

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL

MONOGRAFIA DE FINAL DE CURSO

**TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA
COM ALTO TEOR DE MANGANÊS**

Leonardo Fernandes Santos

Belo Horizonte
2010

Leonardo Fernandes Santos

TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA COM ALTO TEOR DE MANGANÊS

Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Especialista em Tecnologia Ambiental.

Área de concentração: Tratamento de efluentes industriais

Orientador: Prof. Wilfrid Keller Schwabe

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2010

RESUMO

O Manganês é um dos elementos mais refratários às tentativas de sua remoção de drenagem ácida de minas, isso é devido aos parâmetros físico-químicos exigidos para sua precipitação: meio fortemente oxidante, pH elevado e interação com outros íons que podem estar presentes no efluente como o Fe.

O processo de neutralização e precipitação é citado amplamente na literatura por sua eficiência, mas pode se tornar caro em comparação com outros métodos pelo uso de reagentes, maior necessidade de controle e automação além de uma maior exigência de manutenção. Diversos agentes oxidantes como o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio tem sido estudados e utilizados como meio de aumentar a eficiência durante a neutralização e reduzir a exigência de um pH mais elevado para a precipitação.

A osmose reversa e a nanofiltração também pode ser utilizada, mas são técnicas mais recentes e de tecnologia ainda muitas vezes inacessíveis pelo seu alto custo.

Tratamentos passivos, principalmente baseado no calcário como substrato, são alternativas mais baratas e igualmente eficientes. Mas seu uso pode ser limitado pela vazão do efluente e são indicados geralmente para polimento e em casos de mais baixas concentrações de Mn. O mecanismo de remoção do Mn no caso do uso do calcário ainda é alvo de muitos estudos e seu mecanismo ainda não é totalmente conhecido.

Uma das hipóteses mais fortes para elucidação deste mecanismo é a importância da atividade microbiológica neste tipo de processo, com diversos experimentos citados na literatura e há até um processo patenteado baseado na inoculação de bactérias em leitos de calcário.

Quitina, meios porosos e outras opções de tratamento menos comuns também são encontradas na literatura e citadas neste trabalho, mas carecem de maiores estudos ou ainda de viabilidade econômica para representarem uma alternativa viável a essa difícil questão que se tornou a remoção do Mn das drenagens ácidas de minas.

SUMÁRIO

RESUMO	4
1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	10
2.1. OBJETIVOS GERAIS.....	10
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
3. REVISÃO DE LITERATURA	11
3.1. APRESENTAÇÃO E PROCESSOS DE REMOÇÃO DO MANGANÊS.....	11
3.2. DRENAGEM ÁCIDA	13
4. NEUTRALIZAÇÃO E PRECIPITAÇÃO.....	15
5. TRATAMENTOS PASSIVOS E O USO DO CALCÁRIO	19
6. ASPECTOS BIOLÓGICOS DA REMOÇÃO DE MANGANÊS.....	22
7. USO DE ZEÓLITAS.....	28
8. OUTRAS TECNOLOGIAS E CASOS ENCONTRADOS NA LITERATURA.....	29
9. CONCLUSÕES	32
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – DIAGRAMA EH X PH MN-H ₂ O	12
FIGURA 2 – MECANISMO DE ADSORÇÃO NA PARTÍCULA HIDRATADA DE ÓXIDO DE MANGANÊS	13
FIGURA 3 – CICLO GEOQUÍMICO DO MN NO SOLO	14
FIGURA 4 – DIAGRAMA EH X PH MN, AS ÁREAS EM CINZA SÃO MINERAIS DE MN INSOLÚVEIS EM ÁGUA	16
FIGURA 5 – DIAGRAMA EH X PH MN-CO ₂ -H ₂ O.....	20
FIGURA 6 – CONCENTRAÇÃO DE MN AO LONGO DO TEMPO, UTILIZANDO-SE VÁRIOS SUBSTRATOS E CONDIÇÕES DE AERAÇÃO DISTINTOS.....	23
FIGURA 7 – ESQUEMA DO FILTRO UTILIZADO POR YANG ET. AL, 2004.....	25
FIGURA 8 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE MN SEGUNDO OS FLUXOS DO EFLUENTE EM FILTRO DE GRANULOMETRIA HETEROGÊNEA.	25
FIGURA 9 – PERDA DE CARGA SEGUNDO O SENTIDO DOS FLUXOS	26
FIGURA 10 – POPULAÇÃO DE BACTÉRIAS SEGUNDO O SENTIDO DOS FLUXOS	26
FIGURA 11 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE ACORDO COM A PROFUNDIDADE DO FILTRO PARA SOLUÇÃO COM DIVERSOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DE MANGANÊS INICIAL.....	27
FIGURA 12 – ESQUEMA DE REATORES UTILIZADOS NO EXPERIMENTO DE JARVIS E YOUNGER (2001)	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Solubilidade em meio aquoso para o sulfato de manganês, em g/kg de solução saturada.....	11
--	----

1. INTRODUÇÃO

A indústria de mineração no Brasil enfrenta a cada ano que passa maiores desafios na área ambiental. Não somente pelos limites cada vez mais rigorosos dos padrões ambientais determinados pela legislação vigente, mas também pelo apelo ao desenvolvimento sustentável e a conscientização crescente dos seus quadros profissionais quanto ao respeito pelo meio ambiente.

Um desses desafios é o controle e tratamento dos efluentes líquidos originados do processo minerador. A drenagem ácida de mina (DAM) é um destes efluentes e se caracteriza por ser uma solução ácida gerada quando minerais sulfetados presentes em resíduos de mineração (rejeito ou estéril) são oxidados em presença de água. A solução age como um agente lixiviante dos minerais presentes no resíduo produzindo um percolado rico em metais dissolvidos e ácidos sulfúrico. Caso o percolado alcance corpos hídricos próximos pode ocorrer contaminação dessas águas tornando-as impróprias para uso por muito tempo, mesmo após cessadas as atividades de mineração (TRINDADE et al., 2004). A DAM também pode se formar no decorrer do processo de mineração no interior de minas subterrâneas, cavas a céu aberto, pilhas de lixiviação ou em qualquer outra situação onde possa haver condições de oxidação dos minerais sulfetados pela água.

Os métodos tradicionalmente empregados para a remoção de metais de efluentes aquosos envolvem a neutralização, seguida de hidrólise e precipitação, com o uso de álcali. No entanto o manganês apresenta-se como um dos mais recalcitrantes elementos presentes em vários efluentes. Uma das razões desse comportamento é o manganês ser termodinamicamente estável em valores de pH superiores a 8,0 e em potenciais de até cerca de 300 mV ou mais, conforme valor do pH. A maior parte dos tratamentos emprega a elevação do valor de pH do efluente até cerca de 9,5 – 10,0 para precipitar o manganês como óxido ou hidróxido (MnO_2 ou $Mn(OH)_2$) (TRINDADE et al., 2004). O descarte do efluente, porém, não pode ser feito se o valor do pH for superior a 9, segundo resolução CONAMA 357, de 17 de junho de 2005. Outras possibilidades para eliminação ou diminuição da concentração de manganês incluem ainda o tratamento passivo (biológico ou não), a adsorção em superfícies com sítios ativos e a flotação iônica.

Uma vez lançado aos corpos hídricos o manganês solúvel (em grande parte na forma de Mn(II)) pode ser oxidado a Mn(IV) insolúvel, causando odor, gosto metálico e aumento de turbidez

(ROCCARO et al., 2006). O Mn(IV) também pode causar manchas em papéis, tecidos, utensílios metálicos mas, até onde se conhece, não é danoso ao ser humano ou mesmo ecotóxico (RIBEIRO e BRESAOLA, 1998). Para o lançamento de efluentes em corpos hídricos a resolução CONAMA Nº 357 determina o limite máximo de 1,0 mg/L de Mn dissolvido.

A remoção de Mn de águas ácidas provenientes de minas (ou assim como de qualquer outro efluente) representa um desafio interessante e é uma realidade enfrentada em várias atividades minerárias do quadrilátero ferrífero em Minas Gerais. O tratamento a ser escolhido é uma equação que envolve fatores técnicos e econômicos, no entanto várias alternativas têm sido pesquisadas e publicadas recentemente, o que chama a atenção e podem se tornar alvo de desenvolvimento de tecnologias futuras a serem aplicadas nos tratamentos da DAM. Este trabalho propõe-se a listar e apresentar não somente as características dos tratamentos tradicionais, mas também novas técnicas que têm sido utilizadas para o tratamento deste problema.

Pretende-se demonstrar também a importância que tem dado alguns estudos a variáveis que podem, em tese, melhorar a oxidação do Mn(II) e favorecer sua imobilização em fase sólida, tais quais a influência de determinados substratos como o calcário, o uso de agentes oxidantes como auxiliares na co-precipitação, o teor de oxigênio dissolvido e outros.

2. OBJETIVOS

2.1. *Objetivos gerais*

O objetivo geral deste trabalho é comparar as diversas formas de remoção de manganês de DAM existentes através de uma revisão bibliográfica sobre o assunto. Tanto as formas tradicionais já amplamente utilizadas assim como as mais recentes técnicas encontradas na literatura.

2.2. *Objetivos específicos*

- Avaliar a influência de agentes oxidantes utilizados para melhorar a remoção de Mn..
- Avaliar efeitos da microbiologia na imobilização do Mn em fase sólida.
- Comparar metodologias encontradas na literatura.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Apresentação e processos de remoção do manganês

O nome manganês é derivado do latim, *magnes*, e significa magneto. No princípio pensava-se que os minérios de manganês eram na verdade outras formas de minério de ferro (KIRK-OTHMER, 1998). O elemento Manganês (Mn) é o décimo segundo elemento em abundância na crosta terrestre, encontrado em mais de trezentos tipos diferentes de minerais dos quais apenas doze têm importância comercial. O estado de oxidação mais comum do Mn é +2, sendo que no estado +7 é mais oxidante que vários cátions como o Cr(VI), por exemplo. O metal Mn pode explodir se finamente dividido em presença de ar e libera hidrogênio em solução aquosa, formando soluções ácidas de sais de Mn(II) altamente solúveis (GREENWOOD e EARNSHAW, 1998).

