

CARLYLE TORRES BEZERRA DE MENEZES

**TRATAMENTO DE EFLUENTES ÁCIDOS DE MINA POR
NEUTRALIZAÇÃO E REMOÇÃO DE METAIS**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do Título de Doutor em Engenharia.

São Paulo
2003

CARLYLE TORRES BEZERRA DE MENEZES

**TRATAMENTO DE EFLUENTES ÁCIDOS DE MINA POR
NEUTRALIZAÇÃO E REMOÇÃO DE METAIS**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do Título de Doutor em Engenharia.

Orientador:
Prof. Dr. Laurindo de Salles Leal Filho

São Paulo
2003

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Sebastião Jefferson e Alcinda Menezes (*in memoriam*), pelo amor e carinho que me dedicaram, pela educação que me deram, e pelo exemplo de vida que me deixaram.

A minha esposa, Jezione e meus filhos, Carlyle Filho, Ítalo e Breno pelo carinho e compreensão sempre demonstrados.

Guia o meu olhar, Senhor!

Se Tu mesmo me experimentares a fé. E me fizeres caminhar em plena cerração, sem divisar meio-palmo diante de mim, mesmo que o passo vacile faze com que o olhar, tranqüilo, iluminado seja testemunho vivo de que Te levo comigo e estou em paz!

Se Tu mesmo consentires que o ódio nos sitie, e prepare armadilhas, e torça intenções, e desfigure, que o olhar de Teu Filho derrame serenidade e amor através dos meus olhos.

(D. Helder Câmara)

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Laurindo de Salles Leal Filho, pela orientação da presente tese e pelo relacionamento amigo que sempre demonstrou.

Aos amigos e colegas do Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas – IPAT, Maria da Glória Santos, Terezinha Lúcio, Eduardo de Oliveira Nosse e Éder Luiz Santo pela colaboração nos trabalhos de campo e de laboratório.

Um agradecimento especial ao colega Robson dos Santos que nos momentos finais, quando o cansaço de toda a jornada já se fazia presente, contribuiu com o seu apoio e incentivo.

Às empresas, Carbonífera Metropolitana S.A. e Coperminas, pela colaboração nos experimentos, fornecimento de amostras, análises químicas e físico-químicas.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da USP, pelo companheirismo demonstrado em todos os momentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da USP e a UNESCO, na pessoa da Professora Dra. Vanilde Citadini Zanette pela presença amiga em todos os momentos.

A minha esposa e meus filhos pelo carinho e compreensão sempre demonstrados. Aos meus irmãos e irmãs e toda a minha família pelo estímulo e apoio em todos os momentos.

Aos meus pais, que certamente na dimensão em que se encontram, continuam a me estender o seu infinito amor. Este trabalho é dedicado a vocês.

A Deus por ter me orientado e iluminado em todas as horas, principalmente naquelas horas mais difíceis.

RESUMO

Este trabalho apresenta e discute resultados de atividades de pesquisa e desenvolvimento executadas com um efluente aquoso produzido por drenagem ácida de mina na Carbonífera Metropolitana, Siderópolis, Santa Catarina. O efluente em questão apresenta pH muito baixo ($2,8 < \text{pH} < 3,0$) e contém metais pesados (Fe, Mn e Zn) em concentrações superiores às permitidas pela legislação ambiental estadual. Duas rotas principais de processo foram exploradas: (i) precipitação de hidróxidos de metais pesados (por neutralização) seguida por sua flotação por ar dissolvido (FAD) e (ii) adsorção de metais em turfa, seguida de neutralização do efluente. A primeira rota foi capaz de produzir um efluente final que apresentou pH igual a 8,6 e concentração de metais pesados abaixo dos limites impostos pela legislação estadual. Por outro lado, a segunda rota não removeu zinco e manganês do efluente de maneira eficiente e, por esta razão, foi descartada. Várias substâncias alcalinas foram usadas para neutralizar o efluente e precipitar os hidróxidos de metais pesados: NaOH, CaO e BaO. Resultados obtidos em escala de laboratório indicaram que todas elas foram capazes de neutralizar o efluente e precipitar os hidróxidos de metais. Todavia, CaO foi considerada a substância mais adequada, levando em consideração seu preço, consumo e disponibilidade no Sul do Brasil. As melhores condições verificadas para flotar hidróxidos de metais pesados via FAD foram: $8,5 < \text{pH} < 8,8$; oleato de sódio (75mg/L) e taxa de reciclo de 40%. Após 1.792 horas de operação contínua de uma planta piloto com capacidade de tratar 5m³/h de efluente, foi possível determinar uma remoção média de Fe, Mn e Zn de 97,33%, 92,57% e 97,50%, respectivamente. O efluente final produzido pela planta piloto apresentou pH e concentração de Fe, Mn e Zn dentro dos limites permitidos pela legislação ambiental. O consumo de CaO e oleato de sódio na planta piloto foi de 0,233 kg/m³ e 0,023 kg/m³, respectivamente. Tais resultados encorajadores subsidiaram a redação de um pedido de patente e motivaram a Carbonífera Metropolitana a projetar uma unidade industrial.

