



TRATAMIENTO DE RILES DEL SECTOR MINERO-METALÚRGICO Y REUTILIZACIÓN DE LAS AGUAS

M. Santander¹, M. Paiva², R. Silva², J. Rubio²

¹Departamento de Metalurgia, CRIDESAT, Universidad de Atacama, Av. Copayapu N° 485, Copiapó, Región de Atacama-Chile.

mario.santander@uda.cl

²Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental, Departamento de Engenharia de Minas, PPG3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves 9500, Prédio 75, Porto Alegre, RS, Brasil, 91501-970.

www.ufrgs.br/ltn

RESUMEN

Este trabajo resume aspectos relevantes sobre las emisiones líquidas contaminadas; aguas acidas de minas y aguas de proceso; generadas en el sector minero-metalúrgico, con énfasis en el análisis de las investigaciones realizadas y tecnologías desarrolladas para la remoción de iones (incluyendo Mo y sulfatos), partículas ultrafinas y coloidales en suspensión. Son analizadas las técnicas y tecnologías de mayor potencial y descrito en detalle sus metodologías, sus aplicaciones, con énfasis en el reutilización de las aguas tratadas. Se resume también la problemática de la remoción de iones sulfatos y se presentan nuevas técnicas para su remoción.

Keywords: Riles, tratamiento, aguas de mina, sulfato.

ABSTRACT

This paper summarizes relevant aspects of the contaminated liquid discharges, mine acid water and process water, generated in the mining-metallurgical sector, with emphasis on the analysis of research conducted and technologies developed for the removal of ions (including Mo and sulfate), ultrafine particles and colloidal in suspension. The techniques and technologies with greater potential are analyzed and described in detail their methodologies, their applications, with emphasis on the reuse of treated water. It is also outlined the problem of removal of sulfate ions and new techniques for its removal are presented.

Keywords: Riles, processing, mine waters, sulfate.

1. GENERALIDADES

Los estudios (incluyendo la investigación) y los proyectos ambientales actuales están dando mayor énfasis a la minimización del volumen o concentración de residuos contaminados (contaminantes).

La gestión de elementos contaminantes implica en actividades relativas a:

- Minimizar la generación de residuos en la fuente;
- Tratamiento, inmovilización;
- Recirculación (reciclo) y recuperación de las aguas tratadas;
- Disposición controlada de los lodos generados.

La Ingeniería de procesos (separación, purificación, disposición) interviene en todas las siguientes etapas, con o objetivo de:

- Optimizar procesos para minimizar la producción de contaminantes;
- Recuperar, para reciclar o utilizar en otras aplicaciones, productos de procesos;
- Remover contaminantes tóxicos desde efluentes líquidos para su posterior descarga a sistemas de alcantarillado;
- Purificar, vía remoción de contaminantes, aguas efluentes (o no) para riego;

- Mejorar las características de disposición de los contaminantes separados.

1.1. Características de los efluentes líquidos

Los efluentes líquidos o aguas efluentes contienen, en la mayoría de los casos, sólidos en suspensión, sólidos coloidales, iones disueltos (cationes y aniones), tablas 1 y 2, y una variada gama de reactivos residuales utilizados en la mayoría de los procesos industriales (ver tabla 3).

El grado de toxicidad de los reactivos químicos varía, desde muy tóxicos a no tóxicos. Son considerados como muy tóxicos los colectores tiólicos, sulfonatos y aminas, como tóxicos los espumantes elaborados a partir de alcohol y como no tóxicos el polipropileno glicol y los jabones. Con relación a los iones disueltos, el ión CN^- , sin duda es el de mayor grado de toxicidad, se han informado muchos casos de mortalidad de peces cuando la concentración de este ión en un cause natural supera los 0,1 mg/L. Los efectos los iones de metales pesados sobre la salud de las personas y el medio ambiente se han estudiado bastante y su remoción constituye un vasto campo de investigación.

Tabla 1. Características de las aguas residuales de circuitos de flotación de minerales. Concentración de iones (más frecuentes) en mg/L.

Iones	Sulfuros metálicos
Ag^{+1}	0,02-0,1
Cd^{+2}	0,05-17
Cr^{+3}	0,03-40
Pb^{+2}	0,01-560
Mn^{+2}	0,007-570
Fe^{+3}	15-3000
Al^{+3}	10-2500
$\text{Mo}^{+4} (\text{MoO}_4)^{-2}$	0,05-5
Zn^{+2}	0,02-3000
SO_4^{-2}	5-12500
CN^-	0,01-0,45

Tabla 2. Características de las aguas residuales de circuitos de flotación. Propiedades químicas y fisicoquímicas.

Propiedad	Sulfuros metálicos
Conductividad, microohms	175-675
Sólidos disueltos, mg/L	120-4300
Sólidos en suspensión, mg/L	2-550,000
(*) mg/L DQO	15-240
(**) mg/L COT	8-290
Aceites y grasas, mg/L	2-11
pH	8-11

(*) Demanda Química de Oxígeno; (**) Carbono orgánico total

Tabla 3. Reactivos utilizados en plantas concentradoras de minerales por flotación.

Colectores (1)	Espumantes (2)	Modificadores (3)	Floculantes, coagulantes, dispersantes (4)
Mercaptanos	Aceite de pino	Sulfatos de cobre y cinc	Poliacrilamidas
Tioureas	Metilisobutil carbinol	Cromatos-dicromatos, hipocloritos	Poli óxidos de etileno
Tiocarboxilatos	Ácido cresílico	permanganatos	Poliaminas
Tiocarbamatos, carbonatos y fosfatos	Propileno glicoles	Sulfuro de sodio, penta sulfuro (Nokes)	Policarboxilatos
Aceites, alcatrán	Parafinas alcoxi substituídas	Cianuros, ferrocianuros	Aluminatos sódicos
Ácidos grasos	Alcoholes (diversos)	Fluoruros y sulfitos de sodio	Sulfatos de hierro y aluminio
Dixantógenos		Quebracho (poli fenoles), lignosulfonatos	Silicatos solubles
Aminas		Sales de Pb	Polisacáridos
Alquilsulfatos, carbonatos, sulfonatos y fosfatos		Ácidos cítricos y tánicos	Polifosfatos

(1) = 0,006-2,5 kg/t; (2) = 0,06-0,5 kg/t; (3) = activadores-depresores-reguladores de pH, 0,006-6 kg/t; (4) = 0,005-1 kg/t.

La figura 1 ilustra el ciclo de procesos de generación y control de contaminantes y áreas afectadas y la figura 2 presenta las diferentes tecnologías disponibles para

reducir el impacto ambiental causado por las operaciones de concentración de minerales y metalurgia extractiva.