O Mn em quantidades mínimas é vital tanto para plantas quanto animais e está entre os elementos traços menos tóxicos para os mamíferos incluindo os humanos. No entanto a exposição a quantidades elevadas de concentração do Mn podem levar a pelo menos duas doenças já identificadas: a pneumonia mangânica e ao manganismo. Esses males afetam sobretudo trabalhadores de mineradoras, fundições (fumos) e fábrica de baterias (KIRK-OTHMER, 1998)

Quimicamente o Mn é similar ao Fe. Em pH alto os produtos da precipitação podem ser o $MnCO_3$ e o $Mn(OH)_2$ (em soluções de baixa concentração de CO_2). Compostos de Mn(II) são estáveis em soluções aquosas ácidas mas são prontamente oxidadas em condições alcalinas. A maior parte das formas solúveis do Mn encontram-se na natureza no estado de oxidação +2. No caso de efluentes ácidos de minas, o Mn(II) tem solubilidade similar a soluções aquosas de sulfato de manganês ($MnSO_4$) pelo menos até pH 8 (ROSE et al., 2003). A solubilidade do $MnSO_4$ é dada na tabela 1 abaixo:

Tabela 1 – Solubilidade em meio aquoso para o sulfato de manganês, em g/kg de solução saturada

	Temperature, °C										
	0	20	26.1	31	40	50	60	70	80	90	100.7
$MnSO_4$	34.6	38.6	39.4	40.4	37.5	36.3	34.9	38.2	31.3	29	26.1

A razão de oxidação do Mn(II) dissolvido a espécies insolúveis com estado de oxidação mais alto acelera com o aumento da quantidade de hidroxila na solução, conforme é mostrado na figura 1:

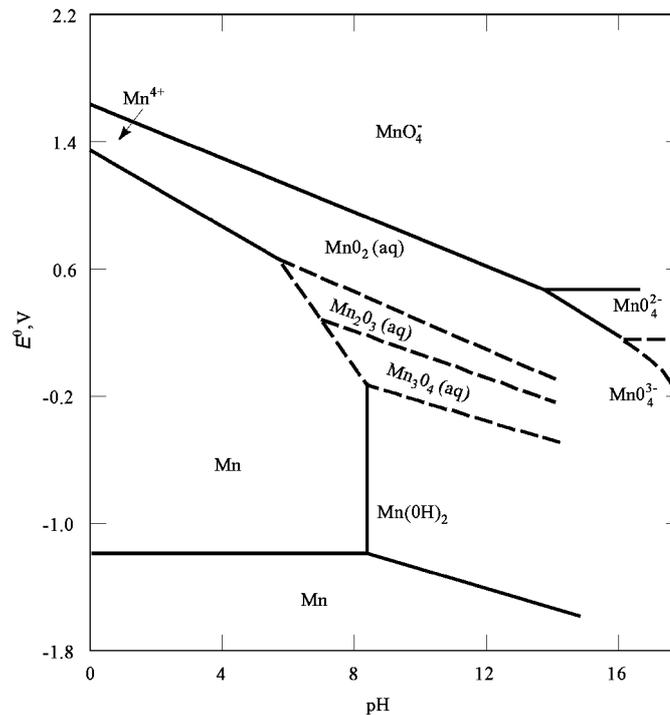


Figura 1 – Diagrama Eh x pH Mn-H₂O (ROSE et al., 2003)

Agentes oxidantes fortes, tais como ozônio e peróxido de hidrogênio podem levar a oxidação do Mn(II) a pH mais baixos que o oxigênio molecular, que em geral requer pH de 9,3 a 10.

A dependência da oxidação do Mn(II) com o grau de alcalinidade é importante em processos de remoção de manganês de efluentes industriais e águas para abastecimento público.

Como numa oposição ao estado de oxidação +2, o Mn(IV) é insolúvel em meio aquoso e forma o composto MnO₂. A oxidação do Mn(II) a Mn(IV), em presença de oxigênio, pode também ser feita pelo microorganismo *Pedomicrobium manganicum* ou *Hyphomicrobium manganoxydans*. A importância deste fato reside no pH em que a formação do MnO₂ pode acontecer: 5,5-7,5, em contraste com os altos níveis de pH que são exigidos normalmente sem a presença deste microorganismo.

A remoção de Mn da água depende da formação do Mn(IV) através de um agente oxidante adequado, resultando na formação de dióxido de Mn hidratado. Uma propriedade interessante do MnO₂ em meio aquoso é a capacidade de formar colóides conforme demonstrado na figura 2

abaixo. A partícula de óxido hidratado pode formar em sua superfície uma camada de grupos OH expostos que podem adsorver espécies carregadas como H^+ e outros íons metálicos.

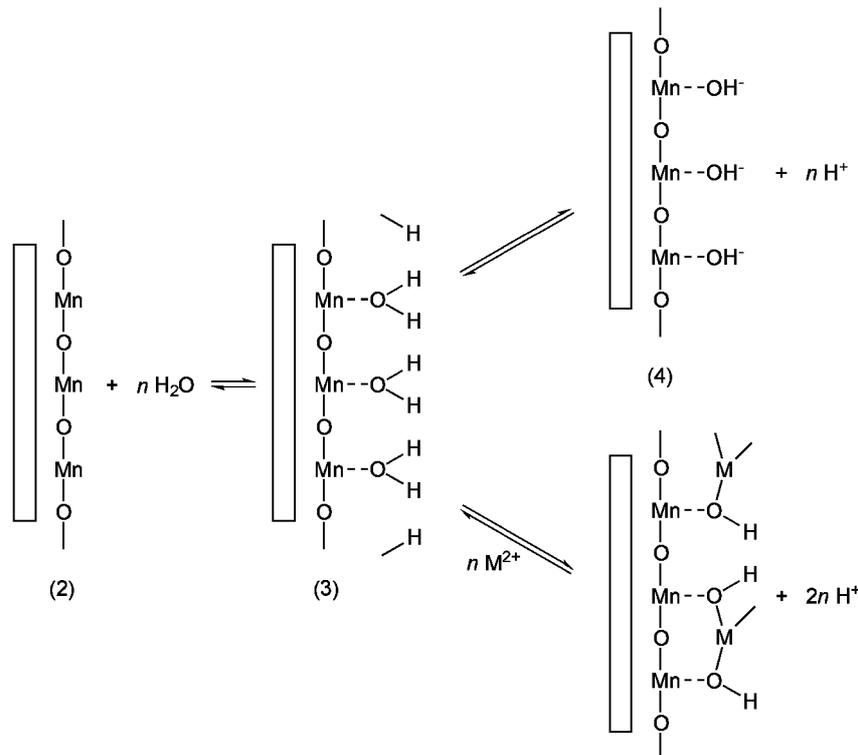


Figura 2 – Mecanismo de adsorção na partícula hidratada de óxido de manganês(KIRK-OTHMER,1998)

Quando o objetivo é a remoção de Fe e Mn, LEE e LIN(2007) aponta quatro técnicas como as mais utilizadas: oxidação, seguida de precipitação e filtração; utilização de zeólitas; abrandamento com cal, sedimentação e filtração; e finalmente troca iônica. No entanto se o objetivo é o tratamento de águas para o abastecimento público as técnicas mais comuns são: aeração-filtração, cloração-filtração e utilização de zeólitas.

3.2. Drenagem ácida

A drenagem ácida de minas é um percolado originado da oxidação de minerais sulfetados em meio aquosos, podendo ser inclusive oriundo de ações secundárias da atividade mineradora, como no processo de lixiviação de pilhas de estéril pela água da chuva.

A geoquímica do ferro e do manganês é descrito no livro de HOUBEN e TRESKATIS (2007) como sendo resultado de um série de reações químicas da água infiltrada no solo até a matriz do aquífero. A água de recarga dos aquíferos leva para o solo oxigênio dissolvido. A parte mais superficial da coluna de água subterrânea é chamada assim de zona óxica. Em sendo o oxigênio

forte agente oxidante, várias bactérias o utilizam para retirar energia da matéria orgânica. A percolação da água continua até camadas inferiores agora já com a quantidade de oxigênio bastante diminuída, onde outros tipos de bactérias utilizam esta pequena quantidade de oxigênio dessa vez para desnitrificação. Após todo o consumo de oxigênio um terceiro tipo de bactéria é responsável pelo aparecimento de Mn^{2+} e posteriormente solubilização de óxidos de ferro. A ação de todas essas bactérias caracterizam outra zona hidroquímica chamada zona pós-óxica. A próxima zona é determinada por bactérias redutoras de sulfato, que utilizam o sulfato gerado da oxidação dos minerais sulfetados da zona anterior para gerar energia e produzem como resultado ácido sulfídrico, de odor ocre semelhante a ovos podres.

A figura 3 mostra o ciclo geoquímico do manganês no solo tal qual descrito por HOUBEN e TRESKATIS (2007).

