

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E MATERIAIS - PPGEM**

**NEUTRALIZAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS COM ESCÓRIA DE
ACIARIA ELÉTRICA DO FORNO-PANELA**

FÁBIO AUGUSTO DORNELLES DO AMARAL

Mestrado Acadêmico em Engenharia
Área de Concentração: Tecnologia Mineral / Metalurgia Extrativa

**Porto Alegre, RS.
2007**

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E MATERIAIS - PPGEM**

**NEUTRALIZAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS COM ESCÓRIA DE
ACIARIA ELÉTRICA DO FORNO-PANELA**

FÁBIO AUGUSTO DORNELLES DO AMARAL

Esta dissertação foi realizada no Centro de Tecnologia da Escola de engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e dos Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral / Metalurgia Extrativa

**Porto Alegre, RS.
2007**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Tecnologia Mineral / Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Co-Orientador: Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Rejane Maria Candiota Tubino

Prof. Dra. Andréa Moura Bernardes

Prof. Dr. Elvis Carissimi

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

Este trabalho eu dedico aos meus pais,
Canabá e Réa Silvia, a minha filha **Mariana**
e a minha namorada **Isabel** por sempre estarem ao
meu lado e acreditado em mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e proteção constante.

Aos meus orientadores **Prof. Dr. Ivo André Schneider** e **Prof. Dr Antônio Cezar Faria Vilela** pela oportunidade, orientação cuidadosa e sem limites. Obrigada pela porta sempre aberta, por me ajudar nas minhas dúvidas, pela dedicação, respeito e profissionalismo. Obrigada ainda por acreditar em mim e pela amizade.

A **Prof. Dra. Rejane Tubino** pela generosidade e ajuda constante, por me mostrar que até fatos negativos trazem sempre junto um aprendizado que não deve ser desperdiçado.

Aos colegas do laboratório que conviveram diariamente comigo, compartilhando minhas alegrias e tristezas durante o tempo de mestrado. Um obrigado especial ao **Jean** e **Rodrigo** pelo convívio neste período e por estarem sempre prontos a ajudar; à **Claudia** pelas preciosas sugestões e pela sua amizade; ao **Jeferson** pelo auxílio e disponibilidade nas panes, torcida e amizade; à **Beatriz** pela ajuda e convivência. Aos bolsistas **Lucas, Gutierrez, Fernanda** pela ajuda e a amizade formada neste período.

A **UFRGS** em especial ao LEAmet, pela disponibilização de espaço físico, pela concessão do uso de equipamentos necessários à realização deste trabalho.

As empresas **Copelmi** e **Gerdau** por permitirem a realização da pesquisa e pelo fornecimento das amostras, pois sem elas o trabalho não se tornaria real, aos seus engenheiros sempre prontos a ajudar, um muito obrigado.

Ao **CNPq**, pela concessão da bolsa de mestrado, condição importante para realização dos meus estudos.

Aos meus pais **Canabá** e **Réa Sílvia** pelo amor, carinho, compreensão, paciência, dedicação e incentivo em todas as etapas da minha vida.

Agradeço a minha filha **Mariana** por ser a razão maior pela minha busca de aperfeiçoamento e por nunca desistir de meus objetivos.

Um agradecimento especial a minha namorada **Isabel** pela confiança, pelo companheirismo, apoio e incentivo na busca do crescimento pessoal e profissional. Aos amigos **Maurício** e **Júlio** pela amizade e pela ajuda nos momentos em que foi preciso e pela torcida para que este trabalho se concretizasse.

A todos os queridos amigos e colegas, que por falha da minha memória nesse momento final, não foram aqui incluídos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XIII
RESUMO.....	XV
ABSTRACT.....	XVI
1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1 A escória de aciaria	20
2.2 Gênese da drenagem ácida de Minas	24
2.3 Estágios da geração de drenagem ácida de minas	25
2.4 Controle da drenagem ácida de minas	27
2.5 Precipitação dos metais	30
2.6 Tratamento da drenagem ácida de minas com materiais alcalinos	33
2.6.1 Dreno aeróbio de calcário	34
2.6.2 Dreno anóxico de calcário	37
2.6.3 Reatores e poços verticais produtores de alcalinidade com calcário	39
2.6.4 Barreiras reativas permeáveis	40
2.6.5. Leitos de escória e outros materiais alcalinos	42

2.7 Parâmetros de qualidade da água em drenagem ácida de minas	45
3 MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 Materiais	49
3.1.1 A drenagem ácida de minas	49
3.1.2 Escória Siderúrgica do Forno-Panela	50
3.1.3 Calcário Dolomítico	50
3.1.4 Equipamentos para estudo em conduto aberto	51
3.1.5 Equipamentos para estudo em reator de leito empacotado	52
3.1.6 Equipamentos empregados na parte analítica	52
3.1.7 Reagentes	53
3.2 Metodologia	54
3.2.1 Preparação dos materiais alcalinos	54
3.2.2 Tratamento da DAM em escala de laboratório	54
3.2.3 Análises da DAM bruta e tratada	55
3.2.4 Análise da Escória e do Calcário	57
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 Resultados das análises preliminares na DAM e nos materiais alcalinos	62
4.2 Tratamento em condutos abertos com escória e calcário	63
4.3 Tratamento em reator de leito empacotado com escória e calcário	68
4.4 Caracterização da Escória antes e após o tratamento em reator de leito empacotado	74
4.4.1 Classificação da escória conforme a NBR 10.004 (ABNT, 2004).....	77
4.4.2 Expansibilidade da escória segundo a norma ASTM C1260	80
5 CONCLUSÕES.....	82

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	84
7 REFERÊNCIAS.....	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de produção de escória em forno de arco elétrico.....	21
Figura 2: Solubilidade de alguns metais em função do pH	31
Figura 3: Corte transversal esquemático de um canal com calcário para tratamento de drenagens ácidas de minas.....	35
Figura 4: Desenho esquemático de dreno anóxico de calcário típico	37
Figura 5: Desenho esquemático da seção transversal de um poço vertical produtor de Alcalinidade.....	39
Figura 6: Vista superior esquemática de uma barreira permeável para tratamento de água, sem e com anteparos	41
Figura 7: Depósito de rejeitos de carvão, Charqueadas, RS	49
Figura 8: Córrego contaminado pela DAM de onde foram coletadas as amostras	50
Figura 9: Foto da escória de aciaria do forno-panela	50
Figura 10: Foto do calcário dolomítico	51
Figura 11: Desenho do sistema utilizado para a neutralização da drenagem ácida de minas em conduto aberto.....	51
Figura 12: Desenho do sistema utilizado para a neutralização da drenagem ácida de minas em reator de leito empacotado.....	52
Figura 13: Foto da medição da expansibilidade da barra.....	61
Figura 14: Neutralização da DAM em conduto aberto com escória do forno panela	64
Figura 15: Escória antes e após o tratamento em conduto aberto	65
Figura 16: Neutralização da DAM em conduto aberto de calcário dolomítico	66
Figura 17: Calcário antes e após tratamento em conduto aberto	66
Figura 18: Neutralização da DAM em reator de leito empacotado com escória	70
Figura 19: Escória antes e após o tratamento da DAM em reator de leito empacotado	70
Figura 20: Neutralização da DAM em reator de leito empacotado com calcário dolomítico	71
Figura 21: Calcário antes e após tratamento da DAM em reator de leito empacotado	72
Figura 22: Foto em lupa da escória antes do tratamento da DAM	75

Figura 23: Foto em lupa da escória após tratamento da DAM	75
Figura 24: Média de expansibilidade da escória do forno-panela	80
Figura 25: Foto da barra rompida	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de aço bruto, por processo de aciaria, em 12 meses, entre agosto de 2006 – 2007	19
Tabela 2 - Composições normalmente encontradas de escórias de refino oxidante (FEA e LD) e de refino redutor (FP)	21
Tabela 3 - Métodos de controle da drenagem ácida de minas	28
Tabela 4 - Valores típicos de parâmetros para efluente tratado em um CCA	36
Tabela 5 - Concentração máxima de metais para o lançamento de efluentes	48
Tabela 6 - Métodos de análise físico químicos, equipamentos, limites de detecção	56
Tabela 7 - Volume e normalidade de HCl a ser adicionado na determinação do NP.....	58
Tabela 8 - Distribuição granulométrica do agregado miúdo, método das barras	60
Tabela 9 - Características da DAM coletada na área do Capão da Roça	62
Tabela 10 - Resultados de análises preliminares nos materiais alcalinos	63
Tabela 11 - Análises realizadas na DAM antes e após a Neutralização com escória siderúrgica do forno panela em conduto aberto,.....	67
Tabela 12 - Propriedades da escória e do calcário antes e após o tratamento em conduto aberto.....	68
Tabela 13 - Análises realizadas na DAM antes e após a Neutralização em reator de leito empacotado.....	72

Tabela 14 - Propriedades da escória e do calcário antes e depois do tratamento no reator de leito empacotado.....	74
Tabela 15 - Análise da toxicidade da DAM com peixe, Daphnia magna e Daphnia similis ...	74
Tabela 16 - Composição da escória do forno-panela em porcentagem	76
Tabela 17 - Fases encontradas via difração de raios-x nas amostras de escória do forno-panela	77
Tabela 18 - Análise da composição química da escória feita na Pró-Ambiente	77
Tabela 19 - Resultados do ensaio de lixiviação conforme NBR 10005 (ABNT, 2004)	78
Tabela 20 - Resultados do ensaio de Solubilização conforme NBR 10006 (ABNT, 2004).....	79

LISTA DE ABREVIATURAS

ABA: Acid Basic Accounting
ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
AMD: Acid Mine Drainage
AP: Acid Generation Potential
ASTM: American Society for Testing and Material
BOF: Blast oxygen furnace
CNPq: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CCA: Canais de calcário abertos
CETEM: Centro de Tecnologia Mineral
CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA: Conselho Estadual do Meio Ambiente
CT: Centro de Tecnologia
DAM: Drenagem ácida de Minas
DAC: Dreno anóxico de calcário
EOF: Energy optimizing furnace
EPA: Environmental Protection Agency
FADAT: Flotação de alta taxa
FEA: Forno elétrico a arco
FP: Forno-Panela
g: gramas
ISO: International Organization for Standardization
IBS: Instituto Brasileiro de Siderurgia
kg: quilograma
LEAmet: Laboratório de Estudos Ambientais para a Metalurgia
LD: Linz e Donawitz
m: Metros
cm: Centímetros
Me: Metal
Me⁺²: Íon de metal divalente
MeS: Sulfeto metálico
mg: Milígrama

mL: Mililitro

mm: Milímetros

NBR: Norma Brasileira Registrada

NP: Potencial de neutralização

°C: graus Celsius

P.A.: Pureza analítica

pH: Potencial hidrogeniônico

RS: Rio Grande do Sul

RGF: Reator gerador de flocos

SC: Santa Catarina

SSMA: Saúde, Segurança e Meio Ambiente

T: Temperatura

t: tonelada

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

μS/cm: microsiemens por centímetro

RESUMO

A drenagem ácida de minas (DAM) é formada quando certos minerais sulfetados são expostos a condições de oxidação. A DAM é normalmente associada com a mineração de carvão, principalmente de depósitos de rejeitos de carvão, que possuem alta concentração de pirita (FeS_2). A neutralização da DAM usando materiais alcalinos, como calcário e escórias de aciaria é uma das técnicas utilizadas para remediação deste problema. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar o desempenho da escória de aciaria elétrica do forno-panela na neutralização da DAM em leitos de percolação em comparação com calcário, material tradicionalmente empregado para tal fim. A metodologia de trabalho consistiu na construção de dois sistemas em escala de laboratório, um leito em canal aberto e um reator de leito empacotado. Estudos foram conduzidos para avaliar a capacidade de neutralização e a qualidade do efluente tratado, considerando os seguintes parâmetros: pH, Fe, Al, Cr, Mn, Zn, Ca, Mg, dureza, sulfatos, condutividade e efeitos toxicológicos para microcrustáceos e peixes. Adicionalmente, foram conduzidos estudos de caracterização da escória antes e após aplicação na neutralização da DAM, visando sua futura destinação. O uso de reator de leito empacotado para tratamento da DAM obteve melhores resultados do que o sistema de canal aberto. O reator evita a percolação do efluente por caminhos preferenciais, aumentando a relação volume tratado/volume de leito. Os ensaios realizados com a escória do forno-panela no reator de leito empacotado demonstraram que esse material apresenta uma alta basicidade, permitindo equalização do efluente de saída para que seja descartado na faixa neutra de pH com a remoção dos metais, enquanto com calcário a remoção dos metais foi parcial, ficando o Fe e Mn com valores acima do permitido pela legislação para o descarte de efluentes. Em ambos os casos, o efluente tratado não apresentou toxicidade. Um dos problemas identificados, para ambos os materiais, foi o recobrimento das partículas pelos hidróxidos metálicos na superfície dos materiais, que reduziu a vida útil dos sistemas e o volume de efluente tratado. O ensaio de expansibilidade demonstra que a escória do forno-panela, na sua forma original, apresenta característica expansiva. Após a neutralização do efluente, a escória apresentou expansão menor que o limite estabelecido na norma ASTM C1260, o que poderia viabilizar sua utilização como agregado na construção civil. Os estudos realizados neste trabalho permitiram concluir que o uso de escórias do forno-panela para neutralização de DAM é uma solução, no sentido de melhorar a qualidade da água em depósitos de rejeitos de carvão, possibilitando um destino para a escória de aciaria elétrica após o tratamento da DAM.

Palavras-chave: escória, calcário, tratamento de efluentes, drenagem ácida de minas.

ABSTRACT

The acid mine drainage (AMD) is formed when certain sulfide minerals are exposed to oxidizing conditions. The AMD is commonly associated with coal mining, especially in coal waste deposits that contain high pyrite (FeS_2) concentration. The neutralization of AMD using alkaline materials, like limestone and steel slag is one of the useful remediation techniques. The aim of this work was to study the performance of an electric steel slag of a ladle furnace in the neutralization of the AMD in a percolation bed in a comparative way with limestone, material normally used for this purpose. The methodology of this work is based in the set up of two systems at laboratory scale, one with open channel bed and the other with bed packed reactor. The studies were directed in order to evaluate the neutralization capacity and the quality of the treated effluent, considering the following parameters: pH, Fe, Al, Cr, Mn, Zn, Ca, Mg, hardness, sulphate, conductivity, and toxicological effects to microcrustacean and fish. Additionally, some studies were carried out to characterize the slag before and after application in the neutralization of the AMD, looking for a future destination. The use of the packed bed reactor for the AMD treatment showed better results than the open channels. The reactor avoids the percolation of the effluent to preferential ways, increasing the volume treated/volume of the bed ratio. The tests carried out with slag of the ladle furnace in the packed bed reactor proves that this material has great basicity allowing the equalization of the effluent output to be discharged in a neutral pH degree with metals removal, while with limestone the metals uptake is partial, remaining Fe and Mn with values above than the allowed by the legislation to effluent discharge. In both cases, the effluent didn't show toxicity. One of the identified problems to both materials was the metallic hydroxide recovering in the surface, reducing the useful life of the system and the volume of treated effluent. The expansibility tests showed that the ladle furnace slag in the original form has expansive characteristics. After the neutralization of the effluent, the slag expansion remains below of the standard border ASTM C1260, and could be possible the use as an aggregate in the civil construction. The results showed in this work allows the conclusion that the use of the ladle furnace slag for neutralization of the AMD is a possible solution to improve the water quality in coal waste deposits.

Key-words: slag, limestone, effluent treatment, acid mine drainage.

1 INTRODUÇÃO

A mineração é um dos setores básicos da economia do país, contribuindo de forma decisiva para o bem estar e a melhoria da qualidade de vida das presentes e futuras gerações, sendo fundamental para o desenvolvimento de uma sociedade equânime, desde que seja operada com responsabilidade social, estando sempre presentes os preceitos do desenvolvimento sustentável e da conservação do meio ambiente.

As atividades de mineração movimentam grandes quantidades de materiais em curto espaço de tempo, gerando grandes quantidades de resíduos (estéreis de lavra e rejeitos de beneficiamento). A disposição desses materiais deve ser realizada em condições que não provoquem reflexos negativos ao ambiente. Para tanto, é necessária a observação de uma série de critérios, tais como a seleção do local adequado para disposição e preparação do terreno para evitar o escoamento superficial e infiltração dos contaminantes.

A drenagem ácida de minas (DAM) é um dos problemas ambientais mais sérios enfrentados pelo setor. É formada quando certos minerais sulfetados são expostos a condições de oxidação. A DAM resulta de reações químicas de sulfetos metálicos na presença de oxigênio e água, na presença de bactérias (KONTOPOULOS, 1998) e na ausência de minerais alcalinos. Esse tipo de poluição é comum em áreas de mineração de carvão, uma vez que a pirita e a marcassita (ambos FeS_2 , porém em formas cristalinas distintas) são encontradas nas jazidas de carvão. Também podem ocorrer sob condições naturais ou em minas de sulfetos polimetálicos, construções de rodovias e outras escavações profundas, onde se encontrem sulfetos no material geológico. Efluentes da DAM são gerados nas frentes de lavra a céu aberto ou subterrânea, depósitos de rejeitos e pilhas de estéreis contendo pirita (KONTOPOULOS, 1998, RUBIO et al 2001) e/ou bacias de decantação e pátios de armazenamento de minério beneficiado.

Os poluentes da drenagem ácida de minas afetam a qualidade da água, baixando o pH, reduzindo a alcalinidade natural, aumentando a dureza total e acrescentando quantidades indesejáveis de ferro, manganês, alumínio, sulfatos, e eventualmente, outros metais pesados. Essas fontes permanecem ativas por décadas e até mesmo por séculos após a sua produção (KONTOPOULOS, 1998).

O problema de geração de acidez ocorre na mineração de carvão no sul do país, em especial no Rio Grande do Sul e Santa Catarina. A disposição inadequada de rejeitos com potencial de geração de acidez é um dos problemas ambientais enfrentados pela indústria do carvão. Essa é uma questão que vem requerendo estudos no sentido de encontrar soluções que

venham minimizar os danos causados ao meio ambiente, pois um passivo ambiental foi deixado, e a geração da drenagem ácida de mineração ainda não cessou.

Os métodos de controle da DAM podem ser classificados em métodos preventivos, de controle da migração e remediação (KONTOPOULOS, 1998). Os métodos de remediação, com o uso de materiais alcalinos provindos de atividades industriais para o tratamento de DAM, têm sido aplicados no mundo, mas no Brasil, esses métodos ainda não são devidamente utilizados. Por outro lado, outras atividades industriais geram uma série de subprodutos alcalinos que atualmente não encontram aplicação. Entre os materiais que poderiam ser usados como aditivos alcalinos para a remediação da DAM estão as escórias siderúrgicas (SKOUSEN et al., 1998).

A escória de aciaria é um co-produto das aciarias e é responsável pela qualidade do aço. Possui funções de ajuste da composição química do aço, absorver os constituintes indesejáveis, auxiliar nas reações de refino no Forno Elétrico a Arco (FEA) e no Forno-Panela (FP), proteção do banho metálico contra oxidação (ar), dificultar a transferência de gases (H_2 , O_2 , S_2 , N_2) para o metal, auxiliar para maior durabilidade dos refratários e proteção contra perdas térmicas.

A escória não é um resíduo sólido, pois ela possui um valor econômico. Pode ser usada de forma ambientalmente correta como alternativa a agregados naturais (brita e areia) e como matéria-prima ou insumo de processos industriais. Entre as diversas aplicações deste material, destaca-se o uso como agregado para pavimentação, lastro para ferrovias, artefatos de concreto, produção de cimentos, corretivos e fertilizantes de solos, material de retorno na aciaria, entre outras (VILELA, 2006). Porém, as escórias do forno-panela apresentam uma particularidade que dificulta o seu reuso fora das atividades siderúrgicas. Elas apresentam uma expansibilidade que impossibilita seu uso como agregado para a construção civil e atividades afins. Devido a este aspecto, as escórias do forno-panela são hoje dispostas em pilhas de armazenamento, lotando os pátios das siderúrgicas ou sendo dispostas em aterros, o que é economicamente e ambientalmente desaconselhável.

Assim, o objetivo geral deste trabalho foi estudar a neutralização da drenagem ácida de minas (DAM) pela percolação do efluente em leito de escória e comparar os resultados obtidos com o calcário, tanto em conduto aberto como em reator de leito empacotado.

Os objetivos específicos foram:

(a) desenvolver uma sistemática de estudo para o tratamento de DAM em conduto aberto e reator de leito empacotado para uso de materiais alcalinos a granel;

(b) estudar o desempenho da escória de aciaria elétrica do refino redutor (FP) na neutralização da DAM em comparação ao calcário dolomítico, avaliando o desempenho de ambos materiais em termos de correção do pH, remoção de metais, remoção de sulfato, condutividade, dureza do efluente e ainda avaliar o efeito da toxicidade do efluente tratado em micro-crustáceos e peixes;

(c) avaliar as características da escória do forno-panela antes e após o tratamento da DAM, levando em conta possibilidade de reutilização.

Deve-se ressaltar que este trabalho limita-se ao estudo de uma amostra da drenagem ácida gerada em uma pilha de rejeitos de carvão no município de Charqueadas - RS, em uma localidade conhecida como Capão da Roça. Os materiais alcalinos também foram obtidos exclusivamente no Estado do Rio Grande do Sul, podendo apresentar variações em função de mudanças na matéria-prima ou do processo produtivo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentada a base teórica do presente trabalho, o qual engloba os seguintes assuntos: aspectos característicos da escória de aciaria, a gênese e os estágios da drenagem ácida de minas; os principais métodos de controle e tratamento da DAM e os parâmetros de controle para descarte.

