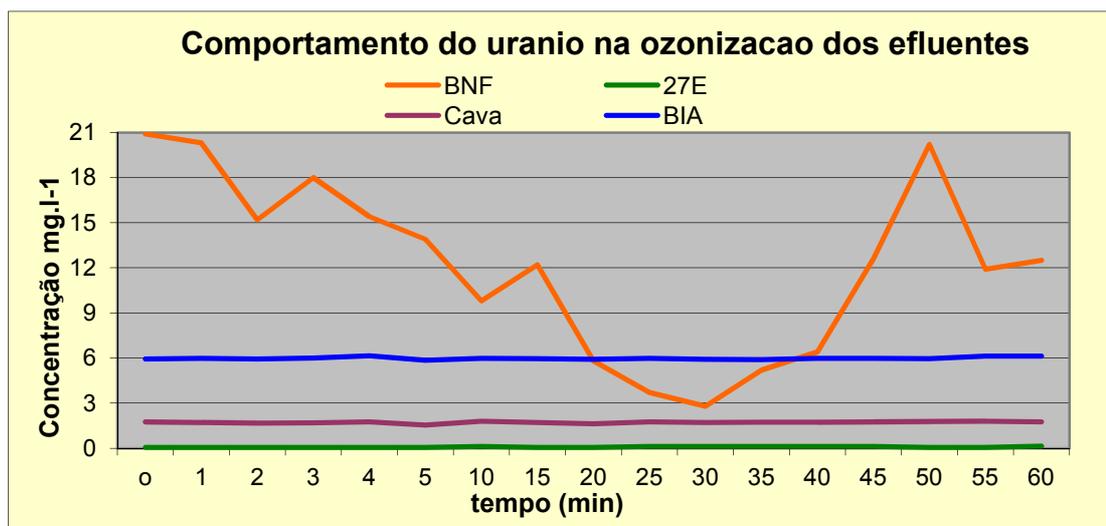


FIGURA 54 - Comparação do comportamento do urânio durante a ozonização das amostras das 4 bacias estudadas.

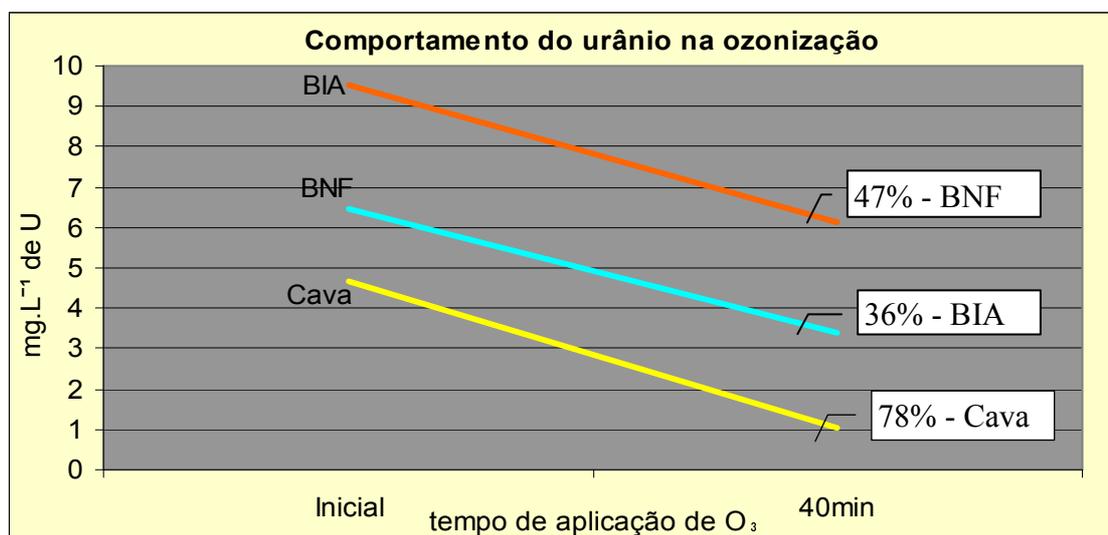


FIGURA 55 – Ensaio de ozonização – comportamento do U

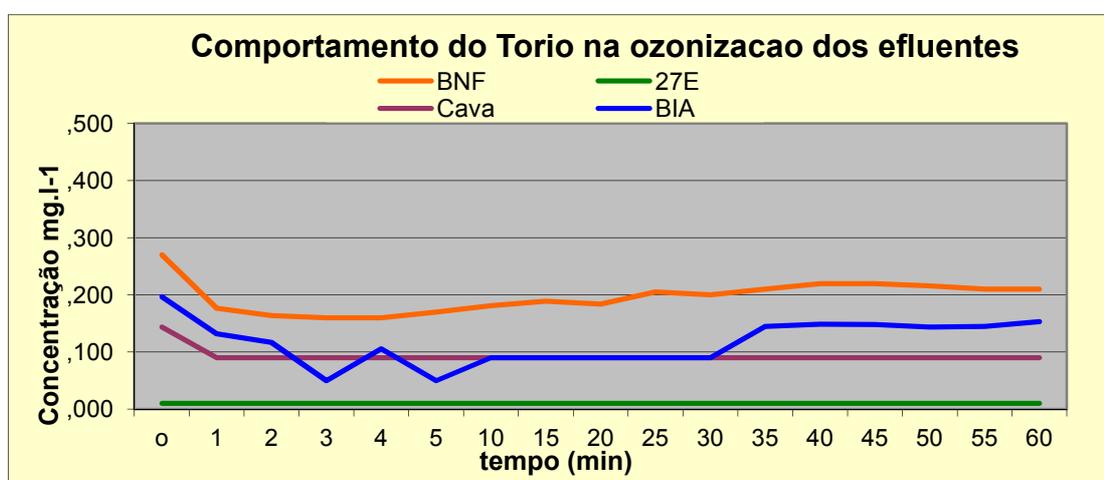


FIGURA 56 - Comparação do comportamento do Th durante a ozonização das amostras das 4 bacias estudadas

Realizou-se análise dos isótopos de rádio nas amostras das bacias BNF (com maior teor de urânio) e 027E (menor teor de urânio) antes da aplicação de O_3 e ao final de 60 minutos de ozonização. O resultado é apresentado nas TAB.16, 17 e 18.

Nota-se a presença de rádio e chumbo tanto antes, quanto depois da ozonização, porem ao final, a concentração destes elementos no efluente esta menor, (FIG.57) indicando sua precipitação. Analise posterior do sólido precipitado nos ensaios de campo realizados com o efluente da bacia 027E, em triplicata, comprova que está ocorrendo a oxidação dos elementos Ra e Pb presente no efluente e os mesmos estão se acumulando no precipitado.

TABELA 16. Resultado de análise de Ra^{226} e Ra^{228} na bacia BNF antes e depois da ozonização

<i>Bacia</i>	$^{226}Ra - (mBq L^{-1})$	$^{228}Ra - (mBq L^{-1})$
<i>BNF bruta</i>	358 ± 14	2687 ± 185
<i>BNF após ozônio</i>	259 ± 17	1699 ± 63

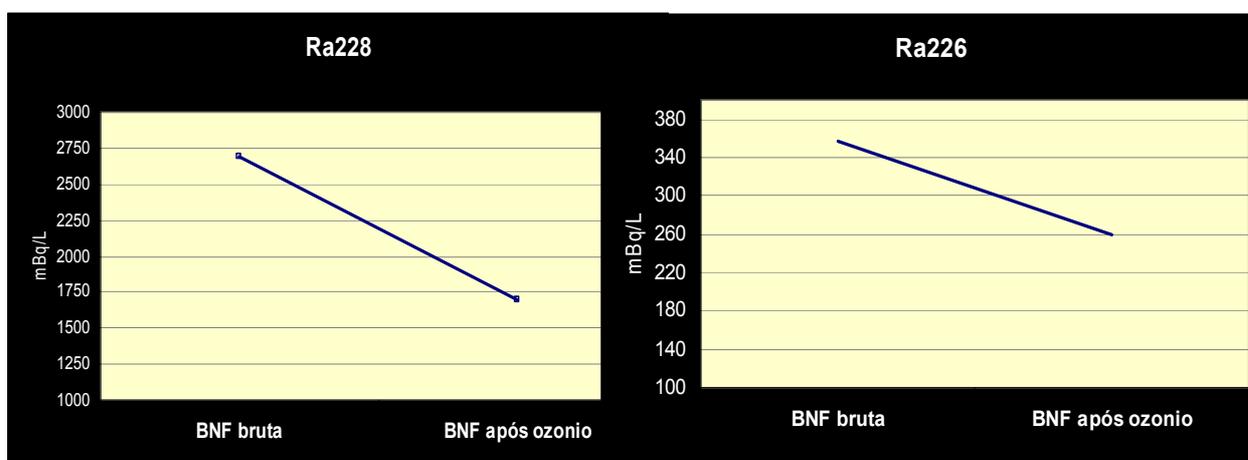


FIGURA 57 Comportamento do Ra^{226} e Ra^{228} na ozonização de amostra da BNF.

Na repetição dos ensaios realizados na bacia BNF foi analisado o chumbo e identificou-se o mesmo fato que ocorreu com o radio (TAB.17).

TABELA 17 Repetição das análises na bacia BNF mostra resultado para Ra e Pb

	Bq / L				
	Alfa total	Beta total	Ra 226	Ra 228	Pb 210
BNF – BRUTA	34	81	0,16	0,46	0,095
BNF Apos 30min de O_3	37	83	0,13	0,45	0,006

Somente no ensaio de campo foi possível conseguir massa de precipitado suficiente para realização de análise dos isótopos de Ra²²⁶, Ra²²⁸ e Pb²¹⁰ pelo método de espectrometria gama. Os resultados são mostrados na TAB.18.

TABELA 18 Resultado de radio (Ra) e chumbo (Pb) na bacia 027E

Bq.L ⁻¹	Alfa total	Beta total	Ra 226	Ra 228	Pb 210
027E - BRUTA	0,82	1,7	0,026	0,021	0,012
027E - Apos 30min de O ₃	---	---	0,017	0,018	0,006
027E -precipitado - 13	---	---	379	589	151
027E - precipitado - 14	---	---	259	1138	170
027E - precipitado - 18	---	---	314	878	□100

Para viabilizar a possibilidade de reutilização segura e comercialização do óxido de manganês obtido do processo de oxidação avançada com ozônio a presença de rádio e chumbo no precipitado é indesejável, por isso, o ideal é que estes sejam removidos antes da separação do manganês.

5.3.7 – pH e condutividade elétrica durante a ozonização

Durante o processo de ozonização a mudança de pH e da condutividade elétrica foram monitoradas e os resultados estão apresentados nas FIG.58 e 59 respectivamente.

O pH inicial dos efluentes foi de 3,66 para BNF, 3,34 para BIA, 4,55 para bacia 027E e 3,31 para cava da mina.

Observou se uma queda de pH de 0,84 pontos no tratamento da amostra da bacia BIA, 0,80 para a bacia 027E, 0,64 para cava da mina e 1,04 no tratamento da bacia BNF.

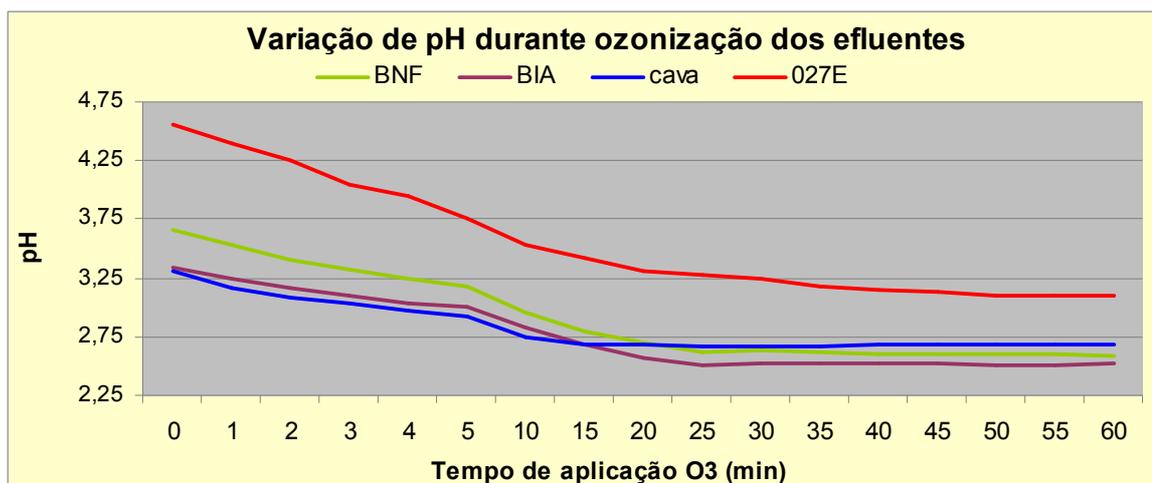


FIGURA 58 Variação do pH do efluente durante a ozonização.

Registrou-se também um aumento na condutividade elétrica da ordem de 2,5 vezes para a amostra tratada da bacia BNF e de 2 vezes para a amostra tratada da bacia BIA.