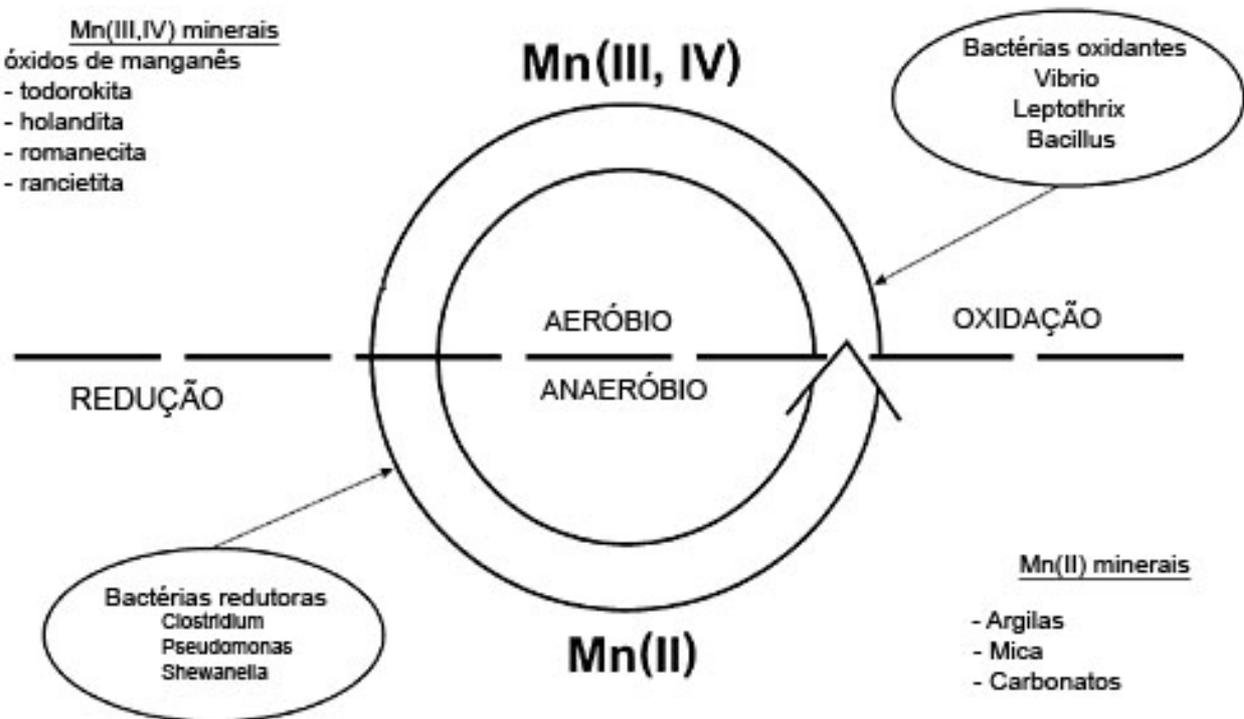


Figura 3 – Ciclo geoquímico do Mn no solo

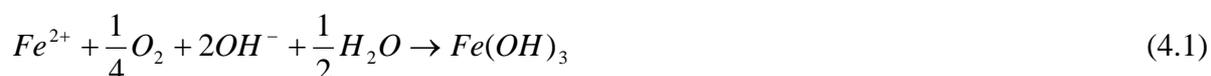
A atividade mineradora pode alterar o equilíbrio exposto acima: a medida que se aprofunda uma mina, mais e mais água de recarga pode atingir níveis mais profundos e oxidar maiores quantidades de minerais. A própria extração de água para viabilizar uma mina subterrânea pode significar o bombeamento de água ácida e tornar suscetível a geração de um volume maior ainda em razão de regiões do solo se tornarem mais e mais oxidantes, expondo muitas vezes o próprio minério.

4. NEUTRALIZAÇÃO E PRECIPITAÇÃO

O processo mais comum utilizado para tratamento de drenagem ácida de minas consiste na neutralização do pH ácido e precipitação dos íons metálicos envolvidos. Segundo POSSA e SANTOS (2003), os reagentes mais utilizados para estas operações nas minas são: calcário, soda cáustica, barrilha, amônia, cal virgem e cal hidratada.

Geralmente o tratamento consiste em neutralizar a acidez da drenagem com a adição de uma quantidade de álcalis suficiente para elevar o pH e fornecer 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.

LEE e LIN(2007) apontam ainda a aeração como um processo também eficiente para oxidação de Fe e Mn segundo as equações 4.1 e 4.2:



Em teoria, 0,14 mg/L de oxigênio é necessário para oxidar 1 mg/L de ferro e 0,29 mg/L de oxigênio para cada mg/L de manganês.

A aeração pode sim auxiliar e até remover o Mn, mas em sendo o Mn de difícil remoção entre pH 6 e 9, limites permitidos pela legislação para descarte do efluente, geralmente um pH superior é necessário de acordo com as condições do efluente e, obviamente, a correção com ácidos é necessária pós-tratamento (geralmente decantação). Um fato interessante é o fenômeno de co-precipitação em presença de Fe que pode facilitar bastante a remoção do Mn em valores menores de pH (POSSA e SANTOS, 2003).

Na figura 3 é possível comparar as espécies de Mn e Fe formadas em solução aquosa segundo o potencial de redução (Eh) e pH (ROSE et al.,2003).

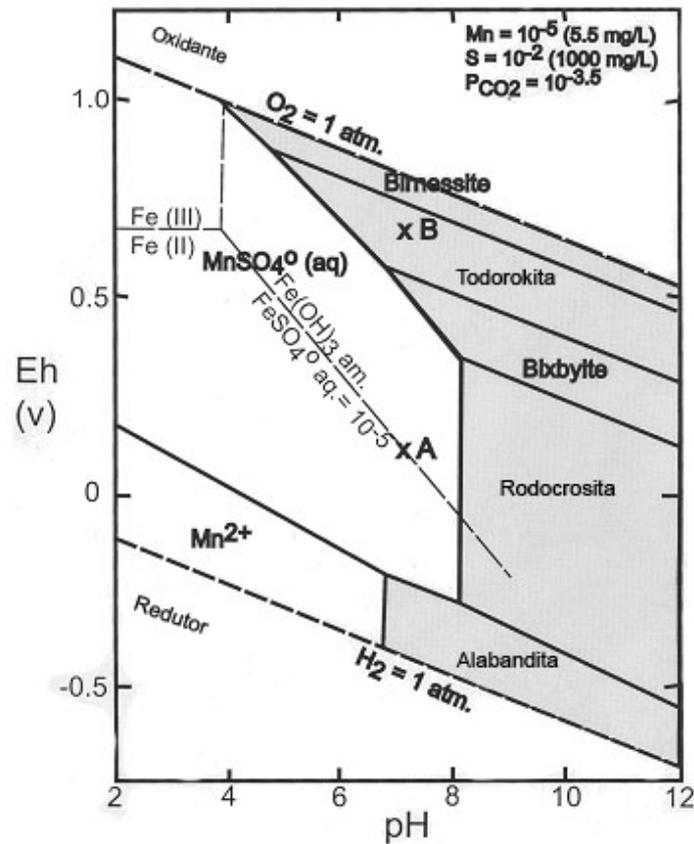


Figura 4 – Diagrama Eh x pH Mn, as áreas em cinza são minerais de Mn insolúveis em água

O ponto A indica a precipitação do hidróxido de Fe(III) enquanto a letra B mostra a precipitação do MnO_2 . O Mn e o Fe são solúveis em condições de abundância em O_2 e pH mais baixo, sendo que as condições de pressão parcial do O_2 na solução precisa ser bastante elevada para haver remoção de Mn. No entanto, se a relação molar Fe/Mn for igual a 4 ou superior (POSSA e SANTOS, 2003), ocorrerá retirada de Mn por co-precipitação do Fe em pH 8 devido a interação entre os metais.

O estudo da cinética de oxidação do Ferro(II) e do Manganês(II) (HOUBEN e TRESKATIS, 2007) deixa claro a influência das concentrações de O_2 e OH^- . As equações de formação de Ferro(III) podem ser descritas como a seguir:



A cinética da reação de produção do Fe(III) segue a equação:

$$r = \kappa [Fe^{2+}] P_{O_2} [OH^-]^2 \quad (4.4)$$

Na qual:

r = taxa de reação

k = constante da reação

P_{O_2} = pressão parcial de oxigênio

A reação é de primeira ordem em relação a concentração de Fe(II) e a concentração de O_2 , o que significa que ao dobrarmos a quantidade de qualquer um deles a taxa r de produção de Fe(III) também dobra. No entanto a relação com a concentração de hidroxila é quadrática, ou seja, ao dobrarmos a quantidade de OH^- a taxa de reação se quadruplica. A equação 4 demonstra a forte relação com o pH existente na oxidação do Fe. A cinética da oxidação do Mn(II) a Mn(III) é bastante semelhante a transformação do Fe(II) a Fe(III) alterando-se somente os valores de constante de reação e o fato que o potencial de oxidação exigido é maior (HOUBEN e TRESKATIS, 2007).

O uso de agentes oxidantes e operações unitárias posteriores (coagulação, floculação, filtração etc) à neutralização/precipitação podem aumentar a eficiência do tratamento químico. BRESAOLA e SAMPAIO (1996) conduziram experimentos de remoção de Mn em águas para abastecimento público e concluíram que, para as condições estudadas, houve remoção de 27% do Mn contido na água bruta somente pelo efeito da coagulação com sulfato de alumínio, uma eficiência baixa considerando o nível de concentração final exigido pelos órgãos ambientais. No entanto aplicando-se um pré-tratamento com permanganato de potássio, seguido de coagulação, floculação e filtração, houve remoção de 98% de Mn em relação a água bruta.