2.1 A escória de aciaria

No Brasil e no mundo, os processos mais usados para produção de aço são a fusão e o refino de sucata em fornos elétricos a arco (aciarias elétricas) e através do refino de ferro-gusa líquido em conversores a oxigênio (LD – Linz e Donawitz). A Tabela 1 apresenta a produção de aço em aciarias brasileiras e também sua participação na produção nacional.

Tabela 1 - Produção de aço bruto, por processo de aciaria, em 12 meses, entre agosto de 2006 – 2007

Processo de Aciaria	Aço Produzido (x 10 ³ t)	Participação (%)
OXIGÊNIO (LD)/EOF	25.190,4	76,2
ELÉTRICO	7.830,7	23,8
TOTAL	33.021,1	100

Fonte: IBS (2007).

Ao longo da fusão e das operações de refino de um metal, é gerada outra fase fundida que, solidifica-se quando resfriada. Esta fase é denominada escória.

As escórias podem ter uma série de funções, servindo como um meio de remoção de impurezas indesejáveis, de óxidos não reduzidos e de cinzas geradas na combustão do combustível sólido. A escória exerce também o papel de isolar o metal do contato com a atmosfera logo acima do banho metálico, deste modo, prevenindo ou retardando a transferência de espécies gasosas. Uma vez que o óxido fundido tem condutividade térmica menor do que o metal líquido, a escória age como uma barreira térmica que diminui a perda de calor na superfície do metal. Entretanto, a escória também retarda a transferência de calor para o metal quando o calor é fornecido por combustão que ocorre logo acima do banho (BODSWORTH, 1994).

Pode-se dizer que na produção de ferro (gusa) e aço, assim como na produção de metais não-ferrosos e em outras tecnologias de refino o uso de escórias é de fundamental importância.

O ferro gusa e a sucata metálica vêm acompanhados por uma proporção variada de impurezas, como por exemplo o carbono, silício, manganês, fósforo, enxofre, entre outros, em proporções variáveis. Um dos métodos usados para levar o metal fundido a composição desejada do aço é a combinação através de um refino oxidante e um redutor, este último realizado normalmente no forno-panela (LÚCIO, 1981).

As reações de refino são controladas por sistemas (reações) metal/escória em praticamente todas as etapas do processo de fabricação de ferro e aço. Nos processos de fabricação de aço, o comportamento da escória é frequentemente relacionado ao cálculo da basicidade (equação 01). Entre outras funções, este parâmetro pode ser usado para definir se uma escória é básica, neutra ou ácida.

$$\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2} \quad \dots(01)$$

Neste sentido, a relação de percentuais determinados por análise química definem que:

- uma escória é básica quando a relação é > 1
- uma escória é neutra quando a relação é $= 1$
- uma escória é ácida quando a relação é < 1

A Figura 1 retrata a geração de resíduos na aciaria elétrica e a oxigênio, mostrando a produção específica de escória em cada etapa do processo. São observados dois tipos de escória, considerando-se que, em geral, a escória de aciaria elétrica é básica, tanto a oxidante, quanto a redutora. Tipicamente esta escória, quando oxidante (forno elétrico), é caracterizada pelo alto teor de FeO e MnO. Já uma escória básica redutora (panela) é caracterizada por conter baixos teores de FeO e MnO. Ambos estes óxidos são básicos.

Conforme demonstrado na Figura 1, a geração de escórias de aciaria elétrica ou a oxigênio varia entre 140 a 170 kg/t de aço líquido na etapa oxidante e 15 kg/t na etapa redutora. Se for considerada a produção de aço no Brasil, 33.021 Mt entre os meses de agosto

de 2006 e 2007, de acordo com a Tabela 1, tem-se a geração de aproximadamente 5 Mt de escória nos processos de aciaria elétrica e a oxigênio.



Figura 1: Esquema de produção de escória em forno de arco elétrico e convertedor LD.
Fonte: Geyer ; Dal Molin; Vilela (1996)

A massa específica da escória de aciaria elétrica tem valor normalmente em torno de $2,4 \text{ kg/dm}^3$ (COMMITTEE,1994). A sua composição química e mineralógica é variável.

A Tabela 2 mostra composições normalmente encontradas de escórias de refino oxidante (FEA e LD) e de refino reductor (FP).

Tabela 2-Composições normalmente encontradas de escórias de refino oxidante (FEA e LD) e de refino reductor (FP)

	FEA (%)	LD/BOF (%)	FP (%)
Cão	30 – 45	36 – 45	35 – 50
MgO	8 – 12	1 – 9	10 – 18
FeO	20 – 45	8 – 30	Máx. 2,5
SiO ₂	15 – 25	7 – 16	13 – 18
Al ₂ O ₃	3 – 9	1 – 4	6 – 10
MnO	5 – 10	3 – 7	Máx. 1
P ₂ O ₅	0,6 – 1,5	< 2	1 – 8
S	0,1 – 0,2	< 0,3	Máx. 1

Fonte: Vilela (2006).

A cal é utilizada no processo de fabricação, com a finalidade de absorver e neutralizar os óxidos ácidos formados nas reações de oxidação que poderiam atacar o revestimento do forno-panela pela escória.

A escória de aciaria retém parte da cal virgem utilizada para retirada de impurezas (fósforo, enxofre e silício) no processo de refino do ferro-gusa para produção do aço, a qual, pode acarretar uma expansão por hidratação, conforme relata Cincotto et al (1989).

Segundo Rubio e Carretero (1991), a instabilidade das escórias de aciaria se devem ao fenômeno de hidratação da cal livre presente, principalmente em escórias novas. A presença de cal livre em distintas escórias pode variar entre 1 e 15%. Quanto maior a quantidade de cal, mais expansiva será a escória e com o aumento da temperatura este fator irá aumentar.

A expansibilidade da escória do refino oxidante (FEA) é baixa, enquanto no caso do refino redutor seu valor é alto. A expansão da escória do FP pela absorção de água é um grande empecilho para seu uso como material de enchimento ou como base de pavimento para rodovias. A principal causa disto é a expansão volumétrica que acontece devido a transformação da cal livre (CaO livre) em cal extinta ou hidratada (Ca(OH)₂). Esta transformação faz com que o volume da cal aumente 1,99 vezes (RUBIO; CARRETERO, 1991). Entretanto, a influência da cal livre não explica todo o fenômeno de expansão da escória do FP.

Estudo realizado por Masuero (2001) concluiu que a expansão das escórias apresentou uma redução após 5 meses de estocagem, entretanto, as reações de expansão da escória não cessaram completamente, pois os resultados dos ensaios das barras, pela norma ASTM C1260, demonstraram que a escória continua apresentando expansão, no 7º, 8º e 9º meses de estocagem. Estudos realizados pela empresa japonesa Daido (1993), presumiram que a transformação volumétrica ocorrida devido a uma série de reações de hidratação difíceis de serem esclarecidas.

Geyer (2001) realizou estudos sobre a possibilidade aplicação da escória do forno-panela como adição ao concreto na construção civil e comprovou ser viável a utilização de até 10% da escória do refino redutor (FP) adicionada ao cimento para produção de concretos, independente do tempo de estocagem, com melhorias no material produzido.

Outras áreas de estudo tem pesquisado a utilização da escória, como na prevenção da geração (MACHADO; SCHNEIDER, 2007) e no tratamento de drenagem ácida de minas com resultados positivos, comprovando que este material tem grande potencial de reduzir os impactos causados ao ambiente aquático. Esses estudos serão relatados nas próximas seções do segundo capítulo.

2.2 Gênese da drenagem ácida de minas

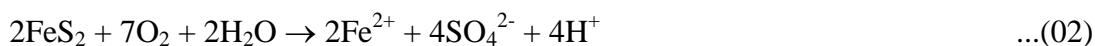
A mineração de carvão, além de promover a exposição de grandes áreas por meio dos processos de lavra e beneficiamento gera uma quantidade de rejeitos depositados em pilhas ou barragens próximas às áreas mineradas. Estes depósitos, ricos em sulfetos, podem tornar-se fontes geradoras de DAM com elevados níveis de metais. Como conseqüência, os lixiviados podem atingir rios e arroios, promovendo uma ampla dispersão dos contaminantes em solução e na forma particulada.

A DAM é o resultado de uma série complexa de reações químicas, envolvendo: (a) geração de ácido sulfúrico devido à oxidação de sulfetos pela ação combinada de oxigênio e água (estas reações são autocatalíticas e sua taxa pode ser acelerada pela atividade bacteriana); (b) consumo da acidez por minerais alcalinos; e (c) precipitação de hidróxidos metálicos, gesso ou outros compostos complexos (KONTOPOULOS, 1998).

A DAM quase sempre apresenta uma coloração marrom-amarelada atribuída ao íon férrico (Fe^{+3}). Ainda, contêm em suspensão produtos das reações de precipitação que conferem coloração, como avermelhado (hidróxido de ferro) ou brancos (hidróxido de alumínio) (SKOUSEN, 1998).

De acordo com Kontopoulos (1998), a drenagem ácida resulta de uma série complexa de reações químicas envolvendo mecanismos diretos, indiretos e ação microbiana. Algumas reações de oxidação resultam na geração de ácido, enquanto outras resultam na dissolução e mobilização de metais pesados.

A pirita (FeS_2) é o principal mineral responsável pela geração de acidez. É estável e insolúvel, desde que não entre em contato com o ar e a água. Porém, como resultado da mineração, ela é colocada em exposição com ar e água, ocorrendo as seguintes reações:



A reação 02 produz acidez, e se o potencial de oxidação for mantido, a oxidação do íon Fe^{2+} para Fe^{3+} ocorrerá, consumindo parte da acidez da pirita pelos íons H^+ :



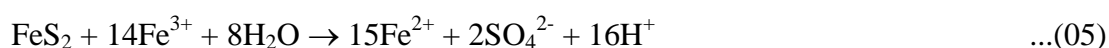
Esta reação ocorre abioticamente em valores de pH mais elevados (acima de 4,5) e diminui à medida que o pH decresce. Em valores de pH menores que 3,5 a oxidação do íon

férrico (Fe^{+3}) somente em presença de oxigênio, passa a ser muito baixa. Entretanto, a reação pode ser acelerada pela ação de bactérias quimiolitotróficas acidófilas do gênero *Thiobacillus* e *Leptospirillum*, que catalisam a reação. O gênero *Thiobacillus* inclui a espécie *Thiobacillus ferrooxidans*, que é o microrganismo mais comum envolvido da oxidação de sulfetos. Esta é uma espécie quimiotrófica acidofílica obrigatória, capaz de oxidar Fe^{2+} , S^0 e outros metais sulfetados, bem como outros compostos de enxofre. A bactéria *Thiobacillus ferrooxidans* é importante na catalisação das reações químicas que produzem a drenagem ácida de minas em pilhas de rejeitos. Essa bactéria acelera a reação 03 em até 10^6 vezes.

Se o pH da solução é maior do que 3, o Fe^{+3} irá hidrolisar precipitando na forma de hidróxido e gerando acidez, conforme equação 04:



Ainda, o Fe^{3+} , gerado na reação 03, poderá oxidar a pirita (FeS_2) pela reação indireta:



O Fe^{+2} resultante da reação será oxidado para Fe^{+3} pela reação 03 e estará novamente disponível para oxidar a pirita. Esse ciclo crescente é conhecido como autocatálise. O ciclo permanece até que toda pirita acessível aos agentes de reação tenha sido consumida. O baixo pH da água aumenta a solubilização de metais. No caso da mineração de carvão, além do ferro, a drenagem ácida de minas apresenta valores significativos de Al, Mn e Zn. Pode também apresentar traços de Cu, Ni, Cr, Pb e outros metais.

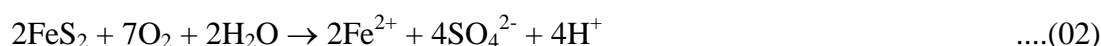
Se qualquer um dos processos representados pelas equações acima for reduzido ou eliminado, a geração da DAM irá também diminuir ou cessar. A remoção do oxigênio ou da água no sistema, dois dos três principais elementos reativos, interromperá a oxidação da pirita.

2.3 Estágios da geração de drenagem ácida

De acordo com Salomons (1995) e Kontopoulos (1998), o processo de geração de drenagem ácida pode ser sintetizado em três estágios:

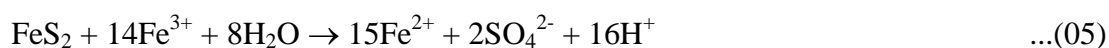
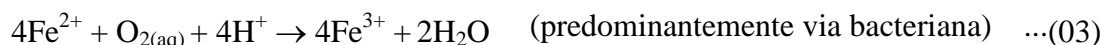
- Estágio 1 - pH neutro até pH 4,5

A oxidação da pirita ocorre abioticamente. Por causa da baixa concentração de Fe^{3+} , a oxidação indireta da pirita não é importante nesse estágio. O ácido produzido pode ser consumido pelas reações de neutralização com minerais básicos existentes no corpo do minério. Nesse pH, como a solubilidade do ferro é limitada, vai ocorrer a precipitação do hidróxido férrico. Uma vez que a alcalinidade é diminuída, o pH será reduzido. As reações predominantes são:



- Estágio 2 - pH 4,5 até pH 2,5

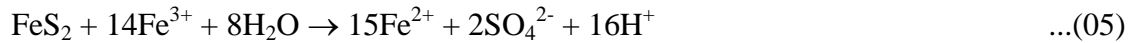
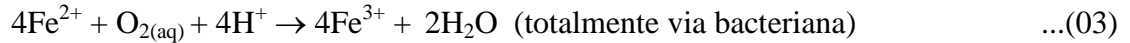
Como a oxidação abiótica diminui ao final do estágio 1, a oxidação bacteriana pelo *Thiobacillus ferrooxidans* (entre outras bactérias) se torna dominante, permitindo que as seguintes reações ocorram em alta velocidade:



A oxidação da pirita passa predominantemente do mecanismo direto para o indireto. Em pH menor do que 3,0, há um aumento na solubilidade de Fe^{+3} , resultando na diminuição da precipitação do hidróxido férrico. Porém, ocorre um aumento na atividade do Fe^{+3} em solução, o que acelera mais o processo de oxidação indireta. O resultado do estágio 2 é a produção de uma água ácida com pH entre 4,5 e 2,5, concentração elevada de sulfato, acidez e ferro total. Porém a relação $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ ainda é baixa.

- Estágio 3 – pH inferior a 2

O processo ocorre predominantemente pelo mecanismo indireto. A oxidação do Fe^{+2} para Fe^{+3} é totalmente via ação bacteriana.



O resultado do estágio 3 é a produção de uma água ácida com pH menor que 2,5 bem como altas concentrações de sulfato, acidez, ferro total, relação $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ e metais dissolvidos.

2.4 Controle da drenagem ácida de minas

O controle da drenagem ácida é um fator importante para prevenir a liberação de metais na forma dissolvida para o meio ambiente, a partir de áreas de mineração em operação, abandonadas ou pelos depósitos de rejeitos ativados ou desativados, tendo em vista que a solubilidade de muitos metais é relacionada ao pH ácido.

Pastore e Miotto (2000) citam que as medidas de controle da drenagem ácida, sejam elas preventivas ou atenuadoras, exigem uma avaliação completa sobre a situação atual da mina, o conhecimento dos principais impactos ambientais causados pela atividade mineradora e o domínio de técnicas adequadas para sua implantação.

Os métodos de controle de DAM estão sendo aprimorados. De acordo com Kontopoulos (1998), os métodos se classificam em três categorias: métodos preventivos, de controle da migração e remediação.

Nos métodos preventivos, o objetivo é cessar ou reduzir drasticamente a taxa de acidificação. Isso pode ser feito reduzindo o contato dos sulfetos com a água e/ou oxigênio, eliminando as bactérias responsáveis pela catalisação das reações ou controlando outros fatores que influenciam as reações (KONTOPOULOS, 1998).

Machado e Schneider (2007) realizaram estudos cinéticos em células úmidas para prevenção da geração de DAM com escória de aciaria. Os resultados demonstraram que o rejeito de carvão gera DAM. Porém, os problemas ambientais podem ser em grande parte resolvidos pela mistura do rejeito com a escória numa proporção de 4,8:1. Os ensaios cinéticos demonstraram que, nessa condição, ocorre um aumento de pH e uma redução na liberação de acidez, metais e sulfatos na água lixiviada, sendo uma alternativa viável para o controle da geração da DAM em minerações de carvão.

Os métodos de controle da migração (contenção) têm a função de evitar ou ao menos reduzir a emissão de DAM para o meio ambiente. Sabe-se que muitas vezes essa emissão não

pode ser evitada, mas os efeitos podem ser minimizados com adequado controle do fluxo do efluente (KONTOPOULOS, 1998).

Os métodos de remediação consistem em tratar a drenagem ácida de mina e podem ser classificados em ativos ou passivos. Os métodos ativos são aqueles que requerem uma dosagem contínua de reagentes químicos e/ou um alto controle operacional de equipamentos, demandando em uma infraestrutura para manter as operações necessárias. Os sistemas de tratamento passivo de DAM são aqueles que dispensam a contínua adição de reagentes, apresentando condições de operações mais fáceis (SKOUSEN et al., 1990; KONTOPOULOS, 1998). No método ativo de remediação, o tratamento mais utilizado baseia-se na neutralização da DAM e precipitação dos metais na forma de hidróxidos. Quando a qualidade final do efluente não for satisfatória, poderão ser utilizados métodos complementares tais como adsorção ou troca iônica (RUBIO et al., 2002). A adsorção é uma técnica que pode ser aplicado tanto para a remoção como para a recuperação dos íons metálicos do efluente ácido de mineração. O carbono ativado tem sido usado como um adsorvente padrão mas, devido ao seu alto custo, tem sido desenvolvidas pesquisas focando materiais alternativos (FENG; VAN DEVENTER; ALDRICH , 2004). Os métodos passivos envolvem a descontaminação da DAM em banhados construídos (*Wetlands*), técnica que vem sendo crescentemente utilizada nos últimos anos como uma alternativa aos processos convencionais (TYRREL et al., 1997). Os estudos tem demonstrado que são eficientes somente no tratamento de efluentes com cargas reduzidas de contaminantes.

Firpo e Schneider (2007) avaliaram a remoção de manganês e sulfato em um efluente tratado pelo processo de precipitação/sedimentação através de banhados construídos. Nesse trabalho usou-se um sistema misto (banhado anaeróbio seguido de um banhado aeróbio) em diversos tempos de detecção (1,10 e 20 dias). Os resultados demonstraram que os banhados construídos não foram eficientes, com qualquer tempo de detecção na remoção do manganês, entretanto, permitiram a remoção de 10 a 20 % dos sulfatos, respectivamente nos tempos de 20 e 10 dias.

Existem também outros métodos passivos que podem ser utilizados, como filtros aeróbios de calcário, drenos anóxicos de calcário, reatores de fluxo vertical, entre outros, que vem sendo estudados a algum tempo apresentando resultados positivos. O material empregado é geralmente o CaCO_3 , porém materiais alternativos tem sido aplicados como a escória, zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão, cinzas misturadas com materiais de construção e microesferas de quitosana. Na Tabela 3 é apresentado um resumo geral dos métodos possíveis de serem utilizados.

Tabela 3 – Métodos de controle da drenagem ácida de minas

Métodos preventivos	<ul style="list-style-type: none">- remoção/isolamento dos sulfetos;- exclusão de oxigênio por cobertura de água;- exclusão de oxigênio por cobertura seca;- aditivos alcalinos;- bactericidas.
Métodos de controle da migração	<ul style="list-style-type: none">- prevenção do fluxo de água;- paredes reativas porosas;- disposição em estruturas de contenção.
Métodos de remediação	<p>Sistemas ativos:</p> <ul style="list-style-type: none">- neutralização e precipitação (hidróxidos ou sulfetos);- adsorção/troca iônica; <p>Sistemas passivos:</p> <ul style="list-style-type: none">- filtro aeróbio de calcário ou outros materiais alcalinos;- dreno anóxico de calcário;- barreira permeável reativa;- wetlands;- reator de fluxo vertical.

Fonte: Kontopoulos (1998)

Segundo Jones (1995), os sistemas de tratamento passivos são mais indicados para minas descomissionadas, cuja paralisação não impede a vazão de efluentes ácidos que necessitam de tratamento. Nos casos com baixas vazões são indicados processos de tratamentos com menor consumo de energia.

No estado de Santa Catarina, Schneider (2007) estudou ações para mitigação do impacto ambiental que consistiram na redução do número de vazios nas pilhas de rejeitos, implementação de procedimentos de impermeabilização do topo e taludes laterais das pilhas de rejeitos com argila e cobertura vegetal e manutenção dos fluxos de água do complexo em circuitos fechado, com descarte somente após o tratamento do efluente. O tratamento do efluente foi eficientemente realizado com dois resíduos alcalinos, a cal extinta, gerada a partir da produção de acetileno, e a soda aluminizada, provenientes da produção de peças de alumínio. O processo de tratamento de efluentes pela adição dos agentes alcalinizantes na entrada da usina de beneficiamento apresentou como vantagens o uso das operações de bombeamento para promover a homogeneização do reagente, o aproveitamento das bacias de decantação de finos de minério para a remoção do lodo e melhoria das taxas de sedimentação dos finos pela presença dos hidróxidos de ferro e alumínio. O tratamento do efluente permitiu a neutralização do pH, redução da acidez e remoção de grande parte dos metais pesados, atingindo todos os padrões de lançamento exigidos pela legislação.