Como comparativo, a água destilada possui condutividade elétrica entre $0,5$ e $3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, uma água potável possui condutividade elétrica entre 50 a $1500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, ao final da ozonização, com o aumento dos íons, mediu-se $3150 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $3750 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

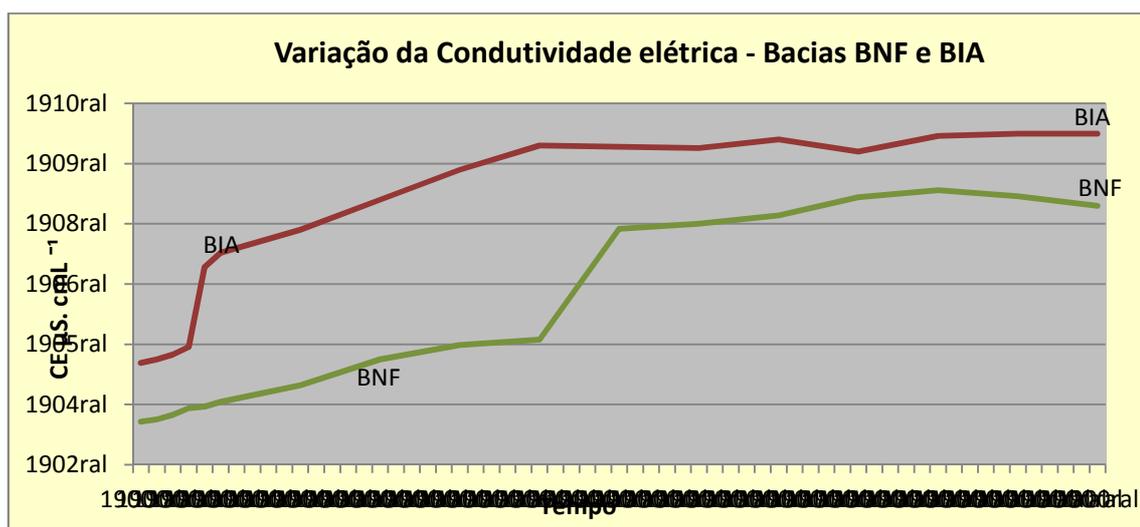


FIGURA 59 – Variação da condutividade elétrica durante ozonização.

5.4 - Resultados das análises de precipitados

5.4.1 Separação sólido líquido

Após a ozonização do efluente aguardou-se 72 horas para sedimentação dos sólidos que se formaram durante o tratamento com ozônio. Em seguida o material foi filtrado em filtro a vácuo como mostra a FIG.60, utilizando papel de filtro sueco de 80 g.m^{-2} , marca Munktell's de filtração lenta (40ml por minuto).

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

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

Nos ensaios de campo foram utilizados como elemento filtrante tecido de algodão fibra cortada da marca Remae, gramatura de 700 g.m^{-2} tanto no filtro a vácuo (FIG.61) como no filtro prensa.

Em ambos os testes o tecido utilizado reteve todo precipitado, e o resultado da filtração foi excelente tanto no filtro a vácuo como no filtro prensa.



FIGURA 60 – Filtração no laboratório



FIGURA 61 Filtração no ensaios de campo

5.4.2 - Análise do precipitado por difração de raios X e análise térmica

Após o processo de filtração, as massas dos precipitados foram secas e pesadas. Obteve-se as massas de 8,9g na filtragem da amostra ozonizada da BNF, 10,83g da amostra BIA, 5,46g da cava da mina e 5,28g da 027E . (FIG.62)

Os precipitados vistos na FIG.63, obtidos após a oxidação com O_3 , foram analisados por difração de raios x, visando identificar as fases mineralógicas.

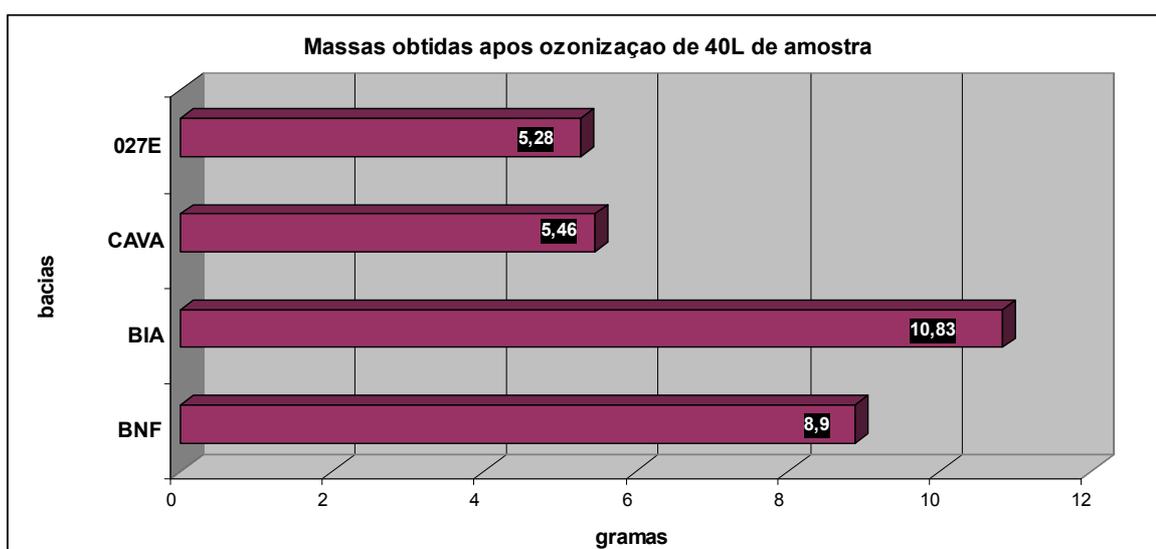


FIGURA 62 - Peso das massas de precipitados de cada bacia ozonizada

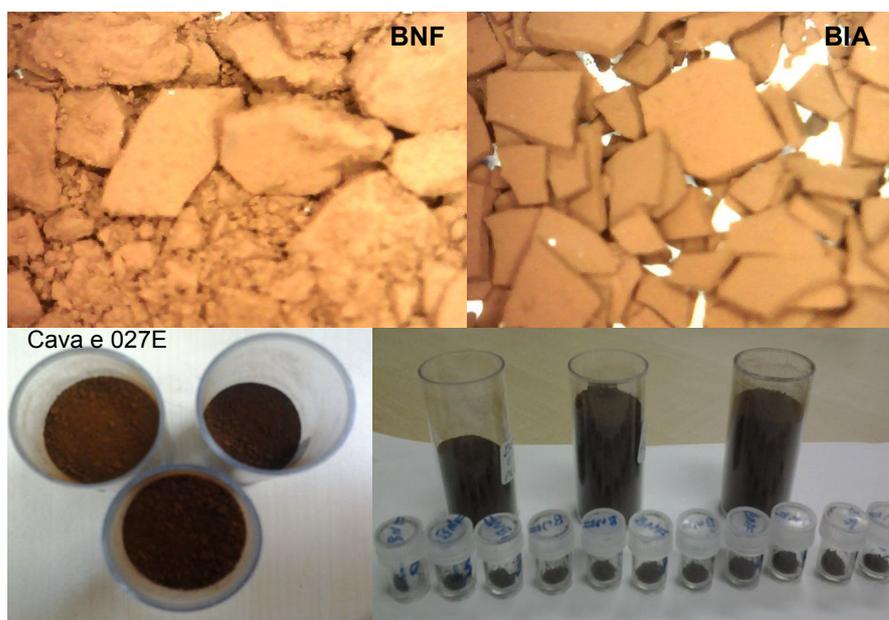


FIGURA 63– Sólidos precipitados na oxidação dos efluentes com O_3

Observou-se que o precipitado obtido em todos os testes nos efluentes das 4 bacias testadas apresentam características amorfas, fato este que deverá

facilitar as possíveis solubilizações seletivas. Na FIG.64 é apresentado o resultado da Difração de raio X do precipitado da BNF antes da calcinação.

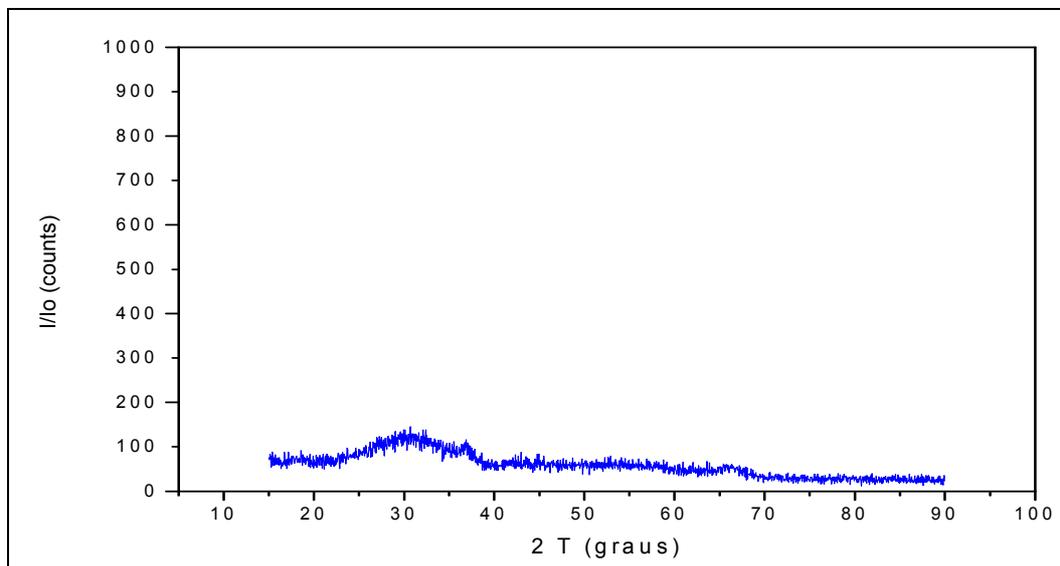


FIGURA 64 – Difratoograma de rx do precipitado resultante do processo de oxidação com O_3 do efluente da BNF- Precipitado amorfo

Foi realizada análise termogravimétrica(TG) e térmica diferencial(ATD) deste precipitado, FIG.65, para identificar a temperatura de cristalização com o objetivo de calcinar a amostra sólida para identificar, por difração de raios X, os compostos.

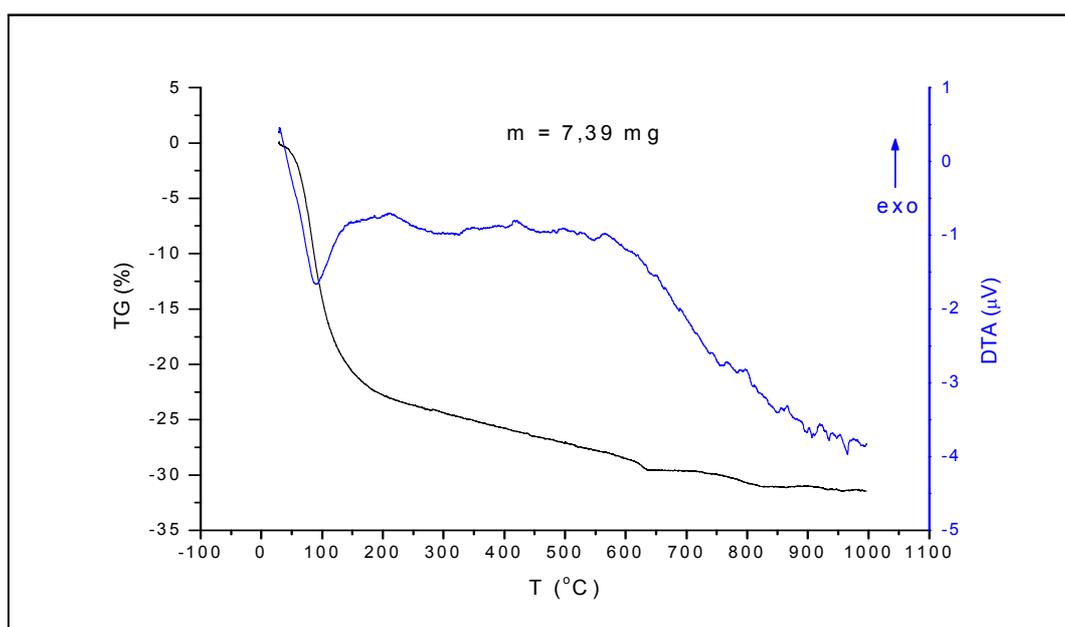


FIGURA 65- análise térmica diferencial da amostra da BNF

A análise térmica demonstra uma perda de umidade inicial no material precipitado e a faixa exotérmica de cristalização dos compostos precipitados. Desta forma, poderemos realizar ensaios de calcinação para cristalizar e posteriormente identificar os compostos. Os resultados indicaram a necessidade de uma calcinação acima 700°C para cristalização da amostra.

A amostra de precipitado foi calcinada por 03 horas a 800°C e nova DRX foi realizada e pode ser verificada na FIG.66.

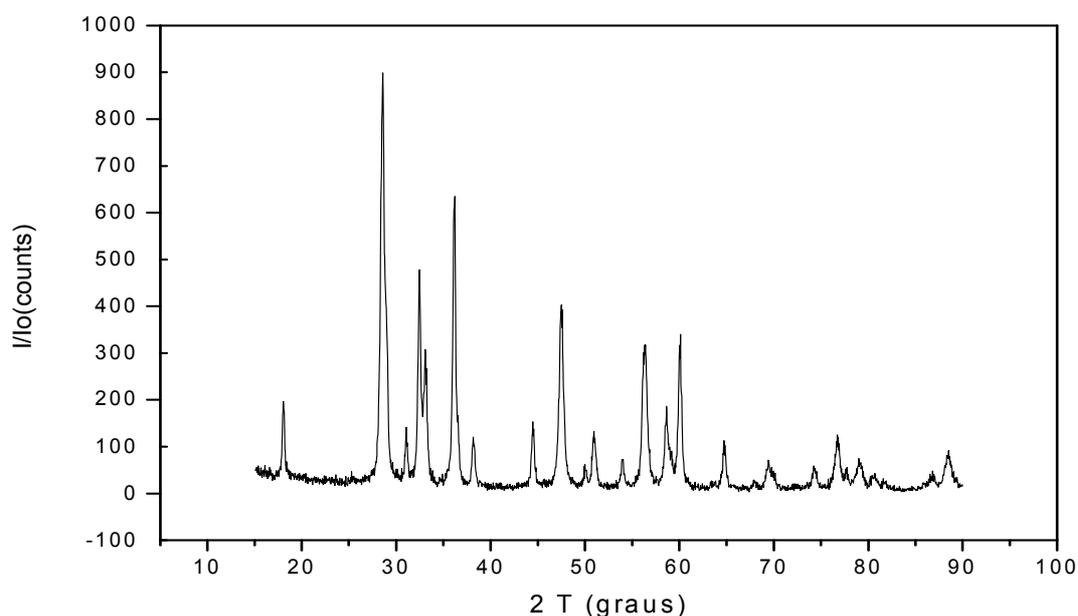


FIGURA 66: Difratograma de raios X do precipitado resultante do processo de ozonização e calcinação do precipitado.