ROCCARO et al. (2007) realizaram experimentos que confirmam o uso do permanganato de potássio como um excelente agente para tratamento contra os metais dissolvidos na água. Uma das vantagens citadas pelos autores é a ausência de co-produtos gerados pela ação oxidante; enquanto reagentes como ácido clorídrico ou cloro podem reagir com a matéria orgânica presente na água e formar componentes tóxicos à saúde humana ou mesmo a fauna e flora dos cursos d'água, o $KMnO_4$ não oxida e sim reduz alguns compostos como os trihalometanos. Seus experimentos consistiram na determinação do tempo de oxidação do Mn(II) em solução, medição da eficiência de oxidação deste íon, no uso de diversos polieletrólitos para coagulação dos produtos da reação e também do uso da tecnologia de membranas para a remoção final e medição da eficiência do tratamento. Seus resultados indicaram que a tentativa de remoção do Mn(II) em pH tal qual se encontrava a água bruta (6,8) não resultou em uma eficiência satisfatória. Já o uso do permanganato, utilizando-se uma pós-filtração com membrana de

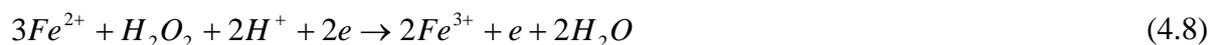
0,45µm em pH 8,5 demonstrou redução da concentração do Mn para abaixo do determinado pela legislação (< 1 ppm). Quando foi adicionado polieletrólito para a floculação e posterior filtração, os resultados foram ainda melhores, levando a concentração do metal para abaixo dos níveis detectados em espectrometria de plasma. LEE e LIN (2007) afirmam que em teoria 0,94 mg/L de KMnO4 é necessário para cada mg/L de ferro solúvel e 1,92 mg/L para cada mg/L de manganês solúvel. Na prática, LEE e LIN(2007) atestam que uma solução de 1 a 4% de KMnO4 pode ser alimentada no ponto de mistura rápida de uma estação de tratamento. Ela deve ser totalmente consumida antes da filtração. No entanto, a dose necessária KMnO4 é geralmente inferior aos valores teóricos. Reações de oxidação secundárias podem ainda ocorrer e prejudicar a eficiência do tratamento, tais como:



A literatura consultada aponta também tentativas frustradas. Uma destas tentativas, realizadas por TRINDADE et al. (2004) envolveu o uso de peróxido de hidrogênio (20%) em uma solução gerada em laboratório pela solubilização de MnSO₄.4H₂O em água. O pH no momento da adição do reagente era inferior a 6,4 em todas bateladas de tratamento. A experiência envolveu também a adição de NaOH para correção de pH a valores próximos de 9, mas após a adição de H₂O₂. Embora o estudo não revele tempos de tratamento nem detalhes maiores da metodologia como uso da filtração após a reação por exemplo, não houve constatação da redução da concentração do Mn solúvel. Novamente, o pH inicial do tratamento pode ser questionado quando da utilização de agentes oxidantes, assim como atesta ROCCARO et al. (2007) já citado anteriormente. Em toda a literatura consultada quanto maior o pH antes da adição de agentes que promovam a oxidação, melhor a eficiência do tratamento.

Embora o uso do peróxido de hidrogênio citado anteriormente não tenha surtido o efeito desejado, POTGIETER et al. (2004) citam uma situação onde ele pode ser essencial: quando a carga orgânica dissolvida no efluente for significativa. Os autores estudaram o efeito do peróxido de hidrogênio e dois coagulantes: sulfato de alumínio e cloreto férrico. A remoção de ferro e manganês pode ser dificultada na presença de matéria orgânica e os autores verificaram que o sulfato de alumínio ajuda na remoção do Fe e o cloreto férrico é mais eficiente na remoção do Mn, no entanto a matéria orgânica presente deve antes ser oxidada e as macromoléculas

diminuídas ao máximo em seu tamanho pelo efeito do peróxido. LEE e LIN (2007) apontam que as equações envolvidas no processo de oxidação do Fe e Mn pelo peróxido de hidrogênio são as seguintes:



Em ambos os casos, 3 moles de ferro ferroso são oxidados por mol de peróxido de hidrogênio, ou 0,61 mg/L de H₂O₂ a 50% oxida 1 mg/L de ferro. Para oxidar 1 mg/L de manganês solúvel, 1,24 mg/L a 50% de H₂O₂ é necessário.

5. TRATAMENTOS PASSIVOS E O USO DO CALCÁRIO

Tratamentos passivos se utilizam de materiais naturais para promover processos químicos e biológicos de tratamento de águas contaminadas (JOHNSON et al., 2005). Geralmente os tratamentos passivos são colocados ao final do processo, quando outros poluentes já foram removidos, existe área disponível para sua implantação e as vazões não são tão elevadas.

Para a remoção de Mn é normalmente utilizado rochas com propriedades oxidantes, como o calcário. Elas servem não só para a elevação do pH e oxidação química dos íons mas também como substratos para o crescimento de algas e bactérias que criam micronichos de alto pH onde a precipitação de hidróxidos e óxidos de Mn podem ocorrer. O calcário tem sido empregado por décadas para elevar o valor do pH e precipitar metais dissolvidos na água. É o reagente mais barato, mais seguro e de mais fácil manuseio. Infelizmente, sua aplicação fica limitada pela baixa solubilidade em meio aquoso e diminuição progressiva da reatividade, pois tende a ficar recoberto por uma camada de hidróxido férrico (POSSA e SANTOS, 2003). O calcário tem sido utilizado tanto em leitos com granulometria mais alta (variando em torno de 3,5mm em média) como em reatores onde se consegue uma polpa com a rocha mais finamente cominuída e assim aumenta-se a performance do tratamento.

O calcário é também muito empregado em sistemas de tratamento passivo cujos ambientes podem ser anaeróbios, em drenos anóxidos; e aeróbios, em canais abertos. Estes sistemas operando em série com outros sistemas de tratamento ativo são muito úteis em situações onde os valores limites de concentração nos efluentes descartados não estão sendo alcançados.

O carbonato de cálcio reage com a drenagem ácida segundo a equação 5.1.



SILVA (2007) estudou intensivamente o uso do calcário em efluentes industriais e também realizou experimentos com soluções sintéticas dessa vez feitas a partir do $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ao contrário do MnSO_4 utilizado por TRINDADE et al. (2004) como citado anteriormente. Uma de suas principais conclusões gira em torno da identificação das formas de manganês encontradas sobre o calcário: houve formação de carbonato de manganês sobre a superfície do sólido, resultado também conseguido antes por McBride (citado por SILVA, 2007). A formação do MnCO_3 também é sugerida como essencial na reação com águas de drenagem ácida por BAMFORTH et al. (2006). Dois fatores são apontados por SILVA (2007) como responsáveis pelo sucesso do uso do calcário, obviamente amparada não só em seus resultados mas também de outros pesquisadores:

- A dissolução do carbonato de cálcio possibilita a formação do carbonato de manganês, o que está de acordo com o diagrama pH x Eh (5) para o sistema Mn-H₂O-CO₃
- A superfície do calcário favorece a floculação do precipitado de manganês.

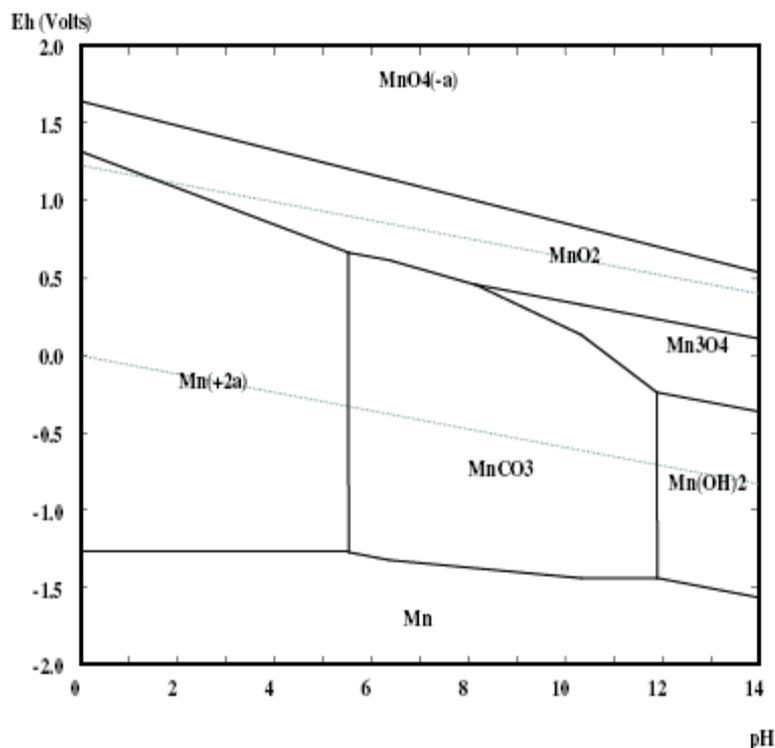


Figura 5 – Diagrama Eh x pH Mn-CO₂-H₂O

Um dos fatos interessantes na dissertação de SILVA (2007) é que as pesquisas anteriores em que ela se baseou tratavam o calcário com o uso de colunas em laboratório com granulometria entre 2 e 4mm, talvez na tentativa de aproximação de uma situação real encontrada em leitos de calcário utilizados já há algum tempo no tratamento da drenagem ácida. No entanto, os melhores resultados encontrados por ela foram com calcário finamente cominuído (<0,045mm) e na forma de uma polpa que após o experimento era filtrada para medição da eficiência da remoção do Mn, levando a crer que a granulometria teve forte influência em seus resultados que muitas vezes apontaram eficiência de remoção de 100%. Outro ponto forte foi o estudo da influência do tempo nos experimentos realizados: em 5 min de tempo de reação (pH inicial 5,5; granulometria do calcário<0,045mm e temperatura 23°C), já houve remoção de 99,4% do Mn(II) na solução sintética.

Um caso de sucesso de uso industrial de leitos de calcário foi estudado por BRANT e ZIEMKIEWICZ (1997). O tratamento consistia em um reator anóxico contendo calcário e uma wetland posterior para remoção de Fe, Al e aumento da alcalinidade e pH. A wetland desaguava em dois leitos abertos de calcário. O tempo de residência nos leitos de calcário foi estimado em 5 dias. Foi observado que a medida que o Mn era removido o calcário ficava recoberto por uma espécie de lama negra, sendo que o tempo para que se percebesse a formação desta lama a olho nu foi de 8 dias sobre calcário novo colocado nos leitos. O precipitado escuro foi caracterizado e detectou-se a presença de MnO₂ e uma intensa atividade microbiológica. Embora o artigo não cite ou estude a fundo esta atividade microbiológica, ela foi apresentada como essencial para a eficiência do tratamento, sendo realizado experimentos para constatação do fato em sua ausência. Também foi verificado a possibilidade de transferência e crescimento desta fase para calcário novo, procedimento feito sem dificuldade em laboratório, mantendo-se apenas o fluxo contínuo do efluente sobre o substrato.