Carissimi et al (2007) estudou, na região de Criciúma – SC a reutilização das águas ácidas de uma mina extinta. O processo consistiu na remoção dos poluentes da DAM por neutralização, precipitação (íons metálicos e sulfato), separação por floculação, através de um reator gerador de flocos (RGF) e flotação, por meio de uma célula de flotação de alta taxa (FADAT). A precipitação do sulfato foi feita com sais de alumínio e cal, em pH 12, enquanto para remoção dos íons Fe, Al e Mn foi realizada flotação sem sais de alumínio, em pH 9. Os melhores resultados obtidos apresentaram concentrações residuais de íons sulfato menores que 250 mg/L e remoções de metais e sólidos acima de 90%, com pH 12, usando 5 mg/L de um polímero não-iônico (Qemifloc), 30 mg/L de Oleato de sódio para aumentar a cinética de captura dos flocos e taxa de reciclo de 40 %. O sistema também teve bom desempenho a pH 9,2 para remoção completa de íons Fe, Al e Mn. A unidade RGF-FADAT, além de ocupar reduzido espaço, demonstrou grande capacidade para tratamento da DAM e reutilização da água na região.

Este trabalho enquadra-se na aplicação de um método de remediação, especificamente sistemas passivos, com a utilização de filtros aeróbios de calcário e de escórias de aciaria elétrica, proveniente do forno-panela, que serão vistos mais especificadamente a seguir. Detalhes dos outros métodos de controle da DAM podem ser vistos em Skousen e Ziemkiewicz (1996), Skousen et al. (1998), Rose, Shah e Means (2003), entre outros. Devido ao enfoque do presente trabalho, serão feitas considerações sobre a precipitação dos metais e o tratamento dos efluentes em leitos de calcário, escória e outros materiais alcalinos.

2.5 Precipitação dos metais

Devido às múltiplas combinações de acidez e de constituintes metálicos presentes, cada drenagem ácida é única e o seu tratamento mais adequado pode variar amplamente de lugar para lugar.

Para que se obtenha sucesso no tratamento químico, devem-se considerar os seguintes fatores que influenciam na velocidade de reação e na eficiência de remoção dos metais presentes nas drenagens ácidas: estado de oxidação dos metais; concentração dos metais; e interação entre os metais.

O primeiro passo do tratamento consiste em neutralizar a acidez da drenagem com a adição de uma quantidade de álcalis suficiente para elevar o pH e prover íons hidroxila (OH⁻) para reagir com os íons metálicos dissolvidos na água. São assim formados hidróxidos

metálicos insolúveis que precipitam e a seguir são removidos do efluente por decantação (POSSA; DOS SANTOS, 2003).

O pH requerido para precipitar a maioria dos metais da água varia no intervalo de 6 a 9; são exceções o hidróxido férrico que precipita em pH ácido, em torno de 3,5, e o hidróxido de alumínio, próximo a 5,5. As reações de precipitação em meio aquoso ocorrem segundo as equações genéricas (06) e (07); onde M representa os íons metálicos em solução.



A Figura 2 apresenta a solubilização de alguns metais em função do pH.

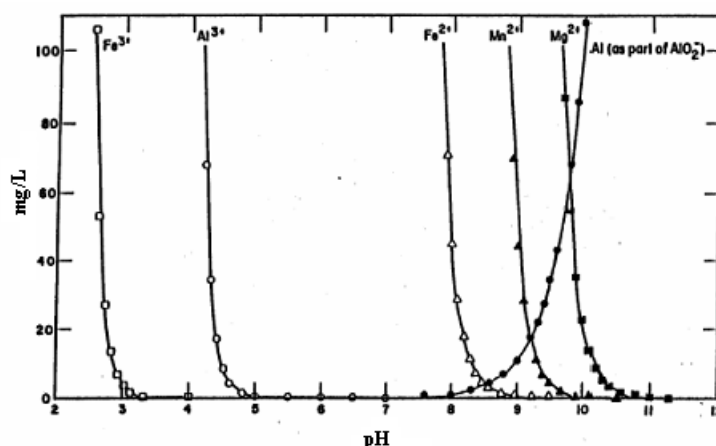


Figura 2: Solubilidade de alguns metais em função do pH.
Fonte: Barbosa et al., 2002.

a) Precipitação de ferro

Quando os íons férricos se formam nas drenagens ácidas, imediatamente, sofrem hidrólise e precipitam da solução, se o pH estiver acima de 3,5, nas formas de hidróxido férrico $Fe(OH)_3$ ou oxi-hidróxido de ferro ($FeOOH$), ou ainda, sulfato básico de ferro ($FeOHSO_4$). Entretanto, antes da formação dos precipitados insolúveis, os íons Fe^{3+} sofrem hidrólise parcial com formação de espécies hidrolisadas solúveis. Sob neutralização controlada, essas espécies sofrem polimerização e eventual condensação via perda parcial de suas águas de hidratação, tornando-se insolúveis.

Devido à rapidez com que as reações de hidrólise do Fe^{3+} ocorrem, os hidróxidos obtidos tendem a ser de natureza amorfa e coloidal, o que traz como consequência a produção

de lamas com baixo teor de sólidos (1 a 2%), grandes volumes, baixa velocidade de sedimentação e estabilidade química relativamente baixa, o que as torna fontes potenciais de liberação de metais tóxicos para o meio ambiente, se não forem adequadamente descartadas.

O íon ferroso, Fe^{2+} , converte-se em hidróxido ferroso em $\text{pH} > 8,5$ e o precipitado apresenta uma coloração verde-azulada. Na presença de oxigênio, o íon ferroso Fe^{2+} se oxida a íon férrico, Fe^{3+} , e em $\text{pH} > 3,5$ forma-se um precipitado laranja-amarelado de hidróxido férrico.

Em drenagens ácidas onde as concentrações de oxigênio dissolvido são reduzidas, o ferro encontra-se predominantemente sob a forma iônica Fe^{2+} e deve-se adicionar uma quantidade suficiente de reagente alcalino para elevar o valor do pH acima de 8,5 para que ocorra a precipitação do hidróxido ferroso, $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Uma alternativa consiste em aerar a polpa previamente e converter os íons Fe^{2+} em Fe^{3+} . A seguir, alcaliniza-se o meio para ajuste do pH. Dessa forma, com a precipitação de hidróxido férrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em pH final mais baixo (6-7), reduz-se o consumo de reagentes. Também a co-precipitação e adsorção que ocorrem entre o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e outros íons presentes na drenagem resulta em menor solubilidade posterior dos precipitados metálicos obtidos (POSSA; DOS SANTOS, 2003).

b) Precipitação de alumínio

O hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) precipita da solução em valores de $\text{pH} > 5$ mas se solubiliza novamente em $\text{pH} > 9$, pois a solubilidade do alumínio em equilíbrio com a fase sólida $\text{Al}(\text{OH})_3$ depende do pH do meio aquoso.

Em $\text{pH} < 4$ há predominância do aquo-complexo $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Quando aumenta o pH, a temperatura, ou ambos, o íon hidratado de alumínio trivalente sofre hidrólise, formando inicialmente o íon $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ e então diversas espécies de hidróxi alumínios solúveis e a forma insolúvel $\text{Al}(\text{OH})_3$. Eventualmente, ocorre ainda a presença de hidróxi polímeros como $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$.

Entre o pH 5 e 6, os produtos solúveis predominantes são $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$; entre o pH 5,2 e 8,8, a forma insolúvel $\text{Al}(\text{OH})_3$ é a dominante, e acima de pH 9, a espécie solúvel $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ prevalece e se torna a única existente acima de pH 10.

No intervalo dos valores de pH de 4,7 a 10 os hidróxi alumínio poliméricos podem estar presentes e se aglomerar formando grandes flocos que precipitam da solução. Ao precipitarem carregam consigo muitos constituintes indesejáveis presentes na drenagem (POSSA; DOS SANTOS, 2003).

c) Precipitação de manganês

Segundo Possa e Dos Santos (2003), a precipitação do manganês (Mn^{+4}) torna-se complexa devido aos seus estados de oxidação. Geralmente o metal precipita em valores de pH variando de 9 a 9,5. Algumas vezes contudo, é necessário elevar o valor do pH a 10,5 para promover sua completa precipitação. Devido à interação entre os metais, a precipitação do ferro em pH 8, removerá uma quantidade considerável do manganês presente por co-precipitação. Isso somente ocorrerá se a concentração de ferro for muito superior à de manganês ($Fe/Mn > 4$). Caso seja menor a concentração de ferro, torna-se necessário elevar o valor do pH acima de 9 para possibilitar a remoção de manganês.

d) Precipitação de Zinco

O zinco é capaz de formar complexos com muitos ligantes orgânicos e inorgânicos. A atividade biológica inibe a mobilidade do zinco em ambientes aquáticos. Em condições anaeróbias, e na presença de sulfetos, a precipitação do zinco limita sua mobilidade. O zinco ocorre em ambientes aquático principalmente no estágio de oxidação +2. A adsorção é a reação dominante resultando no seu enriquecimento no material particulado suspenso e nos sedimentos. Os óxidos hidróxidos de ferro e manganês, argilas minerais e matéria orgânica possuem um papel importante nos processos de adsorção (Callahan et al., 1979). A adsorção ocorre mais rapidamente em faixas de pH mais elevadas ($pH > 7$).

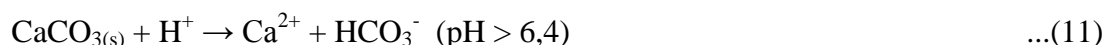
2.6 Tratamento da drenagem ácida de minas com materiais alcalinos

Dentre os aditivos alcalinos, os mais utilizados para a neutralização da DAM são o óxido de cálcio (CaO), hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$, hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de cálcio ($CaCO_3$), carbonato de sódio (Na_2CO_3) ou uma combinação destes reagentes (EPA, 1994).

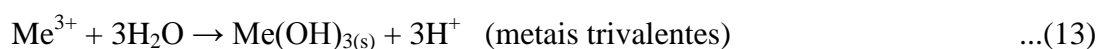
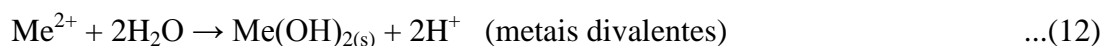
O uso de $CaCO_3$ como corretivo da acidez produzida baseia-se no efeito neutralizante dos carbonatos, tamponando o pH na faixa alcalina, sendo que a cinética de oxidação da pirita também pode ser afetada. A neutralização da acidez ocorre de acordo com as reações 08 e 09:



A presença de minerais consumidores de acidez, tais como carbonatos (calcita, aragonita, siderita e magnesita), aluminossilicatos (olivina, piroxênios, feldspatos, mica) usualmente coexistem com sulfetos. Estes minerais podem reagir com a acidez, neutralizando-a. A reação de neutralização da acidez por carbonato de cálcio é expressa pelas seguintes reações:



Durante as reações, o pH se eleva, proporcionando que os metais (Me) precipitem na forma de hidróxidos (equações 12 e 13). Adicionalmente, pode haver a precipitação de sulfato de cálcio (CaSO_4), caso seu produto de solubilidade seja excedido (equação 14).



Tradicionalmente, a drenagem ácida de minas é neutralizada por tratamentos com cal, resultando na precipitação concomitante de ferro, alumínio, manganês e outros hidróxidos metálicos. Entretanto, como a solubilidade mínima para diferentes metais, usualmente encontrada nestas águas poluídas, ocorre em valores de pH diferentes e os hidróxidos precipitados são anfóteros na natureza, para obtenção de uma máxima eficiência na remoção dos metais, é necessária a obtenção de vários níveis de pH, alcançando então todos os elementos que deseja-se eliminar do efluente.

2.6.1 Dreno aeróbio de calcário

Leitos de calcário consistem em canais preenchidos com calcário para receber água que tenha pouca ou nenhuma alcalinidade e metais dissolvidos (BLACK; SKOUSEN; ZIEMKIEWICZ, 1999), sendo estes sistemas atrativos pela facilidade de construção e

reabastecimento. Uma vez que o efeito do calcário foi exaurido por dissolução, então mais deste material deve ser introduzido no reservatório.

Black, Skousen e Ziemkiewicz (1999) estudaram 18 leitos de calcário em locais diferentes. Todos os sistemas estudados reduziram a acidez no efluente tratado. Os leitos removeram entre 0,4 a 59 t/ano de carga ácida e em alguns destes sistemas o custo foi baixo. A massa de calcário usada nos leitos variou entre 150 a 6250 t e o tempo de residência dos sistemas tiveram variação entre 0,3 a 813 horas, sendo que a maior parte deles ficou entre 10 e 70 horas.

Os canais de calcário abertos (CCA) tratam a DAM em ambientes abertos à atmosfera (oxidantes), com ou sem a presença de ferro solúvel. A precipitação do ferro como hidróxido sobre o calcário reduz a solubilidade deste e sua eficiência como agente de redução da acidez. Embora completamente coberto, o calcário continua gerando alguma alcalinidade (EPA, 1999). A Figura 3 mostra um corte transversal esquemático de um canal com calcário para tratamento de drenagens ácidas de minas.

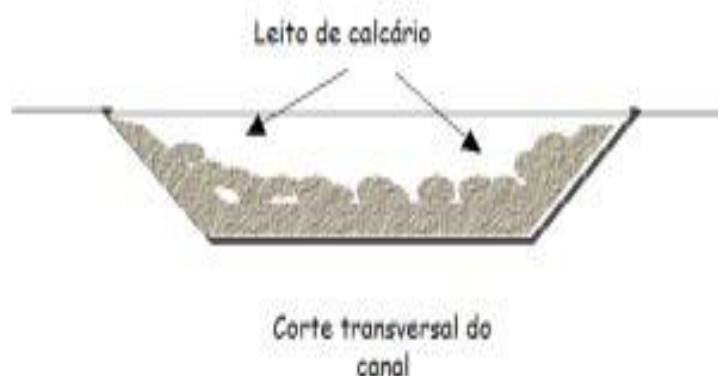


Figura 3: Corte transversal esquemático de um canal com calcário para tratamento de drenagens ácidas de minas.

Fonte: Soares; Trindade (2003)

Os canais abertos de calcário são geralmente dimensionados para neutralizar pelo menos 90% da acidez em 1 hora de contato ou 100% para 3 horas de contato.

Os parâmetros principais considerados na construção de um CCA são: a vazão (taxa) da água a ser neutralizada, a declividade do canal e a acidez. Essas informações por sua vez determinarão a massa de calcário necessária, a seção transversal do canal, o comprimento do canal e, portanto, o tempo de residência.

A declividade do canal deve prevenir o entupimento dos poros entre as partículas de calcário e a passivação pelos precipitados metálicos, notadamente ferro, alumínio e manganês. Caso os poros sejam preenchidos com o material depositado, a DAM poderá passar sobre o

calcário, sem reagir quimicamente, impedindo a neutralização desejada. O diâmetro médio recomendado para a partícula de calcário nesses canais é geralmente de 10 cm (ZIEMKIEWICZ; SKOUSEN; LOVETT, 1994). Após o canal, são construídas bacias de sedimentação para retenção dos precipitados.

Deve-se observar que a eficiência dos CCA depende da taxa de dissolução do calcário (a qual diminui com a passivação), da concentração do CO₂ em solução e do tempo de contato (tempo de residência). A Tabela 4 apresenta valores típicos de parâmetros de DAM antes e após o tratamento em um CCA.

Tabela 4 - Valores típicos de parâmetros para efluente tratado em um CCA

Parâmetro	Valor de entrada	Valor de saída
Fe	100 mg/L	15 mg/L
Zn	10 mg/L	<5,0 mg/L
Mn	10 mg/L	< 1,0 mg/L
SO ₄ ²⁻	1500 mg/L	< 250 mg/L
Ph	4,5	6,5 – 9,0

Fonte: adaptado de Soares e Trindade (2003).

Cravotta e Trahan (1998) analisaram a capacidade dos drenos de calcário em aumentar o pH e remover metais da DAM. Concluíram que este sistema é efetivo na neutralização, aumentando o pH de 3,5 para valores iguais e até maiores que 6,2. A acidez, concentração de ferro e alumínio decresceram a 5% do valor do efluente bruto, enquanto O₂, SO₄ e Mg não apresentaram nenhuma mudança.

Estudos feitos para estimar a longevidade de drenos de calcário (SANTOMARTINO; WEBB, 2007), demonstram que com o tempo, o hidróxido de ferro encapsula os grãos de calcário, formando uma barreira de difusão, diminuindo a sua dissolução no sistema, sendo então necessária, a troca do material alcalino ou uma agitação mecânica para retirar a capa de hidróxido de ferro, permitindo que o sistema continue a funcionar com potencial máximo. Desta forma, foi recomendado através deste trabalho, que sistemas passivos de tratamento com calcário devem ser usados se os níveis de ferro no efluente estiverem na faixa de 1-20 mg/L, diminuindo os efeitos da formação da armadura de hidróxido de ferro, aumentando assim a longevidade do sistema.

Por isso alguns autores sugerem o uso dos drenos anóxicos de calcário (DAC), como pode ser visto a seguir.

2.6.2 Dreno anóxico de calcário (DAC)

O DAC são células de calcário enterradas e seladas, por onde são introduzidas águas anóxicas. O calcário se dissolve na DAM e, desde que o CO₂ não escape do sistema, um crescimento dos bicarbonatos ocorre, desta forma adicionando alcalinidade ao efluente (HEDIN; WATZLAF, 1994). O pH de um DAC corretamente implantado tem valores por volta de 6,3 e, deste modo então, o ferro ferroso não será precipitado. O hidróxido férrico e de alumínio serão precipitados nestes valores, mas é importante para implantação deste sistema que o efluente a ser tratado contenha o mínimo possível de O₂ dissolvido, Fe³⁺ ou Al³⁺.

Os primeiros DACs que foram utilizados permitiram descobrir que este sistema ajuda no pré-tratamento de drenagens ácidas para o método de lagoas. Foram relatados sucessos e falhas entre 11 tratamentos a base de drenos anóxicos. Em todos os casos, o pH foi aumentado após o tratamento, mas três experimentos obtiveram valores inferiores a 5, indicando que o DAC não teve funcionalidade máxima, ou a concentração de acidez e o tempo de retenção foram muito baixos para alcançar os resultados desejados. A acidez nos drenos, que inicialmente tinha valores entre 1700 e 2200 mg/L, decresceu 50 a 80%, mas as concentrações de ferro e o alumínio na saída também diminuíram, indicando que os hidróxidos de Fe³⁺ e Al³⁺ foram precipitados dentro dos drenos. O tratamento anóxico usado aumentou a alcalinidade em 128 e 248 mg/L, respectivamente. A pressão de CO₂ chegou próxima de 0,1 atm, e a calcita a aproximadamente 10% de saturação. Em todas as localidades em que foram aplicados, a drenagem foi levada dos DAC's para uma lagoa, onde o ferro foi oxidado e precipitado. Muitos desses sistemas ainda estão funcionando eficientemente.

A Figura 4 apresenta um desenho esquemático de um dreno anóxico de calcário típico. Alguns pesquisadores (HEIDIN; WATZLAF, 1994) recomendam um tempo de retenção hidráulica (residência) mínimo, da solução a ser tratada, entre 15 e 23 horas para atingir máxima alcalinidade.

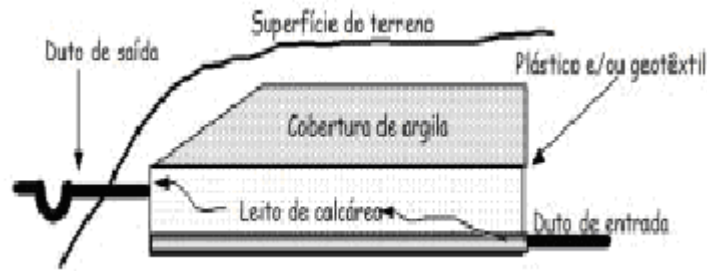


Figura 4: Desenho esquemático de dreno anóxico de calcário típico.

Fonte: Adaptado de EPA (1999)

Os critérios para dimensionamento do DAC devem incluir informações sobre: vazão máxima prevista do efluente a ser tratado, vida útil desejada do dreno, pureza do calcário a ser empregado, qualidade final desejada da água, vazão de descarga, tempo de residência (retenção) mínimo de 15 horas, propriedades físico químicas do efluente a ser tratado. Dimensões típicas apresentam-se como 0,60 a 3 m de largura por 45 a 450 m de comprimento, embora as dimensões sejam específicas de cada situação. A profundidade atinge geralmente de 0,6 a 2,0 m, com cobertura isolante capaz de evitar a penetração do oxigênio. Alguns dos principais cuidados e/ou recomendações relativas ao emprego do DAC para tratamento de drenagem ácida de minas dizem respeito às características físico-químicas da água da mina. São eles:

- A presença de íon férrico antes do efluente ser admitido no sistema de tratamento muito provavelmente acarretará problemas na operação, devido à precipitação de hidróxido e aumento de acidez;
- O vazamento e/ou introdução de oxigênio ocasionará aumento na concentração de íons férricos em solução; dessa forma, salienta-se a necessidade de restringir ao máximo a presença de oxigênio atmosférico;
- A presença de elevada concentração de Al dissolvido também é prejudicial, pois este metal precipita com a elevação do pH, com ou sem a presença de oxigênio;
- Se a concentração de sulfato for superior a cerca de 2000 mg/L poderá haver precipitação de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) com a elevação do pH e passivação do calcário.