Os resultados obtidos na difração de raios x (DRX) após calcinação, indicam fases mineralógicas MnO_2 e silicatos contendo Zn, Fe, Al, Pr, Nd, Ce, U e Th.

5.4.3 Análise do precipitado por fluorescência de raios x

O precipitado filtrado e seco foi encaminhado para o laboratório do CQMA para análise de fluorescência de raio X para análise semiquantitativa dos elementos presentes na amostra. Os resultados encontrados são mostrados na TAB.19 abaixo:

Tabela 19 -Resultados da fluorescência de RX em amostras das 4 bacias da UTM

precipitado BNF		precipitado 027E		precipitado BIA		precipitado CAVA	
Composto	%	Composto	%	Composto	%	Composto	%
MnO	68	MnO	86,3	MnO	62,49	MnO	63,15
CeO ₂	22	CeO ₂	0,95	CeO ₂	20,03	CeO ₂	13,57
La ₂ O ₃	3,1	La ₂ O ₃	0,71	La ₂ O ₃	0,71	La ₂ O ₃	1,45
ZnO	2,1	ZnO	0,45	ZnO	0,403	ZnO	1,316
SO ₃	2	SO ₃	0,84	SO ₃	7,42	SO ₃	4,28
Al ₂ O ₃	0,6	Al ₂ O ₃	0,15	Al ₂ O ₃	0,81	Al ₂ O ₃	2,285
Fe ₂ O ₃	0,5	Fe ₂ O ₃	8,4	Fe ₂ O ₃	6,61	Fe ₂ O ₃	4,39
Nd ₂ O ₃	0,5	Nd ₂ O ₃	0,26	Nd ₂ O ₃	---	Nd ₂ O ₃	---
CaO	0,4	CaO	1,3	CaO	0,513	CaO	2,72
Pr ₆ O ₁₁	0,22	Pr ₆ O ₁₁	<0,02	Pr ₆ O ₁₁	---	Pr ₆ O ₁₁	---
SiO ₂	0,14	SiO ₂	0,24	SiO ₂	0,46	SiO ₂	4,38
ThO ₂	0,08	ThO ₂	0,03	ThO ₂	---	ThO ₂	0,1113
U ₃ O ₈	0,07	U ₃ O ₈	<0,02	U ₃ O ₈	---	U ₃ O ₈	---
NiO	0,07	NiO	0,02	NiO	0,05	NiO	0,05
K ₂ O	0,07	K ₂ O	0,14	K ₂ O	0,038	K ₂ O	0,58
Y ₂ O ₃	0,04	Y ₂ O ₃	<0,02	Y ₂ O ₃	0,018	Y ₂ O ₃	0,009
CuO	0,02	CuO	0,06	CuO	---	CuO	---
SrO	<0,02	SrO	0,02	SrO	---	SrO	0,02
NaO ₂	<0,02	NaO ₂	0,04	NaO ₂	0	NaO ₂	0,835
Nb ₂ O ₅	<0,02	Nb ₂ O ₅	<0,02	Nb ₂ O ₅	---	Nb ₂ O ₅	---
ZrO ₂	<0,02	ZrO ₂	<0,02	ZrO ₂	---	ZrO ₂	0,009
Co ₂ O ₃	<0,02	Co ₂ O ₃	0,03	Co ₂ O ₃	---	Co ₂ O ₃	---
Cl	<0,02	Cl	0,02	Cl	---	Cl	---
P ₂ O ₅	<0,02	P ₂ O ₅	0,04	P ₂ O ₅	0,28	P ₂ O ₅	0,578

Os resultados foram apresentados na forma de óxidos para facilitar a interpretação, contudo a técnica analisa na forma elementar.

Como resultados majoritários na oxidação da bacia BNF encontramos 68% de MnO, 22% de CeO₂, 3,1% de La₂O₃, 0,5% Nd₂O₃, 0,22% Pr₆O₁₁ e 2,1% de ZnO, minoritariamente encontramos U, Th, Y. Portanto, pode-se notar que a ozonização é muito eficiente para oxidar o manganês, o ferro e o cério também afetando outras terras raras presentes mas em menor grau de oxidação, o mesmo ocorrendo com o urânio e o tório. (FIG.67)

Os resultados alcançados na bacia 027E são ainda superiores em eficiência de oxidação de Mn, como neste efluente ocorre menor teor e variedade de metais incluindo ausência de ferro, obtive-se um composto com 86,3% de manganês, como mostra a FIG. 68.

Os resultados nas bacias BIA e na cava da mina apresentaram teores de Mn em torno de 63% e de cério 20 e 13,57% respectivamente.

Na repetição dos ensaios foi possível obter um precipitado da BNF com 86% de Mn e da bacia 027 com 89,10% de Mn.

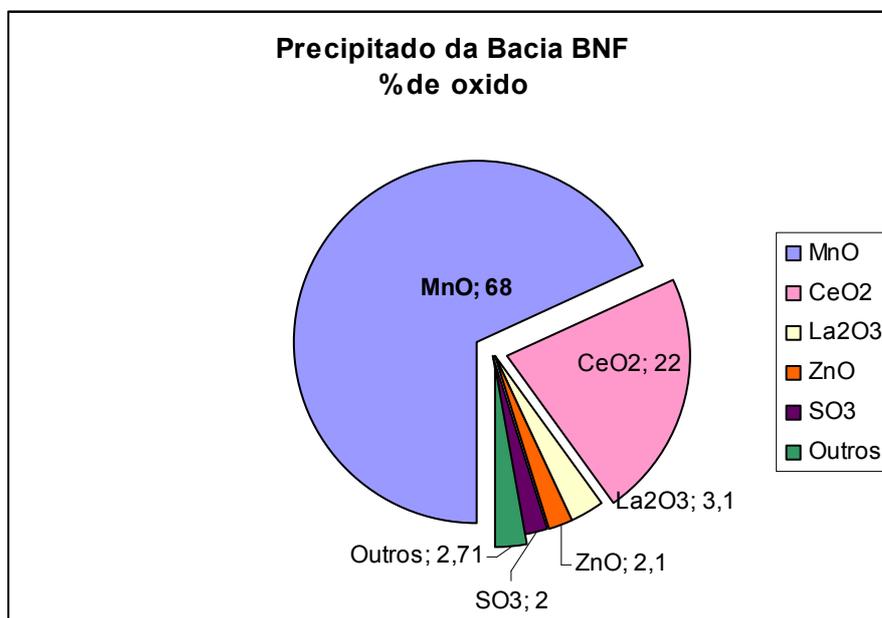


FIGURA 67 Resultado da fluorescência de raios X do precipitado da bacia BNF

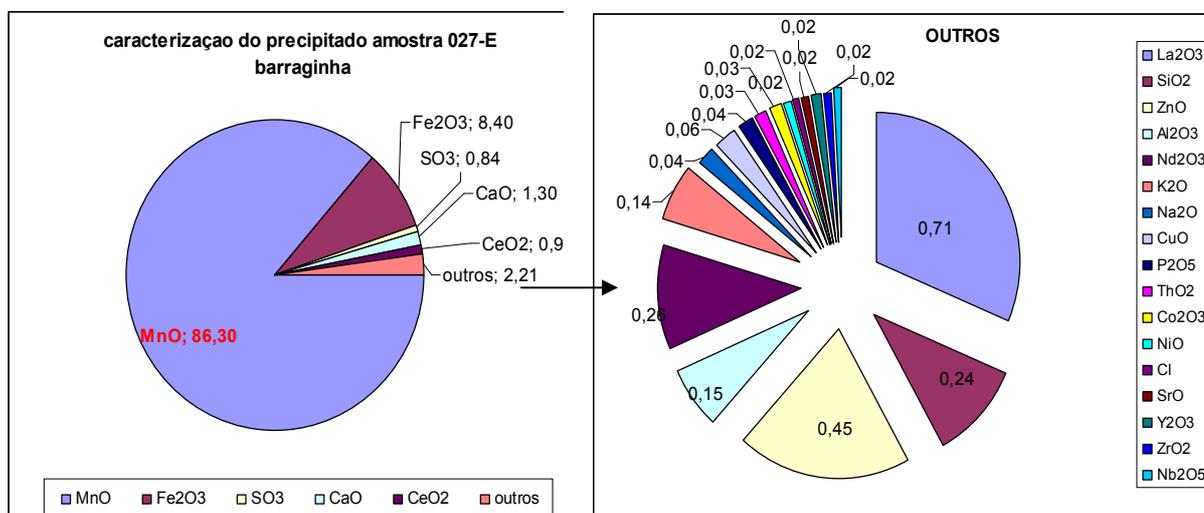


FIGURA 68 Resultado da fluorescência de raios X do precipitado da bacia 027E

Nota-se uma presença maior de elementos do grupo das terras raras principalmente cério e lantânio no efluente da bacia BNF.

Nas FIG.69 e 70 são apresentados comparativos dos teores de manganês e cério respectivamente encontrados nos efluentes das bacias estudadas.

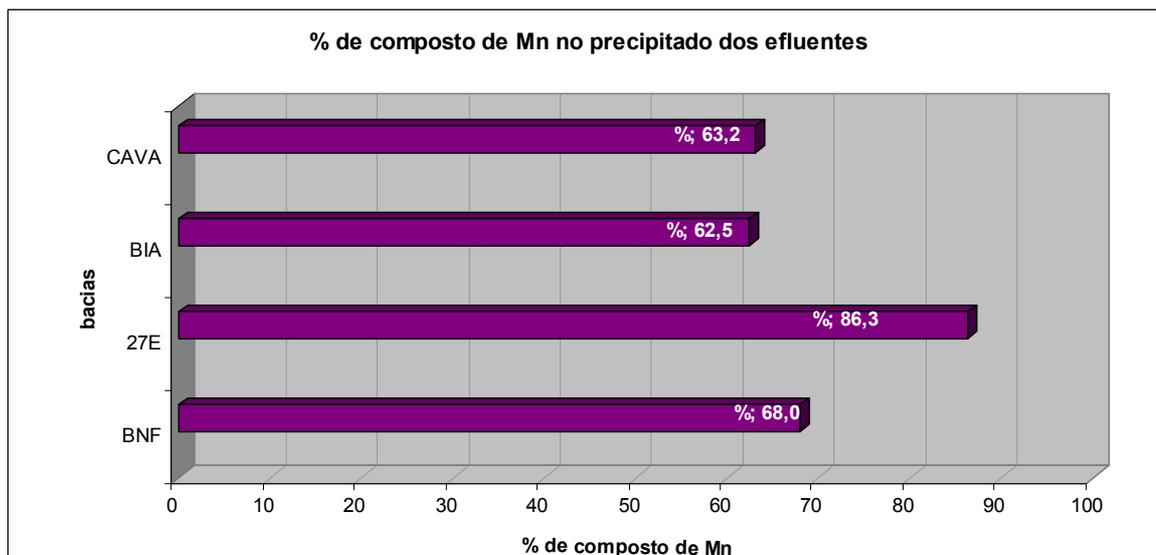


FIGURA 69 – Teor de Mn no precipitado obtido na ozonização das amostras de efluentes das 4 bacias estudadas

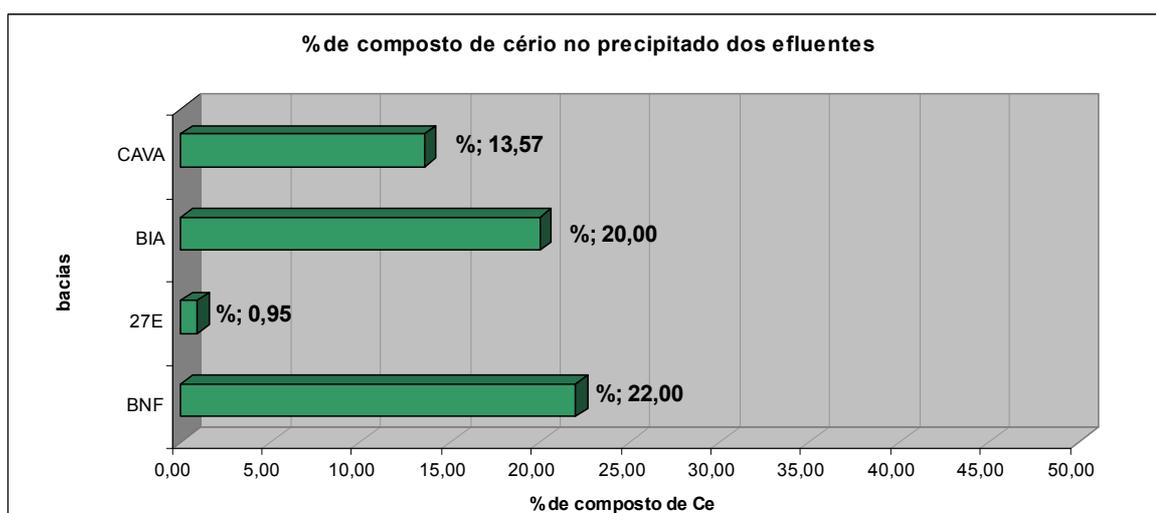


FIGURA 70 Teor de Ce no precipitado obtido na ozonização das amostras de efluentes das 4 bacias estudadas

Os dados obtidos na fluorescência de raio X das amostras ozonizadas das 4 bacias foram utilizados para efetuar cálculos de projeção da quantidade de massa de óxidos que podem ser obtidos com o tratamento com ozônio de todo efluente da INB Caldas e sua possível comercialização, estes cálculos são descritos no capítulo 5.7.

5.5 Neutralização do pH dos efluentes – Consumo de cal.

Para descarte em corpos d'água, conforme legislação, o efluente deve estar com pH entre 5 e 9, logo, após a ozonização e outros métodos futuros de remoção de contaminantes, será necessária a neutralização destes efluentes.

Os resultados abaixo apresentam o consumo de Cal na neutralização dos efluentes das bacias da UTM após o tratamento com ozônio, com e sem a filtração do efluente após o tratamento e compara com a neutralização realizada hoje na UTM Caldas com elevação do pH até 11,5.

Para os cálculos e projeções de consumo de cal foram utilizados os dados apresentados na TAB. 20 fornecidos pela INB e dados da TAB.21 calculados com base nos dados fornecidos pela INB da tabela 20.