ABSTRACT

This work presents and discusses results from research and development activities performed on aqueous effluent produced by acid mine drainage at Carbonífera Metropolitana, Siderópolis, Santa Catarina. The concerned aqueous effluent presents very low pH ($2.8 < \text{pH} < 3.0$) and contains heavy metals (Fe, Mn, Zn) in concentrations higher than those allowed by local legislation. Two main processing routes were explored: (i) precipitation of heavy metals hydroxides (by neutralization) followed by dissolved air flotation (DAF) of precipitates e (ii) adsorption of heavy metals onto peat, followed by further effluent neutralization. In laboratory scale, the first route was capable of producing a final effluent that presented $\text{pH}=8,6$ and concentration of heavy metals under the limits posed by local legislation. Conversely, the second route did not remove Zn and Mn efficiently from solution and, thus, was disregarded. Several alkaline substances were used to neutralize the effluent and to precipitate heavy metals hydroxides: NaOH, CaO and BaO. Results from laboratory scale indicated that all of them were able to neutralize the effluent and to precipitate heavy metals accordingly. However, CaO was considered the most suitable substance, taking into consideration its price, consumption and availability at the Southern of Brazil. The best laboratory conditions to float heavy metals hydroxides by DAF were: $8,5 < \text{pH} < 8,8$; sodium oleate (75 mg L^{-1}) and recycle rates of 40%. After 1.792 hours of continuous running of pilot plant (capacity to treat $5 \text{ m}^3/\text{h}$), the rate of removal of Fe, Mn and Zn were, respectively: 97,83%, 92,57% and 97,50%. The final effluent produced by pilot plant presented pH and heavy metals concentration in accordance to local environmental legislation. The consumption of CaO and sodium oleate in the pilot plant were 0.233 kg/m^3 and 0.023 kg/m^3 , respectively. These good results were used to write a patent and encouraged Carbonífera Metropolitana, who sponsored the research, to build an industrial plant.



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 CEP 05508-900 São Paulo, SP
Telefone: (011) 818-5322/818-5435 Fax: (011) 818-5721