2.6.3 Reatores e poços verticais produtores de alcalinidade

Barnaby, Sibrell e Schwartz (2005) estudaram o uso de reatores de leito pulsado para mitigação da DAM com um reagente neutralizador (calcário). Os resultados indicaram um aumento no pH, que variou entre 3,9 e 6,3. O sistema proporcionou a hidrólise e remoção de Fe^{+3} e Al^{+3} , mas não de Fe^{+2} e Mn^{+2} , que segundo os autores, necessitam de um pré-tratamento baseado em reagentes oxidantes e reatores bioquímicos.

Os poços verticais produtores de alcalinidade, originalmente chamados de leitos fluidizados para produção de alcalinidade, foram desenvolvidos na Noruega e adaptados para tratamento de DAM (DEMCHAK, SKOUSEN; MORROW, 2001). Os poços são cilindros ocios de concreto com 1,5 a 2 m de diâmetro e 2 a 3 m de profundidade. O fundo do poço é geralmente de concreto reforçado resistente à erosão. A DAM é admitida no centro do poço junto ao fundo (5 a 8 cm do fundo) por tubulação com diâmetro de 20 a 25 cm. Recomenda-se uma coluna d'água de pelo menos 3 a 5 m de forma a garantir a pressão para o processo (EPA, 1999). A vazão ideal, entretanto, deve ser testada para cada caso.

A Figura 5 demonstra o desenho esquemático de um poço vertical produtor de alcalinidade.

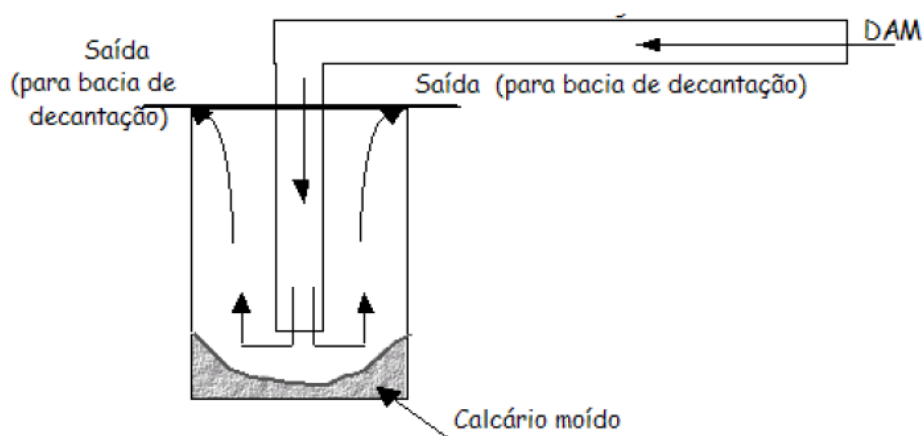


Figura 5: Desenho esquemático da seção transversal de um poço vertical produtor de alcalinidade.

Fonte: Adaptado de Demchak; Skousen; Morrow (2001)

A neutralização da DAM e a precipitação dos metais dissolvidos são obtidas através do contato com o calcário no interior do poço. Após esse contato, o efluente tratado é conduzido a uma bacia de decantação. A imposição de um regime de escoamento turbulento no interior do poço tem como objetivo fluidizar os fragmentos de calcário e impedir a

deposição de ferro e/ou alumínio. Os metais precipitados são retidos na bacia de decantação, construída após o poço.

O diâmetro médio dos fragmentos de calcário é de 1,3 e 2 cm. Partículas menores tendem a ser arrastadas pelo fluxo de efluente, enquanto as maiores não fluidizam. O poço é geralmente projetado para manter-se cheio com calcário até cerca da metade de sua capacidade total. O poço deve ser coberto de forma a evitar a entrada de folhas, gravetos e até pequenos animais.

Esta tecnologia tem as seguintes limitações (EPA, 1999):

- A vazão da DAM deve ser suficiente para manter a turbulência e a eficiência do processo. Para tanto, um mínimo de 2,5 a 4 m de coluna d'água é necessário para garantir a pressão. Testes piloto e em laboratório auxiliam na definição desse parâmetro;

- Efluentes muito ácidos ($\text{pH} < 4,0$) provavelmente não serão completamente neutralizados com um único poço exigindo a construção de uma bateria de poços para a completa neutralização;

- Embora seja um tratamento passivo, há casos em que a recarga do calcário precisa ser realizada com frequência;

- A concentração de ferro e de outros metais, pode exigir a construção de mais de uma bacia de decantação após o poço.

2.6.4 Barreiras reativas permeáveis

Uma evolução dos sistemas vistos anteriormente são as barreiras reativas permeáveis, instaladas de forma a serem atravessadas pela DAM. Trata-se ainda de uma tecnologia pouco usual (ENVIRONMENTAL RESTORATION, 2002). Tem sido utilizada para o tratamento de hidrocarbonetos clorados e na redução de Cr (VI) para Cr(III).

Um sistema para coleta e tratamento de DAM utilizando barreiras reativas é constituído por um conjunto de canais de drenagem que converge para uma bacia de contenção. Antes do descarte do efluente para o meio ambiente, a DAM contida na bacia atravessa a barreira reativa permeável onde são retidos os contaminantes presentes (SOARES; TRINDADE, 2003).

O material reativo comumente presente na barreira contém matéria orgânica (madeira, folhas e material orgânico com bactérias anaeróbias redutoras de sulfato) e calcário. Podem também ser utilizados outros materiais como limalhas de ferro, capazes de reduzir metais em solução como o cromo e o níquel. Segundo Soares e Trindade (2003), os principais

mecanismos presentes no tratamento incluem adsorção e precipitação, reações de oxi-redução e biológicas.

Dois tipos principais de barreiras podem ser instaladas nas bacias de contenção citadas. Aquelas em que a barreira ocupa toda a largura da bacia e aquelas onde são usados anteparos laterais que canalizam a DAM através da seção que contém o material reativo. A configuração com anteparos é geralmente escolhida quando há plumas muito largas ou quando os contaminantes estão distribuídos de forma heterogênea. Neste caso a presença dos anteparos direciona a DAM para a região reativa (permeável). As Figuras 6a e 6b (CETEM-CANMET, 2001-2002) apresentam um diagrama esquemático desses dois tipos de barreiras.

Alguns fatores que podem interferir negativamente na eficiência ou mesmo impedir a aplicação das barreiras reativas são:

- a rápida redução da permeabilidade da barreira de tratamento;
- redução da atividade dos microrganismos pela ação de metais e substâncias tóxicas presentes na DAM;
- o custo de instalação;
- características geotécnicas do fundo da bacia de contenção;
- área necessária à instalação da bacia de contenção.

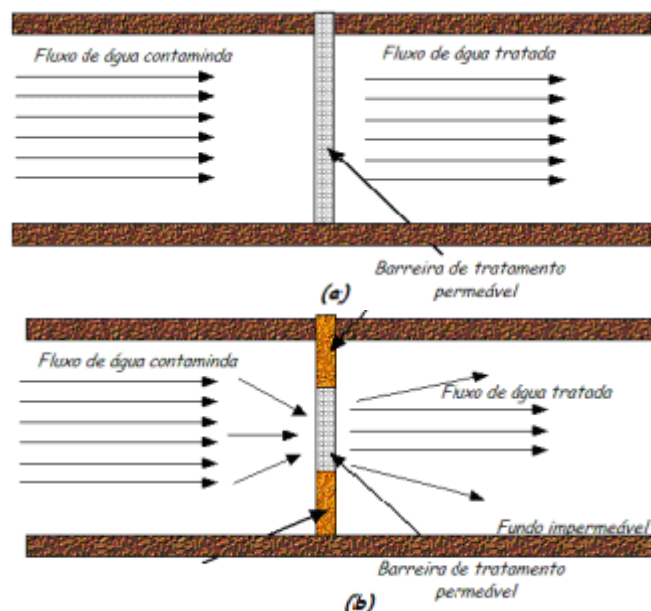


Figura 6: Vista superior esquemática de uma barreira permeável para tratamento de água, sem (a) e com (b) anteparos.

Fonte: CETEM-CANMET, (2001-2002)

Uma barreira típica possui de 0,5 a 1,2 m de espessura, e pode conter bactérias redutoras de sulfato e uma camada de calcário de 2 a 10 cm. Os custos fixos de instalação

incluem a escavação, instalação do meio reacional e de poços de monitoramento. Dentre os principais custos variáveis destacam-se a supervisão local, amostragem e análise dos parâmetros físico-químicos previamente determinados para controle da operação (CETEM-CANMET, 2001-2002).

2.6.5. Leitos de escória e outros materiais alcalinos

Alguns estudos sobre a utilização da escória e outros materiais como material alcalinos para o tratamento de drenagem ácida de minas estão descritos a seguir.

a) Leitos de escória

A escória de aciaria é uma das mais importantes fontes de co-produtos industriais. Existe uma grande tradição no seu uso como material secundário em construções e outros campos.

O pH de um sistema lixiviante é um dos mais importantes parâmetros para avaliar-se a dissolução e liberação de materiais tóxicos ao meio ambiente. As propriedades ácidas e básicas da escória tem considerável influência no efluente lixiviado, através da mudança do pH do ambiente em questão. Se o sistema aquático referente é devidamente conhecido, o pH pode ser definido por dois destes três parâmetros: concentração total de substâncias ácidas ou básicas dissolvidas, valor do pH do efluente e a capacidade de neutralização ácida ou básica. A capacidade de neutralização é, então, considerada uma das mais importantes propriedades da escória. Este fator é muito importante para determinar o comportamento de transferência de acidez ou basicidade desse material neutralizante para o lixiviado (YAN et al, 2000).

Estudos recentes demonstraram que a escória de aciaria elétrica granulada pode ser convertida em um efetivo adsorvente, usada para remoção de corantes e íons metálicos. Escórias alcalinas podem ser usadas como um sorvente não convencional para vários metais pesados, combinando troca iônica e propriedades de sorção com sua habilidade em neutralizar soluções ácidas (FENG; VAN DEVENTER; ALDRISH, 2004).

Em estudo feito por Simmons, Ziemkiewicz e Black (2002), em uma mina abandonada, utilizando um leito de lixiviação contendo escória e pedra cal, concluiu que a escória de aciaria é muito efetiva na neutralização da acidez em drenagens ácidas e não causou nenhum aumento significativo da concentração de metais nos corpos receptores.

Como a escória é formada em altas temperaturas, a maioria dos elementos com baixo ponto de ebulição são eliminados. Componentes residuais como enxofre, selênio, chumbo,

cobre, entre outros, ficam normalmente envoltos na matriz vítrea. A escória também contém cal, magnésio e outros elementos alcalinos, que podem elevar o pH da DAM até valores próximos de 11 (SIMMONS; ZIEMKIEWICZ; BLACK, 2002), ou até maiores, podendo chegar a 12 e continuar a produzir alcalinidade por um longo período de tempo.

Segundo Ziemkiewicz (1998), a escória de aciaria cominuída pode gerar altos níveis de alcalinidade por um longo período de tempo. O potencial de neutralização (NP) de escórias de aciaria normalmente variam entre 45 e 70%. Ela tem capacidade para prover de alta fonte de alcalinidade efetiva para tratamentos de DAM *in situ*. Nesse estudo, colunas com o resíduo em várias granulometrias foram ensaiadas. A concentração de alcalinidade ficou próxima de 2000 mg/L por um grande período de tempo, dependendo da granulometria da escória. Outra análise realizada por esse estudo foi a capacidade da escória lixiviar metais para o efluente. Foi passada água deionizada por uma coluna contendo a escória e chegou-se a conclusão de que todos os lixiviados apresentaram resultados abaixo dos limites máximos permitidos pelo procedimento da EPA.

b) Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão.

Fungaro e Izidoro (2006) estudaram o efeito de zeólitas para neutralização da DAM. As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina, sendo possível convertê-las em material zeolítico após tratamento hidrotérmico em meio alcalino. As substâncias tóxicas que a cinza contém são removidas na solução básica que é encaminhada para tratamento ou reaproveitamento posterior. O conteúdo de zeólita obtido varia entre 20-75%, dependendo das condições da reação de ativação. O material zeolítico (ou zeólita sintética) pode ser utilizado como adsorvedor de baixo custo, apresentando capacidade de troca catiônica na faixa de 100 a 396 meq 100 g⁻¹. Os resultados demonstraram que a água piritosa de mina pode ser eficientemente descontaminada pelo processo de troca iônica, usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão, geradas na própria região carbonífera, como adsorvedoras de baixo custo. O efluente tratado apresentou-se adequado para ser lançado em corpos receptores, conforme as regulamentações em vigor. Em conjunto com o processo de troca iônica, o processo de precipitação aumentou a eficiência da remoção dos íons metálicos, já que um drástico aumento do pH foi induzido pela adição da zeólita (de 3 a 5). Os altos níveis de poluição da água ácida da pilha de rejeitos fazem com que o tratamento mais apropriado com material zeolítico seja em sistemas secundários, terciários ou em colunas em série.

c) Uso de cinzas volantes para tratamento da DAM

Gitari et al (2007) realizaram o tratamento da DAM com em um sistema de colunas com várias quantidades de cinzas volantes estocadas em pilhas de rejeito, obtidas através da combustão de carvão em minas na África do Sul.

A cinza volante é um subproduto obtido através da combustão do carvão em plantas de energia. Devido a falta de alternativas de aplicação deste resíduo, o volume de CV é empilhado ou misturado para formar barragens de cinzas. Devido a grande concentração de elementos tóxicos, como metais pesados acumulados durante sua geração, este resíduo é considerado um problema ambiental, podendo lixiviar nos cursos d'água, afetando sua qualidade. No estudo de Gitari et al (2007), na África do Sul, o carvão é sub-betuminoso e gera uma cinza volante caracterizada por um baixo conteúdo de ferro, uma forte alcalinidade (pH 12–12,5), devido ao conteúdo de cal livre presente. O objetivo do estudo foi entender os efeitos dos resíduos sólidos em uma drenagem ácida simulada por um longo período de tempo. Uma coluna experimental foi usada e seu conteúdo foi uma mistura de cinzas volantes frescas e com resíduos sólidos misturados a cinzas estocadas e cimento comum.

Os resultados demonstraram que o uso desses materiais misturados obteve valores de pH entre 7,5 e 8,5. O estudo provou que os resíduos sólidos sozinhos ou misturados com pequenas quantidades de cinzas volantes não reagidas ou cimento comum pode ser um bom material para tratamentos passivos da DAM em longos períodos de tempo. Entretanto, a adição do cimento reduziu a capacidade de aumentar o pH da drenagem, crucial para esta aplicação. A adição deste material gerou um aumento da remoção de elementos traços problemáticos, como B e Mo.

d) Tratamento de DAM com microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato

Fávere et al (2006) realizaram um estudo sobre o uso da quitosana reticulada com triplofosfato no tratamento da drenagem ácida de minas. A quitosana é um copolímero de 2-amino- β (1-4)-2-desoxi-Dglicopiranosose e 2-acetamido- β (1-4)-2-desoxi-D-glicopiranosose, preparada a partir da reação de desacetilação da quitina – biopolímero presente nas cascas de crustáceos e fungos. A quitosana tem mostrado ser um excelente material para remoção de metais de soluções aquosas. A presença de um percentual elevado de grupos amino distribuídos na cadeia polimérica confere ao biopolímero características de uma polibase, capaz de neutralizar soluções ácidas e provocar a precipitação de vários íons de metais em soluções aquosas ácidas.

Uma ampla revisão das inúmeras possibilidades de aplicações da quitina e da quitosana foram apresentadas recentemente. Foram destacadas a versatilidade física que pode ser obtida a partir desses polímeros como a obtenção de fibras, filmes, géis, microesferas e membranas. Dentre esses inúmeros estudos, destacam-se a remoção de metais e de corantes em soluções aquosas. A capacidade da quitosana de formar complexos com íons metálicos tem despertado o interesse de muitos pesquisadores. O cobre (II) é o íon mais estudado e bem caracterizado com relação à capacidade e ao mecanismo de adsorção pela quitosana.

Uma coluna de vidro de 1,0 cm de diâmetro por 7,0 cm de altura foi empacotada com 2,0g de microesferas de quitosana (QTS) - íons triplofosfato (TPF), sendo que a concentração de íons H_3O^+ foi monitorada em fluxo. Para tanto, o eletrodo de pH foi fixado em uma cela de acrílico especificamente desenvolvida e acoplada ao sistema logo após a passagem da amostra pela coluna. Antes de iniciar as medidas, um volume morto inicial de 10 mL foi desprezado. O fluxo da amostra foi mantido constante com uma bomba peristáltica com vazão de $1,1 \text{ mL min}^{-1}$. Alíquotas de 10 mL foram coletadas para determinação da concentração dos metais.

As microesferas de QTS-TPF mostraram ser um material promissor para remediação da acidez, remoção de ferro e manganês de águas contaminadas pela mineração de carvão.

Os resultados obtidos em relação à remoção de ferro(III) e manganês(II) são interessantes, uma vez que são poucas as alternativas existentes para recuperação de águas com esse tipo de contaminação, sendo as microesferas de QTS-TPF um novo adsorvente para tratamento de águas contaminadas pela mineração de carvão.

Outra vantagem seria que o biopolímero contendo nitrogênio e fósforo, que foi utilizado no tratamento da água pode ser descartado no meio ambiente após a dessorção dos metais, sem prejuízo para os ecossistemas.

2.7 Parâmetros de qualidade da água em drenagem ácida de minas

Segundo Pastore e Míoto (2000), Os parâmetros comumente considerados importantes para serem analisados no lixiviado da DAM de carvão são: pH, potencial redox, acidez, alcalinidade, ferro, alumínio, manganês, zinco, condutividade e sulfato. Algumas considerações sobre estes parâmetros de qualidade da água são a seguir tecidas:

- a) **pH**: o produto da lixiviação dos rejeitos modifica o pH natural dos corpos d'água, geralmente compreendidos entre 4,5 e 8,5, para valores da ordem de 2 e 3, devido a formação de ácido. O baixo pH da água e as elevadas concentrações de sulfato e metais são as conseqüências das drenagens dos efluentes dos

lavadores de carvão e da disposição de rejeitos. O baixo pH das águas nas áreas de mineração de carvão libera elementos tóxicos que ficam dissolvidos, aumentando os riscos para os seres vivos;

- b) **Acidez:** é a capacidade, em termos quantitativos, do meio aquoso reagir com íons OH^- . A água resultante da lixiviação de rejeitos piritosos se caracteriza por possuir acidez elevada e metais dissolvidos;
- c) **Alcalinidade:** é a capacidade para neutralizar H^+ . Embora toda água tenha alguma alcalinidade, águas muito ácidas, exceto em casos de poluição severa, não são encontradas com frequência na natureza. Nas drenagens ácidas de minas toda a alcalinidade da água foi consumida;
- d) **Ferro:** é o principal metal presente na DAM, originado diretamente da oxidação da pirita. Pode estar presente na forma Fe^{+2} e/ou Fe^{+3} . O Fe^{+3} confere à água uma forte coloração, que varia de amarela a marrom. O Fe^{+3} é um forte oxidante e, como tal, provoca a dissolução de vários minerais. A hidrólise do ferro permite a precipitação do hidróxido de ferro na forma de um lodo alaranjado que cobre a superfície do substrato;
- e) **Alumínio:** também está presente em altas concentrações na DAM. Em concentração acima de 0,5 mg/L, em efluente com pH abaixo de 5,5, pode ser tóxico a peixes e macroinvertebrados. Os hidróxidos de alumínio precipitados são gelatinosos, possuindo uma elevada área superficial, carregada negativamente. Por isso, esses hidróxidos metálicos possuem elevadíssima capacidade de adsorver outros íons metálicos e ânions sobre sua superfície. Conseqüentemente, um benefício adicional das reações de oxidação e hidrólise é que elas resultam na retenção de outros metais por adsorção;
- f) **Manganês:** ocorre principalmente na forma de dióxido de manganês, o qual é muito insolúvel em água contendo CO_2 . Em condições redutoras, o óxido de manganês é reduzido do estado Mn^{4+} para Mn^{2+} . A água para abastecimento público e industrial com excesso de manganês, confere gosto desagradável, deposição sobre alimentos, manchas em roupas, redução da capacidade de abastecimento e descoloração de objetos de porcelana;
- g) **Zinco:** presente em concentrações menores que o ferro e o alumínio nas DAM de minas de carvão. Tem facilidade de formar compostos de baixa solubilidade, como hidróxidos, carbonatos e sulfetos. A água com alta concentração de zinco tem uma aparência leitosa e produz um sabor metálico ou adstringente quando

aquecida. O zinco, por ser um elemento essencial para o ser humano, só se torna prejudicial à saúde quando ingerido em concentrações muito altas, o que é extremamente raro. Neste caso, pode acumular-se em outros tecidos do organismo humano; mas isso só ocorre quando as taxas de ingestão diária são elevadas;

- h) **Condutividade:** parâmetro empregado no monitoramento da qualidade da água, porque pode ser correlacionado com o teor de sólidos dissolvidos, medindo a habilidade de uma solução aquosa em conduzir uma corrente elétrica. Ela está relacionada a presença, a concentração, a mobilidade e a valência dos íons presentes, especialmente íons inorgânicos, e depende da temperatura da amostra. Para medidas realizadas em temperatura diferente de 25 °C deve-se utilizar fatores de correção. Quanto mais puro um corpo hídrico, maior sua resistência à corrente elétrica, a qual é refletida por um baixo valor de condutividade;
- i) **Sulfato:** o sulfato é proveniente fundamentalmente da oxidação da pirita. Os íons sulfato nas águas de abastecimentos públicos devem ser controlados, pois quando presentes em quantidade elevada têm efeito laxativo. Quando presentes em águas residuárias são responsáveis, indiretamente, por problemas de odor e corrosão, devido à formação de gás sulfídrico pela sua redução por bactérias em condições anaeróbicas.