ROSE et al (2003) descrevem um processo utilizando leitos de calcário já patenteado por Vail e Riley. O processo consiste em leitos de 2 a 8 cm de calcário inoculado com diferentes espécies de bactérias com capacidades distintas de oxidação de Mn segundo as mais diversas condições, sendo o uso controlado dos diversos tipos destas bactérias um dos fatores de sucesso do tratamento. Este é geralmente precedido de uma wetland com o objetivo de manter uma carga de matéria orgânica dissolvida para manter os microorganismos, de uma maneira semelhante ao tratamento já citado no parágrafo anterior. Em uma tradução livre, esse processo é chamado Processo Pirolusita. Ele atualmente é utilizado em várias minas nos Estados Unidos com

excelentes resultados. No entanto, os autores apresentam também alguns problemas comuns neste tipo de tratamento como por exemplo:

- Se a quantidade de Fe for abundante no efluente, os leitos podem ficar recobertos por precipitados de hidróxido de ferro, reduzindo ou mesmo impedindo o contato do calcário com o fluxo do efluente.
- Algas e matéria orgânica também podem surgir na superfície do calcário.
- O controle do fluxo proveniente das wetlands deve ser realizado para se evitar inundações e transbordamento dos leitos.
- Leitos muito profundos podem não ser efetivos pois a concentração de O₂ dissolvido passa a influir bastante na remoção do Mn.

O precipitado negro identificado por BRANT e ZIEMKIEWICZ (1997) como uma composição de bactérias e MnO₂ foi cuidadosamente estudado por ROSE et al (2003) que o descreveu como sendo TODOROKITA (aproximadamente (Ca,Na)Mn₆O₁₂), essa fase é bastante porosa e pode alojar colônias de bactérias.

6. ASPECTOS BIOLÓGICOS DA REMOÇÃO DE MANGANÊS

Bactérias que oxidam o ferro e o manganês ocorrem naturalmente na maioria dos aquíferos e são bem adaptadas ao ambiente entre a zona óxica e a zona redutora da coluna de água subterrânea. Nesta área elas usam estes elementos em sua digestão a medida que a água escoar vagarosamente pelo aquífero. Os nutrientes são o limitante neste processo e o que controla suas populações. No entanto elas também podem ser carregadas pelo fluxo e quando atingem um poço ou área de drenagem de uma mina, por exemplo, encontram um ambiente onde grandes quantidades de água escoam por uma área pequena e com grandes quantidades de ferro e manganês, isso pode levar a uma explosão em suas populações. Sob esse ponto de vista, a água de drenagem ácida pode conter naturalmente bactérias que processam o manganês de forma a precipitá-lo. A bactéria *Leptothrix discophorus* é citada por HEUBEN e TRUSKATIS (2007) como especializada em transformar Mn(II) em Mn(III) e Mn(IV) através de seus processos digestivos.

A vantagem de tratamentos biológicos é a possibilidade de remoção do manganês em pH neutro ou até levemente ácidos. A figura 6 abaixo mostra a eficiência de um tratamento passivo usando

calcário inoculado com microorganismos encontrados em Shade Mining, nos Estados Unidos (BRANT e ZIEKENWICZ, 1997).

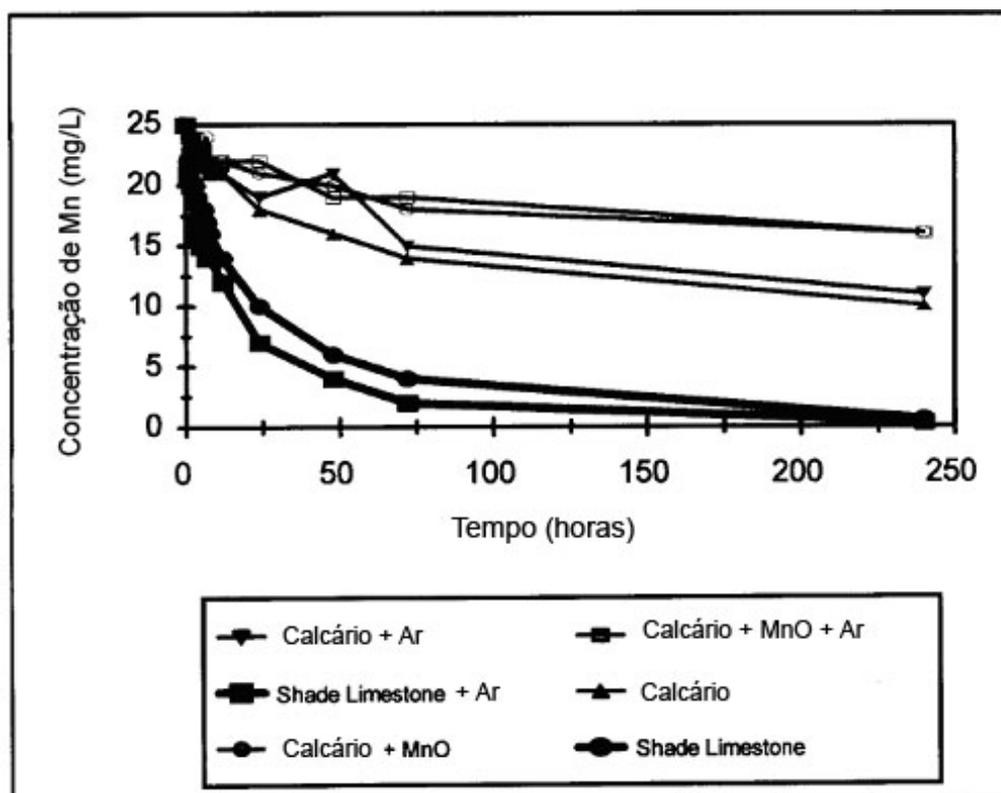


Figura 6 – Concentração de Mn ao longo do tempo, utilizando-se vários substratos e condições de aeração distintos.

Foram testados o calcário inoculado, calcário não inoculado, com ou sem a presença de MnO (apontado no estudo como possível catalizador para a remoção) e aeração. O melhor resultado no menor tempo se deveu ao calcário inoculado aerado. Os autores citam outros trabalhos nos quais se basearam que demonstram que a precipitação do Mn em diversos experimentos foi devido a ação de bactérias.

JOHNSON et al. (2005) estudaram a atividade microbiológica sobre leitos de diversos tipos de calcário utilizando fluorescência e chegaram a uma conclusão que contradiz em alguns aspectos outros autores citados anteriormente. Seus resultados sugerem, através do monitoramento de uma substância chamada TIROSINA (sensível as técnicas de fluorescência) e que está relacionada a atividade microbiológica, que não há correlação estatística significativa entre a remoção de Mn e a proporção de calcita ou com a rugosidade da superfície do calcário. Utilizando inclusive calcários dolomíticos em seus experimentos, eles verificaram correlação estatística significativa entre os níveis de TIROSINA e eficiência de remoção do metal, ou seja, correlação positiva entre o aumento da atividade microbiológica e a eficiência do tratamento.

Em contraposição ao estudo de JOHNSON et al. (2005), BAMFORTH et al. (2006) estudaram a remoção de Mn utilizando diversos substratos e citaram uma técnica de eletroforese para estudo do DNA dos microorganismos encontrados nas superfícies dos materiais estudados. Não foi encontrada diferença entre os tipos de microorganismos, independente do tipo de substrato. O fato é que os diferentes substratos não apresentaram a mesma eficiência de remoção. Os autores, sendo confirmados por SILVA (2007), apontam a presença e a quantidade relativa de carbonato em solução como um dos fatores decisivos para escolha do substrato e sucesso do processo. No entanto, apesar das técnicas qualitativas utilizadas pelo pesquisadores, não foi estudada a correlação entre a intensidade da atividade microbiológica e a eficiência do tratamento. Assim é natural a pergunta: apesar de não haver correlação entre os tipos de microorganismo com os diversos substratos, se a intensidade da atividade microbiológica fosse mensurada haveria alguma correlação?

É fato que a atividade microbiológica desempenha importante papel como agente de remoção do Mn. Mas JOHNSON et al. (2005) e BAMFORTH et al. (2006), apesar de se valerem de experimentos semelhantes com técnicas de análise distintas, chegaram a conclusões antagônicas: o primeiro sustentando a eficiência microbiológica e o segundo a influência da proporção de carbonato em solução.

YANG et al. (2004) desenvolveram um filtro biológico baseado no que os autores chamam de “Teoria de Remoção e Fixação Biológica de Manganês”, o modelo do filtro é baseado num substrato de areia de sílica onde bactérias capazes de oxidar o Mn formam uma base biológica sobre a superfície do elemento filtrante. A figura 7 mostra um desenho esquemático do filtro utilizado, onde se optou tanto por um fluxo descendente como ascendente do efluente.