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS E DE PETRÓLEO

ERRATA

1. Na página 52, no final do segundo parágrafo, a palavra “contanto” está solta na frase. Leia-se: O PZR é medido em concentração de PDI de primeira ordem.
2. Na página 60, segundo parágrafo, onde se lê “o íon metálico está firmemente ligado as reações orgânicas, leia-se “o íon metálico está firmemente ligado aos grupos polares presentes na interface turfa/solução.
3. Na tabela 8.6, página 73, onde se lê “Cão” o correto é CaO.
4. Na página 80, onde se lê “corrigindo-se o pH de sódio”, leia-se “corrigindo o pH com hidróxido de sódio”.
5. O orientador faz absoluta questão de ressaltar o papel desempenhado pela empresa Aquaflot (e seu mentor, o prof. Dr. Jorge Rubio da UFRGS) na montagem da célula de flotação FAD que operou em escala contínua e também agradecer pelo auxílio no “start-up” do equipamento.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 | OBJETIVOS E RELEVÂNCIA | 3 |
| 3 | GERAÇÃO E PREVENÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA | 4 |
| 4 | TRATAMENTO DE EFLUENTES DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA | 7 |
| 4.1 | Processos de Neutralização..... | 7 |
| 4.2 | Outras técnicas de tratamento da DAM..... | 13 |
| 4.3 | Técnicas reconhecidas e emergentes aplicáveis ao tratamento da DAM | 15 |
| 5 | NEUTRALIZAÇÃO E PRECIPITAÇÃO DE HIDRÓXIDOS METÁLICOS..... | 19 |
| 5.1 | Sistemas de Neutralização da DAM..... | 22 |
| 5.1.1 | Neutralização com cal virgem ou extinta | 23 |
| 5.1.2 | Sistema de neutralização com calcário..... | 25 |
| 5.1.3 | Neutralização combinada com calcário e cal..... | 28 |
| 5.1.4 | Neutralização com soda residual e cinzas de carvão..... | 28 |
| 6 | FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO | 30 |
| 6.1 | Mecanismos de formação de microbolhas e adesão bolha/partícula..... | 36 |
| 6.2 | Dimensionamento da célula FAD | 40 |
| 7 | SORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM TURFA..... | 42 |
| 7.1 | Sorção de metais na interface turfa/solução aquosa..... | 46 |
| 7.2 | Interfaces com cargas elétricas | 48 |
| 7.3 | Classificação de íons metálicos segundo Pearson..... | 53 |
| 7.4 | A eficiência da turfa na remoção de metais pesados..... | 58 |
| 8 | PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS..... | 62 |
| 8.1 | Coleta e preparação das amostras | 62 |
| 8.2 | Caracterização dos efluentes..... | 66 |
| 8.3 | Ensaio de caracterização da turfa | 68 |
| 8.3.1 | Determinação Qualitativa do Grau de Decomposição (GDT)..... | 69 |
| 8.3.2 | Análise granulométrica..... | 70 |
| 8.3.3 | Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) | 70 |
| 8.3.4 | Análise elementar - CHNS | 71 |
| 8.3.5 | Análise imediata e de cinzas | 72 |
| 8.3.6 | Análise por espectrometria de infravermelho | 73 |
| 8.3.7 | Análise por microscopia eletrônica | 74 |
| 8.4 | Preparação das amostras de turfa para ensaios de adsorção | 76 |
| 8.5 | Ensaio de tratamento com turfa | 77 |
| 8.6 | Neutralização e precipitação de oxi-hidróxidos metálicos | 79 |
| 8.6.1 | Neutralização com soda (NaOH) diluída a 10%..... | 79 |
| 8.7 | Flotação por ar dissolvido (FAD) | 79 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 8.7.1 | Preparação dos coletores | 80 |
| 8.7.2 | Ensaio de flotação..... | 80 |
| 9 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 85 |
| 9.1 | Remoção de metais por adsorção na interface turfa/solução..... | 85 |
| 9.2 | Neutralização e precipitação de cátions metálicos e sulfatos | 92 |
| 9.2.1 | Precipitação de cátions | 93 |
| 9.2.2 | Precipitação e remoção de sulfatos | 96 |
| 9.3 | Ensaio de flotação por ar dissolvido | 98 |
| 9.3.1 | Ensaio em escala de bancada (batelada) | 99 |
| 9.3.2 | Ensaio contínuo de tratamento da DAM | 101 |
| 9.4 | Otimização do método proposto para o tratamento da DAM..... | 104 |
| 9.5 | Estação de tratamento em escala piloto..... | 105 |
| 10 | CONCLUSÕES | 110 |
| 11 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 113 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 3.1- | Drenagem ácida resultante da mineração de carvão. Observa-se forte coloração vermelho-laranja, decorrente da alta concentração em íons Fe^{3+} . Localidade de São Roque, município de Forquilha, Santa Catarina (Julho, 2002)..... | 5 |
| Figura 4.1- | Fluxograma simplificado do sistema de neutralização por meio da adição de cal em reatores seguido da separação sólido/líquido em bacia. | 8 |
| Figura 4.2- | Diagrama de precipitação de hidróxidos metálicos. Fonte: Sawyer et al. (1994)..... | 9 |
| Figura 4.3- | Solubilidade de hidróxidos metálicos (adaptado de US EPA, 1983). | 10 |
| Figura 4.4- | Diagrama simplificado de Eh x pH. Fonte: Adaptado de Garrels; Christ (1965) e Franco (1989). | 11 |
| Figura 5.1- | Fluxograma simplificado da neutralização com a adição de cal nos reatores seguida da separação sólido/líquido em tanques clarificadores (adaptado de RITCEY, 1989). | 24 |
| Figura 5.2- | Neutralização com calcário no leito do curso d'água. Fonte: Pessoa (1979)..... | 27 |