A resolução 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e a resolução 128 de 2006 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) estabelecem os parâmetros para lançamento de efluentes para o corpo receptor. Para os parâmetros acima mencionados, a resolução CONSEMA é a mais restritiva e estabelece que o valor do pH para o lançamento de efluentes no corpo receptor, deve situar-se entre 6 e 9 unidades. Na Tabela 5 é apresentada a concentração máxima de metais para o lançamento de efluentes para o corpo receptor, segundo a resolução do CONSEMA.

Tabela 5 - Concentração máxima de metais para o lançamento de efluentes (CONSEMA 128/06)

Parâmetros	Valores máximos permitidos
Ferro	10 mg/L
Alumínio	10 mg/L
Manganês	1,0 mg/L
Zinco	2,0 mg/L
Cromo	0,5 mg/L

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais empregados no desenvolvimento da pesquisa, a drenagem ácida de minas, a escória do forno-panela, o calcário dolomítico, equipamentos e reagentes utilizados. A seguir é descrita a metodologia utilizada no tratamento dos efluentes bem como as análises realizadas no efluente líquido e nos materiais sólidos.

3.1 Materiais

3.1.1 A drenagem ácida de minas

A drenagem ácida de minas foi coletada no dia 2 de setembro de 2007 em um depósito de rejeitos de carvão conhecido como “Capão da Roça”, situado no município de Charqueadas, Rio Grande do Sul. Essa área encontra-se em processo de recuperação ambiental, como é possível observar na Figura 7.



Figura 7: Depósito de rejeitos de carvão, Charqueadas, RS.

A Figura 8 apresenta o córrego que passa a leste do terreno. Neste local foram coletadas 500 L de DAM. A coleta foi realizada em um ponto específico do córrego, através de 10 tanques de 50 L. A amostra foi enviada para o Laboratório de Estudos Ambientais para a Metalurgia (LEAmet), situado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, mantida fechada em container de polietileno, à sombra, e utilizadas dentro de um período de no máximo 30 dias.



Figura 8: Córrego contaminado pela DAM de onde foram coletadas as amostras.

3.1.2 Escória Siderúrgica do Forno-Panela

A escória utilizada neste trabalho foi fornecida pela empresa Gerdau Riograndense, localizada no município de Sapucaia do Sul. A coleta da escória foi feita na dia 08 de maio de 2007, seguindo os procedimentos de coleta da NBR 10007, item 4.2.6 – “Amostragem em Montes ou Pilhas de Rejeitos”. As amostras foram levadas ao LEAmet, para realização das operações de quarteamento, cominuição e secagem. A Figura 9 mostra a escória de aciaria usada nos experimentos.



Figura 9: Escória de aciaria do forno-panela.

3.1.3 Calcário Dolomítico

O calcário utilizado neste trabalho foi do tipo dolomítico, em que o mineral predominante é a dolomita ($\text{CaMg}\{\text{CO}_3\}_2$ ou $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), utilizado para correção do pH de solos em agricultura. O material foi adquirido em loja de materiais para construção na forma granulada. O calcário apresenta em sua composição química, conforme especificação

do fornecedor, 29,44% de óxido de cálcio (CaO) e 17,54% de óxido de magnésio (MgO). A Figura 10 mostra a aparência do calcário dolomítico.

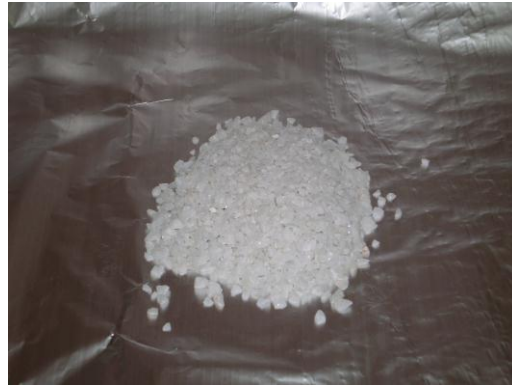


Figura 10: Calcário dolomítico.

3.1.4. Equipamentos para estudo em conduto aberto

A unidade experimental construída para estudos de neutralização da DAM em canais abertos está ilustrado na Figura 11. Consiste de um tanque de alimentação, um sistema de canal aberto de um tanque de armazenamento do efluente tratado.

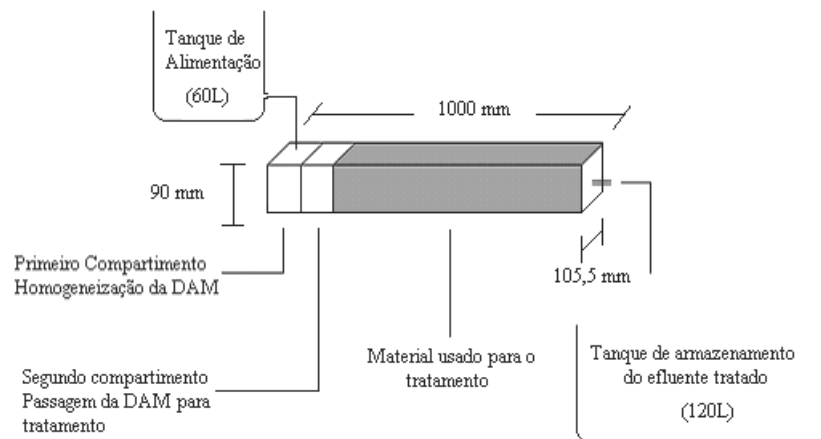


Figura 11: Desenho do sistema utilizado para a neutralização da drenagem ácida de minas em conduto aberto.

O tanque de alimentação, com capacidade de 60 litros, possui a função de manter constante o fluxo do efluente no canal aberto. O conduto aberto apresenta 1 metro de comprimento com seção retangular de 0,1055 m de largura e 0,09 m de altura. O canal foi dividido em três compartimentos, sendo o primeiro para recebimento do efluente, o segundo para a distribuição do efluente e o terceiro para passagem da DAM pelo leito de material alcalino (local onde efetivamente aconteceu o tratamento). O primeiro e o segundo

compartimento ocupavam 0,15 m cada e o terceiro compartimento 0,70 m do comprimento. A capacidade volumétrica útil do compartimento com meio poroso é de aproximadamente 6,5 L. O tanque de armazenamento, com capacidade de 120 litros, tinha função de equalização do efluente tratado e de decantação dos hidróxidos metálicos precipitados não retidos no meio poroso.

3.1.5 Equipamentos para estudo em reator de leito empacotado

A figura 12 apresenta o sistema de tratamento utilizado para o tratamento da drenagem ácida de minas em reator de leito empacotado.

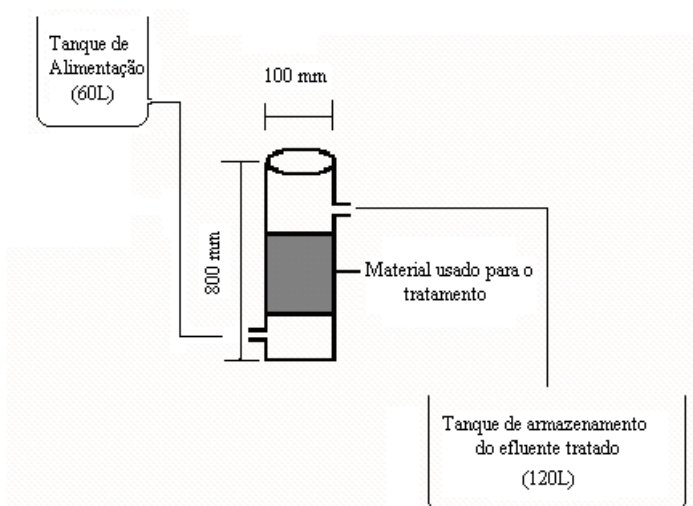


Figura 12: Desenho do sistema utilizado para a neutralização da drenagem ácida de minas em reator de leito empacotado.

Da mesma maneira, o tanque de alimentação, com capacidade de 60 litros, possui a função de manter constante o fluxo do efluente no reator de leito empacotado. O reator apresentava formato cilíndrico com as seguintes dimensões: 0,8 m de altura e 0,05 m de raio. A capacidade volumétrica útil de reator é de aproximadamente 6,5 L. Foi projetado para funcionamento em fluxo ascendente. O tanque de armazenamento, com capacidade de 120 litros, tinha função de equalização do efluente tratado e de decantação de eventuais precipitados não retidos no meio poroso.

3.1.6 Equipamentos empregados na parte analítica

Os equipamentos empregados na preparação da amostra e análises de materiais foram os seguintes:

- a) agitador magnético Fisatom, modelo 752A;
- b) analisador de enxofre Leco, modelo SC 457;
- c) balança eletrônica Leco, modelo Leco 250;
- d) balança eletrônica Marte, modelo AMC 5500;
- e) britador de mandíbulas Plangg S.A., modelo J58;
- f) chapa de aquecimento Quimis, modelo Q313-11;
- g) espectrômetro de absorção atômica Varian, modelo AA1275;
- h) estufa de esterilização universal Fabbe Primar, modelo 219;
- i) moinho de bolas Eberle S.A., modelo S71A6;
- j) pulverizador Fritsch, modelo Pulverisette 5;
- k) peneira vibratória Plangg S.A.;
- l) pHmetro digital Digimed, modelo DMPH-2, com eletrodo DME-CV1;
- m) difratômetro marca SIEMENS modelo D5000;
- n) Espectrômetro de fluorescência de Raios-X Rigaku RIX 2000 automático e Rigaku 400 manual;
- o) máquina fotográfica Olympus X 750;
- p) turbidímetro TB 1000.

3.1.7 Reagentes

Os reagentes empregados neste trabalho, para realização das análises de potencial de neutralização dos materiais alcalinos, acidez total, sulfatos e absorção atômica da drenagem ácida de minas foram:

- a) ácido clorídrico, marca Merck, P.A;
- b) ácido nítrico, marca Nuclear, P.A.;
- c) álcool etílico, marca Ecibra, P.A.;
- d) cloreto de bário, marca Vetec, P.A;
- e) cloreto de sódio, marca Nuclear, P.A;
- f) glicerol, marca Merck, P.A. , P.A;
- g) hidróxido de sódio, marca Nuclear, P.A.;

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação dos materiais alcalinos

(a) Escória

A escória proveniente de uma pilha de escórias do forno-panela, em granulometria de até 20 cm de diâmetro, foi colocada sobre uma lona, misturada e quarteada conforme a NBR 10007 e estocada em tanques de polietileno por 120 dias para realização dos experimentos. A parte que não foi usada nos experimentos foi guardada em containers. A amostra de escória, selecionada para o experimento, foi cominuída em um britador de mandíbulas e peneirada para três granulometrias desejadas, entre 12,7 e 5,6 mm, entre 6,35 e 1,00 mm e entre 2,00 e 0,5 mm, para colocação nos sistemas de canais de aberto e reator de leito empacotado para o tratamento da DAM. Para as análises do potencial de neutralização e de enxofre total os materiais foram moídos em um moinho de bolas para granulometria inferior a 0,149 mm.

(b) Calcário

Por estar na granulometria abaixo de 12,7 mm, desejada para os ensaios de neutralização da DAM, não foi necessário cominuir o material. Apenas realizou-se o quarteamento e o peneiramento do material para a eliminação de partículas mais finas do que 0,5 mm. Para a análise do NP da amostra foi utilizado um moinho de bolas para atingir a granulometria utilizada pelo método de contabilização de ácidos e bases (inferior a 0,149 mm).

3.2.2 Tratamento da DAM em escala de laboratório

Os experimentos práticos foram realizados em dois dispositivos, sendo o primeiro para estudo em canais aberto e segundo para estudo em leito empacotado. A metodologia utilizada em ambos os casos foi similar. Alguns ajustes foram necessários, para definição da granulometria do material e vazão do processo.

A granulometria da escória e do calcário foi escolhida depois de testes preliminares considerando três faixas granulométricas: entre 0,5 a 2,0 mm, 1 a 6,3 mm e 5,6 a 12,7 mm. A faixa granulométrica mais fina, entre 0,5 e 2,0 mm, apresentou problemas de percolação do efluente pelo meio poroso. As partículas finas, menores que 1 mm, impediram o fluxo

uniforme do efluente. A faixa granulométrica mais grossa, entre 5,6 e 12,7 mm, demonstrou pouca reatividade na neutralização devido a menor área de contato. Assim, os grãos com granulometria entre 1 e 6,35 mm apresentaram a melhor relação levando em conta as características de percolação e reatividade, tendo sido escolhida para os experimentos práticos definitivos.

A vazão de entrada do efluente utilizada nos dois dispositivos de tratamento foi de 20 mL/min, controladas por uma torneira instalada no tanque de alimentação. Este valor foi obtido com base em estudos realizados por Santomartinho e Webb (2007), feitas as necessárias adaptações para as dimensões utilizadas nos sistemas de tratamento. O controle e o ajuste da vazão foi realizado periodicamente, através de cronometragem do tempo para enchimento de uma proveta de 100 mL.

Foram utilizadas as mesmas massas (7850 g) de materiais alcalinos (escória e calcário) em ambos procedimentos. Considerando que as massas específicas do calcário e da escória usados são respectivamente 1,4 kg/L e 1,6 kg/L, o volume ocupado de escória foi de 4,9 L e no caso do calcário foi de 5,6 L.

O monitoramento do pH do meio ocorreu em três pontos: (a) entrada do sistema, (b) saída do reator (canal aberto ou reator de leito empacotado) e (c) tanque de armazenamento. As medidas foram realizadas a aproximadamente cada 2,7 L de efluente extravasado no dispositivo de conduto aberto e a cada 10 L de efluente extravasado do sistema de reator de leito empacotado.

A duração do ensaio em conduto aberto foi de aproximadamente 24 horas, enquanto o método de reator de leito empacotado levou 4 dias para ser concluído, devido a diferença entre o volume de efluente tratado. O parâmetro para determinar o encerramento dos experimentos foi o valor de pH 6,5 no tanque de armazenagem, escolhido por estar dentro da faixa permitida para descarte de efluentes segundo a resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA 128/06).

3.2.3 Análises da DAM bruta e tratada

A tabela 6 apresenta as análises realizadas, seu método, equipamentos utilizados e limites de detecção. As análises foram feitas de acordo com o *Standart Methods* (2005).

Tabela 6 - Métodos de análise físico químicos, equipamentos, limites de detecção

Análise	Método	Equipamento	Limite
pH	potenciométrico	pH digital Digimed da Instulab	0,1
Alumínio	Absorção atômica	Varian AA1275	0,002 µg/ml
Ferro	Absorção atômica	Varian AA1275	0,005 µg/ml
Manganês	Absorção atômica	Varian AA1275	0,003 µg/ml
Zinco	Absorção atômica	Varian AA1275	0,002 µg/ml
Cromo	espectrometria a plasma (IPC)	OTIMA 3.000 DV	0,004 mg/L
Cálcio	espectrometria a plasma (IPC)	OTIMA 3.000 DV	0,1 mg/L
Magnésio	Espectrometria a plasma (IPC)	OTIMA 3.000 DV	0,04 mg/L
Condutividade	medida direta	Handy Lab LF1	0,1 µmS/cm
Sulfato	turbidimétrico	Turbidímetro TB 1000	0,1 mg/L
Dureza	Titulométrico	Bureta manual	0,1

As amostras foram divididas em duas. O primeiro grupo, para análises de pH, acidez, sulfatos e condutividade, foram armazenadas em frascos de polietileno e mantidas sob refrigeração a 5°C. O segundo grupo, para análise de metais, adicionou-se 1 mL de ácido nítrico para 50 mL de amostra, para fins de conservação.

A acidez total da DAM foi medida pelo método de titulação com NaOH 0,1 N até alcançar o valor de pH 8,3. O volume de amostra da drenagem ácida de minas usada foi de 100 mL. O cálculo da acidez seguiu a equação (15):

$$mg \text{ CaCO}_3 = \frac{N_{\text{NaOH}} * V_{\text{NaOH}} * 50000}{\text{gastos} * \text{Vol da amostra}} \quad \dots(15)$$

As análises ecotoxicológicas foram realizadas com o microcrustáceo *Daphnia magna* e *Daphnia similis* e com o peixe *Pimephales promelas*. A avaliação foi qualitativa em termos de presença ou ausência de toxicidades. Os ensaios seguiram a metodologia OECD 202 e OECD 203, respectivamente.

As análises de pH, ferro, alumínio, zinco, manganês e sulfatos foram feitas LEAmet. A análise de condutividade foi realizada no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), pertencente ao Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS. Análises de Ca, Mg e Cr foram realizadas no Laboratório de Solos pertencente ao Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias da UFRGS. O laboratório Bioensaios Análises e Consultoria Ambiental Ltda, situado no município de Viamão, RS, foi responsável pela medição da dureza e pelas análises ecotoxicológicas. Todas as análises foram feitas em triplicata.

3.2.4 Análise da Escória e do Calcário

As seguintes análises foram realizadas nos materiais alcalinos:

(a) Ensaio de pH em pasta

O ensaio estático em pasta foi realizado adotando uma relação sólido:água de 1:1. Preparou-se 15,0 g de amostra com 15 mL de água destilada, para formar uma pasta de consistência moderada. A etapa seguinte foi a leitura do pH das amostras, após o pHmetro ter sido calibrado com soluções padrões. O procedimento para obter os valores do pH consistiu em introduzir o eletrodo e agitar a pasta cuidadosamente para obter um bom contato entre a amostra preparada e o eletrodo.

(b) Ensaio estáticos de contabilização de ácidos e bases

Os ensaios estáticos foram realizados através do método de contabilização de ácidos e bases pelo método tradicional. O objetivo foi determinar o balanço entre a produção de acidez e consumo de acidez (neutralização), pelos componentes minerais das amostras (SOBEK et al, 1978; EPA, 1994).

Para o **método ABA**, a determinação do potencial de acidificação (AP) foi realizada a partir da análise de enxofre total, via instrumental, no equipamento LECO SC 457. O cálculo foi realizado pela seguinte equação:

$$AP = \left(\frac{1000}{32} \right) \times \% S_{total} \quad \dots(16)$$

Para a determinação do potencial de neutralização (NP), inicialmente procedeu-se um teste *fizz*, que teve por finalidade definir o volume e a concentração (normalidade) de ácido clorídrico empregado na análise. O desenvolvimento deste teste é o seguinte: 2 gotas de HCl 25 % é adicionado em 0,5 g de amostra. O objetivo da adição do ácido é verificar a presença de carbonatos na amostra, o qual pode ser reconhecido pelo borbulhamento ou pelo som efervescente (*fizz*). Dependendo da intensidade do som (*fizz*), as amostras foram padronizadas segundo a tabela 7.

Tabela 7 - Volume e normalidade de HCl a ser adicionado na determinação do NP

Teste <i>fizz</i> (intensidade do som)	HCl (mL)	HCl (N)
Nenhum	20	0,1
Fraco	40	0,1
Moderado	40	0,5
Forte	80	0,5

Fonte: Sobek et al. (1978)

Conhecido o volume e a normalidade do HCl, mediu-se o potencial de neutralização. O procedimento consistiu em submeter a amostra a uma solução ácida (com o volume e normalidade (N) determinados pelo teste *fizz*) e aquecer a 90°C para consumir os minerais neutralizantes. Após, titulou-se a solução ácida com NaOH (com a mesma normalidade do ácido) até pH 7. O potencial de neutralização, em kg CaCO₃/t de amostra, foi calculado com as seguintes equações:

$$C = \frac{mlHCl(PB)}{mlNaOH(PB)} \times \frac{Nácido}{Nbase} \quad \dots(17)$$

$$Eq. \text{ác. consumido} = \frac{(ml \text{ác. ad.}) \times (N \text{ác.}) - (ml \text{base ad.}) \times (N \text{base}) \times C}{1000} \quad \dots(18)$$

$$NP = \frac{(Eq. \text{ác. consumido}) \times 50,0 \times 1000}{massa \text{ amostra (g)}} \quad \dots(19)$$

Onde: C = constante; PB = prova em branco; N = normalidade; ad.= adicionado;

Todos os ensaios ABA foram realizados em triplicata.

(c) Difração de raios X da escória do forno-panela antes e após tratamento em reator de leito empacotado

As análises de difração de raios X na escória foram executadas no Laboratório de Difractometria de Raios X, localizado no Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), com um difratômetro marca SIEMENS modelo D5000.

(d) Fluorescência de raios X da escória do forno-panela antes e após tratamento em reator de leito empacotado

As análises de fluorescência de raios X foram realizadas no Laboratório de Geoquímica, Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica do Instituto de Geociências (UFRGS), pela técnica de Espectrometria de fluorescência de Raios-X com equipamentos Rigaku RIX 2000 automático e Rigaku 400 manual.

(e) Determinação da periculosidade da escória do forno-panela antes e após tratamento em reator de leito empacotado

A escória foi classificada quanto a periculosidade de acordo com a nova revisão da Norma Brasileira NBR 10.004, vigente a partir de 30/11/2004. Os ensaios de lixiviação e solubilização foram realizados conforme descrito nas normas NBR 10005/04 e 10006/04, respectivamente, pela Empresa Pró Ambiente - Análises Químicas e Toxicológicas Ltda, localizada no município de Porto Alegre.