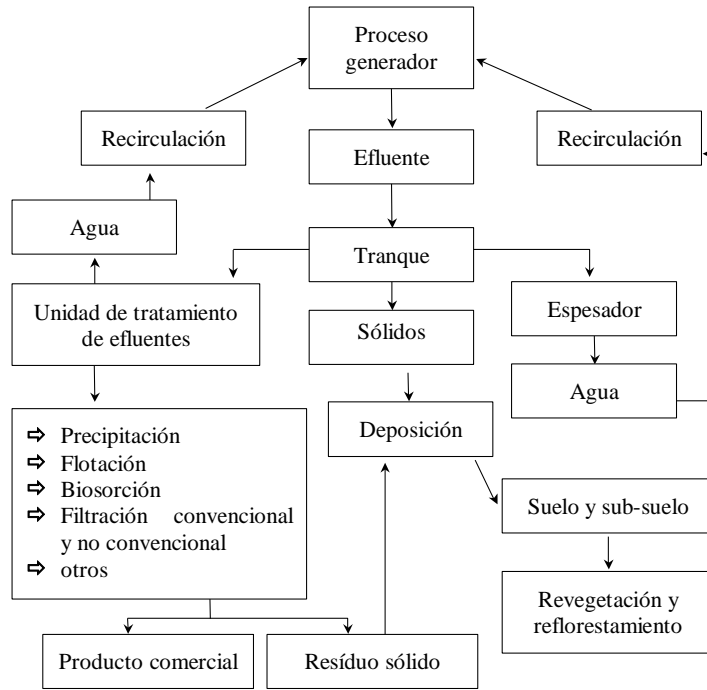


Figura 1. Ciclo de procesos de generación y control de contaminantes y áreas afectadas.

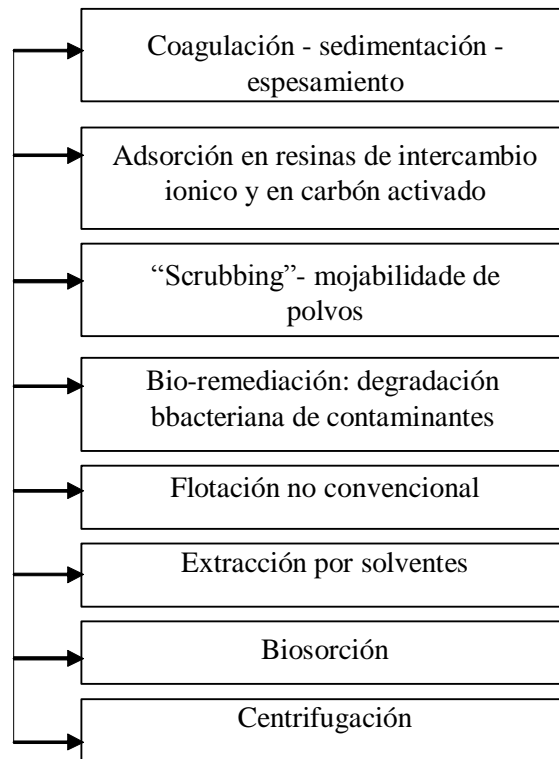


Figura 2. Tecnologías para la reducción del impacto ambiental causado por las operaciones de concentración de minerales y metalurgia extractiva.

2. RILES Y PROCESOS TECNOLÓGICOS

2.1. Riles mineros

Algunas plantas concentradoras de sulfuros de cobre y molibdeno presentan concentraciones residuales de Mo, en la forma de molibdatos, del orden de 0,5-5 mg/L, cuando la máxima concentración

permitida es aproximadamente 0,01 mg/L (en discusión y análisis). En otros casos, los sulfatos se encuentran en concentraciones superiores a 2500 mg/L, siendo que el límite es 250 mg/L. Muchas veces estos efluentes pueden alcanzar flujos de 2 m³/s, lo que dificulta la aplicación de procesos convencionales (ver tabla 4).

Tabla 4. Plantas de flotación de Cu y Mo. Principales contaminantes.

Contaminante	Fuente	Rangos
Molibdeno disuelto	Lixiviación de óxidos de Mo durante flotación de concentrado de cobre Lixiviación indeseable de molibdenita en procesos de descubrición de estos concentrados	< 20 mg/L
Sólidos en suspensión	Producción no deseada de ultrafinos en molienda. Estos no decantan en equipos diseñados para tal efecto	30 - 200 mg/L
Fierro en suspensión	Producción no deseada de ultrafinos.	20 - 40 mg/L
Cobre en suspensión	Producción no deseada de ultrafinos.	10 - 30 mg/L
Sulfuro disuelto	Adición de NaHS como reactivo depresante de cobre en flotación de molibdenita	10 - 60 mg/L
pH	Flotación en medio alcalino	11 - 12

2.2. Drenaje acidas de minas o drenaje ácido de roca

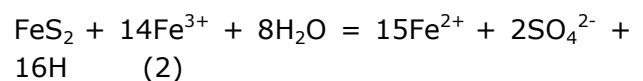
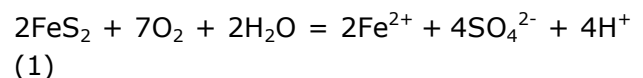
DAM o drenaje ácido de minas (rocas) es uno de los problemas ambientales más importantes y severos enfrentados por la minería mundial. Una mina que genere DAM constantemente posee un potencial de impacto muy negativo en cursos de aguas superficiales y subterráneos y sobre la vida acuática, transformándose, de hecho, en una "máquina de contaminación perpetua".

En los Estados Unidos los DAM de minas abandonadas tienen contaminadas 180.000 acres de reservas y lagos y 12.000 millas de canales y ríos. Se estima que la limpieza de los canales contaminados costará entre \$32 y \$72 billones de dólares.

El tratamiento en minas generadoras de drenajes ácidos existentes en Canadá costará

entre \$2 y \$5 billones y en Brasil constituye uno de los mayores problemas ambientales en la industria minera, específicamente en regiones de producción de carbón (sur de Brasil-Estados de Santa Catarina y Rio Grande do Sul), una de las 14 áreas más contaminadas en Brasil (suelos y aguas).

Otras fuentes de DAM son encontradas en las minas que benefician minerales sulfurados, sulfuros de cobre y oro asociado a piritas. La piritita se oxida en presencia de agua y oxígeno, según una de las siguientes reacciones:



En ambas reacciones el agente reductor es el azufre cambiando solamente el agente oxidante, en la reacción (1) es el oxígeno y en la reacción (2) el ión ferrico. Estas reacciones son catalizadas por bacterias, específicamente, *Thiobacillus Ferrooxidans*. Las principales características del DAM son, entre otros, pH bajos y elevadas concentraciones de sulfato, fierro, aluminio, cinc y manganeso.

2.3 Efluentes ácidos de fundiciones de cobre

La fusión de concentrados de cobre genera, inevitablemente, gases contaminados con anhídrido sulfuroso, arsénico, metales pesados y material particulado, entre otros.