| Figura 5.3- | Neutralização com calcário pulverizado. Fonte: Pessoa (1979)..... | 27 |
| Figura 5.4- | Neutralização com calcário em tambor rotativo. Fonte: Pessoa (1979). | 27 |
| Figura 6.1- | Saturador de ar utilizado em uma célula FAD piloto (FÉRIS, 2001). | 31 |
| Figura 7.1- | Modelo atual da dupla camada elétrica. Fonte: adaptado de Parks (1975). | 50 |
| Figura 8.1- | Ponto denominado A4 situado na saída do sistema esgotamento de águas do subsolo, município de Forquilha, Santa Catarina. | 65 |
| Figura 8.2- | Ponto E1 MEF, situado na saída de sistema de bacias de decantação, município de Treviso, Santa Catarina. | 65 |
| Figura 8.3- | Ponto E ₀ MCE, situado no tanque de captação das águas de percolação de pilhas de carvão beneficiado. Local: Vila Fiorita, município de Siderópolis, Santa Catarina. | 66 |
| Figura 8.4- | Micrografia da turfa <i>in natura</i> , com a presença de estruturas celulósicas remanescentes, 100 X..... | 75 |
| Figura 8.5- | Ensaio de tratamento com turfa sob agitação magnética constante. | 77 |
| Figura 8.6- | Ensaio de tratamento em coluna com turfa. | 78 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| Figura 8.7- | Sistema FAD utilizada nos ensaios em escala de bancada..... | 81 |
| Figura 8.8- | Esquema FAD para ensaios em bancada..... | 82 |
| Figura 8.9- | Célula FAD utilizada nos ensaios contínuos para o tratamento da DAM. | 83 |
| Figura 8.10- | Célula FAD utilizada nos ensaios em escala piloto..... | 84 |
| Figura 9.1- | Espectros de absorção no infravermelho da turfa antes e após a sorção. | 85 |
| Figura 9.2- | Variação do pH em função do tempo de adsorção. | 88 |
| Figura 9.3- | Ensaio de adsorção de cobre em diferentes tipos de turfa. | 88 |
| Figura 9.4- | Ensaio de adsorção de ferro em diferentes tipos de turfa. | 89 |
| Figura 9.5- | Ensaio de adsorção de zinco em diferentes tipos de turfa. | 90 |
| Figura 9.6- | Ensaio de adsorção de Manganês em diferentes tipos de turfa. | 91 |
| Figura 9.7- | Remoção de Ferro total por meio da precipitação. | 94 |
| Figura 9.8- | Remoção de manganês por meio de precipitação. | 94 |
| Figura 9.9- | Remoção de zinco por meio de precipitação. | 95 |
| Figura 9.10- | Percentuais de remoção de cátions metálicos e sulfatos. | 98 |
| Figura 9.11- | Eficiência do processo em função da variação da concentração do coletor..... | 102 |
| Figura 9.12- | Eficiência do processo em função da variação da taxa de reciclo. | 103 |
| Figura 9.13- | Variação do percentual de remoção em função do pH. | 105 |
| Figura 9.14- | Fluxograma proposto para o tratamento com FAD (testes contínuos). Fonte: Sistema FAD – IPAT/AQUAFLOT. | 106 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|--------------|---|-----|
| Tabela 4.1- | Equivalências de alcalinidade para o tratamento da DAM. | 8 |
| Tabela 4.2- | Técnicas de tratamento da drenagem ácida. | 14 |
| Tabela 4.3- | Técnicas de flotação aplicadas ao tratamento de efluentes. | 16 |
| Tabela 5.1- | Custos comparativos de tratamento da DAM com cal. | 21 |
| Tabela 5.2- | Eficiência nos processos de neutralização. | 22 |
| Tabela 7.1- | Composição elementar de ácidos fúlvicos (AF) e ácidos húmicos (AH) em solo. | 43 |
| Tabela 7.2- | Estimativa da abundância de grupos funcionais (meq.g ⁻¹) em termos de ácidos fúlvicos e húmicos em solo. | 44 |
| Tabela 7.3- | pH das turfas. | 45 |
| Tabela 7.4- | Composição Química da Turfa. | 46 |
| Tabela 7.5- | Classificação dos receptores e doadores. R = radical alquil ou aril. | 56 |
| Tabela 8.1- | Metodologia utilizada na coleta de amostras (NBR 9898/87). | 63 |
| Tabela 8.2- | Métodos analíticos utilizados na caracterização dos efluentes. | 67 |
| Tabela 8.3- | Classificação das turfas pela escala de humificação de Van Post. | 70 |
| Tabela 8.4- | Resultados da CTC das amostras de turfa. | 71 |
| Tabela 8.5- | Análise elementar e razões atômicas das amostras estudadas. | 72 |
| Tabela 8.6- | Características físicas, químicas e físico-químicas da turfa. | 73 |
| Tabela 9.1- | Atribuições das principais bandas de absorção no infravermelho da turfa antes e após o processo de sorção. | 86 |
| Tabela 9.2- | Variação do pH durante os ensaios de adsorção em turfa (pH inicial = 2,93). | 87 |
| Tabela 9.3- | Precipitação de cátions com adição de substâncias alcalinas (CaO; NaOH). | 93 |
| Tabela 9.4- | Condições experimentais dos ensaios. | 96 |
| Tabela 9.5- | Resultados dos ensaios de neutralização e remoção de íons sulfato por FAD. | 97 |
| Tabela 9.6- | Os índices de remoção (% R) obtidos nos ensaios. | 97 |
| Tabela 9.7- | Condições experimentais dos ensaios. | 99 |
| Tabela 9.8- | Resultados obtidos nos ensaios de FAD em escala de bancada. | 100 |
| Tabela 9.9- | Condições experimentais dos ensaios. | 101 |
| Tabela 9.10- | Resumo dos ensaios contínuos na célula FAD. | 102 |
| Tabela 9.11- | Percentuais de remoção em função da variação do pH. | 104 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 9.12- Resultados dos ensaios de tratamento de efluentes em escala piloto. | 107 |
| Tabela 9.13- Resultados dos ensaios em escala piloto. | 108 |