TABELA 20 - Distribuição do volume de efluente tratado conforme período do ano

	Estações chuvosas			Estações de estiagem		
	volume maximo. M³/h	Horas de tratamento por dia (h/dia)	Dias semana Tratamento (Dias)	volume maximo. M³/h	Horas de tratamento por dia (h/dia)	Dias semana Tratamento (Dias)
BNF	130	22	7	130	14	7
027E	15	24	7	15	18	7
Cava da mina	170	24	7	170	20	7
BIA	120	24	7	120	20	5

TABELA 21 – Volume de efluente e tempo de tratamento por ano

	volume efluente por hora M³/h	Media de Horas trabalhadas h/ano	efluente tratado no ano m³/ano
BNF	130	6570	854.100
027E	15	7665	114.975
Cava da mina	170	8030	1.365.100
BIA	120	7590	910.800

3.244.975

5.5.1 - Neutralização e consumo de cal - bacia 027E

A amostra inicial estava com pH=4,55 e continha 42,1 mg.L⁻¹ de manganês e 17,1 mg.L⁻¹ de Flúor.

- Ensaio branco

Aplicou-se cal hidratado na amostra da bacia 027E sem prévio tratamento com O₃ até atingir o pH 11,5 obtivemos os resultados apresentados na TAB.22.

Observou-se que para elevar o pH acima de 9 o consumo de Cal se eleva muito, no entanto, o Mn só apresenta valor máximo igual ou menor que 1mg.L⁻¹, a partir do pH 9,5 (FIG.71) e no caso do Flúor não houve nessa amostra nenhuma eficiência de remoção para níveis inferiores a 10mg.L⁻¹, nem mesmo com pH 12.

TABELA 22 Consumo de cal para elevar pH e diminuir concentração de Mn e F⁻

pH	Cal - em 2L ml	Cal em 15m ³ L.h-1	Cal kg.mes-1	Mn mg.L-1	Fluoreto mg.L-1
5,5	0,025	0,188	20,25	42,2	17,1
6	0,175	1,313	141,75	42,4	14,4
6,5	0,325	2,438	263,25	42,7	14,2
7	0,475	3,563	384,75	42,4	14,5
7,5	0,575	4,313	465,75	44,1	14,1
8	0,650	4,875	526,50	44,9	12,9
8,5	0,725	5,438	587,25	38,4	11,4
9	0,825	6,188	668,25	36,2	12,5
9,5	1,525	11,438	1235,25	1	11,3
10	1,700	12,750	1377,00	0,341	13,4
10,5	1,900	14,250	1539,00	0,308	14,6
11	2,400	18,000	1944,00	0,256	11,9
11,5	3,200	24,000	2592,00	0,258	10,6
12	6,325	47,438	5123,25	0,326	11,4

- Ensaios após ozonização com e sem filtração

Amostra da bacia 027E foi colocada no sistema de ozonização por 20 minutos para oxidação do manganês. Uma amostra de 2L desta água foi filtrada e em seguida neutralizada e outra amostra sem filtrar foi coletada e neutralizada.

O pH inicial da amostra era 4,55, após a aplicação de ozônio o pH caiu para 3.

A TAB.23 apresenta o consumo de cal nas duas condições analisadas após oxidação com O₃.

TABELA 23 – Consumo de cal após ozonização com e sem filtragem anterior e teores de Mn e F⁻ em cada pH.

pH	sem filtrar					filtrado				
	ml de cal por L de água	m ³ de cal por ano	ton de cal por ano	Mn	F-	ml de cal por L de água	m ³ de cal por ano	ton de cal por ano	Mn	F-
4,55	0	0	0	42,1	17,1	0	0	0	42,1	17,1
3	0	0	0	0,754	17,7	0	0	0	0,546	18,3
5,5	0,375	43,12	6,47	1,17	14,7	0,275	31,62	4,74	0,359	18,8
6	0,413	47,43	7,11	0,798	15,6	0,338	38,80	5,82	0,517	13,5
6,5	0,488	56,05	8,41	0,694	11,8	0,413	47,43	7,11	0,323	13,7
7	0,525	60,36	9,05	0,85	10,5	0,488	56,05	8,41	0,277	9,8
7,5	0,55	63,24	9,49	0,783	13,5	0,513	58,93	8,84	0,266	11,2
8	0,575	66,11	9,92	0,866	11,8	0,538	61,80	9,27	0,275	11,1
8,5	0,6	68,99	10,35	0,797	13,4	0,563	64,67	9,70	0,272	10,8

Considerando que o efluente ozonizado já possui concentração de Mn inferior a 1mg.L⁻¹, como determina a legislação, a neutralização com cal hidratado pôde ocorrer somente até o pH 6,5 – 7,0 para posterior descarte no corpo d'água, e neste caso ocorreu uma redução de 74,22% no consumo de cal quando compara-se a neutralização do efluente ozonizado e filtrado com o efluente que recebeu somente o tratamento convencional praticado hoje na UTM Caldas (FIG.72). Este ensaio foi repetido para confirmação e obteve-se uma economia no consumo de cal de 81,9%.

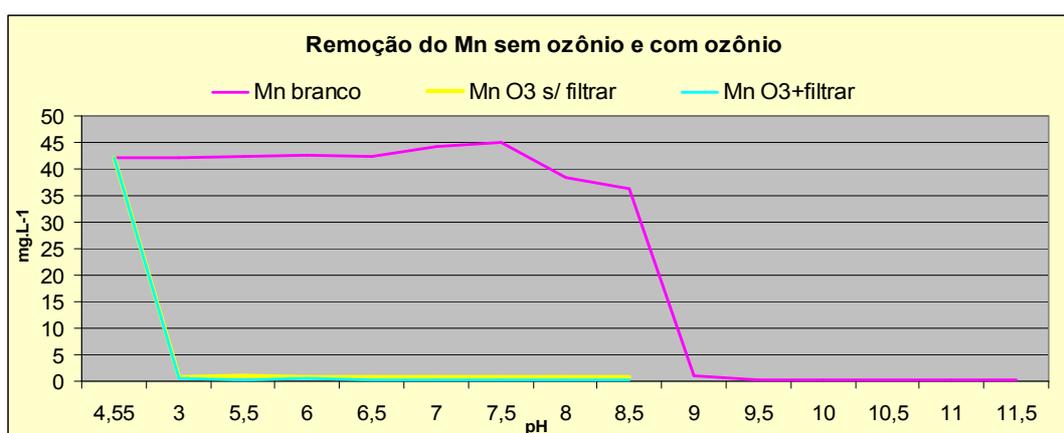


FIGURA 71 – Comparação do teor de Mn nos tratamentos com O₃ e no tratamento somente com Ca(OH)₂.

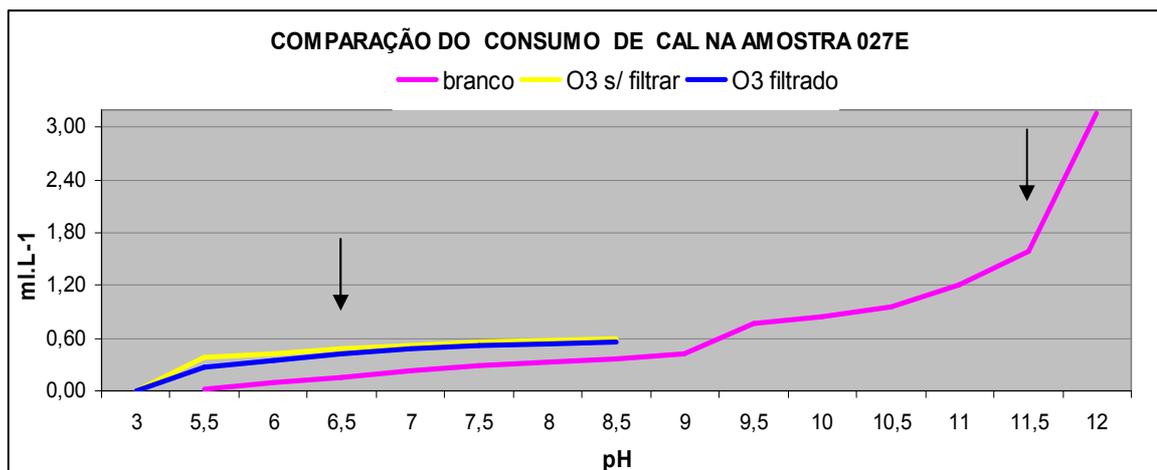


FIGURA 72 consumo de cal nos 3 experimentos de neutralização do pH na amostra da bacia 027E

Comparando o consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no efluente que foi ozonizado que foi ou não filtrado antes da neutralização, observou-se que o consumo de reagente será de 20 a 25% menor se o efluente for filtrado antes. (FIG.73).

Para as águas ácidas da barragem 027E observou-se também que a remoção do Mn é pelo menos 50% mais eficiente quando após aplicação de ozônio, o efluente for filtrado antes da neutralização. (FIG.74)

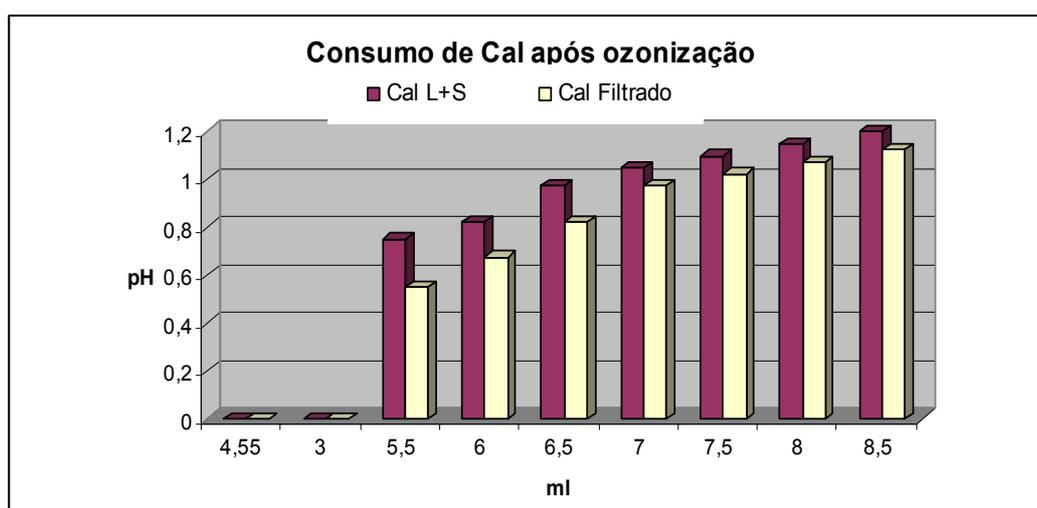


FIGURA 73 Comparação do consumo de cal na neutralização do efluente ozonizado com e sem filtração antes da adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

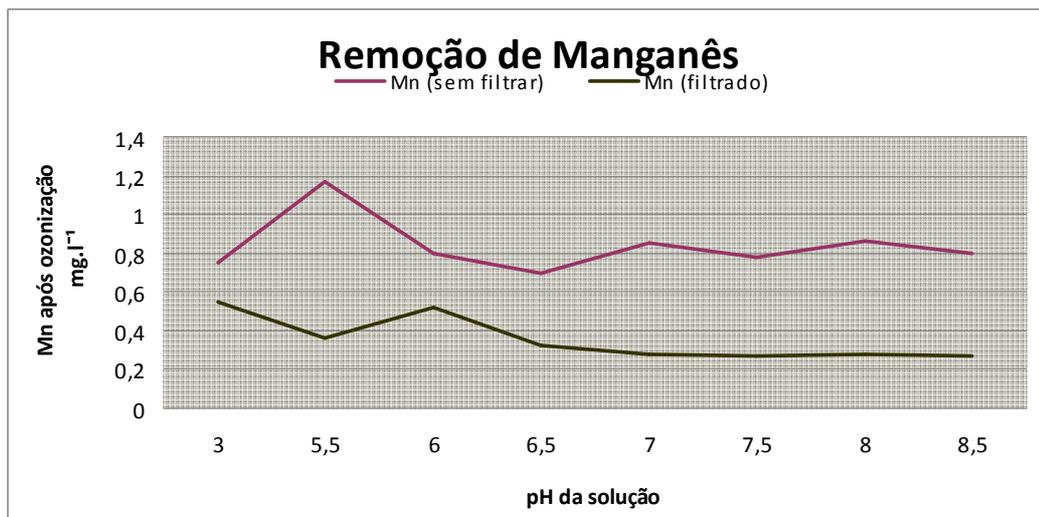


FIGURA 74 – Remoção do Mn do efluente da bacia 027E – maior eficiência quando ocorre filtração após a ozonização.

O Flúor sofreu pouca oxidação tanto no ensaio apenas com cal como no ensaio com ozonização e posterior neutralização, no entanto, ainda ocorreu uma melhor condição na situação onde após aplicação de ozônio e filtração o pH foi elevado a 8,5. (FIG.75) Esta condição mostra que o sistema para remoção do flúor deve ser melhor estudado e um processo com melhor eficiência deveria ser adotado.

O limite estabelecido para descarte de efluente contaminado com flúor segundo CONAMA 430 de 2011 é de 10ppm.