Las fundiciones de cobre para cumplir con las normas de emisión deben remover dichos contaminantes del gas antes de evacuarlos a la atmósfera. El anhídrido sulfuroso contenido en los gases se utiliza para la fabricación de ácido sulfúrico. El proceso para la fabricación de ácido sulfúrico contempla una etapa de limpieza del gas, en esta etapa se genera un efluente ácido el que se caracteriza por tener pH menor a 1, ácido sulfúrico con concentraciones del orden de 75.000 mg/L, ión arsenioso, metales pesados y anhídrido sulfuroso disuelto. La tabla 5 muestra la composición típica de un efluente ácido generado en la etapa de limpieza de gases de una fundición de cobre.

Tabla 5 Composición típica de un efluente ácido generado en la etapa de limpieza de gases en una fundición de cobre.

	Concentración (mg/L)
Acido	75.000
As	1.400
Ni	52
Sb	32
Cd	324
Zn	5.700
Hg	81
Pb	92
Cu	1.325
Fe	167
Al	65
Cl	2.798
Mo	21
Mn	16

2.4. Técnicas y tecnologías existentes y emergentes

Los procesos de tratamiento de aguas deben ser económicamente factibles, simples y eficientes, considerando el hecho de que su costo es siempre considerado extra en la producción. Además, estos precisan ser

específicos debido a la enorme variación del flujo en las diferentes industrias, en el tipo, su asociación y concentración del elemento contaminador y debido a las normas de emisión, que varían inclusive dentro del mismo país. Por último, estos procesos son diferenciados con relación a su objetivo final. Los efluentes a veces son depositados sin

cualquier tipo de tratamiento, o pueden ser tratados también con el objetivo de extracción de elementos de valor. En el caso de deposición sin tratamiento, son requeridas tranques de grandes dimensiones (tranque de deposición de residuos).

El tipo de proceso más común y más empleado en el tratamiento de aguas efluentes (pulpas) del sector minero-metalúrgico es todavía el uso de tranques de relaves. El objetivo básico de estos tranques es la decantación de los sólidos en suspensión y, para tanto, esta debe tener suficiente área superficial, elevados tiempos de retención y ausencia de turbulencia. Opciones de oxidación y destrucción de algunas sustancias tóxicas pueden ser incluidas (cloración, tratamiento con ozono), con *designs* adecuados (incluida la impermeabilización). El tiempo de retención (permanencia) varía significativamente con las condiciones climáticas, tamaño y distribución de tamaño de las partículas presentes. El agua sale del tranque de varias formas: simple transborde; difusión lateral o por el fondo del tranque; evaporación o recirculación al proceso generador. La descarga cero puede ser realizada vía tratamiento químico y si el ambiente es seco, a través de la evaporación.

Una práctica simple y común empleada en el control de efluentes es la neutralización con cal, dolomita, soda cáustica, amonio o cenizas, para las aguas ácidas y con ácido sulfúrico, para las básicas. Estas prácticas permiten precipitar (co-precipitación) los metales pesados presentes en el efluente. La destrucción de reactivos orgánicos residuales es posible también vía degradación en tierras húmedas o Wetlands.

Las investigaciones y las tecnologías existentes y las emergentes en el campo del tratamiento de efluentes líquidos (incluyendo las suspensiones) están orientadas para las siguientes áreas:

- Remoción de iones: metales pesados, aniones, inorgánicos o orgánicos, complejos y quelatos;

- Control y eliminación de emisiones radioactivas y con cianuros, derivados de arsénico, mercurio y sustancias orgánicas;
- Control de productos de corrosión y recirculación de aguas;
- Separación de aceites emulsionados o no, recuperación de solventes orgánicos (extracción por solventes) y;
- Remoción-tratamiento de lodos, coloides y ultra finos depositados en tranques o en la forma de suspensión.
- Drenaje ácido de minas;
- Remoción de microorganismos; algas, bacterias y hongos;
- Remoción-recuperación de elementos de valor (Pd, Pt, Au, Ag, etc.).

Los procesos tecnológicos existentes (o reconocidos) de tratamiento de efluentes líquidos son los siguientes:

- Separación por tamaño de los materiales gruesos: harneros, tamices, ciclones, centrífugas;
- Sedimentación con placas, decantación, clarificación, espesamiento;
- Filtración, flotación, extracción por solvente, evaporación, separación en membranas;
- Adsorción en lechos fijos, expandidos o fluidizados;
- Bioremediación;
- Biodegradación-biooxidación de compuestos orgánicos: aeróbica/anaeróbica convencional y en wetlands;
- Desinfección química, oxidación avanzada (ozono, UV, solar, enzimática);
- Aeración oxidativa o no ("stripping" de VOC's y amoniaco, entre otros).

La separación por membrana, electro-diálisis, osmosis inversa y ultra-filtración presentan importancia creciente en los procesos de tratamiento de efluentes. La membrana es una fase que puede actuar como una barrera entre otras fases. Puede estar en la fase sólida, gel o líquida. Osmosis es el transporte espontáneo de un solvente de una solución diluida para una solución concentrada a través de una membrana semi-permeable.

i. Tratamiento físico

Los procesos existentes se refieren básicamente a operaciones de separación sólido/líquido y sólido/sólido/líquido. Esos incluyen clasificación, espesamiento y desagüe y pueden ser resumidos de la siguiente forma:

- Tamizado. Operación convencional muy empleada en la separación de material sólido grueso.
- Clasificación. Operación que se realiza en clasificadores gravitacionales (espirales, ciclones) o centrífugos.
- Espesamiento por sedimentación gravimétrica o centrífuga.
- Desagüe por filtración a vacío y con presión.
- Secado térmico (evaporación o congelamiento).

ii. Tratamiento físico-químico

El tratamiento físico-químico incluye operaciones de separación sólido/líquido o líquido/líquido orientadas, en su mayoría, a la extracción o remoción de iones, emulsiones, solventes orgánicos, sólidos y macromoléculas de los efluentes líquidos.

Tecnologías convencionales: El método convencional de remoción de iones (fundamentalmente metales pesados) es la precipitación-sedimentación seguido de espesamiento y/o filtración del lodo formado. Aproximadamente 75 % de las industrias de cincado en los EUA tratan sus efluentes por este proceso. La adición de una base es esencial en la formación del hidróxido precipitado. Los reactivos más comunes son la cal y la soda cáustica. Además, son utilizados agentes floculantes poliméricos para acelerar la separación sólido/líquido.