1 INTRODUÇÃO

A região Sudeste de Santa Catarina, mormente a micro-região de Criciúma, vem se destacando no cenário mineral brasileiro desde o início do século XX como importante produtor de carvão mineral. Se por um lado, a vocação mineira regional tem contribuído para seu progresso econômico; por outro lado, esta mesma atividade tem sido a principal causadora de severo impacto ambiental e social. Tal situação se tornou mais crítica a partir dos anos 70 do século passado, quando o Governo Federal criou grande incentivo para o aumento da produção do carvão nacional. A degradação ambiental causada pela mineração tem sido evidenciada através da formação de drenagem ácida de mina (DAM), poluição do ar e da água, impacto visual, perda de áreas agriculturáveis, assim como subsidência em zona rural e urbana (SANCHEZ et al., 1994).

No que diz respeito à poluição das águas, informações recentes geradas pelo IPAT (Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas da Universidade do Extremo Sul Catarinense) ilustra a extensão e gravidade do problema (ALEXANDRE; KREBS, 1996; ALEXANDRE, 1999):

- i Dois terços dos rios e córregos da região apresentam pH bastante ácido, grande aporte de sedimentos, além de altas concentrações de metais pesados e sulfatos;
- ii Em efluentes das carboníferas, verificou-se elevada acidez e baixos valores de pH do meio ($2,5 < \text{pH} < 3,5$), sendo que em alguns rios e córregos foram encontrados valores inferiores a $\text{pH} = 2,5$;
- iii Em efluentes de DAM, detectou-se a presença de metais pesados em concentrações acima dos limites recomendados pelo órgão ambiental estadual FATMA – Fundação do Meio Ambiente, tais como: ferro (205 mg/L), manganês (22 mg/L) e zinco (7,6 mg/L), entre outros de menor abundância;
- iv Em efluentes de subsolo e drenagem de infiltração de bacias de decantação, encontraram-se valores de acidez total na faixa de 1700 a 2810 mg/L de CaCO_3 e concentrações de sulfato entre 3600-4500 mg/L.

A contaminação das águas subterrâneas e superficiais da micro-região de Criciúma se mantém em constante atividade devido a três fatores de grave importância (CETEM; CANMET, 2000):

- i Nas bacias hidrográficas dos rios Araranguá, Tubarão e Urussanga, encontram-se depositados mais de 370 milhões de metros cúbicos de rejeitos e estéreis oriundos da indústria carbonífera. Tais depósitos constituem uma fonte permanente de geração de drenagem ácida;
- ii Águas drenadas de minas em atividade, bem como a captação de águas de lagoas ácidas resultantes de minas a céu aberto paralisadas, córregos e rios da região, alimentam os circuitos de beneficiamento de carvão e rejeitos, gerando uma vazão estimada de aproximadamente 138.000 m³/dia de efluentes ácidos. As águas não aproveitadas nestes circuitos terminam infiltrando-se nas bacias de decantação ou mesmo contaminando diretamente os recursos hídricos da região;
- iii Nessa vazão, não estão incluídos e calculados os volumes de DAM gerados por minas abandonadas ou paralisadas sem as devidas medidas de impermeabilização ou qualquer tipo de tratamento dos efluentes. Essas fontes de poluição são objeto de um recente levantamento visando a sua identificação para o posterior equacionamento do problema ambiental causado.

A Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) vem dando sua contribuição para o gerenciamento do problema, seja através de extenso programa de monitoramento ambiental, seja através de pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes da indústria carbonífera. Dentro deste contexto, o presente trabalho se insere, na perspectiva de encontrar e propor soluções para o tratamento/controle de efluentes de DAM, fator decisivo para a reabilitação ambiental de extensas áreas degradadas pela mineração de carvão.