(f) Expansibilidade da escória

A análise de expansibilidade da escória foi realizada no Núcleo Orientado para a Inovação na Edificação (NORIE), vinculado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e ao Departamento de Engenharia Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), conforme norma ASTM C 1260/01 – Reatividade potencial álcali-agregado de agregados – método das barras de argamassa. Em seu texto original, este ensaio é utilizado para avaliação da expansibilidade devido às reações álcali-agregado em concretos e argamassas, tendo sido adaptado para avaliação em escórias de aciaria com utilização de água (MACHADO, 2000). O método de ensaio consiste na confecção de barras prismáticas de argamassa (2,5 x 2,5 x 28,5cm), utilizando-se a escória como agregado miúdo numa proporção de 1:2,25 (cimento:escória), com relação

água/cimento igual a 0,47. A Tabela 8 ilustra a granulometria de escória utilizada no ensaio e prescrita na norma.

Tabela 8 - Distribuição granulométrica do agregado miúdo, método das barras (ASTM C 1260/01)

Diâmetro dos grãos (mm)	% Retido	Quantidade (g)
$4,8 > \varphi > 2,4$	10	132
$2,4 > \varphi > 1,2$	25	330
$1,2 > \varphi > 0,6$	25	330
$0,6 > \varphi > 0,3$	25	330
$0,3 > \varphi > 0,15$	15	198

As barras são imersas em água a $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e medidas periodicamente com um aparato dotado de relógio de precisão de 0,01 mm. Cabe salientar que a norma original recomenda que as barras sejam submersas em solução de hidróxido de cálcio. Como o objetivo é avaliação da expansibilidade decorrente da hidratação dos óxidos de cálcio e magnésio, recomenda-se a imersão em água pura (MACHADO, 2000).

A expansão foi mensurada pela variação de comprimento das barras, ao longo do período de ensaio. O limite máximo de expansão permitido é de 0,10%, para 15 dias de ensaio. Este ensaio é ainda mais restritivo que o proposto pela ASTM D 4792/ 95, uma vez que avalia não apenas uma massa compactada de escória de aciaria, mas grãos da mesma incorporados como agregado a uma matriz rígida. Uma vez dentro desta matriz, todos os grãos nela inseridos que reagirem formando compostos de maior volume irão fissurar sensivelmente as barras, assim, pequenas variações de volume causam efeitos deletérios mais significativos.

Para esse experimento, foram confeccionadas 4 barras prismáticas para a escória bruta e o mesmo número para a escória após neutralização da DAM.

Na Figura 13, observa-se a medição da expansibilidade da barra através do relógio de precisão.

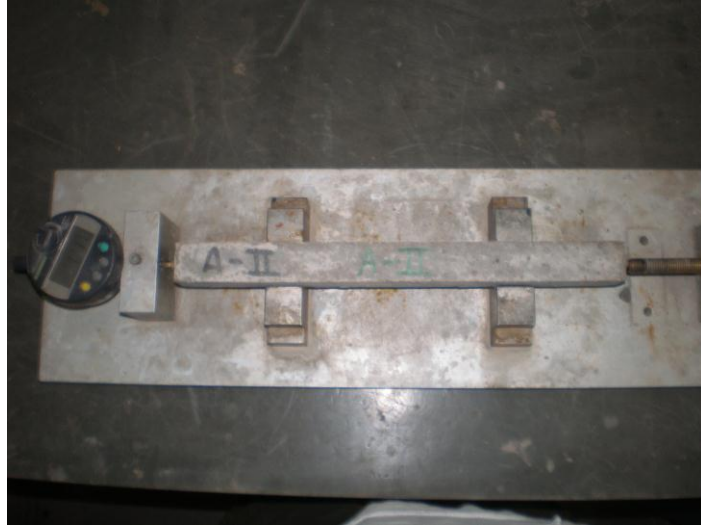


Figura 13: Medição da expansibilidade da barra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados das análises preliminares na DAM e nos materiais alcalinos

As características gerais da DAM empregada no presente trabalho estão resumidas na Tabela 9. O pH da drenagem ácida de minas foi medido em 2,3 e uma acidez de 1015 mg CaCO₃/L. O principal metal presente é o ferro, possivelmente presente nas formas Fe⁺² e Fe⁺³. As características da drenagem ácida são típicas da mineração de carvão do Rio Grande do Sul (Kopezinski, 2000).

Tabela 9 - Características da DAM coletada na área do Capão da Roça.

	DAM Bruta	Valores máximos admissíveis CONSEMA(128/06)
pH	2,3	Entre 6 – 9
Acidez (mg CaCO ₃ /L)	1015	-
Fe (mg/L)	302,7	10
Al (mg/L)	5,7	10
Cr (mg/L)	0,012	0,5
Zn (mg/L)	0,50	2
Mn (mg/L)	4,99	1
Sulfato (mg/L)	2082,8	-
Ca (mg/L)	423,0	-
Mg (mg/L)	37,0	-
Dureza (mg/L Ca CO ₃)	956	-
Condutividade (µs/cm)	2975,4	-

Os valores do pH em pasta, do potencial de neutralização (NP) e do potencial de geração de acidez (AP) da escória e do calcário são apresentados na Tabela 10. Pode-se observar que o pH em pasta da escória é de 11,1, enquanto que o pH em pasta do calcário é foi de 6,35. Isso é devido as diferentes formas de alcalinidades dos materiais. No caso da escória, a alcalinidade é proporcionada principalmente pelo CaO e MgO, enquanto que no calcário pelo CaCO₃ e MgCO₃.

Tabela 10 - Resultados de análises preliminares nos materiais alcalinos.

	Escória	Calcário
pH em pasta	11,1	6,35
NP (kg CaCO ₃ /t de amostra)	456,15	950,4
AP (kg CaCO ₃ /t de amostra)	0,20	-

Os valores do AP indicam que a concentração de S em ambos materiais é praticamente nula, de forma que não são geradores de acidez. Em relação ao NP, pode-se observar que o potencial de neutralização do calcário, 950,4 kg CaCO₃/t, está próximo ao do carbonato de cálcio puro, que seria de 1000 kg CaCO₃/t. Outra maneira de expressar o resultado corresponde a dizer que o material apresenta um NP com 95% da capacidade de neutralização do carbonato de cálcio puro. Como o produto é comercial, os 5% da diferença é decorrente da presença de impurezas no material. O potencial de neutralização da escória de aciaria foi medido em 456,15, o que corresponderia a 45,6% da capacidade de neutralização do carbonato de cálcio puro. Os valores estão coerentes com dados apresentados por Skousen et al. (1998), que descrevem que o potencial de neutralização de escórias pode variar de 400 a 950 kg CaCO₃/t de amostra. Outras análises destes materiais serão demonstradas a seguir

4.2 Tratamento em conduto aberto com escória e calcário

A Figura 14 apresenta os valores de pH da DAM na saída do conduto aberto e no tanque de armazenagem, após a passagem pela escória do forno-panela. Pode-se observar que, inicialmente o pH alcançou valores elevados de alcalinidade, aproximadamente 12, o que é positivo no sentido de remoção dos metais presentes no efluente. Porém, após a passagem de 3,5 volumes de leite, notou-se uma queda brusca do pH da drenagem ácida até alcançar o valor de 6,5 no tanque de armazenagem, chegando ao valor limite estipulado para o ensaio, quando este foi encerrado, com um volume tratado equivalente a 4,5 leitos. Ao realizar a análise do potencial de neutralização deste material após o tratamento, chegou-se ao resultado de que não havia sido alterado seu valor, conforme demonstrado na tabela 12, comprovando o baixo consumo da alcalinidade existente na escória.

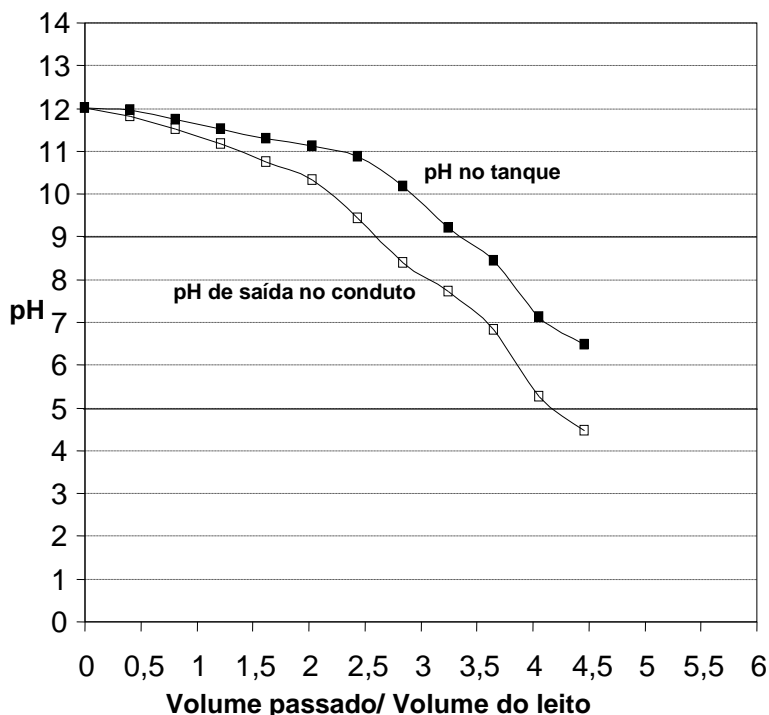


Figura 14: Neutralização da DAM em conduto aberto com escória do forno panela.

Uma camada de hidróxido de ferro foi observada nos grãos de escória localizados no início do conduto e na parte inferior deste, de forma não uniforme. A Figura 15 apresenta o aspecto da escória antes e após tratamento. Pode-se notar que muito pouco do material é recoberto pelo hidróxido de ferro, devido a não uniformidade da passagem do efluente por este material, observada no sistema de condutos abertos. Dessa forma, esse fator não pode ser indicado como causador da diminuição do poder de neutralização do material.

Observou-se que, durante o processo, a DAM percorria caminhos preferenciais, ou seja, não atingia uniformemente todos os grãos de escória presentes no conduto. Assim, a determinação do NP também ficou prejudicada, pois em diferentes níveis do conduto foram verificados diferenças nos valores, ficando uma parte da DAM imobilizada no fundo enquanto o fluxo contínuo passava pela parte superior.

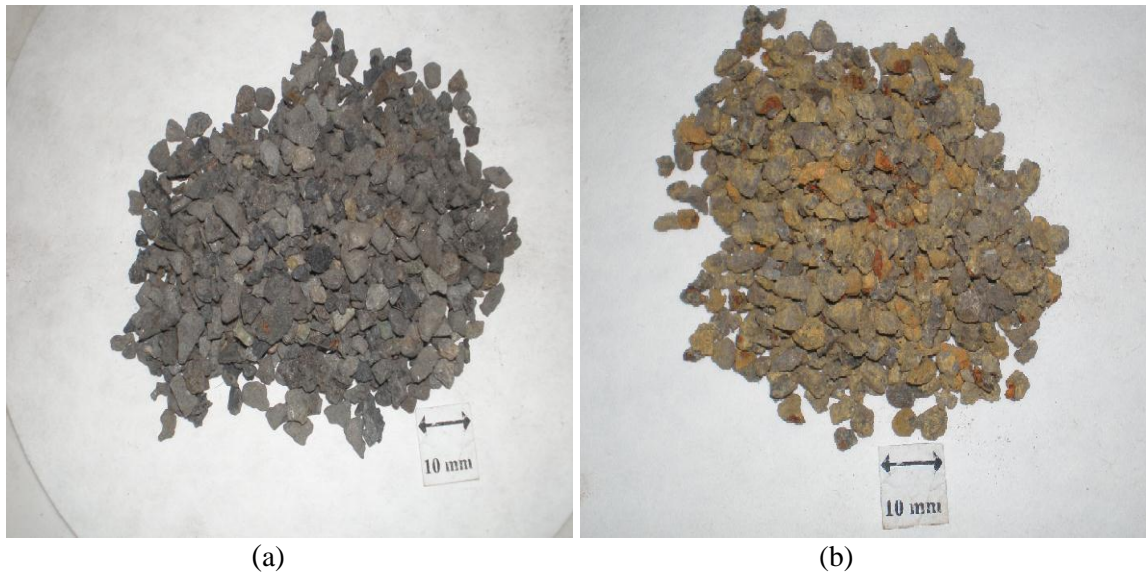


Figura 15: (a) Escória antes e (b) após o tratamento em conduto aberto.

Na Figura 16 observa-se que o comportamento do pH do calcário durante o tratamento através do sistema de conduto aberto foi diferente ao da escória. Apesar de terem sido constatados os mesmos problemas de fluxo e caminhos preferenciais, o calcário demonstrou um comportamento constante, iniciando com pH 6,5 e mantendo os valores aproximadamente iguais durante todo processo, com uma pequena redução. O tratamento foi encerrado com o mesmo volume tratado pela escória, pois o objetivo era uma comparação equânime. O valor final de pH no tanque de armazenagem foi de 6,26. A análise do potencial de neutralização mostrou que seu valor permanecia alto, conforme pode ser visto na Tabela 12.

Após um tempo de tratamento, o calcário ficou recoberto por uma fina camada de hidróxido de ferro heterogênea, que pode ocasionar a diminuição da dissolução da cal, prejudicando seu poder neutralizante, particularidade que foi relatada durante a revisão bibliográfica (SANTOMARTINO; WEBB, 2007).

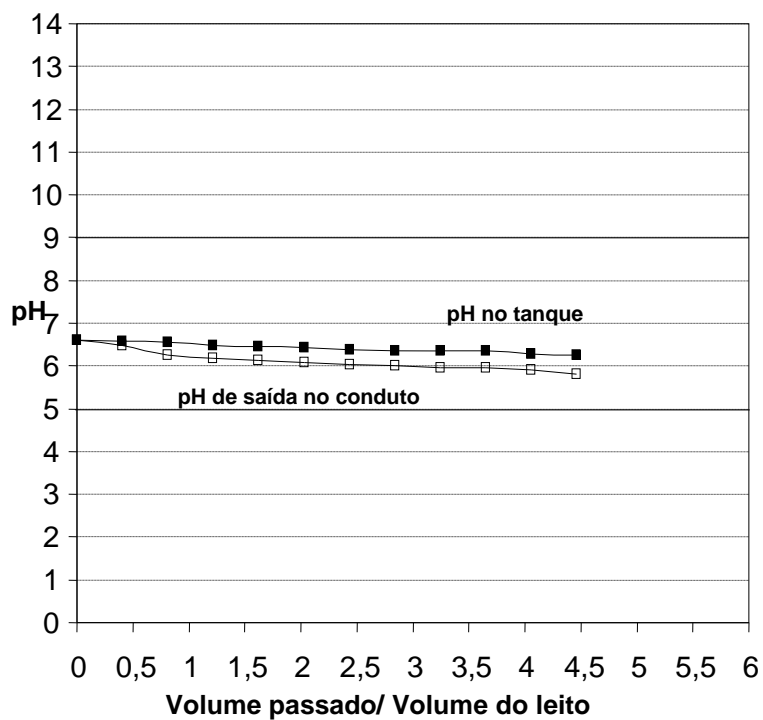


Figura 16: Neutralização da DAM em conduto aberto de calcário dolomítico.

A Figura 17 mostra a aparência do calcário dolomítico antes e após ser efetuada a neutralização da drenagem ácida de minas no conduto aberto.

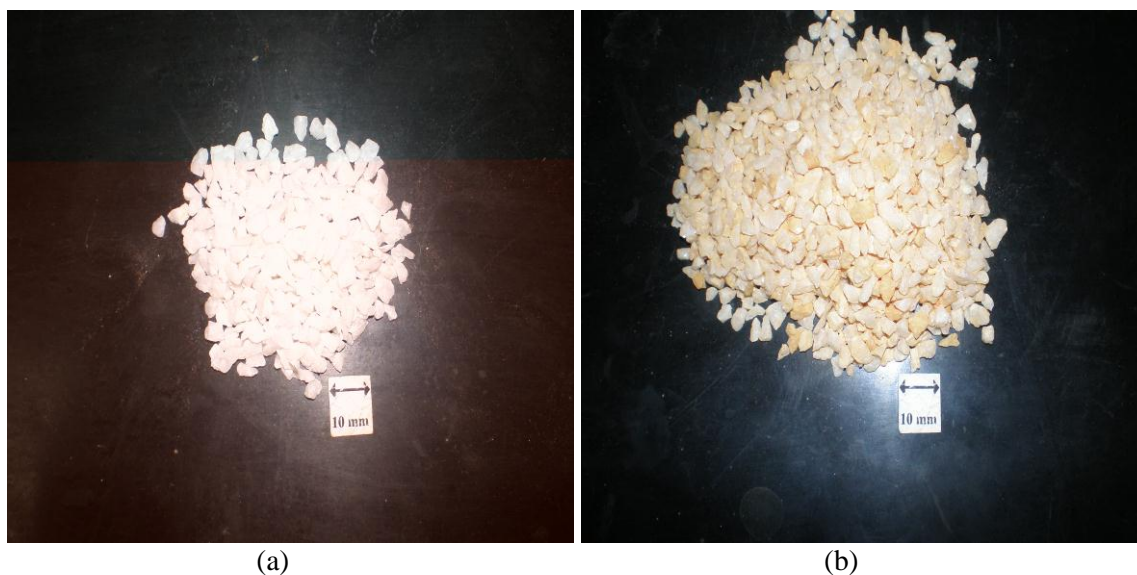


Figura 17: (a) Calcário antes e (b) após tratamento em conduto aberto.

Da mesma forma ocorrida com a escória, alguns grãos foram mais recobertos pelo hidróxido de ferro, ficando com uma cor alaranjada, enquanto em outros quase não se notou

esta reação, como se observa na figura 17. O potencial de neutralização do calcário não sofreu nenhuma alteração substancial em seu valor.

A Tabela 11 apresenta valores de concentração de Fe, Al, Mn, Zn, sulfatos e a condutividade da DAM antes e após o tratamento em condutos abertos com escória e calcário.

Tabela 11-Análises realizadas na DAM antes e após a neutralização em conduto aberto.

	DAM Bruta	DAM tratada com escória	DAM Tratada com calcário	Valores máximos admissíveis CONSEMA(128/06)
Fe (mg/L)	302,68	2,62	48,62	10
Al (mg/L)	5,66	0,04	0,06	10
Zn (mg/L)	0,50	0,05	0,41	2
Mn (mg/L)	4,99	1,96	4,50	1
Sulfato(mg/L)	2082,8	1963,6	1978,2	-
Condutividade(μ s/cm)	2975,4	2880,1	2920,8	-

Comparando ambos os materiais, pode-se observar que o comportamento é distinto. A escória permite uma elevação inicial do pH para valores acima de 12, enquanto que o calcário mantém o pH entre 6-7. Os valores da análise química do efluente tratado no tanque comprovam que a remoção de metais no tratamento com a escória é superior ao calcário, como mostra a Tabela 11.

Analisando a concentração de ferro, nota-se que os valores altos de pH obtidos durante a neutralização com escória diminuíram a presença deste metal a níveis admissíveis para descarte, enquanto no caso do calcário, uma quantidade de Fe^{+2} , que precipita em valores mais altos do que os obtidos, permanece no efluente após o tratamento.

Em relação ao alumínio, observa-se que a redução nos seus valores é similar para os dois materiais.

O zinco também é quase eliminado do efluente tratado pela escória, enquanto a redução para o caso do calcário é pequena, fator também ligado a diferença dos valores de pH alcançados pelos métodos de tratamento.

O manganês é um elemento que precipita a valores de pH superiores a 9, o que impossibilitou sua remoção pelo tratamento com calcário, como podemos ver na Tabela 11. Já no efluente neutralizado com escória, contabilizou-se a remoção de mais da metade do conteúdo de manganês, o que não foi maior, devido às falhas do sistema utilizado, que

provocaram uma rápida redução de pH, diminuindo a reatividade do material alcalino com este elemento.

No que se relaciona a remoção de sulfatos, foi observada uma eficiência similar do calcário e da escória neste sistema. A concentração de sulfatos após o tratamento com escória e calcário não apresentou uma redução significativa.

A condutividade do efluente tratado com calcário dolomítico não demonstrou mudança considerável após a passagem pelo sistema de tratamento. A drenagem neutralizada com a escória do forno-panela sofreu uma redução um pouco maior em sua condutividade.

A Tabela 12 mostra a variação de massa ocorrida no experimento em conduto aberto. No caso da escória foi notado um pequeno aumento de 5g após o tratamento, provavelmente referente a deposição do hidróxido de ferro sob partes da superfície do material e a hidratação de alguns minerais. Em relação ao calcário, ocorreu uma diminuição da massa, apesar da camada não uniforme de hidróxido, provavelmente devido a dissolução da cal presente.

A quantidade de lodo gerada, no tanque de armazenamento, nos dois sistemas foi semelhante e pequena, ficando em aproximadamente 4 g de lodo gerado no tratamento com escória e 2 g com o calcário, para um total de 29,7 L de efluente tratados pelo dispositivo. A maior parte do lodo gerado ficou retida no canal de tratamento.

Tabela 12-Propriedades da escória e do calcário antes e após o tratamento em conduto aberto.