Sin embargo, este método, del punto de vista técnico, presenta ciertas limitaciones:

- La formación del hidróxido metálico es ineficiente en efluentes diluidos;
- Los precipitados tienden a disolverse, dependiendo del metal, vía la reacción



- La solubilidad mínima de los hidróxidos es diferente y dependiente del tipo de metal. Por ejemplo, la del cobre ocurre en pH próximo de 9,5 y la del cadmio en pH 11;
- La precipitación de los metales es incompleta en la presencia de agentes complejantes de los metales;
- El volumen de lodo formado es enorme y contiene un alto porcentaje de agua;
- La filtración de los precipitados es ineficiente debido al pequeño tamaño de las partículas.
- Finalmente, los efluentes con flujos del orden de 0.2- 2 m³/s conteniendo iones metálicos en concentraciones del orden de 1-2 mg/L no es posible tratarlos por coagulación-sedimentación, por problemas cinéticos y de escala. Esto constituye uno de los mayores problemas de la industria de minería moderna.

3. ESTUDIO DE CASOS

3.1. Riles mineros

En Chile, fue instalada la primera (en el mundo) planta de tratamiento de efluentes (Punta Chungo-Los Pelambres) por flotación con reutilización de agua, para regadío. La planta, remueve iones sulfatos, sólidos en suspensión y molibdatos, entre otros. La planta, de 760 m², trata el efluente de la unidad de filtración de concentrados de Minera Los Pelambres en un flujo del orden de 90-120 m³/h. La unidad es compuesta de 2 etapas (2 celdas de 6 x 4x 1,5 m), una para la remoción de iones sulfato y sólidos en suspensión y en la segunda etapa se remueve los iones molibdatos por adsorción-co-precipitación en Fe (OH)₃. El objetivo final es reducir el contenido de molibdeno del efluente a 0,01 mg/L, valor permitido por Norma Chilena de Riego y Norma de Riles. El costo operacional de la remoción de molibdeno hasta 0,01 mg/L por FAD, es de aproximadamente 0,07-0,09 US\$/m³, para efluentes del orden de 72 m³/h. El lodo separado en la flotación puede ser mezclado con el concentrado de cobre, recuperando el cobre y estabilizando el fierro.

Otro gran desafío es el de abatimiento de iones molibdeno y sulfato desde efluentes con concentraciones mayores a las permitidas. El tratamiento de estas descargas constituye un gran desafío en el sector, principalmente por el volumen, del orden de 1-3 m³/s. A continuación son descritos los mecanismos y propuestas de estudio de control de estos dos iones.

Remoción de molibdeno: Mecanismos e influencia de factores químicos y físico-químicos en la adsorción-co-precipitación de Mo en Fe(OH)₃. La precipitación de Fe(OH)₃ ocurre, para concentraciones de Fe del orden de 5 mg/L, en valores de pH superiores a pH 3. La formación de precipitados coloidales es un proceso cinético que depende básicamente del pH del medio y de la concentración de iones Fe.

En su proceso de precipitación se postula que determinados iones, aniones como los molibdatos, MoO₄⁻², arseniatos, AsO₄⁻², entre otros, interactúan químicamente con los sitios activos del Fe y pasan a participar de la matriz sólida del Fe(OH)₃. Este fenómeno se conoce como "co-precipitación". Por otro lado, el área superficial de los precipitados es muy grande al inicio de la precipitación y mayor cuando menor es el pH del medio. Una vez alcanzado el producto de solubilidad, la tendencia es que los precipitados crezcan disminuyendo su área superficial específica.

Los precipitados de Fe(OH)₃ presentan carga superficial que resulta de la ionización de los sitios superficiales Fe⁺³ y de la protonización (adsorción de H⁺¹). El punto isoeléctrico de estos precipitados, o sea carga en el plano de cizalle (sólido/líquido) igual a cero, se localiza normalmente en pH 6-7. Por lo tanto, para valores de pH menores de que 6-7, los coloides precipitados presentan una carga positiva y para valores de pH mayores, una carga negativa.

Estas propiedades superficiales permiten la "adsorción" de los aniones molibdatos, MoO₄⁻², en la superficie de los precipitados a través de interacción electrostática, en valores de pH < 6.

Por lo tanto, el mecanismo de remoción de iones MoO₄⁻² es doble, co-precipitación y adsorción electrostática. Este último mecanismo, explica el efecto del pH tanto en la adsorción como en la desorción de los iones MoO₄⁻². La adsorción es mayor para valores de pH < 4 porque tanto la carga superficial positiva como el área superficial disponible para adsorción y co-precipitación son mayores. Los resultados muestran que la adsorción-remoción de MoO₄⁻² disminuye considerablemente para valores de pH mayores de que pH 5-5,5.

Por otro lado, estos iones MoO₄⁻² son desorbidos cuando el pH del medio aumenta (> pH 11) porque la adsorción electrostática es reversible, como resultado del aumento de la carga superficial negativa (y repulsiva) de los precipitados de Fe. La "desorción" no es completa porque este tratamiento alcalino no afecta a la co-precipitación química. La desorción, sin embargo, es completa cuando los precipitados fueron lixiviados en medio ácido.

Los mecanismos propuestos explican también fenómenos estudiados, como por ejemplo la influencia de la razón Fe/Mo, el tiempo de reacción-residencia y las características de remoción de Mo del Fe (OH)₃ reciclado. El efecto de la razón Fe/Mo está directamente relacionada al pH del medio. Cuanto menor es el pH menor es la cantidad de Fe requerido y viceversa. Para valores de pH mayores de que 3,9, la carga superficial (y el área también) disminuye y con ello disminuye la adsorción electrostática aumentando el requerimiento de una tasa mayor de Fe/Mo.

El mismo efecto se aplica al tiempo de residencia o de reacción. Cuanto menor es el pH del medio, mas rápida es la adsorción electrostática, por razones de carga y área superficial. Los precipitados de Fe reciclados deben presentar una menor capacidad de remoción de Mo porque poseen menor área superficial y no co-precipitan los iones MoO₄⁻². El envejecimiento (o añejamiento) no tiene efecto porque lo que interesa es

fundamentalmente el pH y la carga de los precipitados en fase dispersa.

Remoción de iones sulfato: Al contrario del abatimiento de los iones Mo, la remoción

de iones sulfatos es mucho más difícil técnicamente y las alternativas factibles son de alto costo. Esto explica el gran número de alternativas que se reportan en la literatura, las que se presentan en la tabla 6.

Tabla 6. Técnicas disponibles para la remoción de sulfatos.