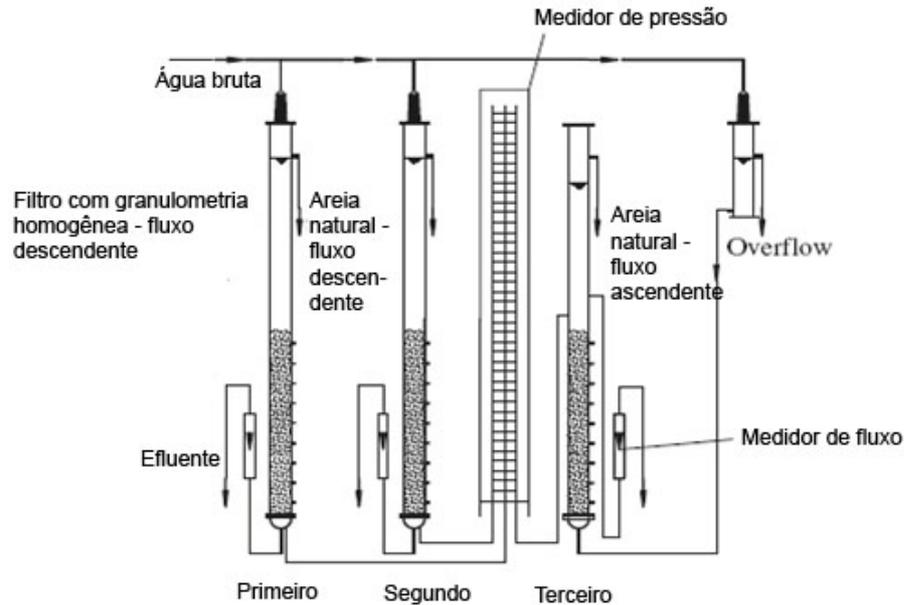


Figura 7 – Esquema do filtro utilizado por Yang et. al, 2004

A primeira coluna era preenchida com sílica de granulometria uniforme (1,0-1,2mm), enquanto nas outras duas utilizou-se sílica de 0,5 – 1,2mm. As colunas eram aeradas e utilizou-se tanto uma solução de $MnSO_4$ (0,5-9 ppm) quanto um efluente de uma mina de manganês chinesa nos experimentos.

Os resultados deste estudo são sólidos e representam bem um exemplo de como ajudariam no projeto de um filtro industrial deste tipo. Abaixo, na figura 8, é demonstrado a eficiência do aparato em relação aos fluxos e a granulometria heterogênea.

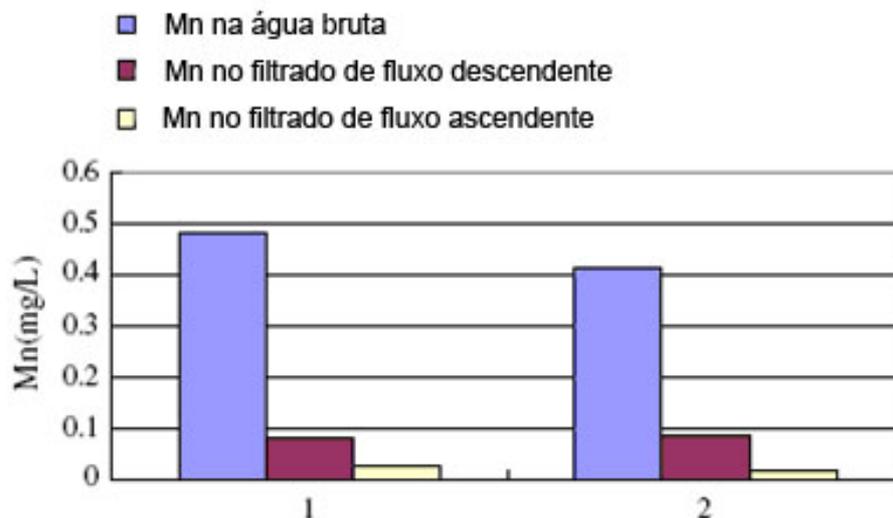


Figura 8 – Eficiência de remoção de Mn segundo os fluxos do efluente em filtro de granulometria heterogênea.

A diferença de fluxos e sua influência na remoção do Mn e crescimento das bactérias pode ser explicado em relação a perda de carga nas colunas e o crescimento das bactérias no meio filtrante. O fluxo ascendente fornece melhores condições para o meio biológico devido à própria classificação granulométrica estabelecida como consequência do sentido de fluxo. No fluxo descendente as partículas finas são depositadas no alto da coluna; a medida que o tempo passa ocorre o surgimento de lama mais rapidamente no início da coluna prejudicando a capacidade de infiltração (9). Fenômeno contrário acontece no fluxo ascendente que primeiro contato tem com a granulometria maior, tendo assim mais espaço até mesmo para favorecer o crescimento das bactérias (figura 10).

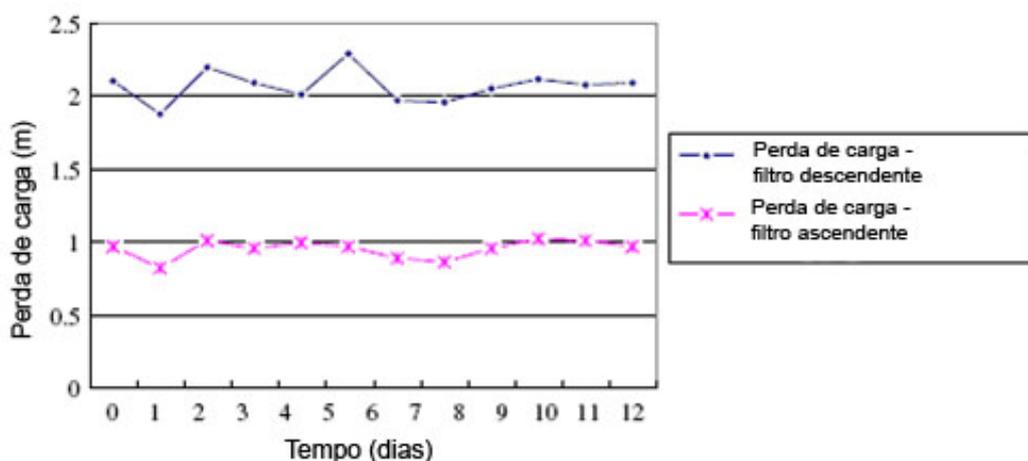


Figura 9 – Perda de carga segundo o sentido dos fluxos

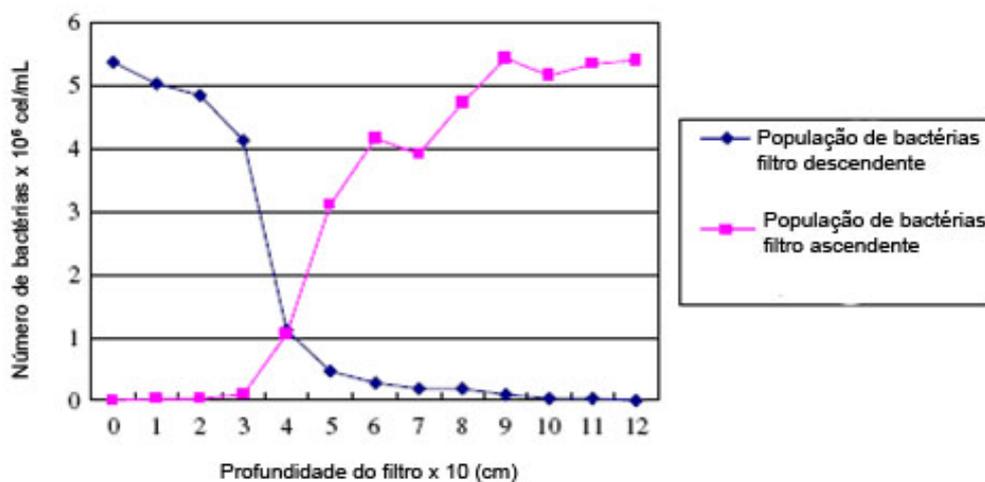


Figura 10 – População de bactérias segundo o sentido dos fluxos

O modelo de filtro heterogêneo com fluxo ascendente, apesar da maior eficiência de remoção, claramente traria problemas para a operação: possibilidade de fermentação anaeróbia, maior gasto de energia e outros.

Um resultado muito mais eficiente foi conseguido com o filtro de granulometria homogênea com fluxo descendente (figura 11). O resultado foi excelente e ele não apresentou problemas de infiltração como o de granulometria heterogênea. Provou-se, inclusive, que a eficiência de remoção aumenta com a profundidade do filtro.

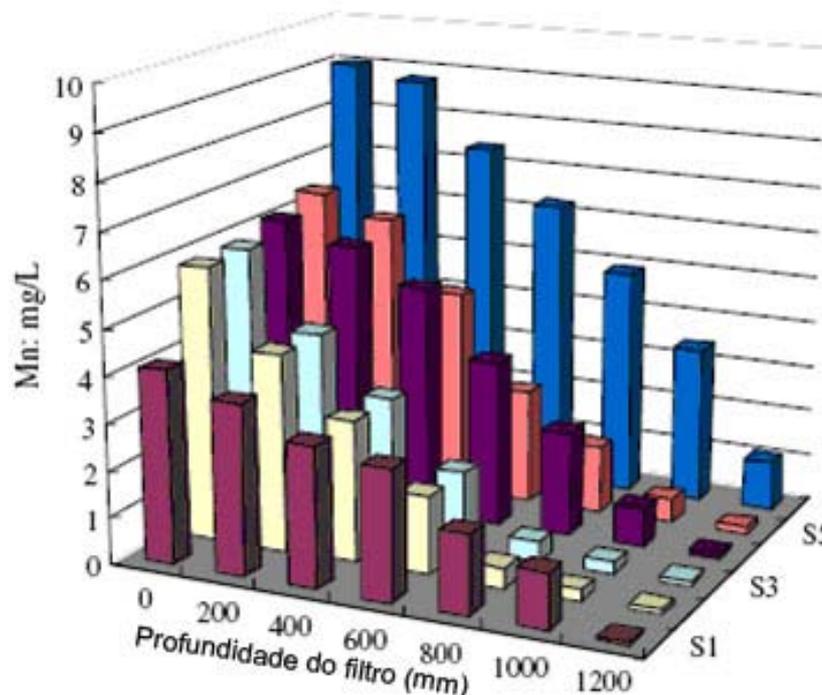


Figura 11 – Eficiência de remoção de acordo com a profundidade do filtro para solução com diversos níveis de concentração de manganês inicial.