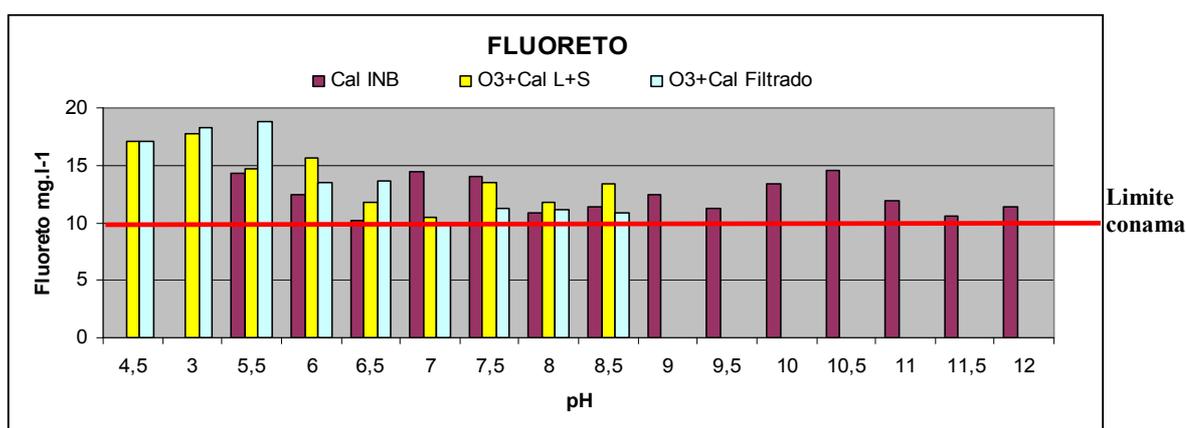


FIGURA 75 Comparação da variação de concentração de Fluoreto no tratamento com ozônio e no tratamento apenas com cal hidratado.

Outro fator positivo a ser considerado é que os elementos Al, Zn e La foram reduzidos com a elevação do pH até 6,5 a 7

As massas que se formaram no final de cada tratamento realizado em laboratório pela neutralização do pH, e que representam a lama radioativa gerada no atual tratamento na UTM, foram secas e pesadas.

O resultado mostrou que ocorreu uma redução de 82,26% de rejeito (lama) ao comparar o tratamento convencional com o tratamento com O₃ sem filtrar antes da neutralização e uma redução de 97,59% se antes da adição de cal hidratado o efluente ozonizado for filtrado para recuperação do composto de manganês.

5.5.2 Neutralização e consumo de cal – bacia BNF

O mesmo teste de neutralização foi repetido com amostras de águas ácidas da bacia BNF.

A amostra utilizada da bacia BNF estava inicialmente com o pH 3,45 e continha 86,9 mg.l⁻¹ de manganês e 196,4 mg.l⁻¹ de fluoreto.

- Ensaio Branco

No ensaio de adição de cal para precipitação de todos os contaminantes, como feito pela INB, obtiveram-se os resultados mostrados na TAB.24 abaixo.

TABELA 24 Resultados do tratamento do efluente da BNF com Ca(OH)₂

pH	p/ 2L Cal - ml	15m ³ /h L	Cal kg.mês-1	Mn	Fluoreto
3,45				86,9	196,4
5,5	4,25	31,88	3.442,50	89	108,5
6	5,5	41,25	4.455,00	86	56
6,5	6,25	46,88	5.062,50	83	22,6
7	6,725	50,44	5.447,25	83	18,1
7,5	7,15	53,63	5.791,50	84	20,6
8	7,55	56,63	6.115,50	74,4	23,2
8,5	11,8	88,50	9.558,00	38,9	13,7
9	15,8	118,50	12.798,00	13,9	14,4
9,5	16,35	122,63	13.243,50	0,4	14,2
10	17,025	127,69	13.790,25	3,5	10,2
10,5	17,0825	133,69	14.438,25	3,5	4,3
11	23,2	174,00	18.792,00	3,3	4,7
11,5	27,7	207,75	22.437,00	3,33	8,3

Para diminuição do teor de manganês a níveis inferiores a 1mg.L^{-1} é necessário um pH acima de 9,5 e para a bacia BNF, foi possível reduzir o flúor abaixo de 10mg.L^{-1} quando o pH estava acima de 10,5. O consumo de cal para elevar o pH de 8 para 11,5 torna-se muito alto sendo necessário o triplo da quantidade.(FIG.76 e 77)

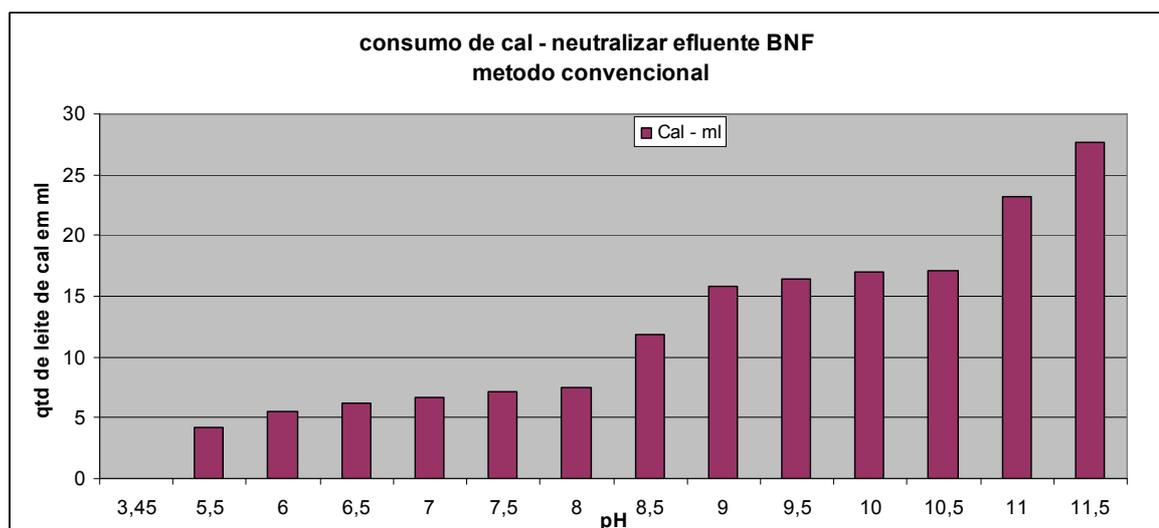


FIGURA 76 - Consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no tratamento convencional -efluente da BNF

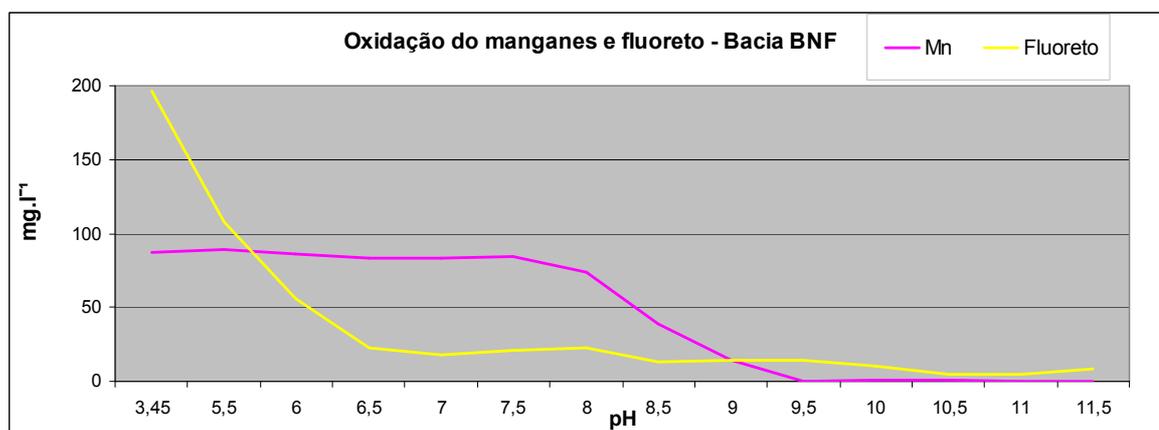


FIGURA 77 - Teor de F e Mn no efluente da BNF durante tratamento somente com $\text{Ca}(\text{OH})_2$

- Neutralização do pH após ozonização

Amostra da bacia BNF foi colocada no sistema de ozonização por 30 minutos para oxidação do manganês, em seguida parte desta água foi filtrada e o pH elevado até 8,5 para neutralização e avaliação do comportamento do Flúor

com Cal hidratada. Outro teste elevou o pH da amostras ozonizada, sem no entanto filtrá-la antes. (FIG.78) O pH inicial da amostra da BNF estava em 3,45 e após a aplicação de ozônio o pH caiu para 2,65, na repetição deste ensaio com outra amostra da mesma bacia o pH estava 3,36 e caiu na ozonização para 2,45.

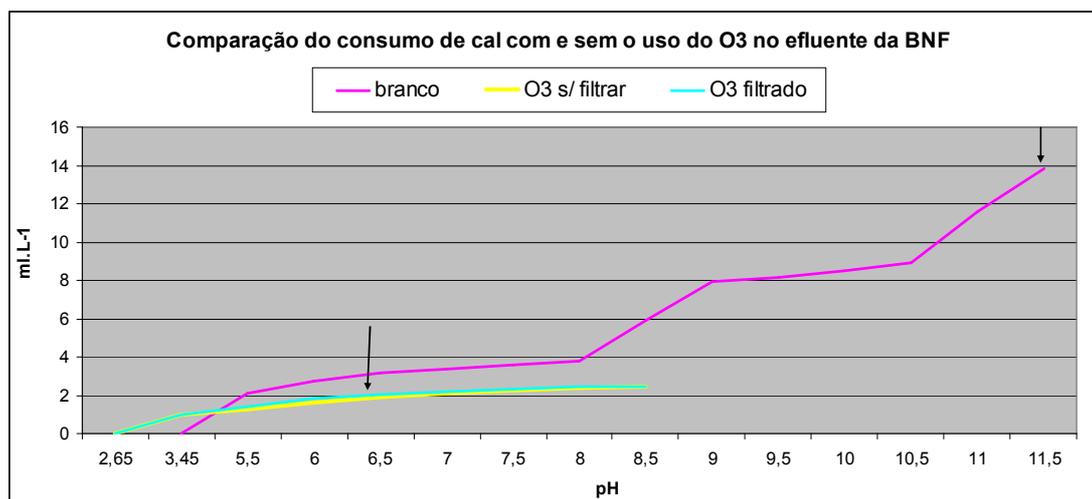


FIGURA 78 – Consumo de cal na neutralização de efluente da BNF após ozonização com e sem filtração comparados com consumo de cal no tratamento convencional.

Para esta bacia o experimento demonstrou uma diminuição no consumo de cal de 67,29% no primeiro ensaio e na repetição uma diminuição de 85,47% quando primeiro se efetua a ozonização do efluente seguida de filtração para depois neutralizar o pH até 6,5 – 7,0, comparando-se com o tratamento apenas com $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Observou-se ainda que para a bacia BNF a filtração do efluente, após ozonização, não reflete significativamente nos resultados de redução de consumo de cal, mas reduz a formação de rejeito no final de todo o processo.

Sobre o rejeito formado ao final do processo, a lama do processo pela neutralização do pH observou-se uma redução de 74,44% na formação deste rejeito ao utilizar o O_3 para precipitação de metais e em seguida elevar o pH para 6,5.

5.5.3 Neutralização e consumo de cal - bacia BIA

A amostra utilizada da bacia BIA estava inicialmente com o pH 3,34 e continha 86,4 mg.l⁻¹ de manganês e 91,6 mg.l⁻¹ de fluoreto. Após ozonização o pH caiu para 2,53.

Neste ensaio ocorreu redução de 50,61% no consumo de cal quando realizou-se a ozonização seguida de filtração e depois neutralização do pH comparando-se com o tratamento somente com Ca(OH)₂. Observou-se que para a bacia BIA a filtração ou não do efluente após ozonização, não reflete significativamente nos resultados do consumo de cal e na quantidade de rejeito no final do processo. (FIG.79)

O rejeito formado no final do processo para neutralização do pH, foi **86,36%** menor no tratamento com O₃ para precipitação de metais e em seguida elevar o pH para 6,5, do que no tratamento com Ca(OH)₂ exclusivo.

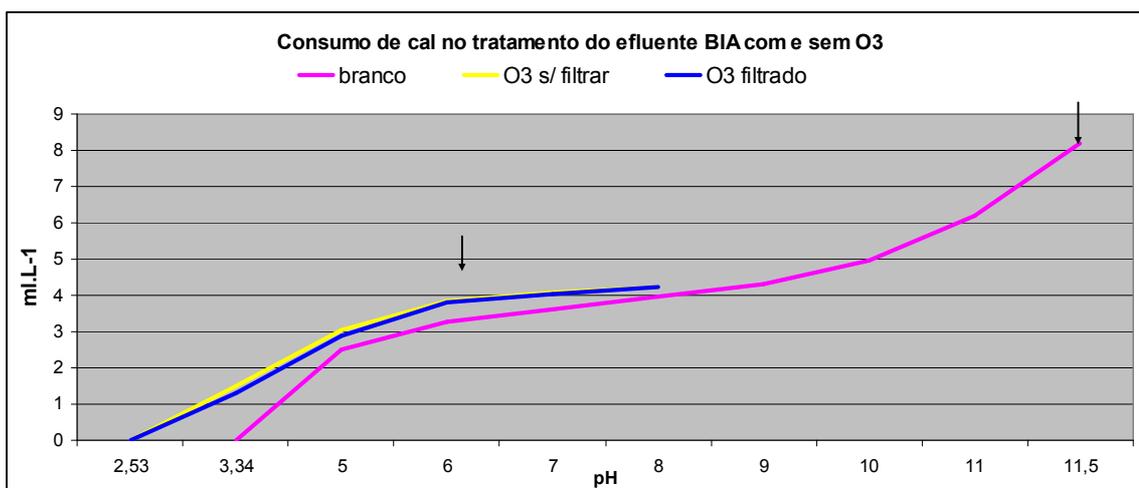


FIGURA 79 - Consumo de cal na neutralização de efluente da BIA após ozonização sem e com filtração comparados com consumo de cal no tratamento convencional.

5.5.4 - Neutralização e consumo de cal - Cava da mina.

A amostra utilizada do efluente da cava da mina estava inicialmente com o pH 3,31 e continha 52 mg.l⁻¹ de manganês e 17,5 mg.l⁻¹ de fluoreto. Após ozonização o pH caiu para 2,88.

No ensaio com efluente da cava da mina obteve-se uma redução de 74,33% no consumo de cal quando se realizou a ozonização seguida de filtração e posterior neutralização comparando com o tratamento somente com cal hidratado.

Observou-se que para o efluente da cava da mina a filtração após ozonização apresentou melhores resultados na diminuição do consumo de cal e na quantidade de rejeito no final do processo. (FIG.80)

Em relação a lama formada no final do processo para neutralização do pH, observou-se uma redução de 80,86% na formação deste rejeito ao utilizar o O₃ para precipitação de metais, filtrar e em seguida elevar o ph para 6,5, comparando com o tratamento apenas com cal para remoção de contaminantes.