Alternativa	Consideraciones
Bioteología	El uso de bacterias anaeróbicas, reductoras de Sulfato requieren condiciones especiales de elevada y constante dosificación de nutrientes, pH y temperatura. Esto no sería posible de aplicar en tranque de relaves a bajos costos.
Separación en membranas (Electrodialisis, Osmosis Inversa, Ultrafiltración, y Nanofiltración) y resinas (intercambio iónico)	Estas alternativas no son factibles en función de la naturaleza del efluente que afecta tanto las resinas como las membranas y también por los costos involucrados para grandes volúmenes. Los principales problemas son la concentración elevada de iones calcio y sulfato que obstruyen y destruyen los materiales base, tanto las resinas como las membranas (poliméricas o cerámicas).
Evaporación & cristalización	Las alternativas son factibles técnicamente pero los costos involucrados son extremadamente altos para grande volúmenes de efluente.
Técnicas de precipitación de iones sulfato con: <ul style="list-style-type: none"> • sales de bario (con y sin regeneración) y; • vía formación de etringita 	La precipitación con sales de bario es técnicamente factible pero resulta ser muy cara. Existen antecedentes de que la FAD es eficiente en la separación del BaSO ₄ , con adición de oleato de sodio. En el caso de la formación de etringita, existen antecedentes de patentes y de la existencia de estudios piloto, pero no se registran unidades industriales.

Estudios desarrollados en el sur de Brasil usando sales de aluminio (Policloruro de Aluminio-PAC y aluminato de potasio) e hidróxido de calcio en medio alcalino (pH igual a 12) para el tratamiento de drenaje ácido de minas de carbón, mostraron elevada eficiencia de remoción de iones de metales pesados y sulfatos, vía precipitación de los iones sulfato como sulfoaluminato de calcio hidratado (etringita) seguida de separación sólido-líquido por flotación por aire disuelto (FAD). Esta alternativa consiguió los estándares de emisiones requeridos por la legislación brasilera, alcanzando valores de remoción de 99% de Fe y Mn, 98% de Al y 77% de SO₄²⁻, en una sola etapa, cuando se aplico una razón másica

[PAC]:[Al⁺³]:[SO₄²⁻]=2:1,2;1. Esta opción presenta las siguientes ventajas: fácil de operar, elevada velocidad de separación sólido/líquido y eficiencias de remoción de sólidos sobre 98%.

A pesar de la eficiencia de los métodos de precipitación de los iones sulfato como etringita, los costos involucrados en reactivos para el consumo de acidez del DAM y el aumento del pH para niveles muy alcalinos y la elevada masa de lodos formados dificultan la aplicación de esta tecnología en el sector productivo.

Alternativas de remoción de iones sulfato en medio ácido: Numerosos investigadores han estudiado el

comportamiento del Policloruro de Aluminio (PAC) en el tratamiento de aguas y efluentes, inclusive sobre las distintas interacciones con el ión sulfato. Estudios recientes realizados en Brasil indican que el desempeño del PACs en la coagulación esta fuertemente relacionada con la distribución de especies de aluminio en solución (en función del pH), la basicidad (B) y la concentración de aluminio total (Al_T). La basicidad es la razón entre la concentración molar de iones hidroxilos (OH^-) y aluminio total.

Estudios sugieren que las especies solubles, designadas Al_a , son monómeros generados por las reacciones de hidrólisis y disociación. Las especies Al_b , son generadas por complejas reacciones de polimerización y son caracterizadas por unidades poliméricas con innumerables átomos de aluminio incluyendo, $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ (Al_{13} Keggin) y $Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}^{18+}$ (Al_{30} Keggin)). La fracción que precipita como hidróxido de aluminio representa la fase coloidal y es denominada Al_c .

Los análisis de potencial zeta indican que en pH 4.5 los coloides de aluminio (Al_c) presentan potencial eléctrico fuertemente positivo (+35 mV). Por lo tanto, la adsorción de los iones sulfato en la superficie de los coloides de aluminio ocurre vía interacción electrostática (compresión de la doble capa eléctrica) o por la formación de complejos de los aniones en la estructura de los coloides de aluminio.

Los antecedentes anteriores y los existentes en el mercado y en la literatura especializada permiten establecer las siguientes conclusiones:

- No existe proceso de bajo costo para abatir sulfatos presentes en aguas efluentes que contienen concentraciones inferiores a 2000-2600 mg/L. Esta concentración está dada por la solubilidad del $CaSO_4$;
- La precipitación de iones sulfato es posible con los siguientes reactivos: $Ca(OH)_2$, para concentraciones superiores al de la solubilidad del $CaSO_4$; con sales de Bario (principalmente $BaCl_2$); con sales de Plomo (principalmente $PbNO_3$) y con sales de Al (policloruros, cloruros y

nitratos) + sales de Calcio en razones estequiométricas fijas y en $pH > 10,5$. La separación de los precipitados es posible vía sedimentación o por flotación. En el caso de las sales de Ba y Pb sería posible realizar de forma conjunta con el $Mo-Fe(OH)_3$;

- El abatimiento de iones sulfato en conjunto con iones Mo es posible vía co-precipitación con quitina, un polímero natural extraído de crustáceos y sus subproductos. La separación es eficiente solamente en medio ácido ($pH < 5$) y su implementación industrial depende de la existencia de un mercado, grande, de fabricación de quitina industrial (no purificada);
- Precipitación con sales de aluminio (policloruros o cloruros) y cal a $pH > 10.5$. Existen antecedentes de la formación alternativa de Etringita ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$) con estos reactivos, menos caros y en menores concentraciones que el aluminato de sodio.
- Los resultados muestran que las interacciones entre los iones sulfatos y las especies solubles Al_b en pH 4,5 permiten la precipitación del complejo aluminio-sulfato en niveles mayores de aquellos obtenidos por la formación de hidróxidos de aluminio en agua desionizada y las especies coloidales Al_c adsorben los iones sulfato por mecanismos electrostáticas. Esta técnica aun se encuentra en fase de laboratorio y no hay perspectiva de su aplicación a nivel industrial.

3. 2 Aguas ácidas de minas y su tratamiento

El Drenaje Acido de Minas (DAM) es en este momento el problema ambiental mas serio encontrado en la extracción de carbón. En Brasil, principalmente en el estado de Santa Catarina y Rio Grande do Sul, la minería del carbón ha provocado impactos ambientales severos debido a los grandes volúmenes de DAM generados continuamente.

Los sulfuros de hierro (principalmente pirita, FeS_2) asociada a la matriz de carbón o en la forma de relaves depositado en tranques, son

oxidados y los elementos metálicos y sulfatos son disueltos en agua. Los cursos de agua superficiales y/o subterráneos contaminados con DAM presentan niveles de pH bajos (<3), elevada acidez, iones de metales pesados (Fe, Al y Mn, principalmente) y elevadas concentraciones de iones sulfato.

En función de la magnitud de los impactos ambientales generado por el DAM, es necesario investigar y desarrollar tecnologías tendiente a eliminar o minimizar dichos

impactos. Las investigaciones de deben ser orientadas a la:

- Prevención de DAM;
- Remediación de DAM usando PRB o barreras reactivas permeables, y;
- Tratamiento de DAM y reutilización o reciclaje del agua.