Propriedade	Escória - antes	Escória - depois	Calcário - antes	Calcário-depois
Massa (g)	7850	7855	7850	7800
NP (kg CaCO ₃ /t de amostra)	456,15	451,8	950,4	947,2

Devido à pequena capacidade volumétrica de efluente tratado e as falhas observadas no sistema de condutos abertos para a neutralização da drenagem ácida de minas, este sistema foi descartado e um novo método foi implantado, utilizando um reator de leito empacotado com fluxo ascendente, a fim de evitar caminhos preferenciais. Assim, buscou-se melhorar a confiabilidade do processo e a relação volume de efluente tratado/volume do leito. Também por esse motivo, outros parâmetros de qualidade da água foram inseridos, como a concentração de Ca, Mg e Cr, bem como as análises da dureza e toxicidade do efluente.

4.3 Tratamento em reator de leito empacotado com escória e calcário

A Figura 18 demonstra a evolução do pH no tanque de armazenagem e na saída do reator de leito empacotado, durante o processo de neutralização da DAM com escória do forno-panela. Como no sistema de condutos, valores de pH 12 foram atingidos no início do processo, porém este método manteve valores altos de pH por muito mais tempo. Da mesma forma que o método de condutos abertos, o experimento foi realizado até alcançar pH 6,5 no tanque de armazenagem. Notou-se também a formação de uma camada de hidróxido de ferro uniforme sobre todo material, como mostra a Figura 19. Como o potencial de neutralização aferido após o tratamento obteve um valor de 415,4 kg CaCO₃/t de escória, conforme visto na tabela 14. O consumo de alcalinidade da escória foi maior. Entretanto, o depósito de hidróxido de ferro diminuiu a vida útil do sistema. Esse fato foi relatado nos estudos de Santomartino e Webb (2007) com calcário, devido a grande concentração de ferro no efluente. Segundo os autores, uma possível solução seria uma agitação mecânica a ser realizada dentro do reator. Mesmo com esse atenuante, os resultados obtidos foram considerados bons em relação à correção de pH e remoção de metais. Não foi detectado nenhum problema em relação a caminhos preferenciais no reator. O volume de efluente tratado foi aproximadamente quatro vezes maior do que no sistema de condutos abertos, mas ainda assim ficou muito abaixo do que o potencial de neutralização da escória pode oferecer. O comportamento mais constante do pH e a uniformidade da passagem da DAM pelo material alcalino, garantida pelo sistema de fluxo vertical ascendente, possibilitou uma melhor precipitação dos metais, diminuindo sua concentração no efluente. Outro aspecto do método de reator de leito empacotado de fluxo ascendente é que não foi gerado lodo no tanque de armazenagem, ficando este depositado sobre a escória no interior do reator.

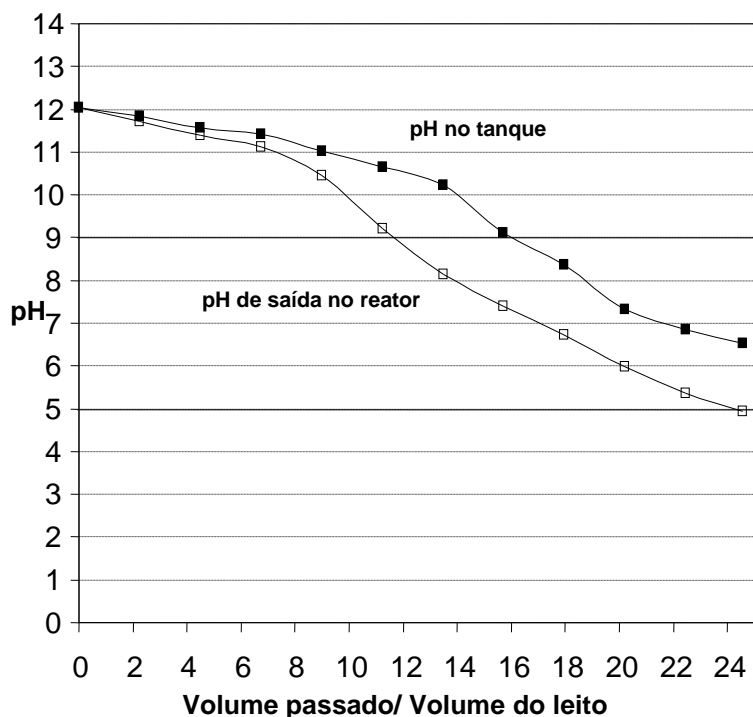


Figura 18: Neutralização da DAM em reator de leito empacotado com escória.

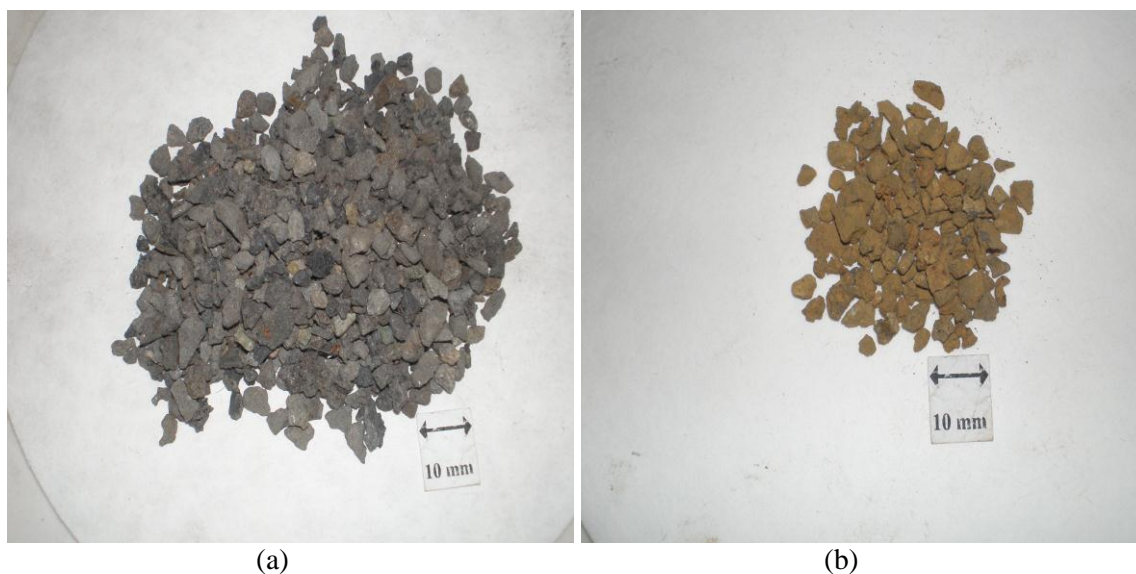


Figura 19: (a) Escória antes e (b) após o tratamento da DAM em reator de leito empacotado.

Na Figura 20 é apresentada a neutralização da DAM em reator de leito empacotado com calcário dolomítico. O sistema também apresentou melhorias neste caso, em relação aos condutos abertos. O valor de pH inicial de saída da drenagem ácida foi de 6,75, maior do que no método anterior, e manteve-se constante até alcançar 14 leitos aproximadamente, quando começou um decréscimo mais acentuado destes valores. Provavelmente, esse fato está relacionado com a camada de hidróxido de ferro que recobre o calcário após a passagem da

DAM e impede a dissolução do material alcalino, prejudicando a neutralização e diminuindo a vida útil do sistema, conforme descrito por Santomartino e Webb (2007). Ao contrário do acontecido com os condutos abertos, no sistema de reator de leito empacotado esta camada se depositou uniformemente sobre todo o material, com uma espessura muito maior, conforme pode ser visualizado na Figura 21. Analisando o potencial de neutralização, após o tratamento com calcário, não foi observada uma redução significativa, permanecendo ainda com valor alto, de 928,0 kg CaCO_3/t de amostra (Tabela 14). Não houve deposição de lodo no tanque de armazenagem. O processo foi interrompido no mesmo volume de efluente ao qual foi tratado com a escória do forno-panela.

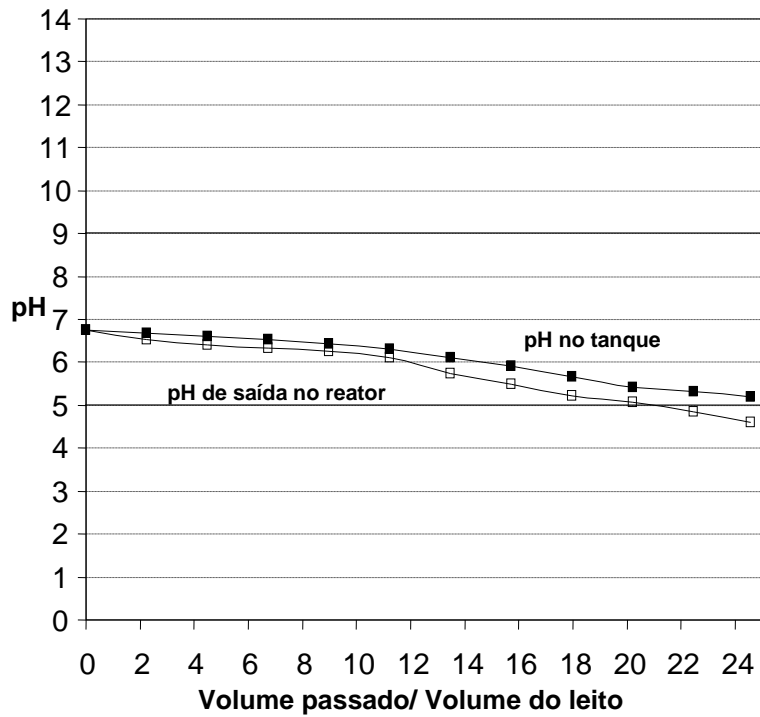


Figura 20: Neutralização da DAM em reator de leito empacotado com calcário dolomítico.

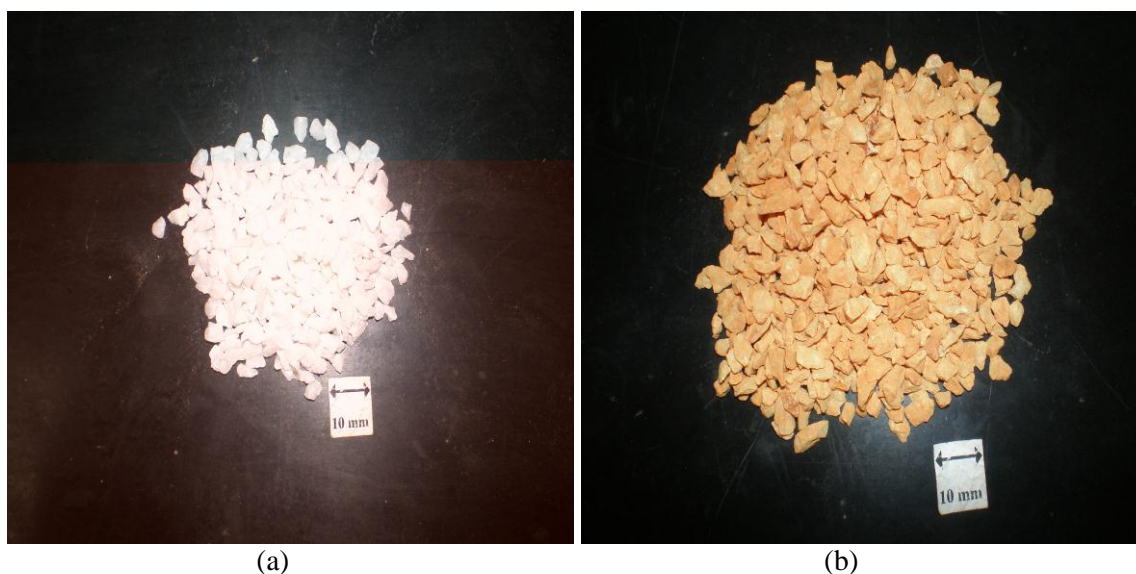


Figura 21: (a) Calcário antes e (b) após tratamento da DAM em reator de leito empacotado.

Na Tabela 13 são mostrados os efeitos dos dois materiais utilizados, antes e após o tratamento da DAM com o reator de leito empacotado em relação à remoção de metais, concentração de sulfatos, condutividade e dureza do efluente.

Tabela 13-Análises realizadas na DAM antes e após a Neutralização em reator de leito empacotado

	DAM Bruta	DAM Tratada com escória	DAM Tratada com calcário	Valores máximos admissíveis
				CONSEMA(128/06)
Fe (mg/L)	302,68	0,42	16,38	10
Al (mg/L)	5,66	ND	0,02	10
Zn (mg/L)	0,50	0,01	0,30	2
Mn (mg/L)	4,99	ND	3,67	1
Cr (mg/L)	0,012	<0,004	0,004	0,5
Ca (mg/L)	423,0	1236,0	986,0	-
Mg (mg/L)	37,0	59,0	121,0	-
Sulfato (mg/L)	2082,8	1789,7	1894,5	-
Condutividade(μ s/cm)	2975,4	2700	2755,6	-
Dureza(mg/L Ca CO ₃)	956	2250	2190	-

ND: Não detectado.

Comparando ambos os materiais, novamente observou-se o comportamento distinto apresentado. A escória permitiu elevação do pH a valores superiores a 12, enquanto que o

calcário alcançou o pH de 6,75. O sistema de reator demonstrou resultados muito superiores ao conduto aberto no que diz respeito à correção de pH e remoção de metais.

A concentração de ferro no tratamento com escória teve uma grande redução, favorecida pelos valores altos e constância de pH obtida durante a neutralização. As análises de metais demonstraram que a presença deste metal foi diminuída a níveis admissíveis para descarte, enquanto no caso do calcário, apesar do reator de leito empacotado ter apresentado valores muito melhores do que o sistema de condutos, uma quantidade de Fe^{+2} , que precipita a valores de pH mais altos do que os alcançados permanece no efluente após o tratamento, ficando um pouco acima dos valores admissíveis para descarte de efluentes (resolução 128 de 2006 do CONSEMA).

Em relação a concentração de alumínio, observa-se que, após o tratamento com escória do forno-panela, não houve detecção deste elemento em análise de absorção atômica, o que pode ser explicado pela correção de pH do efluente e pela capacidade de adsorção da escória. No experimento realizado com calcário, os valores obtidos também foram considerados muito baixos e a correção do pH feita por este material mostrou-se efetiva para que este elemento fosse quase totalmente eliminado do efluente.

O zinco também foi quase totalmente eliminado do efluente tratado pela escória, enquanto a redução para o caso do calcário é pequena, também devido ao elevado valor de pH necessário para efetuar a precipitação deste elemento (pH acima de 7).

O manganês é um elemento que precipita a valores de pH superiores a 9, o que impossibilitou sua remoção pelo tratamento com calcário, como podemos ver na Tabela 13. No efluente neutralizado com escória, contabilizou-se a remoção total do conteúdo de manganês, o que foi considerado um excelente resultado devido a dificuldade normalmente encontrada da remoção deste elemento.

A concentração de cromo, que já era pequena no efluente bruto e menor do que o limite máximo de descarte foi mais reduzida após o tratamento.

A condutividade do efluente apresentou um melhor resultado em relação ao experimento com conduto aberto, mas manteve-se a mesma relação entre o calcário e a escória, observados anteriormente.

A dureza do efluente tratado teve um grande aumento em seu valor, tanto no tratamento com escória quanto com calcário, relacionado com o aumento na concentração de Ca e Mg após a neutralização no reator de leito empacotado, sendo necessário um tratamento posterior para redução, sendo a troca iônica uma solução possível.

Na Tabela 14 está demonstrada a variação de massa e do potencial de neutralização no sistema de leito empacotado. Observa-se que para a escória há um aumento de 20g na massa, devido à deposição de metais e hidratação de minerais, enquanto com o calcário, apesar de termos também este fenômeno, a dissolução da cal reduziu a massa do calcário após o tratamento.

Tabela 14-Propriedades da escória e do calcário antes e depois do tratamento no reator de leito empacotado

Propriedade	Escória - antes	Escória – depois	Calcário - antes	Calcário – depois
Massa (g)	7850	7870	7850	7730
NP (kg CaCO ₃ /t de amostra)	456,15	415,4	950,4	928,0

Os resultados do ensaio de toxicidade são apresentados na Tabela 15 e demonstram que após o tratamento, tanto com calcário quanto a escória, todos os organismos submetidos ao efluente sobreviveram ao ambiente, enquanto os que foram introduzidos a DAM não tratada morreram rapidamente, comprovando que a correção para um pH neutro, ou seja, entre 6 e 9, é fundamental para reparação da qualidade da água.

Tabela 15-Análise da toxicidade da DAM com peixes, *Daphnia magna* e *Daphnia similis*

Amostra	Toxicidade		
	Peixe	D. magna	D similis
antes do tratamento	† <8h	† <20h	† <8h
Tratada com escória em reator de leito empacotado	Vivos 96h	Vivos 48h	Vivos 48h
Tratada com calcário em reator de leito empacotado	Vivos 96h	Vivos 48h	Vivos 48h

† Mortos

Como o objetivo principal deste trabalho é estudar o comportamento da escória como material alcalino agente na neutralização da DAM e possibilidades de reutilização da escória pós tratamento em outros setores, como a construção civil, serão apresentados a seguir análises de caracterização química da escória, sua classificação segundo NBR 10004 (ABNT, 2004) e expansibilidade segundo a norma ASTM C1260.

4.4 Caracterização da Escória antes e após o tratamento em reator de leito empacotado

Nas Figuras 22 e 23 é possível observar através de foto em lupa, com aumento de 10 vezes, a diferença na superfície da escória. Podemos observar a característica porosa da

escória bruta. A amostra após o tratamento da drenagem ácida de minas apresenta uma camada de hidróxido de ferro que pode ser bem visualizada.



Figura 22: Foto em lupa da escória antes do tratamento da DAM.



Figura 23: Foto em lupa da escória após tratamento da DAM, destacando a presença da camada de hidróxido de ferro recobrindo o material.

A Tabela 16 apresenta os resultados da fluorescência de raios X da escória do forno-panela anterior e posterior ao tratamento da DAM. Os valores percentuais do silício e do ferro apresentaram resultados mais elevados do que os valores descritos na literatura (Vilela, 2006). Esse fato provavelmente ocorre devido a variabilidade do processo. Os elementos majoritários detectados pelo método de fluorescência foram o silício e o cálcio.

As mudanças mais significativas notadas foram o aumento de aproximadamente 3% na concentração do Fe e uma redução desta mesma magnitude do cálcio e do magnésio após a neutralização do efluente. Os outros elementos presentes na amostra não sofreram nenhum efeito significativo da passagem do efluente.

Tabela 16-Composição da escória do forno-panela em porcentagem

	Escória antes do tratamento	Escória após tratamento
Si	14,88	13,88
Al	0,89	0,91
Ti	0,31	0,33
Fé	4,96	7,63
Mn	2,31	2,41
Ca	24,8	21,88
Mg	6,94	3,97
Na	ND	ND
K	ND	ND
P	0,12	0,18

ND: Não detectado.

Através da difração de raios X foi possível identificar fases presentes na escória antes e após o tratamento do efluente, conforme apresentado na Tabela 17. A wustita (FeO) e o periclásio (MgO), fases presentes na amostra analisada segundo Weast (1971), são fases que em contato com a água podem sofrer hidratação e se tornarem expansivas, aumentando muito o seu volume. Outras fases presentes na escória são a merwinita ($3\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) e a akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$). Portanto, as fases expansivas mostraram-se presentes antes e após o tratamento.

Tabela 17-Fases encontradas via difração de raios-x nas amostras de escória do forno-panela

	Antes do tratamento	Após o tratamento
Wustita (FeO)	X	X
Periclásio (MgO)	X	X
Merwinita ($3\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)	X	X
Akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)	X	X

4.4.1 Classificação da escória conforme a NBR 10.004 (ABNT, 2004)

O método de classificação da escória empregado consistiu em análise da composição química, lixiviação e solubilização. Os resultados são demonstrados nas Tabelas 18, 19 e 20.

Tabela 18—Análise da composição química da escória feita na Pró-Ambiente

Parâmetros	Antes do tratamento	Depois do tratamento
pH em pasta	11,0	7,6
Umidade (%)	0,4	0,2
Matéria Orgânica (%)	3,1	0,7
Cinzas (%)	96,5	99,1
Cádmio (mg/kg)	ND	ND
Chumbo (mg/kg)	0,3	0,2
Cromo (mg/kg)	216,1	213,6
Níquel (mg/kg)	8,3	7,5
Ferro (mg/kg)	50340,3	66188,6
Manganês (mg/kg)	ND	ND
Alumínio (mg/kg)	8706,9	8976,4
Molibdênio (mg/kg)	ND	ND
Vanádio (mg/kg)	ND	ND
Sulfeto (mg/kg)	ND	ND
Cianeto (mg/kg)	ND	ND

ND: Não detectado.

A escória não apresentou características corrosivas, propriedades que conferem reatividade, inflamabilidade e patogenicidade. Entretanto, segundo o laudo da empresa responsável pelas análises, a amostra apresentou uma quantidade significativa de cromo na matéria seca, situando-se na zona de intervenção dos valores orientados para solos em áreas agrícolas (> 150 mg/kg e < 300mg/kg), indicativa de risco potencial a saúde humana.

Os resultados do ensaio de lixiviação estão descritos na Tabela 19. Pode-se averiguar que não houve lixiviação de nenhum dos elementos estudados.

Tabela 19–Resultados do ensaio de lixiviação conforme NBR 10005 (ABNT, 2004)

Parâmetros(mg/L)	Antes do tratamento	Depois do tratamento	Limites máximos (mg/L)
Arsênio	ND	ND	1,0
Bário	ND	ND	70,0
Cádmio	ND	ND	0,5
Chumbo	ND	ND	1,0
Cromo Total	ND	ND	5,0
Mercúrio	ND	ND	0,1
Fluoreto	ND	ND	150,0
Prata	ND	ND	5,0
Selênio	ND	ND	1,0

ND: Não detectado.