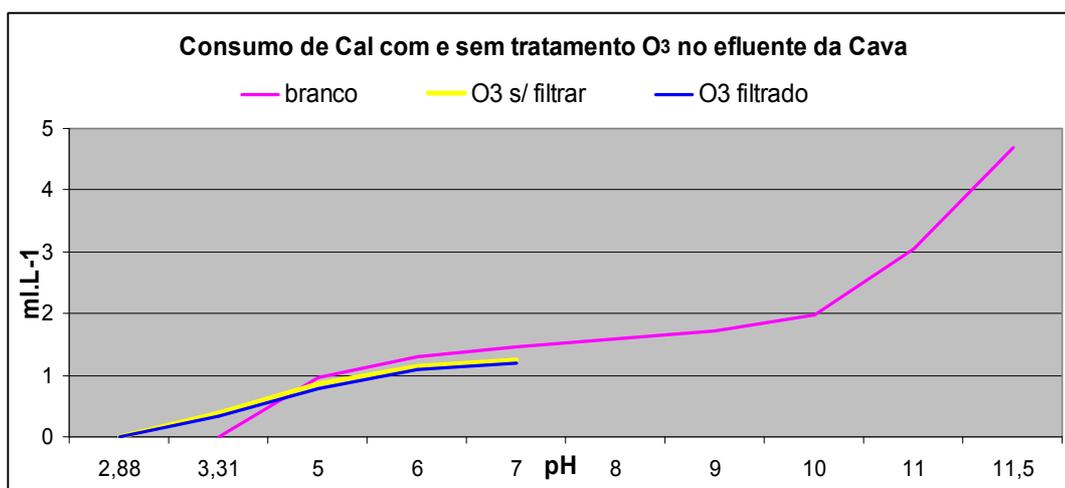


FIGURA 80 - Consumo de cal na neutralização de efluente da cava da mina após ozonização com e sem filtração, comparados com consumo de cal no tratamento convencional.

5.5.5 – Consumo de cal e formação de rejeito nas 4 bacias estudadas

Notou se no desenvolver desta pesquisa que o pH e as concentrações das espécies químicas dissolvidas nos efluentes podem variar ao longo do ano, uma pequena variação no pH pode acarretar em um aumento considerável no consumo de cal da mesma forma ocorre com o aumento das concentrações de elementos.

Nestes ensaios realizados em laboratório, ao somar o consumo de cal para o tratamento das bacias estudadas nas condições acima informadas, obteve-se uma redução total de 65% no consumo de cal quando o tratamento é feito primeiramente com O₃ filtrado e posterior elevado o pH com cal até 6,5 – 7 para que o efluente possa estar adequado para o descarte no rio. (FIG 81)

No entanto, vale ressaltar que alguns elementos devem ser avaliados mais profundamente como é o caso do fluoreto e sulfato, que mantêm suas

concentrações em níveis muito elevados mesmo após o tratamento. Além dos radionuclídeos Ra^{226} , Ra^{228} , Pb^{210} que não foram estudados neste último ensaio.

Outra fator muito positivo avaliado neste ensaio diz respeito a formação de rejeito no final do tratamento dos efluentes, pois o método atual conforme já explicado anteriormente utiliza o $Ca(OH)_2$ para elevar o pH até 11,5 para precipitação de contaminantes principalmente o Mn, neste método há grande formação de lama (rejeito) que retorna a cava da mina. Ao comparar este método com o proposto nesta pesquisa de uso do ozônio como agente oxidante para remoção do manganês e cério, foi possível reduzir em 83% o volume de rejeito gerado ao final do tratamento. Esta comparação pode ser visualizada na FIG.82

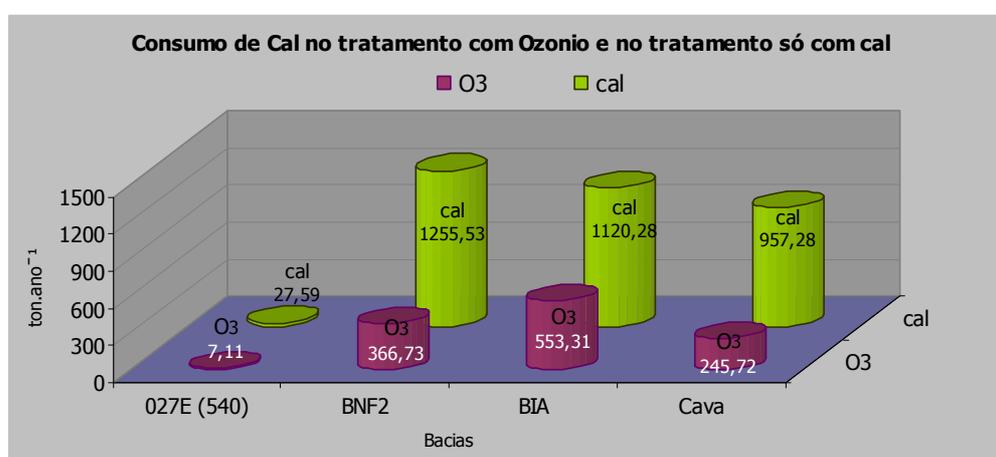


FIGURA 81 - Comparação do consumo de cal no tratamento com O_3 e no tratamento com cal nas 4 bacias.

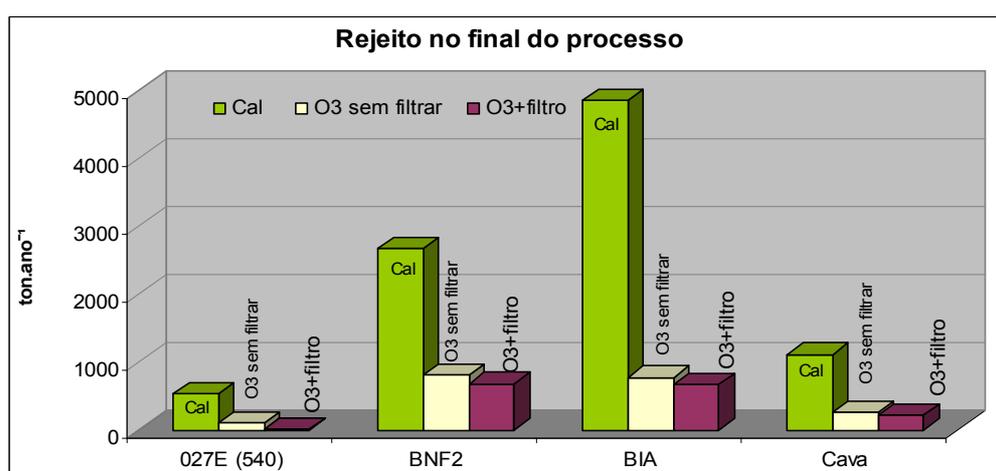


FIGURA 82 - Comparação da quantidade de rejeito gerado no final do tratamento convencional e após tratamento com ozônio.

5.6 - ENSAIOS DE CAMPO NA UTM- CALDAS

5.6.1 Resultado do ensaio preliminar

Para realização deste ensaio duas configurações no sistema foram feitas:

Condição 1 – vazão de efluente da bacia 027E de $1500 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, $16\text{L}.\text{min}^{-1}$ de O_2 obtendo produção de $67\text{g}.\text{h}^{-1}$ de O_3

Condição 2 - a vazão de efluente da bacia 027E foi de $1500 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, oxigênio de $20\text{l}.\text{min}^{-1}$ e a produção de $75\text{g}.\text{h}^{-1}$ de O_3 .

Os resultados obtidos podem ser vistos na TAB.25.

TABELA 25 – Ozonização de efluente da bacia 027E nos reatores instalados na UTM Caldas.

	condição 1				condição 2			
	Bruta	R1	R2	R3	Bruta	R1	R2	R3
Mn	36	20,3	16,4	3,65	36	21,6	5,5	0,39
Zn	1,11	1,014	1,09	1,73	1,11	1,04	0,99	0,51
Al	12,3	11,07	11,1	11,8	12,3	9,4	9,2	9,4
La	2,68	2,32	3,04	3,33	2,68	1,82	1,86	1,27
Ce	1,2	0,52	0,68	0,3	1,2	0,38	0,39	1
Nd	1,5	0,94	1,29	1,13	1,5	0,69	0,75	1,3

Verificou se neste resultado a necessidade de ajustes no sistema para que uma maior quantidade de efluente possa ser tratada por hora, nas condições do experimento 1 o teor final de manganês ainda está acima do limite CONAMA que é de $1\text{mg}.\text{L}^{-1}$, no segundo o teor só diminui no último reator. (FIG.83)

Também se observa a necessidade de aumentar a produção de ozônio para que a oxidação máxima do Mn possa ocorrer ainda no primeiro reator da série de forma a reduzir o gasto energético.

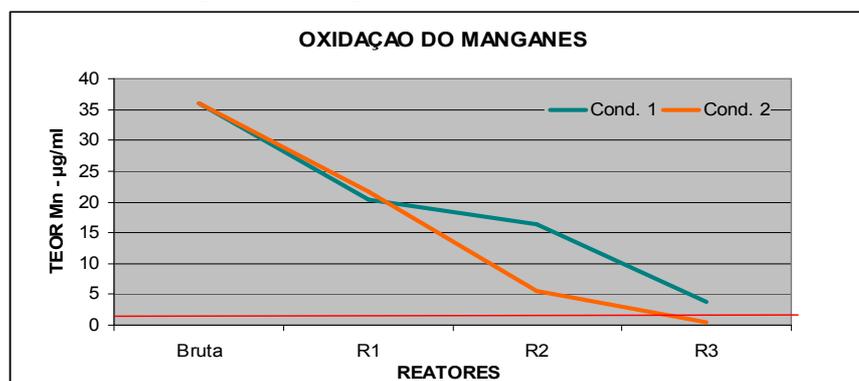


FIGURA 83 Concentração de Mn no efluente após ozonização nos reatores.

5.6.2 - Ensaio de variação da vazão e produção O₃

Para se efetuar a coleta de amostras para cada condição simulada nestes ensaios, foi necessário aguardar a homogeneização de todo efluente no reator. Para melhor identificar estes momentos foi efetuado pela equipe da INB mediação do tempo de residência do efluente em um reator para diferentes vazões de entrada do efluente no sistema e os resultados são apresentados na TAB.26.

TABELA 26 - Análise do tempo de residência do efluente no reator

Vazão (L/h)	Tempo (minutos)	Vazão (L/h)	Tempo (minutos)
100	136,8	1600	8,55
200	68,4	1700	8,05
300	45,6	1800	7,6
400	34,2	1900	7,2
500	27,36	2000	6,8
600	22,8	2100	6,51
700	19,54	2200	6,22
800	17,1	2300	5,95
900	15,2	2400	5,7
1000	13,68	2500	5,47
1100	12,44	2600	5,26
1200	11,4	2700	5,07
1300	10,52	2800	4,88
1400	9,77	2900	4,71
1500	9,12	3000	4,56

O planejamento deste ensaio de campo é apresentado na TAB. 27. Neste experimento trabalhou-se simultaneamente em 4 reatores e cada um com configurações diferentes.

O reator 01 foi ajustado para operar com 3 gavetas produzindo O₃, sendo alimentadas com O₂ nas proporções de 16, 20 e 24L.min⁻¹, nesta condição foram tratados efluentes da bacia 027E nas vazões de 1250, 1500, 1750, 2000 e 2250L.h⁻¹. No reator 2 trabalhou-se com 2 gavetas sendo alimentadas com 16, 20 e 24L.min⁻¹ de oxigênio e vazões de 1000, 1250, 1500, 1750 e 2000L.h⁻¹. No reator 3 trabalhou-se com 6 gavetas sendo alimentadas com 28L.min⁻¹ de oxigênio e vazão de 3000L.h⁻¹ e no reator 4 operou-se com 4 gavetas sendo alimentadas com 16, 20 e 24L.min⁻¹ de oxigênio e vazões de 1500, 1750, 2000 2250 e 2500L.h⁻¹

A partir da medição da concentração de ozônio no gás podemos obter, através da fórmula abaixo, a produção de ozônio por hora de operação.

$$\text{Quantidade de O}_3 \text{ [g/h]} = \frac{\text{Concentração O}_3 \text{ [g]}}{\text{[Nm}^3\text{]}} \times \frac{\text{Fluxo [litro]}}{\text{[min]}} \times \frac{1 \text{ [m}^3\text{]}}{1000 \text{ [litro]}} \times \frac{60 \text{ [min]}}{1 \text{ [hora]}}$$

Assim, a produção do O₃ em g.h⁻¹ foi calculada e o resultado se encontra na TAB.29 abaixo.

TABELA 29 – Produção de ozônio em gramas por hora para cada parâmetro estudado

Reator	2	2	2	1	1	1	4	4	4	3	
FO2	16l	20l	24l	16l	20l	24l	16l	20l	24l	28l	
gavetas	2	2	2	3	3	3	4	4	4	6	
[O ₃] g.m ³	70	63	57	75	69	72	86	81	76	80	
Produção de Ozônio em g.h-1											
Q	1000	67,20	75,60	82,08							
L.h-1	1250	67,20	75,60	82,08	72,00	82,80	103,68				
	1500	67,20	75,60	82,08	72,00	82,80	103,68	82,56	97,20	109,44	
	1750	67,20	75,60	82,08	72,00	82,80	103,68	82,56	97,20	109,44	
	2000	67,20	75,60	82,08	72,00	82,80	103,68	82,56	97,20	109,44	
	2250				72,00	82,80	103,68	82,56	97,20	109,44	
	2500							82,56	97,20	109,44	
	3000										134,40

Esta planilha serve de subsídio para futuras avaliações econômicas do sistema de modo que um estudo de consumo energético para concentrar o oxigênio deve ser comparado ao consumo energético para gerar o ozônio a partir deste oxigênio para se avaliar o que deve ser mais apropriado diminuir a concentração de O₂ ou diminuir o número de gavetas. É possível perceber que ao injetar 24L.min⁻¹ de O₂ em 2 gavetas obteve-se resultado semelhante ao se injetar 20 L.min⁻¹ de O₂ em 3 gavetas ou mesmo 16 L.min⁻¹ em 4 gavetas.