La tabla 7 resume algunos procedimientos para prevenir y controlar el DAM.

Tabla 7. Métodos para el control de DAM (adaptado de [5]).

Prevención, control, tratamiento y reúso de agua de DAM	Métodos preventivos	- Remoción/aislamiento de sulfuros - Eliminación de oxígeno por cobertura de agua - Eliminación de oxígeno por coberturas secas - Aditivos alcalinos - Bactericidas
	Métodos de contención	- Prevención do flujo de agua - Barreras reactivas permeables (PRB), que consisten en materiales reactivos localizados en la pasada de los contaminantes, considerado un método pasivo de tratamiento - Disposición en estructuras de contención
	Técnicas de tratamiento y remediación	- Neutralización y precipitación de hidróxidos y sulfuros - Separación por floculación y flotación o sedimentación lamelar - Métodos pasivos - "Bañados (wetlands) construidos" - Remoción de sulfato y iones Mn+2 por co-precipitación.

Proceso convencional: En relación al tratamiento de DAM el proceso convencional es normalmente dividido en dos etapas: neutralización del agua ácida con cal y precipitación de los iones de los metales, en la forma de hidróxidos y la separación por sedimentación de sólidos (lodo) en tranques. Un problema importante es que no existe un único valor de pH de precipitación, por ejemplo, Mn precipita y puede ser removido a pH 9-10, aumentando el consumo de cal viva.

La alternativa a la sedimentación es la flotación de los sólidos después de la floculación o hidrofobización con "colectores" (como en la flotación de minerales) [38]. Esta alternativa mostró ser la solución para el tratamiento da

DAM de la empresa Metropolitana S.A. en Criciúma-SC-Brasil [23].

Procesos NF-SL y NF-FAD: Los tratamientos activos aplicados en Brasil para DAMs de carbón se iniciaron entre 2003-2004, y de manera general consisten en la neutralización (N) con cal, precipitación química de los iones de metales pesados en la forma de hidróxidos ($Me(OH)_x$), seguida por la floculación (con polímeros floculantes) de los precipitados (F) y separación sólido-líquido por flotación por aire disuelto (proceso NF-FAD) o en sedimentadores de placa (procesos NF-SL y NF-Sedimentación). Entre el año 2006 y 2007 se realizaron

estudios para evaluar técnica y económicamente estos procesos. Los resultados de estos estudios mostraron que ambos procesos presentan eficiencias similares y remociones mayores que 90%, para todos los metales estudiados. La calidad del agua tratada cumple con los estándares para su utilización como agua no potable. Sin embargo los resultados de la evaluación económica indican que el costo operacional del proceso NF-SL es 50% menor que del proceso NF-FAD, US\$ 0,29 m⁻³ y 0,59 m⁻³, respectivamente. La evaluación comparativa a nivel industrial confirmó el menor costo operacional del proceso NF-SL, incorporando adicionalmente las siguientes ventajas, espacio reducido ocupado por los equipos y elevada eficiencia de remoción de los floculos generados. Se cree que estos estudios servirán de base para otros similares en el área, específicamente para el tratamiento activo involucrando la minería de los sulfuros metálicos.

Proceso de floculación-flotación: La floculación es una etapa de los procesos de tratamiento usadas con el objetivo de agregar las partículas pequeñas en suspensión, formando un agregado (floculo) con características más adecuadas (tamaño, peso y forma) para la separación sólido-líquido. Normalmente se han utilizado polímeros orgánicos y su eficiencia debe ser estudiada especialmente en diferentes niveles de pH. Los reactores convencionales de floculación, usados para la dispersión de los polímeros en la solución y para la colisión y crecimiento de los floculos, son operados con agitadores mecánicos en régimen de mezcla completa que resulta en zonas muertas en parte del tanque y costos elevados de energía. La floculación hidráulica fue investigada en los últimos años y un diseño de floculación en línea, denominado RGF®, fue propuesto por [12]. El RGF®, o reactor generador de floculos, es un reactor de floculación hidráulico en forma helicoidal y promueve el crecimiento de los floculos por la

transferencia de energía hidráulica a los agregados (floculos). Las principales ventajas del RGF son el reducido espacio ocupado por el equipo, floculos más compactos y con elevada velocidad de sedimentación.

El proceso de flotación ha sido extensivamente estudiado para la concentración de minerales y se encuentra totalmente incorporado en la mayoría de los procesos extractivos. Sin embargo, su aplicación como tecnología de descontaminación de efluentes líquidos no es muy conocida en este sector. La flotación puede ser definida como un proceso de separación de partículas (o agregados) o gotas vía adhesión a burbujas de aire. Las unidades burbujas - partículas (gotas) presentan una densidad aparente menor al del medio acuoso y "levitan" o "flotan" hasta la superficie de un reactor (celda de flotación) o interfase líquido/aire, de donde son removidos.

Las principales aplicaciones de este proceso es en la concentración de: Sulfuros, (Cu, Pb, Zn, Mo, etc.), Oxi-Minerales, (Mn, Nb, Arcillas, etc.), Minerales no metálicos, fosfatos, fluorita, etc., Metales nativos: Au, Ag, Hg, Carbón "metalúrgico", Sales soluble: KCl, NaCl, Yodo, Ácido Bórico.

En el caso de la flotación como proceso de descontaminación se realiza con microburbujas, de diámetros del orden de 15-100 micrómetros (µm) y con burbujas medianas (100-600 µm). En el primer caso, la capacidad de remoción, de carga, de estas burbujas es pequeña y no mayor de que 3-4 % de sólidos en peso.

Como la flotación es una operación donde operan múltiples variables, se hace necesario establecer algunas consideraciones, entre las cuales se destacan:

- El flujo a ser tratado (m³/h, m³/s or m³/dia) y la capacidad del equipo (tasa hidráulica o flujo máximo).

- La forma en que se presenta el (los) contaminante (s), si libres o formando complejos, quelatos, volátiles, si son inorgánicos u orgánicos o en mezclas. La concentración presente en el efluente y la norma de emisión;
- La forma en la cual se separa el (los) contaminante (s); como floculos, coágulos, adsorbidos o con tenso activos (flotación iónica). Esto es importante porque ciertos coágulos no resisten la turbulencia presente en los equipos.
- La necesidad de adicionar reactivos como colectores y espumantes, el pH, potencial redox, tiempo de residencia, tasa aire/sólidos, hold up de aire, flujo superficial de burbujas, temperatura, densidad, viscosidad, tensión interfacial, propiedades interfaciales de los agregados (carga, hidrofobicidad);
- Tipo de Flow-sheet; "rougher-cleaner", destino del producto flotado, reutilización del agua de proceso, características de la filtración del producto flotado, secado, parámetros económicos.