Na Tabela 20 são apresentados os resultados de solubilização. Apenas o valor do sulfato aferido na escória após o tratamento da DAM excedeu os limites máximos. Isso pode ser explicado pelo procedimento de recolhimento da escória úmida e secagem a 60 °C em estufa. O sulfato fica adsorvido na escória (efeito esponja). Após a colocação na água para o ensaio de solubilização, o sulfato foi solubilizado.

Tabela 20-Resultados do ensaio de Solubilização conforme NBR 10006 (ABNT, 2004)

Parâmetros(mg/L)	Antes do tratamento	Depois do tratamento	Limites máximos (mg/L)
Dureza(mg/L CaCO ₃)	62,8	264,2	500,0
Fenóis totais	ND	ND	0,001
Mercúrio	ND	ND	0,001
Arsênio	ND	ND	0,01
Bário	ND	ND	0,7
Cádmio	ND	ND	0,005
Chumbo	ND	ND	0,01
Cromo Total	ND	ND	0,05
Alumínio	ND	ND	0,2
Ferro	ND	ND	0,3
Manganês	ND	ND	0,1
Sódio	2,9	4,5	200,0
Zinco	ND	ND	5,0
Cobre	ND	ND	2,0
Prata	ND	ND	0,05
Selênio	ND	ND	0,01
Cianeto	ND	ND	0,07
Fluoreto	ND	ND	1,5
Nitrato	ND	ND	10,0
Cloreto	6,8	6,8	250,0
Sulfato	84,8	254,0	250,0
Surfactantes	ND	ND	0,5

ND: Não detectado.

De acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), a escória bruta antes e após o tratamento da drenagem ácida de minas foi classificada como resíduo Não Perigoso – classe II A - Não Inerte. Apesar da presença de Cromo na análise química da escória, não foi detectado nenhum traço no lixiviado ou solubilizado, sendo apenas vedado seu uso em atividades agrícolas, como por exemplo para correção do pH do solo.

4.4.2 Expansibilidade da escória segundo a norma ASTM C1260

A Figura 24 apresenta o resultado da média de expansibilidade das barras ensaiadas, conforme especificação da norma utilizada.

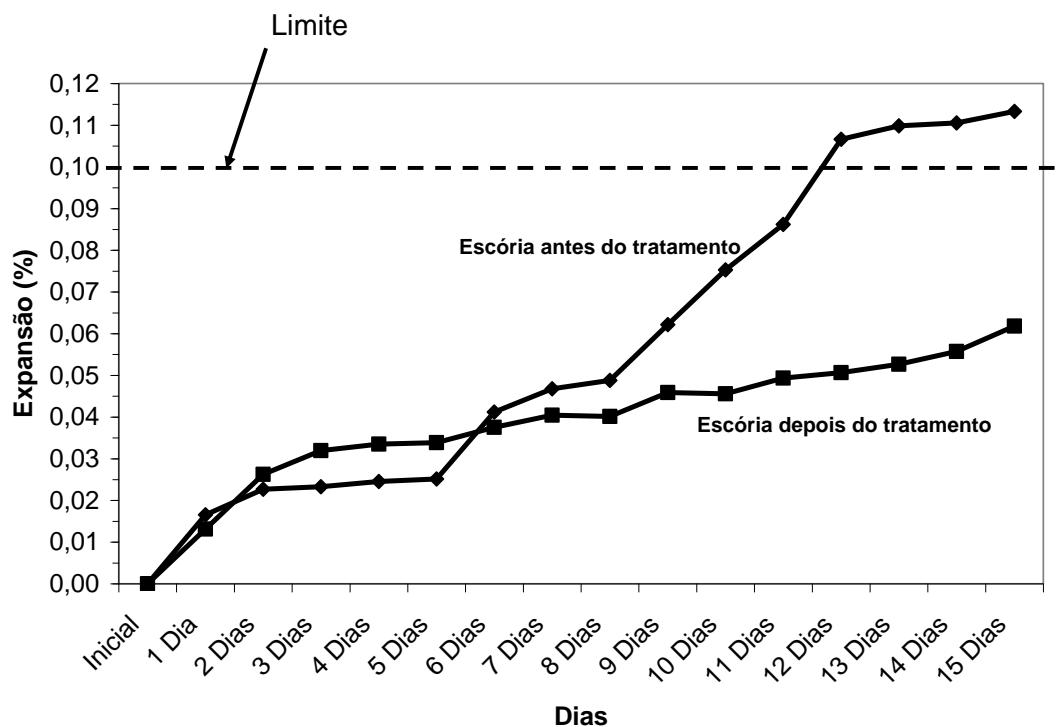


Figura 24: Média de expansibilidade da escória do forno-panela.

A escória bruta apresentou expansão moderada até o quinto dia do experimento, quando os efeitos da hidratação do cálcio e do magnésio, principais responsáveis por esse fenômeno começaram a aparecer. A partir deste momento, até o final do ensaio, a expansibilidade da escória bruta teve um aumento constante e significativo, registrando valor final de 0,113%, acima do limite estabelecido pela norma, sendo classificada como expansiva. Duas das quatro barras ensaiadas romperam pontualmente, reforçando o comportamento expansivo do material, inviabilizando seu uso, no atual estado, como agregado para construção civil. A Figura 25 apresenta a foto da barra rompida.



Figura 25: Foto da barra rompida.

A escória após o tratamento da DAM demonstrou comportamento diferenciado. Nos primeiros dois dias, o material apresentou expansão elevada, mas no restante do experimento, esses valores tornaram-se menos acentuados. O aumento final médio no comprimento das barras ensaiadas ficou em 0,062%, inferior ao limite máximo permitido pela norma, sendo caracterizada como não expansiva segundo a norma ASTM C1260. Como a redução de cálcio e magnésio foi pequena, estudos mais específicos devem ser executados para avaliar os efeitos da passagem da DAM pela escória do forno-panela na expansão desse material. De acordo com esse resultado, há uma melhoria nas características da escória, após o tratamento da DAM, o que talvez poderia viabilizar o uso desse material como agregado ao concreto para a construção civil.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, tendo em vista as condições do presente trabalho, pode-se concluir que:

- a) O uso da escória do forno-panela em reator de leito empacotado para tratamento da DAM obteve melhores resultados do que em conduto aberto. O emprego do reator evita a percolação do efluente por caminhos preferenciais, aumentando a relação volume tratado/volume de leito;
- b) Os ensaios realizados com a escória do forno-panela no reator de leito empacotado demonstram que esse material possui alta basicidade. O lixiviado apresenta inicialmente um valor de pH próximo a 12, que decresce com o passar do tempo. A equalização do efluente de saída permite que o efluente seja descartada na faixa neutra de pH com a remoção dos metais Fe, Al, Mn e Zn;
- c) Os ensaios realizados com calcário no reator de leito empacotado apresentaram um comportamento distinto. O lixiviado apresenta inicialmente um valor de pH de 6,75, que se mantém constante. Nessa condição, a remoção dos metais é parcial, ficando o Fe e Mn com valores acima do permitido pela legislação para o descarte de efluentes;
- d) A drenagem ácida de minas apresentou-se tóxica para os microcrustáceos *Daphnia magna*, *Daphnia similis* e o peixe *Pimephales promelas*. O tratamento no reator de leito empacotado, tanto com escória como calcário, permitiu que o efluente não apresentasse toxicidade para essas espécies;
- e) A perda em massa e o potencial de neutralização dos dois materiais alcalinos não sofreram grandes reduções após a neutralização da DAM no reator de leito empacotado. O recobrimento das partículas por hidróxidos metálicos na superfície dos materiais reduziu a vida útil dos sistemas e o volume de efluente tratado;
- f) Os ensaios de lixiviação da escória antes e após o tratamento da DAM em reator de leito empacotado demonstram que nenhum metal foi lixiviado para o efluente. No ensaio de solubilização, para a escória bruta, todos os parâmetros ficaram abaixo do previsto, demonstrando o comportamento inerte do material. Para a escória após o uso na neutralização da DAM, somente o sulfato superou o limite máximo;

- g) Na análise de massa bruta da escória, observou-se índice elevado de cromo, o que elimina a possibilidade de uso como aditivo agrícola para correção do pH do solo;
- h) As análises para averiguar a presença de cromo no efluente tratado com escória no reator comprovaram que esse elemento não foi lixiviado, pois houve uma redução na sua concentração na DAM após a aplicação do material na sua neutralização, sendo este então classificado, segundo a NBR 100004, como Resíduo Não Perigoso – II A - Não Inerte;
- i) O ensaio de expansibilidade demonstra que a escória do forno-panela antes do tratamento da DAM apresenta característica expansiva. Após o uso na neutralização do efluente, a expansão da escória foi menor do que o limite estabelecido pela ASTM C1260, e assim foi caracterizada como não expansiva, talvez viabilizando sua utilização como agregado ao concreto na construção civil;
- j) A escória do forno-panela é um material alcalino disponível no Rio Grande do Sul e atualmente é descartada em aterros. Os estudos realizados neste trabalho permitiram concluir que o uso de escórias do forno-panela para neutralização de DAM é uma solução possível no sentido de melhorar a qualidade da água em depósitos de rejeitos de carvão.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuro são:

- a) Realizar estudos para o aproveitamento do máximo possível da alcalinidade da escória;
- b) Estudo detalhado sobre a expansibilidade da escória do forno-panela após a neutralização da DAM;
- c) Analisar a expansibilidade da escória dentro do reator de leito empacotado;
- d) Avaliar os mecanismos e efeitos da deposição do hidróxido de ferro nas escórias do forno-panela na neutralização de DAM;
- e) Realizar estudos de campo para viabilizar aplicação da escória no tratamento da DAM *in situ*;
- f) Realizar acompanhamento para avaliar a presença de cromo nas escórias do forno-panela.

REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21^a ed. Washington D.C.: APHA-AWWA-WEF, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for potential alkali reactivity of aggregates (Mortar-Bar Method) – **ASTM C 1260**. 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **NBR 10004**. Classificação de resíduos sólidos, Rio de Janeiro, 2004. 63p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **NBR 10005**. Lixiviação de resíduos, Rio de Janeiro, 2004. 10p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **NBR 10006**. Solubilização de resíduos, Rio de Janeiro, 2004. 2p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **NBR 10007**. Amostragem de resíduos sólidos, Rio de Janeiro, 2004. 21p.

BARBOSA, J.P. et al. **Assessoria na Implantação de Tecnologias para Mitigação e Controle de Drenagens Ácidas**. Relatório Final elaborado pelo CETEM / MCT ao SIECESC, 3 V, Dezembro de 2002.

BARNABY, J. W.; SIBRELL, P.L.; SCHWARTZ, M.F. Acid neutralization within limestone sand reactors receiving coal mine drainage. **Environmental Pollution**, v.137 p.295 - 304, 2005.

BLACK, D.C.; SKOUSEN, J.G.; ZIEMKIEWICZ, P.; Construction of a limestone leach bed and preliminary water quality results in Beaver Creek. **Proc.**, 20th West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symp, Morgantown, WV (1999).

BODSWORTH, C. The extraction and refining of metals. **CrC Press**, Boca Raton, 1994, 348p.

CALLAHAN, M.A. et al., Water-related environmental fate of 129 priority pollutants. volume II. Washington DC: **US Environmental Protection Agency**. EPA-440/4-79-029B, (1979).

CARISSIMI, E; et al. Reaproveitamento de águas ácidas residuais da mineração de carvão. In: XXII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 20 a 24/11/2007, Ouro Preto, **Anais...** Brasil. P. 401-408.

CETEM-CANMET, 2001-2002, **Comunicações internas sobre tratamento e remediação de drenagens ácidas de minas**. Disponível em <<http://www.cetem.gov.br>>. Acessado em 11/08/2007.

CINCOTTO et al. Utilização de Subprodutos de Resíduos na Industria da Construção Civil. In: SIMPÓSIO DE DESEMPENHO DE MATERIAIS E COMPONENTES DE CONSTRUÇÃO CIVIL, 2, 1989, Florianópolis, SC, **Anais...** Florianópolis, p. 171-181, 1989.

COMMITTEE ON ENVIRONMENTAL AFFAIRS AND COMMITTEE ON TECHNOLOGY. The Managment of Steel Plant Ferruginous By-Products. **Brussels International Iron and Steel Institute**. 1994.

CRAVOTTA III, C.A.; TRAHAN, M.K., Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. **Applied Geochemistry**, v.14, p.581- 606, 1999.

DAIDO STEEL. Aproveitamento de Escória do Forno Elétrico. In: SIMPÓSIO DO GRUPO DE FORNO ELÉTRICO, 39. Comitê de Pesquisa Cooperada da Japan Iron and Steel Association, **Anais...** 13p, 1993.

DEMCHAK, J.; SKOUSEN J.; MORROW, T. **Treatment of acid mine drainage by four vertical flow wetlands in Pennsylvania**, 2001. Disponível em <<http://www.wvu.edu/~agexten/landrec/treatment.htm>>. Acessado em 21/07/2007.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **EPA 530-R-94-036**: Acid Mine Drainage Prediction. 1994. Technical Document

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Coal Remining BMP Guidance Manual**, 1999. Disponível em <<http://www.epa.gov>>. Acessado em 23/06/2007.

ENVIRONMENTAL RESTORATION, 2002. Disponível em <<http://enviro.nfesc.navy.mil>>. Acessado em 02/08/2007.

FÁVERE, V. T. et al. Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro(iii) e manganês(ii) de águas contaminadas pela mineração de carvão. **Quim. Nova**, V.29, No. 1, p.34-39, 2006.

FENG, D.; VAN DEVENTER, J.S.J.; ALDRICH, C. Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical by-products slags. **Separation and Purification Technology**. 2004.

FIRPO, B.; SCHNEIDER, I.A.H. Remoção de manganês e sulfato em drenagem ácida de minas da mineração de carvão em banhados construídos. In: XXII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 20 a 24/11/2007, Ouro Preto, **Anais...** Brasil. P. 409-416.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Quim. Nova**, V. 29, No. 4, p. 735-740, 2006.

GEYER, R.M.T. Estudo sobre a potencialidade de uso da escória de aciaria como adição ao concreto. Porto Alegre, 2001. **Tese** (doutorado), Programa de pós graduação em engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, UFRGS.

GEYER, R.M.T.; DAL MOLIN, D.; VILELA, A.C. Possibilidades e Fatores Limitantes da Reutilização de Escórias de Aciaria na Construção Civil. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 51. Porto Alegre, RS. **Anais...** Porto Alegre. p. 5-9, 1996.

GITARI, W.M et al. **Passive neutralisation of acid mine drainage by fly ash and its derivatives: A column leaching study**. *Fuel* (2007), artigo em impressão. Disponível em <www.sciencedirect.com>. Acessado em 21/07/2007.

HEDIN, R.S.; WATZLAF, G.R. The Effects of Anoxic Limestone Drains on Mine Water Chemistry. **Proceedings** of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Volume 1, Pittsburgh, PA, pp. 185-194, 1994.

INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA – **IBS**, 2007. Disponível em <www.ibs.com.br>. Acessado em 12/07/2007.

JONES, R. B. The leaching of major and trace elements from coal ash. In: SWAINE, J. D.; GOODARZI, F. (eds.) Environmental aspects of trace elements in coal. **Kluwer Academic Publishers**. p. 221-262, 1995.

KONTOPOULOS, A. Acid mine drainage control. Em: Castro, S.H., Vergara F. e Sánchez, M.A., (Eds.). **Effluent Treatment in the Mining Industry**, University of Concepción, Chile. p.57-8. 1998.

KOPEZINSKI, I. **Mineração X meio ambiente**: considerações legais, principais impactos ambientais e seus processos modificadores. Porto Alegre: Editora da Universidade.2000.

LIMA, H.M. ; CURI, A. Mine closure principles. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, ENGENHARIA E AMBIENTAL, 10., 2002, Ouro Preto, MG. **Anais...** Minas Gerais, 2002.

LÚCIO, A. **Físico-Química Metalúrgica** - 2ª parte. Belo Horizonte. p.555-599, 1981.

MACHADO, A.T. Estudo comparativo dos métodos de ensaio para avaliação da expansibilidade das escórias de aciaria. **Dissertação** (mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

MACHADO, L.A.; SCHNEIDER, I.A.H. Ensaio cinéticos para a prevenção da geração de drenagem ácida de mineração de carvão com escória de aciaria. In: XXII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 20 a 24/11/2007, Ouro Preto,**Anais...** Brasil. P. 377-384.

MASUERO, A.B. Estabilização das Escórias de Aciaria com vistas a sua utilização em materiais de Construção Civil. Porto Alegre, 2001. **Tese** (doutorado), Programa de pós graduação em engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, UFRGS.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA – BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 20**. Brasília, 1986.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA – BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 357**. Brasília: 2005.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT – **OECD 202**, 2000, Revised Proposal for updating Guideline 202. *Daphnia* sp. Acute Imobilisation Test. Revised Draft Document. OECD 2000.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT - **OECD 203** (1992a). Fish, acute toxicity test. OECD Guidelines for Testing of Chemicals, 1992.

PASTORE, E.L.; MIOTO, J.A. Impactos ambientais em mineração com ênfase à drenagem ácida e transporte de contaminantes. **Solos e Rochas**, v. 23, n 1, p. 33-53, 2000.

POSSA, M.V.; DOS SANTOS, M. D.C. **Tratamento de drenagem ácida de mina por processo de neutralização controlada**. Contribuição técnica elaborada para o Seminário Brasil-Canadá de Recuperação Ambiental de Áreas Mineradas, v.1, p.233-252, Florianópolis, SC, Brasil, 2003.

ROSE, A.W.; SHAH, P.J.; MEANS, B. Case studies of limestone-bed passive systems for manganese removal from acid mine drainage. In: ANNUAL MEETING, AMERICAN SOCIETY OF MINING AND RECLAMATION, 2003. **Proceedings...** Billings.

RUBIO, A.R.; CARRETERO, J.G. La Aplicación de Las Escorias de aceria en Carreteras. **Ingenieria Civil**, v.80, p.5-8, 1991.

RUBIO, J., et al. Flotación como proceso de remoción de contaminantes : Principios básicos, técnicas y aplicaciones. **Minerales**, 56, No 242, pp. 9-18, 2001.

RUBIO, J., et al. Flotación como proceso de remoción de contaminantes: avances e aplicaciones en la flotación por aire disuelto. **Minerales**, Santiago do Chile, CL, v. 57, n 243, p. 21-28. 2002.

SALOMONS, W. Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. **Journal of Geochemical exploration**, Amsterdam, v. 52, p. 5-23, 1995.

SANTOMARTINO, S., WEBB, J.A., Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron. **Applied Geochemistry**, 2007.

SECRETÁRIA DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE - RS. **Norma Técnica SSMA No 01/89**. Portaria 05/89. Porto Alegre, 1989.

SECRETÁRIA DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE – RS. Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA). **Resolução Nº 128/2006**. Porto Alegre, 24 de novembro de 2006.

SCHNEIDER, C.H. Controle da drenagem ácida de minas na mineração de carvão de santa catarina: caso da Mina UM II – verdinho. Porto Alegre, 2007. **Dissertação** (mestrado), Programa de pós graduação em engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, UFRGS.

SIMMONS, J.; ZIEMKIEWICZ, P.; BLACK, D.C. Use of steel slag leach beds for the treatment of acid mine drainage. **Mine Water and the Environment**, v. 21, p. 91-99, 2002.

SKOUSEN, J.; et al. Acid mine drainage treatment systems. **Chemicals and costs**. Green Lands, v.20, p.31-37, 1990.

SKOUSEN, J.G.; ZIEMKIEWICZ, P.F. **Acid mine drainage control and treatment**. 2.ed. Morgantown, West Virginia, West Virginia University and the National Mine Land Reclamation Center, 1996.

SKOUSEN, J. et al. **A handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage**. West Virgínia, West Virgínia: University and the National Mine Land Reclamation Center, 1998.

SOARES, P.S.M.; TRINDADE, R.B.E. **Sistemas passivos abióticos para o tratamento de drenagens ácidas de mina (DAM)**. Contribuição técnica elaborada para o Seminário Brasil-Canadá de Recuperação Ambiental de Áreas Mineradas, v.1, p.273-290, Florianópolis, SC, Brasil, 2003.

SOBEK, A.A., et al. Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minesoils, **EPA 600/2-78-054**, 1978.

TYRRELL, W.R., et al. Trialing wetlands to treat coal mining wastewaters in low rainfall, high evaporation environment. **Water Science Technology**, v.35, n.5, p.293-299, 1997.

VILELA, A. C. F. **Geração e processamento da escória de aciaria e sua transformação em agregado siderúrgico**. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM (WORKSHOP - O AGREGADO SIDERÚRGICO- DA GERAÇÃO NAS ACIARIAS À UTILIZAÇÃO AMBIENTALMENTE SUSTENTÁVEL.), São Paulo, 2006.

YAN, J.; MORENO, L.; NERETNIEKS, I. The long-term acid neutralizing capacity of steel slag. **Waste Management**, v.20, p.217 - 223, 2000.

ZIEMKIEWICZ, P.; SKOUSEN, J.; LOVETT, R. **Open Limestone Channels for Treating Acid Mine Drainage: A New Look at an Old Idea**. Green Lands, NMLRC, p. 36-41, 1994.

ZIEMKIEWICZ, P.F. **Steel slag: applications for AMD control**. In: Conference on Hazardous Waste Research, 1998.

WEAST, R.C. **Handbook of chemistry and physics**. 52ed. Cleavland, 1971.