Em cada condição parametrizada foi coletada amostra do efluente tratado e feita análise química para determinar a concentração dos elementos Mn, Zn, La, Ce, Nd e U presentes.

O estudo de campo objetivou encontrar a condição de operação com maior eficiência, ou seja, a condição na qual a menor quantidade de ozônio deve ser

aplicada para a máxima vazão de água possível para oxidar o manganês até obter um efluente com menos de 1mg.L^{-1} deste elemento.

É importante analisar e melhorar tanto quanto for possível a transferência do gás, obter a máxima capacidade de oxidação para o maior volume possível de efluente chegando a condição de máxima eficiência e menor gasto energético possível.

Neste experimento a máxima vazão de efluente em que foi possível a remoção do manganês foi de $3\text{m}^3.\text{h}^{-1}$ para uma produção de 134g.h^{-1} de ozônio.

Observou-se nos resultados apresentados na FIG.84 que para uma mesma vazão de água, um aumento de produção de ozônio não acarretou maior oxidação do manganês.

Acreditou-se que este fato se deu devido a baixa eficiência no processo de transferência de ozônio para a fase líquida. Foi sugerido à INB e a Brasil Ozônio a substituição dos venturis por unidades com maior capacidade em termos de pressão e vazão.

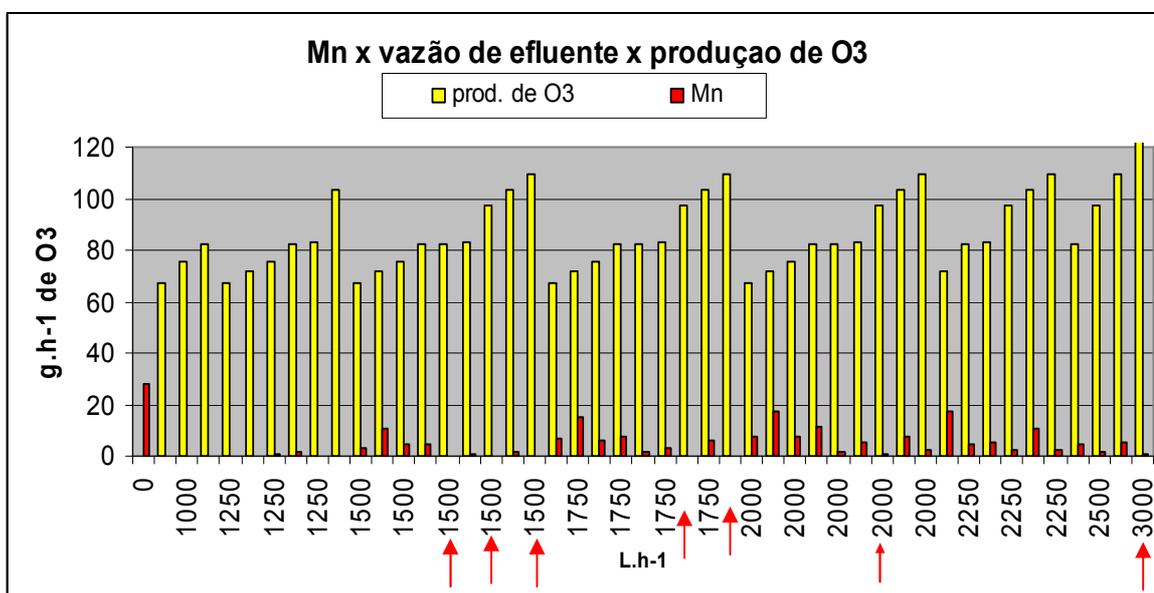


FIGURA 84 – Teor de manganês após ozonização com diferentes quantidades de O_3 aplicado para diferentes vazões de efluente da bacia 027E.

Posteriormente foi feita a substituição do Venturi de uma polegada para 2 polegadas pela equipe da INB e Brasil Ozônio e novos ensaios foram realizados pela equipe da INB quando então foi possível aumentar a vazão de água tratada por reator.

Os resultados apresentados na FIG.85 mostram que, nos parâmetros estudados, valores inferiores a 0,047g de ozônio por litro de efluente não foi possível atingir teores de Mn inferiores a $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Estes valores poderão variar segundo as espécies químicas dissolvidas nos efluentes sendo necessária a adequação do sistema para as características de cada bacia ao longo do ano.

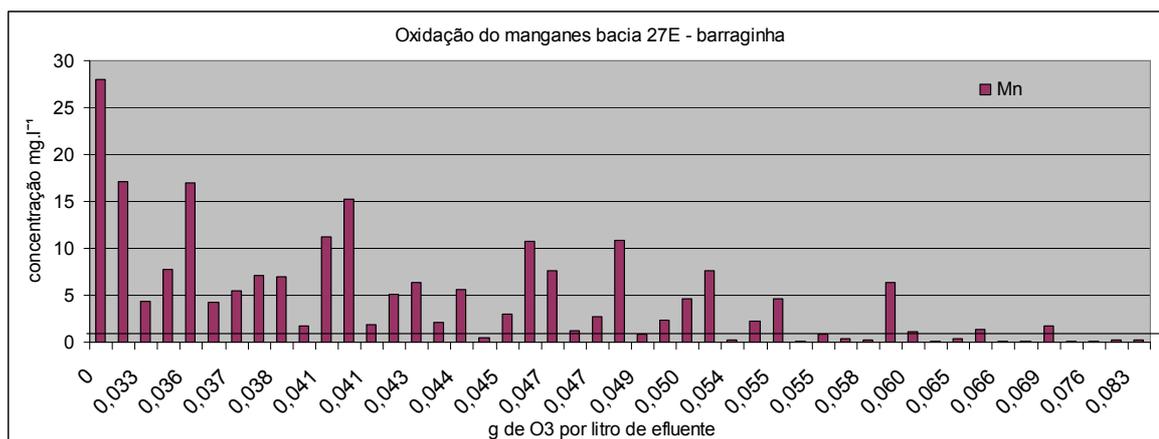


FIGURA 85 - Oxidação do manganês na bacia 027E para diferentes quantidades de O₃ aplicado.

Nos ensaios de campo também se observa a mesma similaridade no comportamento do Mn e do Ce como mostra a FIG.86.

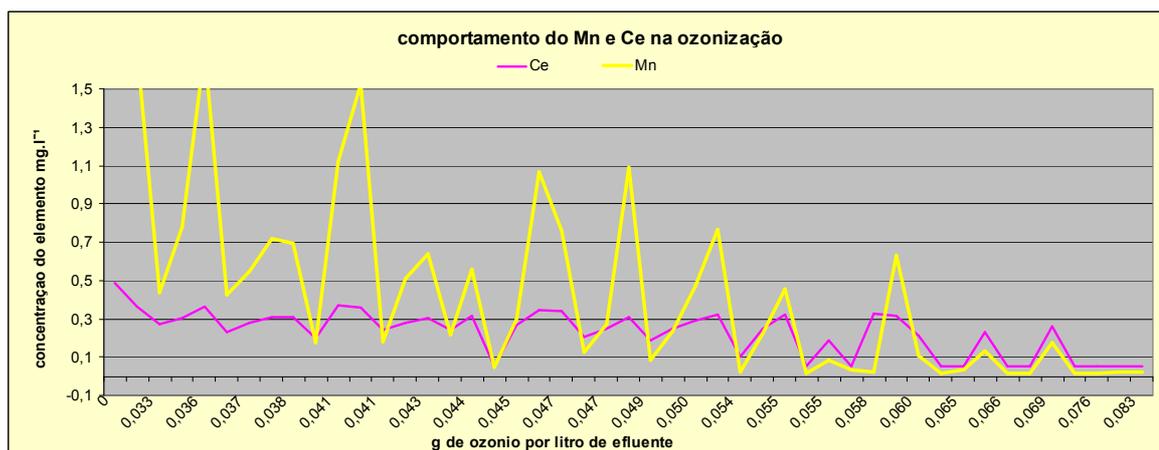


FIGURA 86 – Oxidação do Mn e do Ce para diferentes quantidade de O₃.

Durante este ensaio, escolheram-se quatro tratamentos para analisar o precipitado formado. Após a oxidação de 600L de efluente este foi filtrado tanto em filtro prensa como em filtro a vácuo com excelentes resultados para ambos os filtros. A quantidade de sólidos obtidos após filtração e secagem da massa foi de

73,65g, 65,5g, 85,2g e 92,48g. Estes precipitados foram analisados por fluorescência de RX que conclui que este sólido contém respectivamente de 85,1%, 86% , 86,2% e 86,3% de composto de manganês.

5.7 - Projeções

Baseado nas massas de precipitados formados após ozonização nos ensaios de laboratório e campo, nos dados de volumes de efluentes tratados por ano fornecidos pela INB e nos resultados das fluorescências, foi elaborada uma projeção de quantidade de óxido de manganês e óxido de cério que poderão ser obtidos através do tratamento dos efluentes das bacias 027E, BNF, BIA e Cava.

Considerando ainda a separação do cério e do manganês no óxido obtido, a integração de técnicas de separação de metais e o alto grau de pureza do manganês, principalmente na bacia 027E, calculou-se o valor destes materiais que podem ser obtidos com base nos valores de mercado de minerais de 2015 informados pelo DNPM.

Na TAB.30, apresentou-se os cálculos de projeções de quantidade de óxidos que podem ser obtidos com o processo de oxidação com ozônio, ressaltando que este valor poderá ser muito maior uma vez que pela dificuldade de coleta de amostra as mesmas foram coletadas nas bordas das bacias de forma superficial e as análises foram realizadas muitos dias depois dos ensaios.

O valor do manganês dependerá do grau de pureza que poderá ser obtido como já foi comentado no capítulo 3.5 sobre manganês. Por isso na TAB.31 é mostrado o valor de comercialização de óxidos contendo em média 41% de manganês e o valor do manganês de grau eletrolítico com teores acima de 85% como é o caso do óxido obtido com a ozonização da bacia 027E.

Acreditou-se que a ozonização mostrada nesta pesquisa, somada a outras técnicas como troca iônica e modificações nas etapas do processo de tratamento dos efluentes, medidas estas que já são necessárias para as remediações ambientais, poderão obter-se de todas as bacias, óxidos de manganês acima de 80% de MnO.

TABELA 30 Projeção da quantidade de óxidos de manganês e cério obtidos no tratamento dos efluentes com ozônio.

Dados	BNF	27E	BIA	CAVA
g.l ⁻¹ de precipitado	0,231	0,132	0,271	0,137
g.(m ³) ⁻¹ de precipitado	230,5	132	271	137
m ³ .h ⁻¹ de tratados	130	15	120	170
h.ano ⁻¹ de tratamento	6570	7665	7590	8030
m ³ .ano ⁻¹ tratados	854.100	114.975	910.800	1.365.100
Kg.ano ⁻¹ de precipitado	196.870	15.177	246.827	187.019
Mno%	68%	86,30%	62,5%	63,15%
CeO2%	22%	0,95%	20%	13,57%
kg composto de Mn por ano	133.871,63	13.097,49	154.266,75	118.102,31
kg composto de Ce por ano	43.311,41	144,18	49.365,36	25.378,44
Total de composto de Mn kg.ano⁻¹	419.338,19			
Total de composto de Ce kg.ano⁻¹	118.199,39			

TABELA 31 Valores de comercialização dos óxidos obtidos

mercado de minerais	U\$.kg ⁻¹	cotação dolar R\$	Kg.ano ⁻¹	R\$/.ano ⁻¹
Custo óxido Mn - 41% de Mn	0,11	3,58	419.338,19	166.636,61
Custo óxido Mn - acima de 85%	2,00	3,58	419.338,19	3.002.461,41
Custo do oxido de cério	5,00	3,58	118.199,39	2.115.769,03

Dados de valor do mineral – DNPM sumario 2015

Cotação do dólar – banco central – 25/06/2016

Durante os ensaios variando-se o pH antes da ozonização foi possível obter um precipitado com valores acima de 85% de MnO em todas as bacias. Sendo viável a comercialização do oxido de manganês com maior grau de pureza obtendo um valor superior de sua comercialização

Considerando a possibilidade de implantação da troca iônica para remoção do U e Th somada a técnica de ozonização além de técnica de remoção de Ra será possível a separação dos metais presentes nas águas marginais da UTM Caldas e seu reaproveitamento como subproduto do tratamento dos efluentes da INB.

6 – CONCLUSÕES

- Análises físicas químicas nos efluentes das 04 bacias estudadas da UTM Caldas, demonstraram que os elementos e ou íons Mn, Zn, As, Al, Se, F⁻¹ U Th estão acima do limite estabelecido pela legislação CONAMA 430/11 além dos elementos de terras raras(TR)
- Durante o processo de oxidação com ozônio, observou-se a precipitação do ferro ocorrendo muito rapidamente, entre 1 e 3 minutos de ozonização, para depois iniciar a oxidação do manganês, isso porque o potencial de oxidação de Fe⁺² para Fe⁺³ é muito maior que a oxidação do Mn⁺² para possivelmente Mn⁺⁴.
- Foi observado que a adição contínua de ozônio no meio em que existe manganês conduz a formação do íon solúvel permanganato – MnO₄⁻. Esse íon possui uma coloração rósea característica, indicando que a máxima oxidação do Mn se completou. Devido ao potencial eletroquímico de redução do ozônio ser bastante elevado foi possível a precipitação do Mn, em compostos de Mn, na solução com pH ácido, o que no processo convencional só é possível conseguir com pH acima de 10,5.
- Os testes com ozônio mostraram uma grande eficiência para remoção do Fe, Mn e Ce em até 99% . A concentração total de manganês ficou abaixo dos limites estabelecidos pela resolução CONAMA de 1mg.l⁻¹.
- O elemento cério também pôde ser oxidado e sua concentração no efluente ficou em níveis muito baixos, nota-se sua oxidação simultânea a do manganês com queda mais acentuada de sua concentração após a máxima oxidação do manganês.
- Os elementos neodímio, zinco, e lantânio também se oxidam em presença do ozônio, porem com baixa eficiência, o alumínio se mantém praticamente inalterado, enquanto que as concentrações do tório e do urânio decaem, mas com o passar do tempo de ozonização voltam a se concentrar mas com um valor inferior ao inicial
- Amostras do precipitado obtido com a ozonização, analisadas, mostraram que entre 68 e 85% do oxido formado é oxido de

manganês. Resultado muito importante uma vez que no mercado óxidos com teores acima de 68% possuem valor comercial muito maior como mostrado no capítulo 3.5.