ZAGURI e NECULITA (2007), chamam a atenção para tecnologias estudadas mais recentemente como biorreatores redutores de sulfato e sua ação utilizando bactérias redutoras de sulfato como poderosos agentes na remoção de metais pesados por precipitação após a oxidação destes. As bactérias oxidam a matéria orgânica, liberando HCO_3^- e aumentando assim o pH e a alcalinidade. Sob condições anaeróbicas o sulfato é então reduzido a sulfeto e os metais então se precipitam. A eficiência destes reatores reside nem tanto no aspecto construtivo, mas sim na eficiência da mistura reativa que entrará em contato com o efluente. Ela deve ser composta de: uma fonte de bactérias, uma fonte de carbono, um meio poroso para fixação das bactérias, um agente neutralizador e uma fonte de nitrogênio. O único ponto negativo apontado pelos autores sobre a performance deste tipo de tratamento está justamente na alta solubilidade do MnS comparado a sulfetos de outros metais, sendo que tratamentos posteriores podem ser necessários para complementar a remoção do Mn(II).

7. USO DE ZEÓLITAS

A escolha do tratamento da drenagem ácida, em relação a retirada de metais pesados, envolve uma decisão onde se estuda a concentração e tipo dos metais presentes e o custo do tratamento.

Zeólitas naturalmente ocorrem como aluminossilicatos com estrutura tridimensional compostas de ligações entre AlO_4 e SiO_2 tetraédrica, tais ligações são dispostas no espaço em forma de canais e outras estruturas similares. Cátions intercambiáveis estão presentes e têm a função de contrabalançar cargas negativas na superfície da zeólita originadas de substituições isomórficas. Esta característica fornece a zeólita uma condição singular de absorção além de torná-la também uma peneira molecular, além do fato que sua estrutura pode ser modificada para melhorar estas propriedades (MOTSI et al., 2009).

TAFFAREL e RUBIO (2009) estudaram a adsorção de Mn^{2+} em uma zeólita de ocorrência natural no Chile basicamente formada por clinoptilolita e mordenita. A clinoptilolita, em relação a pesquisa bibliográfica realizada neste trabalho, foi o tipo de aluminossilicato de ocorrência natural mais encontrado e com melhores resultados. A eficiência do tratamento da zeólita atinge um máximo de adsorção, depois a superfície fica saturada e perde as propriedades adsorventes, podendo em alguns casos ser possível a sua recuperação. Para maximizar a adsorção, a zeólita pode ser ativada com cargas negativas para aumentar a capacidade de troca iônica. Neste trabalho os pesquisadores focaram o entendimento do mecanismo de adsorção do Mn^{2+} segundo vários fatores: o pH da solução contendo manganês; as espécies químicas utilizadas como ativadores e a determinação de um modelo cinético que tornasse possível o entendimento do processo. Como conclusão, determinaram que a eficiência da absorção do manganês foi fortemente influenciado pelo pH, tendo obtidos resultados ótimos entre pH 6 a 6,8. A capacidade de troca iônica foi aumentada em quase três vezes utilizando como agentes ativadores o NaCl ou NaOH. A determinação de tais condições é muito importante quando se decide usar zeólita no tratamento de metais pesados, pois influencia na vida útil do leito, na eficiência e custo do tratamento.

DOULA (2006) pesquisou o uso de clinoptilolita na remoção de Mn^{2+} de águas para abastecimento público. O sistema utilizado foi diferente do usado por TAFFAREL e RUBIO (2009), a pesquisadora utilizou como ativador da zeólita uma solução 5M de KOH contendo $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Em seu artigo a medida da capacidade de adsorção da zeólita é feita em mg de Mn^{2+} adsorvido por g de adsorvente, já TAFFAREL e RUBIO (2009) utilizam a capacidade de troca iônica medida em meq-g de NH_4^+ , isto impede uma comparação direta entre os resultados. No

entanto DOULA (2006) afirma que para águas contendo menos de 100ppm de Mn^{2+} a eficiência chegou próxima a 100% de remoção em experimentos a batelada.

Na revisão bibliográfica realizada não foi encontrado exemplos de zeólitas sendo utilizadas em unidades industriais para remoção de Mn de drenagem ácida, o que impede a verificação da eficiência em uma escala maior e a discussão de pontos importantes como o tratamento posterior dado ao material adsorvido ou a recuperação da zeólita. Mesmo assim, os dois artigos apresentados demonstram o potencial de utilização das zeólitas no tratamento para drenagem ácida de minas, principalmente em se tratando de um material natural e de baixo custo.

8. OUTRAS TECNOLOGIAS E CASOS ENCONTRADOS NA LITERATURA

A remoção do manganês e a escolha da tecnologia que será empregada deve ser escolhida com cuidado e dependerá, tecnicamente, de todo ambiente físico-químico no qual se encontra esse íon. Às vezes é possível utilizar soluções simples. Um caso curioso citado por ROSE et al. (2003) é o tratamento dado a um efluente em Long Valley nos Estados Unidos: o efluente (contendo 10 ppm de Mn solúvel) sofria uma queda de 23m e a eficiência era tal que no verão, por várias vezes, não se detecta Mn no efluente final. Este é um exemplo utilizando-se aeração, mas a ausência de Fe e outros metais, o pH mais elevado naturalmente encontrado e o aumento considerável de O_2 dissolvido são as condições que tornaram possíveis este processo.

O uso de nanofiltração e osmose reversa é um exemplo oposto. Um tratamento com custo bem mais elevado, ainda inviabilizado para grandes vazões mas citado por ZHONG et al. (2007) no tratamento secundário de um efluente de uma mina de cobre na China que ainda continha um residual de 20 ppm de Mn e pequenas concentrações de Ni, Cu, Zn e Pb. Embora o processo de osmose reversa convencional envolva o uso de grandes pressões e pré-tratamento, já encontram-se disponíveis membranas para uso a baixas pressões e que os autores utilizaram numa comparação com a nanofiltração. Neste efluente o uso da osmose reversa foi mais eficiente que a membrana utilizada na nanofiltração não em relação dos íons de metais pesados (incluindo o Mn), mas porque a condutividade final do processo de nanofiltração foi bem mais elevada que no de osmose reversa. Isso pode inviabilizar o reuso da água no processo de produção, por exemplo.

JARVIS e YOUNGER (2001) estudaram a utilização de meios com elevada área superficial para processamento de águas provenientes de minas com alto teor de Fe e Mn. Eles montaram dois reatores que foram preenchidos de material plástico com área superficial total de 127 m² e 254

m² respectivamente. O efluente era introduzido nos reatores através de uma espécie de chuveiro para induzir a aeração segundo a figura 12. O sistema apresentou boa performance, mas novamente: o pH na entrada do tratamento era de 6,95 em média, o Eh de -18mV, a concentração de Fe era de 1,43 ppm em média e a concentração de Mn baixíssima (0,67 ppm). Essas condições permitem o uso da aeração mas não seriam suficientes na presença de uma quantidade maior de Fe, pois fatalmente o reator sofreria com o aumento da perda de carga e redução do poder de infiltração assim que a superfície fosse sendo recoberta pela lama característica da remoção de Fe; maiores concentrações de outros metais e mesmo do Mn também exigiriam outros processos de tratamento.

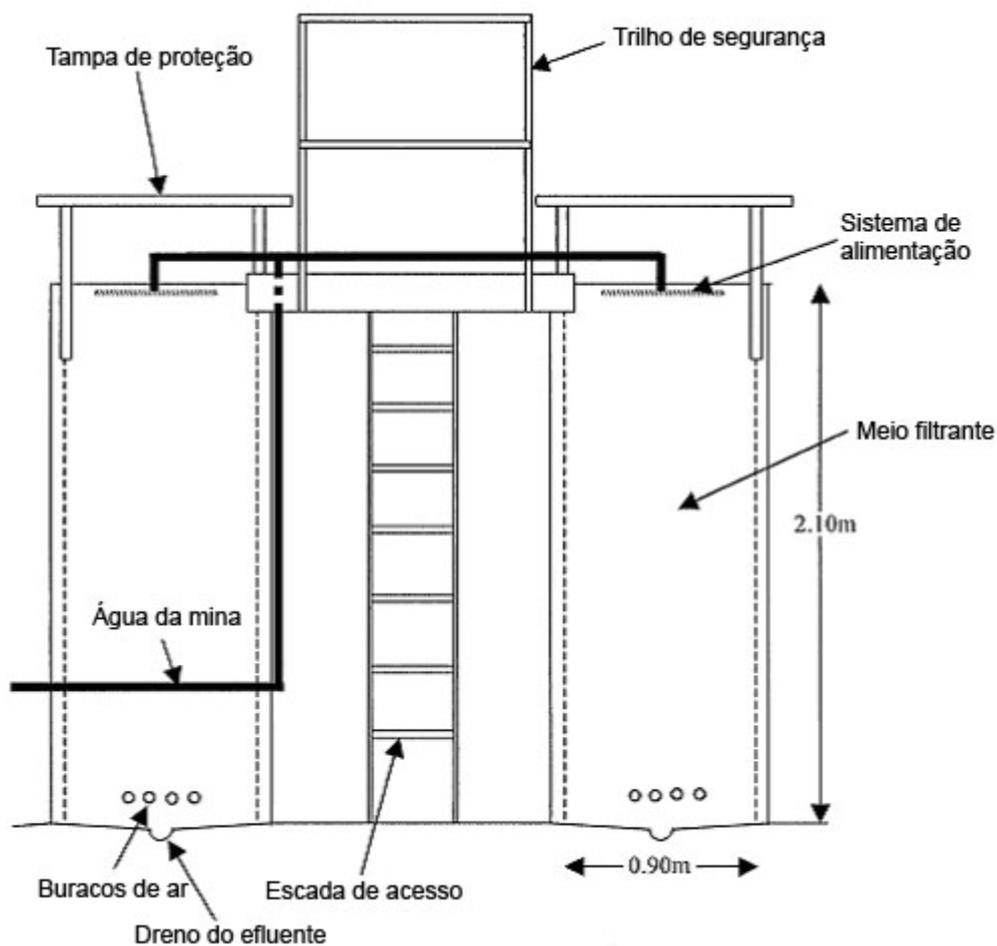


Figura 12 – Esquema de reatores utilizados no experimento de Jarvis e Younger (2001)

TRINDADE et al. (2004) utilizaram a alga *Sargassum sp.* como substrato para adsorção do Mn em ensaios de laboratórios e conseguiram até 67% de eficiência após 24 horas de experimento. Os autores não fornecem maiores explicações sobre o uso dessa alga e citam apenas na metodologia que ela foi submetida a um tratamento alcalino prévio. Apesar da eficiência reportada, as concentrações de Mn(II) ficaram acima do determinado pelo CONAMA.