La flotación está expandiendo su potencial en varias áreas, en especial en el tratamiento de aguas de procesos y efluentes de la industria minero-metalúrgica. Los nuevos equipos y las técnicas disponibles permiten la remoción efectiva, entre otros, de iones, sólidos en suspensión, DQO, DBO, reactivos residuales y también el tratamiento de aguas para reciclo.

4. LA PROBLEMÁTICA DE LA REUTILIZACIÓN DE AGUAS

La reutilización de las aguas tratadas debe ser estrictamente reglamentada para que no ocurran accidentes por problemas de calidad de esta agua (presencia de coliformes, por ejemplo). Por otro lado, criterios muy rigurosos pueden impedir la práctica de reciclaje en la industria.

La práctica de reutilización de agua de procesos industriales (o efluente) tratada es una excelente forma de preservar los

recursos naturales y de gestionar el agua, sin embargo, debe realizarse simultáneamente con otras medidas de racionalización del uso del agua y prevención de la contaminación. Además, debe ser debidamente planificada para no generar riesgos en las actividades que la utilizaran. El establecimiento de estándares nacionales para la reutilización de agua, viables técnica y económicamente, y seguro para la salud de la población, es de extrema importancia. Por otro lado, esta legislación puede evitar riesgos y estimular la práctica de reutilización, teniendo una mayor aceptación pública y contribuir a una mayor preservación ambiental.

Muchas organizaciones establecen criterios para la calidad del agua que va a ser reutilizada extremadamente rígidos, similares a los criterios de calidad para uso potable, inhibiendo su práctica, especialmente para usos no nobles. Como ejemplo se puede citar la turbidez, para la cual muchas veces son requeridos valores inferiores a 2 NTU, niveles difíciles de alcanzar por los tratamientos. Estos estándares reflejan la preocupación que se tiene por la contaminación biológica (organismos patógenos e infecciosos) problemas que no están presente en las aguas acidas generadas en la minería.

Así como la turbidez, otros parámetros de calidad exigidos para el agua que va a ser reutilizada, como sólidos disueltos totales (SDT) y color, terminan siendo mas restrictivos que los estándares para agua potable en Brasil, según la Norma 518/2004 del ministerio de Salud. Estos no solo ocurre con parámetros establecidos por otros países, si no que también con aquellos establecidos por normas e instituciones nacionales.

Mas importante que enfocarse en una calidad próxima a la calidad de agua potable del agua para reutilización, debe aplicarse una gestión eficiente e identificar las distintas opciones de aplicaciones para el reuso del agua y establecer estándares para cada caso.

En Chile las NCH definen criterios de calidad para los diferentes usos que se le da al agua (calidad de agua para uso potable, para riego, para uso recreativo, etc)

En la definición de estándares deben ser considerados detalladamente, factores económicos, ambientales y sociales locales. En este contexto es importante que especialistas en ciencias sociales, económicas, salud pública y medio ambiente sean consultados, en razón de la independencia e interrelación de estos factores. Es fundamental también que existan mayores y mejores conexiones entre organizaciones gubernamentales/poder legislativo y universidades/centros de investigación. Finalmente, los estándares deben ser periódicamente revisados y actualizados acompañando siempre las nuevas investigaciones.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS CONSULTADAS

5.1 Prevención y remediación de DAM's

- [1] Amos, R.T., Mayer, K.U., Blowes, D.W. and Ptacek, C.J. *Environmental Science & Technology*. 38 (11) (2004) 3131-3138.
- [2] Birke, V., Burmeier, H. and Rosenau, D. *Fresenius Environmental Bulletin*. 12(6) (2003) 623-628.
- [3] Block, F., Parsons, S.C., Williams, D.R., Craynon, J.R. In: 2004 National Meeting of The American Society of Mining and Reclamation, April 18-24 (2004).
- [4] EPA. Technical Document. Acid Mine Drainage Prediction. EPA530-R-94-036 (1994) 48p.
- [5] Kontopoulos, A. Acid Mine Drainage Control. In: Effluent Treatment in the Mining Industry. Castro, S.H.; Vergara, F.; Sánchez, M.A (Eds.). University of Concepción (1998) 57-118.

5.2. Tratamiento de DAM's, remoción de iones reutilización y reciclaje de aguas

- [6] Bates, E., Mayer, K., Thun, R., Booth, R. Office of Research and Development. U.S.

Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio-USA. (2006) 1-8.

- [7] Brondani, L. B. , Gobbi, S. J., Carissimi, E., Rubio, J. In: *Marininha Aranha Rocha; Tânia Rodrigues da Cruz. (Org.). Jovens Pesquisadores: A ciência e o conhecimento do mundo*. Porto Alegre-RS: Editora UFRGS. 1(2004) 83-99.
- [8] Cadorin, L., Tabosa. E., Paiva, M., Rubio, J. IX Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales. CD-ROM Comisión 8 - Reciclaje y medio ambiente. La Habana, Cuba, (2006) 981-692.
- [9] Cadorin, L., Carissimi, E., Rubio, J. IV Congresso Internacional de Materiales. Pereira, Risaralda, Colombia, (2007) 849.
- [10] Carissimi, E. PhD Thesis, PPGEM-UFRGS, Porto Alegre, Brasil (In Portuguese) (2007).
- [11] Carissimi, E. Gomes, C.B.; Cadorin, L., Matiolo, E.; Rubio, J. XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil. 2 (2007) 401-408.
- [12] Carissimi, E., Rubio, J. *International Journal of Mineral Processing*. 75(3-4) (2005) 237-247.
- [13] Carissimi, E., Colling, A., Zaneti, R., Rubio, J. XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Natal, Brasil. 1(2005) 545-552.
- [14] Carissimi, E., Rubio, J., Rosa, J.J. *International Journal of Environmental and Pollution*. 30 (2) (2007) 193-208.
- [15] Ciminelli, V. S. T., Salum, M. J., Rubio, J., Peres, A. E. C. Em: Capítulo 13 do livro "Águas Doces no Brasil - Capital Ecológico, Uso e Conservação". 3ª Edição; Rebouças, Aldo da C.; Braga, Benedito; Tundisi, José Galizia. (Eds). Ed. Escrituras. (2006) 433-460.
- [16] Da Rosa, J. J., Santander, M., Souza, M. L., Rubio, J. *Minerales*. 57(243) (2002) 29-38.
- [17] Da Rosa, J.J., Rubio, J. *Minerals Engineering*. 18(7) (2005) 701-707.
- [18] Gao, B., Zhou, W., Yue, Q., Liu, L., Wang, Y. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 278 (2006) 235-240.
- [19] Kun, L. E. *Anglo American Research Laboratories*. (1972).
- [20] Lopez, O. *InduAmbiente. Revista de Descontaminación Industrial, Recursos*