2 OBJETIVOS E RELEVÂNCIA

Como visto no capítulo 1, a drenagem ácida de mina (DAM) oriunda das atividades da mineração de carvão constitui uma grave fonte de poluição das águas superficiais e subterrâneas da micro-região de Criciúma, criando condições impróprias à sobrevivência de seres vivos nesse habitat, além de limitar seu uso doméstico e/ou industrial. Tamanho passivo ambiental constitui enorme barreira ao desenvolvimento regional auto-sustentado, justificando:

- I Pesquisa e desenvolvimento de tecnologia adequada ao tratamento de efluentes de drenagem ácida oriunda da mineração de carvão;
- II Escolha deste assunto como tema para uma tese de doutoramento em engenharia.

Com base nas premissas (I) e (II), delinear-se os objetivos deste trabalho:

- i Levantar o estado da arte no tratamento de efluentes de drenagem ácida de mina (DAM), trazendo tais informações para a realidade da região carbonífera de Santa Catarina;
- ii Selecionar técnicas mais factíveis e/ou potencialmente promissoras, aplicando-as em escala de bancada aos efluentes da mineração de carvão;
- iii Avaliar o desempenho das técnicas utilizadas, discutindo os mecanismos envolvidos e elegendo as mais indicadas sob o ponto de vista técnico e ambiental;
- iv Aplicar as técnicas mais promissoras em escala piloto, propondo um fluxograma de tratamento.

3 GERAÇÃO E PREVENÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

Drenagem ácida de mina (DAM) é um termo utilizado para descrever o resultado do processo de oxidação de minerais sulfetados quando expostos à ação da água e oxigênio atmosférico. Trata-se, pois, do resultado de uma série complexa de reações químicas que envolvem:

- i Geração de ácido sulfúrico devido à oxidação dos sulfetos. Via de regra, a cinética de oxidação é acelerada por atividade bacteriológica;
- ii Solubilização de metais que, em função da acidez/basicidade do meio, podem precipitar na forma de hidróxidos e/ou outros compostos como sulfatos ou oxi-hidróxidos.

As principais fontes de geração da DAM são as minas a céu aberto/subterrâneas além de depósitos de rejeitos, estéreis ou concentrados de sulfetos quando expostos às intempéries. Essas fontes podem permanecer ativas durante décadas ou até centenas de anos, mesmo após o fechamento das minas (KONTOUPOLOS, 1998).

A DMA não é um fenômeno identificado recentemente. Os seus efeitos sobre o meio ambiente são conhecidos desde os tempos medievais. No início da Idade Moderna, foram descritos os impactos ambientais causados por atividades mineiras, como a contaminação de córregos e rios, a destruição da flora e da fauna em decorrência das atividades de lavra e beneficiamento de minérios (AGRÍCOLA apud KONTOUPOLOS., 1998). Contribuíram de forma significativa para o conhecimento atual acerca da formação da DAM os estudos sobre a influência dos fatores mineralógicos, tais como tamanho das partículas, estrutura cristalina do mineral, porosidade, dentre outros, que são importantes na formação da drenagem ácida de mina (CARUCCIO, 1968). As pesquisas acerca dos mecanismos de oxidação da pirita pelo O_2 atmosférico, com a conseqüente produção de sulfatos, formas reduzidas (Fe^{2+}) ou oxidadas de ferro (Fe^{3+}) e a presença dos íons H^+ em solução, contribuíram para uma melhor compreensão dos equilíbrios químicos envolvidos (SINGER; STUMM, 1970). A figura 3.1 ilustra uma situação típica de uma

drenagem ácida formada em virtude da oxidação da pirita contida nos rejeitos de uma mina de carvão.



Figura 3.1- Drenagem ácida resultante da mineração de carvão. Observa-se forte coloração vermelho-laranja, decorrente da alta concentração em íons Fe^{3+} . Localidade de São Roque, município de Forquilha, Santa Catarina (Julho, 2002).

Métodos de previsão da formação da DAM foram apresentados por Ferguson; Ericson (1987), compreendendo os estudos comparativos entre minas paralisadas e em funcionamento, modelamento paleoambiental e geológico, bem como provas geoquímicas, tanto estáticas quanto dinâmicas. Técnicas de controle e remediação das áreas degradadas pela mineração subterrânea de carvão foram utilizadas com a aplicação dos processos de inundação e construção de vedamento a seco (*dry seals*), assim como o controle da infiltração de água por meio de cobertura e plantio, de acordo com Ritcey (1989) e Kontopoulos (1998).