- Encontrou-se Ra^{226} e Ra^{228} no efluente após o tratamento com o ozônio em concentrações inferiores ao do efluente sem tratamento, e sua presença foi encontrada no precipitado.
- O flúor sofreu baixa oxidação tanto no ensaio apenas com cal como no ensaio com ozônio e posterior neutralização, exceto quando este se apresenta em altas concentrações sendo precipitado em pH elevado. Esta situação mostra que o sistema para remoção do flúor deve ser melhor estudado e um novo processo com melhor eficiência deve ser adotado.
- A precipitação seletiva que ocorreu nos experimentos com ozônio, permitiu a recuperação do manganês e do cério presentes nos efluentes, assim estes elementos podem deixar de ser um problema ambiental ao estarem dissolvidos no efluente e se tornam um subproduto do processo. Ressalta-se, no entanto, que para obtenção de subprodutos quer seja destes metais ou outros elementos como enxofre, lantânio e neodímio, é fundamental a implantação de métodos de remoção do U, Th e principalmente do Ra^{226} e Ra^{228} , que como visto nos resultados dos ensaios, se acumulam no precipitado.
- Nas águas marginais da UTM Caldas, que necessitam obrigatoriamente de tratamento para descarte nos corpos d'água, ainda contêm quantidades consideráveis de terras raras leves, Ce, La e Nd. A obtenção destes elementos como subproduto do tratamento de efluentes ou da própria mineração de urânio pode ser uma opção a ser considerada pela INB, levando-se em conta o fato de serem metais estratégicos para o país e com ampla aplicação em alta tecnologia, contribuindo positivamente para as indústrias deste setor principalmente para o setor energético.
- Quanto ao consumo de cal constatou-se que é possível com a utilização do tratamento de oxidação com ozônio, uma redução entre

50 a 86% dependendo da bacia e do processo adotado, mesmo considerando o uso do cal hidratado para neutralizar as águas em pH 6,5 a 7 e a redução de outros elementos não oxidados com exceção do flúor.

- Outro fator muito importante comprovado nesta pesquisa é a redução da lama radioativa no final do processo, o uso do ozônio nos experimentos mostrou uma redução na quantidade de rejeitos ao final dos tratamentos de 74,44 a 97,59%.
- Não foi possível neste trabalho levantar os custos operacionais e energéticos da implantação do sistema de ozonização para tratamento de todo efluente da UTM Caldas, sendo esta uma etapa a ser elaborada pela INB e deve contemplar além dos ganhos ambientais, a possível comercialização de subprodutos, como indicado no capítulo 5.7.
- O tratamento da DAM na UTM Caldas com ozônio, mostrou-se muito eficaz na remoção do Mn, além de ter propiciado a remoção do Fe e do Ce presentes nos efluentes, ainda com as vantagens de não deixar resíduos na água, permitir uma grande diminuição dos reagentes e dos rejeitos no final do processo. O ozônio mostrou-se uma solução ambientalmente adequada, conseqüentemente sendo está uma solução para outras minas como as de carvão, ouro, níquel, cobre entre outras que tenham liberação de DAM.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Propõem-se como complemento a essa pesquisa que novos estudos sejam realizados para:

- Estudos de precipitação seletiva e recuperação dos elementos terras raras e do manganês sem que estes contenham urânio, tório e principalmente sem a presença de rádio.
- Estudos para remoção do flúor dos efluentes de forma mais eficiente e ambientalmente mais adequada e compatível com as demais tecnologias que podem ser adotadas para recuperação de outros elementos.
- Estudos sobre tubos de venturis mais adequados ao atual volume de efluentes que necessitam de tratamento bem como encontrar processos que melhorem a transferência do gás O_3 para água.
- Remoção e reaproveitamento de sulfatos para possível exploração segura do enxofre no mercado de fertilizantes.
- Estudos de viabilidade econômica do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRAÃO, A.; **Química e tecnologia das terras raras** – CETEM / CNPQ, serie tecnologia mineral 66 - ISSN 0103-7382 – Rio de Janeiro – 1994.
2. AKCIL, A.; KOLDAS, S.; **Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies**; Journal of Cleaner Production, v. 14, n. 12, p. 1139-1145. 2006
3. ALMEIDA, A.B., **Caracterização químico-mineralógica de minérios de manganês**; 2010; Dissertação de mestrado de engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais – 2010.
4. ALMEIDA, E.; Assalin M.R.; Rosa M.A.; **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio**. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, SP; *Quim. Nova*, Vol. 27, N°5, 818-824 2004
5. ASCHENER, J.L., ASCHENER M.; **Nutritional aspects of manganese homeostasis**. Department of Pediatrics, Vanderbilt University Medical Center, Nashville, TN 37232, USA - *Molecular Aspects of Medicine* 26- 353–362. 2005.
6. BALCIOGLU, I.A.; OTKER, M.; **Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes**. *Chemosphere*, v. 50, n. 1, p. 85-95, 2003.
7. BASTOS, A.R.R; CARVALHO, J G; FERREIRA, E.V.O.; FARIA JÚNIOR, L.A.; ALCARDE, J.C.; **Métodos de extração para quantificação de manganês disponível em fertilizantes**. Universidade Federal de Lavras, MG e Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" ESALQ - Universidade de São Paulo, Piracicaba SP - *Química Nova* vol.30 no.7 São Paulo 2007.
8. BLOWES, D.W., et al. **The geochemistry of acid mine drainage**. *Treatise on geochemistry*, 2003, 9: 612.
9. CAMPANER, V.P., SILVA, W. L.; **Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil**. *Química nova*, vol.32, n1, 146-152. 2009.
10. CARVALHIDO, C.A.; PEDROSA, M.F.; MARTINS, A.H.; **Extração por solventes aplicada à remoção de metais pesados presentes no licor de lixiviação do minério de manganês da Mina do Azul (PA)** - Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. *Rem, Rev. Esc. Minas* vol.54 no.3 Ouro Preto July/Sept. 2001.
11. CHERNICHARO, C.A.L. et al; **Pós-tratamento de efluentes anaeróbios por sistemas de desinfecção**. **FINEP/PROSAB**, 2001.

12. EVANS, T. et al. **Technology to eliminate kraft bleach plant effluents**. Pulp & Paper Canada, v. 96, n. 3, 1995.
13. FERNANDES, H.R.S.M.; **Subsídios ao descomissionamento da primeira indústria de mineração e beneficiamento de urânio no Brasil – o caso do complexo minero industrial de poços de caldas – MG**. 1997; Tese de doutorado da Universidade Federal Fluminense. Niterói - RJ.
14. FREIRE, R.S.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N.; **Remediation and toxicity removal from Kraft E1 paper mill effluent by ozonization**. Environmental technology, v. 22, n. 8, p. 897-904, 2001.
15. **Global Acid Rock Drainage Guide (GARD Guide)**; The International Network for Acid Prevention (INAP), 2009. Disponível em <http://www.gardguide.com>. Acessado em 10/12/2015
16. HASSEMER, M.E.N. **Tratamento de efluente têxtil – processo físico-químico com ozônio e floculação em meio granular**; 2000; Dissertação de mestrado - Engenharia Ambiental - Universidade Federal de Santa Catarina.
17. INB - Indústrias Nucleares do Brasil – Industrias nucleares do Brasil; Dados disponíveis em site <http://www.inb.gov.br>; acessado em 15/09/2015
18. INB - Indústrias Nucleares do Brasil; **MD-UTM-02/09 - Memorial descritivo do tratamento de águas marginais – TAM – AA440 – da INB** - elaborado por RIBEIRO, Mauricio – 24/09/2009.
19. Instituto Brasileiro de Mineração - IBRAM - **Relatório Uma visão comentada sobre minerais estratégicos e terras raras – 13/02/2015 – Brasília** Disponível em www.ibram.gov.br Acessado em 15/05/2016
20. KALIN, M.; FYSON, A.; WHEELER, W.N.; **The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage**. *Science of the Total Environment*, 2006, 366.2: 395-408.
21. LIMA, A.P.S.; SCARATTI, J.R.; BAKKAR, H.J.; MOREIRA, R.F.P. **Nanopartículas de óxidos de manganês, ferro e cério como catalisadores da ozonização de efluentes de refinaria de petróleo**. Universidade Federal de Santa Catarina - XX Congresso brasileiro de engenharia química Florianópolis – SC. 2014.
22. MAHMOUD, A.; FREIRE, R.S.; **Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas**. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, SP, Brasil. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p.198, 2007.
23. MENEZES FILHO, J.A.; **Níveis elevados de manganês e déficit cognitivo em crianças residentes nas proximidades de uma metalúrgica ferro-manganês na Região Metropolitana de Salvador, Bahia**. Tese doutorado

em Saúde Pública e Meio Ambiente da Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, - Rio de Janeiro, 2009.

24. MONTGOMERY, D.C; RUNGER, G.C.; HUBELE, N.F.; **Estatística Aplicada à Engenharia**; Rio de Janeiro; LTC, 2004.
25. OLIVEIRA, C.R.; **Adsorção-Remoção de Íons em Zeólita Natural Funcionalizada**. 2006. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. RS.
26. ORNELAS, A.; AISSE, M.M.; **Utilização do ozônio no tratamento de efluentes: investigação experimental da taxa real de produção de ozônio**. 38 f. 2004 ; Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Ambiental da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba.
27. PAGANINI, E.R.; MANZINI F.F.; PLICAS, L.M.A. **Comportamento da concentração do metal manganês no solo de acordo com a sazonalidade** Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, UNESP-SP. XI Fórum Ambiental da Alta Paulista, v. 11, n. 8, pp. 42-56; 2015.
28. QUEIROZ, C.A.S.; **Terras raras fracionamento, purificação e controle analítico** – Dissertação de mestrado - Instituto de Química - USP – SP 1988.
29. REBELO, C.M.; **Processo de obtenção de sulfato de manganês a partir do minério de manganês.; 2013;** Dissertação de mestrado da Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Florianópolis.
30. RIBEIRO, P.H.; **Utilização do ozônio como fitossanitário na conservação pós-colheita da batata baroa**. 2013. Dissertação de mestrado Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa. Minas gerais.
31. RITCEY, G.M.; **Tailings management: problems and solutions in the mining industry**. (CANMET, Ottawa, ON (Canada). 1989.
32. RUBIO, J.; **Aspectos ambientais no setor minero-metalúrgico.**; Luz, AB; Possa, MV e Almeida, SLM, Tratamento de Minérios, capítulo 13, p.537-570 CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1998.
33. RUBIO, J.; SILVA, R.; **Tratamento de Drenagem Ácida de Minas de carvão: Tendências Tecnológicas**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental; Portal tratamento de água. 2009 Disponível em <http://www.ufrgs.br/ltm> Acessado em : 10/10/2015
34. SAMPAIO, J.A.; ANDRADE, M.C.; DUTRA, A.J.B.; PENNA, M.T.M.- **Manganês** - Comunicação Técnica elaborada para o Livro Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações Parte 2 – Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações Capítulo 28 – pág. 633- 648 - Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia – CETEM - Rio de Janeiro – 2008.

35. SENEDA, J.A.; **Separação e recuperação de chumbo 208 dos resíduos de tório e terras raras gerados na unidade piloto de purificação de nitrato de tório**. - Tese de doutorado do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nuclear – IPEN-USP - São Paulo – 2006
36. SEVIMLI, M. F.; KINACI, C.; **Decolorization of textile wastewater by ozonation and Fenton's process**. *Waste Management in Agro-Industries* 2001, v. 45, n. 12, p. 279-286, 2002.
37. SEVIMLI, M.F.; SARIKAYA, H.Z.; **Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration**. *Journal of Chemical technology and Biotechnology*, v. 77, n. 7, p. 842-850, 2002.
38. SILVA, A.M.M.; GONÇALVES, A.A.; **Potencialidade do uso de água ozonizada no processamento de peixes**. *Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Actapesca - Acta fisheries and aquaculture/Acta Pesca e Aquicultura*, v.2, n.1, 2014.
39. SILVA JUNIOR, A.F.; CAMPOS, M.F.; **Relevância das terras raras para o Setor energético**. *HOLOS*, v. 1, p. 350-363, 2016
40. SIMATE, G.S.; NDLOVU, S.; **Acid mine drainage: Challenges and opportunities**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.2, p.1785-1803. 2014.
41. STUMM, W.; MORGAN, J.J.; **Aquatic chemistry**; 583 pp.; *Inter-science, New York*, 1970.
42. **Sumário Mineral 2014 - Manganês** elaborado pelo Departamento Nacional de Produção de Minério- DNPM publicado 01/01/2015 – disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/manganês-sumario-mineral-2014/view>
Acessado em 20/03/2016
43. **Sumário Mineral 2015** - elaborado por Departamento Nacional de Produção de Minério- DNPM – Brasília. Publicado em 05/04/2016. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/manganês-sumario-mineral-2015/view>.
Acessado em 02/05/2016.
44. VILELA, L.A.F.; **Cério, lantânio, neodímio e ítrio no crescimento de milho na presença e ausência de micorriza em casa de vegetação e da aplicação de mix desses elementos na produção de grãos em campo**. 2015. Tese de doutorado em biologia e biologia do solo da Universidade Federal de Lavras MG.
45. WALKEY, C. et al; **Catalytic Properties and Biomedical Applications of Cerium Oxide Nanoparticles**. *Environmental science. Nano* 2.1 2015 33–53 *PMC*. Web. 10 Apr. 2016.

46. World Health Organization - WHO. (Organização Mundial da Saúde–OMS) **Manganese in Drinking-water** document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality - 2011. Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/manganese.pdf. Acessado em 01/05/2016