- Energéticos y Ecología, Santiago - Chile. 17 (98) (2009) 43.
- [21] Maree, J.P., Strydom, W. F. Water Research. 19 (9) (1985)1101-1106.
- [22] Maree, J.P., Strydom, W. F. Water Research. 21, (2) (1987) 141-146.
- [23] Menezes, C. T. B., Leal Filho, L. S., Santo, Y. L., Rubio, J., Rosa J. J., Galatto, S. L., Izidoro, G. XX ENTMME-Florianópolis. 2 (2004) 599-607.
- [24] Morris, M. E., Levy, G. Journal of Toxicology - Clinical Toxicology. 20 (1983) 107-114.
- [25] Nunes, D.G., Soares, A.C., Da Rosa, J.J., Rubio, J. XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Florianópolis, Brasil. 2 (2004) 591-598.
- [26] Parker, D.R., Bertsch, P.M. Environmental Science & Technology. 26 (5) (1992) 908-914.
- [27] Rodrigues, R.T., Rubio, J. International Journal of Mineral Processing. 82 (1) (2007)1-13.
- [28] Rubio J., Souza M.L. y Smith R.W. Minerals Engineering. 15 (3) (2002)139-155.
- [29] Rubio, J. InduAmbiente. Revista de Descontaminación Industrial, Recursos Energeticos y Ecología, Santiago - Chile. 15 (86) (2007) 24-28.
- [30] Rubio, J. Memorias del XVI Congresso Internacional de Metalurgia Extractiva Dr. Manuel Méndez Nonell, In Memoriam, Saltillo, Coahuila, México. CD-ROM, CURS 03- Notas. 26-28 Abril (2006) 1-47.
- [31] Rubio, J. Em Flotation and Flocculation: From Fundamentals to Applications. Rubio, J.. Proceedings from Strategic Conference and Workshop, Hawaii, 2002, Edited by Ralston, J., Miller, J., Rubio, J. (2003) 17-32.
- [32] Rubio, J., Tessele, F. En: Capítulo 16 do livro "Tratamiento de Minérios 3ª Edição"; A.B. da Luz, J. A. Sampaio, M.B de M. Monte y S. L. de Almeida (Eds), CETEM-CNPq-MCT. (2002) 639-700.
- [33] Rubio, J., Carissimi, E. International Journal of Mineral Processing. 75 (3-4) (2005) 237-247.
- [34] Rubio, J., Carissimi, E., Gomes, C.B., Cadorin, L., Matiolo, E. In: XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Ouro Preto-MG/Brazil. 2 (2007) 401-408.
- [35] Rubio, J., Carissimi, E., Rosa, J.J. International Journal of Environment and Pollution. 30 (2007) 193-208.
- [36] Rubio, J., Oliveira, C., Silva, R. Em: Capítulo 17 do livro "Tratamento de Minérios". CETEM - Centro de Tecnologia Mineral. (Org.). Rio de Janeiro. (2010) 753-793.
- [37] Rubio, J., Silva, R. D. R., Silveira, A. N. International Journal of Mineral Processing. 93 (2009) 103-109.
- [38] Rubio, J., Tessele, F. Em: Capítulo 16 do livro "Tratamento de Minérios 4ª Edição"; Da Luz, A. B.; Sampaio, J. A., Monte, M. B. de M., De Almeida, S. L. (Eds). CETEM-CNPq-MCT. (2004) 639-699.
- [39] Rubio, J., Tessele, F. Em: Capítulo 11 do livro "Introdução ao Tratamento de Minérios" . Valadão, G.E.S., Araújo, A.C. (organizadores), Editora UFMG, Belo Horizonte. (2007) 211-223.
- [40] Rubio, J., Zaneti, R.N. Desalination and Water Treatment. 8 (2009) 1-8.
- [41] Santander, M. InduAmbiente. Revista de Descontaminación Industrial, Recursos Energéticos y Ecología, Santiago - Chile. 15 (87) (2007) 52-54.
- [42] Santander, M., Valderrama L., Guzmán, D., Rivera, A., Aguilar, C. XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Gramado, RS, Brasil. 2 (2009) 105-112.
- [43] Silva, R. D. R. T. MSc Thesis. Departamento de Engenharia de Minas, UFRGS, Porto Alegre-Brazil (2009).
- [44] Silva, R., Rubio, J. In: Wolkersdorfer, Ch. & Freund, A.: Mine Water & Innovative Thinking. Sydney, Nova Scotia (CBU Press). (2010) 187-191.
- [44] Silva, R., Rubio, J. Tendências Tecnológicas Brasil Mineral, ano XXV (290) (2009) 52-63.
- [45] Silva, R., Rubio, J. International Journal of Coal Preparation and Utilization. 29 (2009) 192-202.
- [46] Silva, R., Silveira, A. N. y Rubio, J. XXVIII Convención Internacional de Minería, AIMMGM AC, Veracruz, México, Anais em CD-ROM. (2009).
- [47] Silva, R., da Silveira, A. N., Rubio, J. VI International Mineral Processing Seminar -

Procemin2009. Santiago, Chile. (2009) 513-522.

[48] Silva, R., Rubio, J. XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Gramado, RS, Brasil, Setembro 2009. 2 (2009) 381-390.

[49] Silva, R.D., Rubio, J., Cadornin, L.M. Minerals Engineering. 23 (15) (2010) 1220-1226.

[50] Silveira, A. N., Silva, R., Rubio, J. International Journal of Mineral Processing. 93 (2009) 103- 109.

[51] Silveira, A.N., Silva, R.D.R., Rubio, J. III Workshop Gestão e Reuso de Água na Indústria. Florianópolis, Santa Catarina, Brasil. CD-ROM: artigo 27, Novembro 2007.

[52] Silveira, A.N., Silva, R.D.R., Rubio, J. VI Simpósio Internacinal de Qualidade Ambiental da Associação Brasileira de Engenharia Sanitária (ABES). Porto Alegre-RS. CD-ROM: artigo: T073, Maio 2008.

[53] Singh, G., Song, L. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 281 (2006), 138-146, 2006.

[54] Taffarel, S. R., Gomes, C. S., Rubio, J. Encontro Brasileiro de Adsorção, EBA 2010. Foz do Iguaçu, 2010.

[55] Taffarel, S.R., Rubio, J. Minerals Engineering. V. 23, n. 14, p. 1131-1138, 2010.

[56] Taffarel, S.R., Rubio, J. Anais do 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. CD-ROM pdf. 102-031, p. 455-466, Porto de Galinhas, Novembro 2008.

[57] Tang, D., Wang, H., Gregory, J. Environmental Science Technology. 36 (2002) 1815-182.

[58] Tessele, F., Da Rosa, J.J., De Souza, M.L., Rubio, J. Saneamento Ambiental. Ano XV. 115 (2005) 38-45.

[59] Xu, Y., Wang, D., Tang, H..Journal of Environmental Science. 16 (3) (2004) 420-422.