Dentre as técnicas empregadas para a prevenção e controle da geração de DAM, estão os processos de impedimento da oxidação, com a supressão do aporte de oxigênio, a saturação em água por meio de depósitos submersos, bem como com a utilização de coberturas impermeáveis ao oxigênio (FERGUSON; FILION, 1989). Outros procedimentos utilizaram métodos de supressão do aporte de água, com o desvio das drenagens e a instalação de um sistema de drenos nas barragens de

rejeitos e áreas contaminadas, construindo-se um sistema de captação da drenagem superficial e profunda no interior dessas instalações (PALMER, 1992).

Podemos considerar que, de forma geral, o gerenciamento dos problemas ambientais causados pela DAM englobam duas grandes vertentes:

- i Processos profiláticos, fundamentados em mecanismos que evitem ou minimizem a geração da DAM;
- ii Processos terapêuticos, que objetivam o tratamento físico-químico do efluente, após ele já ter sido gerado, sendo este o escopo principal desta tese.

4 TRATAMENTO DE EFLUENTES DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

Um efluente de drenagem ácida de mina obrigatoriamente deverá conter alta acidez (evidenciada por baixo pH), alta concentração de metais pesados e sulfatos; além de sólidos dissolvidos. Por isso, um sistema de tratamento deverá envolver três aspectos principais: neutralização, remoção de metais pesados e remoção dos sólidos suspensos (naturais ou gerados no processo de tratamento). Serão aprofundados nos capítulos seguintes os aspectos relativos aos processos de neutralização, adsorção de metais pesados em leito de turfa e flotação de precipitados.

Os métodos conhecidos para o tratamento da drenagem ácida de mina (DAM) variam de acordo com as características intrínsecas de cada empreendimento mineral e seu respectivo ambiente. A composição mineralógica e química do minério, rochas encaixantes e rejeitos, características físico-químicas das águas naturais/efluentes e volumes diários gerados, são alguns dos parâmetros utilizados na definição das técnicas mais adequadas para cada caso específico (RITCEY, 1989).

4.1 PROCESSOS DE NEUTRALIZAÇÃO

A maioria dos sistemas de tratamento de efluentes de DAM tem em comum a realização de uma etapa de neutralização. Tal etapa visa elevar o pH do efluente da faixa muito ácida ($\text{pH} < 4$) até a faixa neutra ou ligeiramente básica ($6 < \text{pH} < 8$). O incremento do pH irá produzir a precipitação de metais pesados tais como ferro, manganês, zinco, cobre e cádmio, entre outros, além da precipitação de sulfato de cálcio. Embora a literatura aponte várias substâncias químicas que são capazes de agir como agentes neutralizantes (tabela 4.1.), a cal virgem (CaO) ou a cal hidratada [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] é o reagente mais utilizado neste processo. A maior utilização desses compostos para o tratamento de efluentes de DAM reside no seu maior poder alcalino e também nos seus custos comparativos mais baixos (SCHMIDT et al., 1989).

Tabela 4.1- Equivalências de alcalinidade para o tratamento da DAM.

| Substância alcalina | Fórmula | Peso molecular g.Mol ⁻¹ | Peso equivalente (g) | Fator de basicidade |
|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|---------------------|
| Cal hidratada | Ca(OH) ₂ | 74,10 | 37,05 | 1,35 |
| Cal extinta | CaO | 56,08 | 28,04 | 1,78 |
| Calcário | CaCO ₃ | 100,08 | 50,04 | 1,00 |
| Hidróxido de magnésio | Mg(OH) ₂ | 58,30 | 29,15 | 1,72 |
| Hidróxido de sódio | NaOH | 39,99 | 39,99 | 1,25 |
| Carbonato de sódio | Na ₂ CO ₃ | 105,99 | 53,00 | 0,94 |

Fonte: Adaptado de US. EPA (1983).

(1) Fator de conversão para CaCO₃.

A neutralização da DAM, feita com adição de cal, compreende; via de regra, as seguintes etapas: equalização do efluente (homogeneização), mistura da cal no efluente (neutralização), adição de ar (aeração), sedimentação, descarte do lodo gerado. Esse processo é representado pelo fluxograma ilustrado na figura 4.1.