A hidroxiapatita é uma conhecida substância com alta capacidade de troca iônica com metais pesados. OZAWA et al. (2003) utilizaram em um experimento espinha de peixe (devidamente tratada para o experimento) como fonte de hidroxiapatita em um reator com tempo total de avaliação de seis dias. Foi testada a hidroxiapatita tratada termicamente e somente moída. Com uma eficiência de 57% de remoção de Mn, a hidroxiapatita moída sem tratamento térmico mostrou os melhores resultados.

A quitina é o segundo biopolímero mais abundante encontrada na terra depois da celulose. Segundo DAUBERT e BRENNAN (2007), a quitina é também um excelente adsorvente físico, especialmente em pH baixo, e tem sido demonstrada na literatura a remoção de metais como alumínio, arsênio, cromo, cobre, ferro, manganês, níquel e zinco de soluções aquosas. Há outras vantagens: a quitina pode liberar nitrogênio a partir de sua fermentação e também outras substâncias desejáveis em um meio para cultura de bactérias redutoras de sulfato. Em um experimento conduzido pelos autores, água de drenagem ácida obtida de uma mina de Altoona, Pennsylvania (EUA), foi tratada com quitina e os resultados indicaram redução de Fe e Al em 99% e de Mn em 81%. O pH subiu de 3,2 para 6,8; a alcalinidade foi de 0 para 235mg/L e ainda houve a observação de que o Mn só diminuiu após a redução da concentração de sulfato; após análise comprovou-se a precipitação de Mn na forma de sulfeto, fortalecendo a hipótese de que um mecanismo envolvendo bactérias redutoras de sulfato foi predominante no processo.

O caso mais curioso encontrado na pesquisa bibliográfica mas que revela excelentes resultados na remoção de Mn é o analisado por SAYED et al. (2005). Os autores utilizaram penas de galinha após tratamento com agentes alcalinizantes como fonte de aminoácidos para imobilização sobre superfície de sílica de metais pesados. Os melhores resultados demonstram remoção de 95,7% de Mn.

9. CONCLUSÕES

Diversas características dos efluentes são necessárias para se escolher o tipo de tratamento a ser utilizado. Do ponto de vista técnico, não só as propriedades e parâmetros físico-químicos do efluente precisam ser analisados, mas também a vazão, relevo do terreno e área disponível.

Para efluentes com baixas vazões, pH mais próximo da neutralidade e baixas concentrações de Mn e Fe (como no caso de remoção de metais pesados em tratamentos secundários), uma escolha razoável seria a utilização de tratamentos passivos, principalmente baseados em calcário como substrato. Este tipo de processo foi e continua sendo bastante estudado, com farto material disponível na literatura. No entanto os mecanismos que promovem a remoção do Mn ainda não estão totalmente elucidados. Seja qual for o mecanismo, o calcário pode ser uma interessante possibilidade de acordo com as características do efluente, sendo inclusive mais barato e exigir menos manutenção.

A neutralização seguida de precipitação talvez seja a opção mais largamente utilizada. Simples, de eficiência comprovada e capaz de apresentar um resultado rápido, contrário à cinética lenta de remoção do calcário. Pode ser indicada em caso de vazões maiores ou áreas reduzidas para tratamento, mas é mais cara pelo uso dos reagentes, tecnologia de controle e manutenção frequente. Recentemente o uso de novas técnicas como a nanofiltração têm sido estudadas para aumento da eficiência, mas seu custo ainda é elevado. Dependendo do ambiente físico-químico em que se encontra o Mn, a neutralização pode ser a única opção, inclusive demandando fortes agentes oxidantes além da correção do pH para tornar o tratamento efetivo para a legislação em vigor.

Hidroxiapatita, uso de meios porosos de alta área superficial, biopolímeros e outras opções estão sendo recentemente estudadas, mas sem dúvida alguma o desafio da remoção do Mn de drenagem ácida de minas, pela recalcitrância do elemento, continuará sendo por muito tempo alvo de pesquisas e tentativas de redução de custo pela indústria mineradora.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAMFORTH, S. M.; MANNING, D. A. C.; SINGLETON, I.; YOUNGER, P. L.; JOHNSON, K. L. Manganese removal from mine waters – investigating the occurrence and importance of manganese carbonates. *Applied Geochemistry*. n. 21, p. 1274-1287, Jul. 2006.
- BRANT, D. L.; ZIEMKIEWICZ, P. F. Passive removal of manganese from acid mine drainage. In: NATIONAL MEETING OF THE AMERICAN SOCIETY FOR SURFACE MINING AND RECLAMATION, 1997, Austin, Texas, p-741-744.
- BRESAOLA, J. R.; SAMPAIO C. A. A. Remoção de ferro e manganês pelo tratamento de águas de abastecimento com permanganato de potássio. In: XXV CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1996, Cidade do México, p.1-4.
- DAUBERT, L. N.; BRENNAN, R. A. Passive Remediation of Acid Mine Drainage Using Crab Shell Chitin. *Environmental Engineering Science*. Vol 24, n. 10, p. 1475-1480, 2007.
- DOULA, M. K. Removal of Mn²⁺ ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system. *Water Research*. n. 40, p. 3167-3176, Aug. 2006.
- GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. 2 ed. Inglaterra: Butterworth-Heinemann, 1997, 1359 p.
- HOUBEN, G.; TRESKATIS, C. *Water Well Rehabilitation and Reconstruction*. 1 ed. Nova York: McGraw-Hill, 2007.
- JARVIS, A. P.; YOUNGER, P. L. Passive treatment of ferruginous mine waters using high surface area media. *Water Resource*, v. 35, n. 15, p. 3643-3648, Jan. 2001.
- JOHNSON, K. L.; BAKER, A.; MANNING, D. A. C. Passive Treatment of Mn-rich mine water: using fluorescence to observe microbiological activity. *Geomicrobiology Journal*. n. 22, p.141-149, Fev. 2005.
- LEE, C. C.; LIN, S. D. *Handbook of Environmental Calculation*. 2 ed. Nova York: McGraw-Hill, 2007.
- MANGANESE COMPOUNDS. In: KIRK-OTHMER. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Nova York: John Wiley & Sons, 1998. Vol 15, p.501-532.
- MOTSI, T.; ROWSON, N. A.; SIMMONS, M. J. H. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*. n. 92, p. 42-48, Fev. 2009
- OZAWA, M.; SATAKE, K.; SUZUKI, S. Removal of aqueous manganese using fish bone hydroxyapatite. *Journal of Materials Science Letters*. n. 22, p. 1363-1364, 2003.
- POSSA, M. V.; SANTOS, M. D. C. Tratamento de drenagem ácida de mina por processo de neutralização controlada. In: SEMINÁRIO BRASIL-CANADÁ DE RECUPERAÇÃO AMBIENTAL DE ÁREAS MINERADAS, 2003, Florianópolis, v. 1, p. 233-252.
- POTGIETER, J. H.; MCCRINDLE, R. I.; SIHLALI, Z.; SCHWARZER, R.; BASSON, N. Removal of iron and manganese from water with a high organic carbon loading. Part I: The effect of various coagulants. *Water, Air and Soil Pollution*. n. 162, p. 49-59, Out. 2004.
- RIBEIRO, J. T.; BRESAOLA, R. Uso do permanganato de potássio e do carvão ativado em pó na remoção de manganês. In: XXVI CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1998, Lima, Peru.

- ROCCARO P.; BARONE, C.; MANCINI G.; VAGLIASINDI, F. G. A. Removal of manganese from water supplies intended for human consumption: a case study. *Desalination*. n. 210, p. 205-214, Mai. 2006.
- ROSE, A. W.; MEANS, B.; SHAH, P. J. Methods for passive removal of manganese from acid mine drainage. In: WEST VIRGINIA SURFACE MINE DRAINAGE TASK FORCE SYMPOSIUM, abr 2003, Morgantown, WV, 11p.
- SAYED, S. A.; SALEH, S. M.; HASAN, E. E. Removal of some polluting metals from industrial water using chicken feathers. *Desalination*. n. 181, p. 243-255, Fev. 2005.
- SILVA, Adarlêne Moreira. *Remoção de manganês de efluentes industriais utilizando calcário*. 2007. 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.
- TAFFAREL, R. S.; RUBIO J. On the removal of Mn^{2+} ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering*. n.22, p. 336-343, Nov. 2008.
- TRINDADE, R. B. E.; SOARES, P. S. M.; RIZZO, A. C. L. Remoção de manganês residual contido em efluentes de mineração. In: XX ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS, Vol. 1, 2004, Florianópolis, p. 617-623.
- YANG, H.; LI, D.; ZHANG, J.; RAO, R.; LI, B. Design of Biological Filter for Iron and Manganese Removal from Water. *Journal of Environmental Science and Health*. Vol. A39, n. 6, p. 1447-1454, 2004.
- ZAGURY, G. J.; NECULITA, C. Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors: short review, applications, and research needs. In: OTTAWAGEO 2007, 2007, Ottawa. *Anais*. v. 1, p. 1439-1446.
- ZHONG, C. M.; XU, Z. L.; FANG, X. H.; CHENG, L. Treatment of Acid Mine Drainage (AMD) by Ultra-Low-Pressure Reverse Osmosis and Nanofiltration. *Environmental Engineering Science*. Vol. 24, n. 9, p. 1297-1306, 2007.