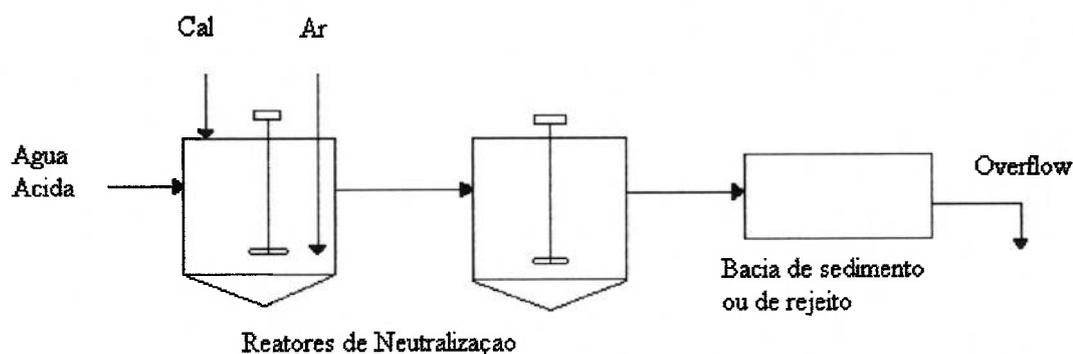


Figura 4.1- Fluxograma simplificado do sistema de neutralização por meio da adição de cal em reatores seguido da separação sólido/líquido em bacia.

Inicialmente os efluentes ácidos são direcionados para bacias de equalização ou homogeneização. A partir daí a DAM flui por gravidade para a unidade industrial de tratamento, onde é misturado à cal para correção da acidez. A aeração é usada para acelerar o processo de oxidação do Fe²⁺ em Fe³⁺, resultando em redução no consumo de agente neutralizante para a eliminação do ferro total (US EPA, 1983).

A neutralização dos efluentes ácidos de DAM com a adição de compostos alcalinos e a conseqüente precipitação de hidróxidos metálicos (Figura 4.2) acontece sempre que a reação abaixo é favorecida:

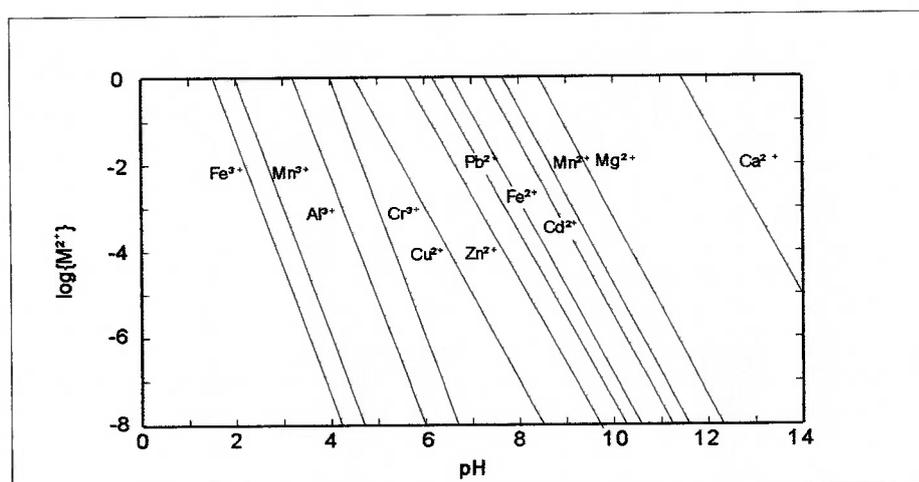


Figura 4.2- Diagrama de precipitação de hidróxidos metálicos. Fonte: Sawyer et al. (1994).

De acordo com o ilustrado no diagrama da figura 4.2 o aumento do pH irá resultar na precipitação de hidróxidos dos metais comumente presentes na DAM tais como ferro, manganês, zinco, cádmio e cobre entre outros. A precipitação do Fe²⁺ e do Fe³⁺ ocorre em distintas faixas de pH. Enquanto o hidróxido férrico começa a precipitar em pH mais baixo, em torno de 4,0, a precipitação sob a forma de hidróxido ferroso terá início em torno do pH 9,3 (DOWN; STOCKS, 1978). O manganês é um outro elemento encontrado no efluente ácido de minas de carvão em concentrações acima do permitido pela legislação ambiental. O manganês pode ser precipitado em pH em torno de 8,5, resultando em um efluente com o pH abaixo do limite máximo estabelecido para os padrões ambientais de lançamento de efluentes (pH < 9,0) de acordo com a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 1992). Essa Resolução estabelece também as concentrações máximas permitidas para a emissão de efluentes líquidos, sendo de 15 mg.L⁻¹ para o ferro total e Fe²⁺ e de 1,0 mg.L⁻¹ para o manganês solúvel (Mn²⁺).

O comportamento de vários cátions metálicos em face da variação do pH do meio aquoso, bem como de suas concentrações pode ser previsto por meio da análise do diagrama de solubilidade de hidróxidos metálicos (Figura 4.3). Essa figura apresenta as solubilidades teóricas determinadas em meio aquoso para cada íon individualmente e proporcionam uma boa aproximação com relação aos mecanismos efetivamente resultantes da neutralização das águas ácidas de mina (US EPA, 1983).

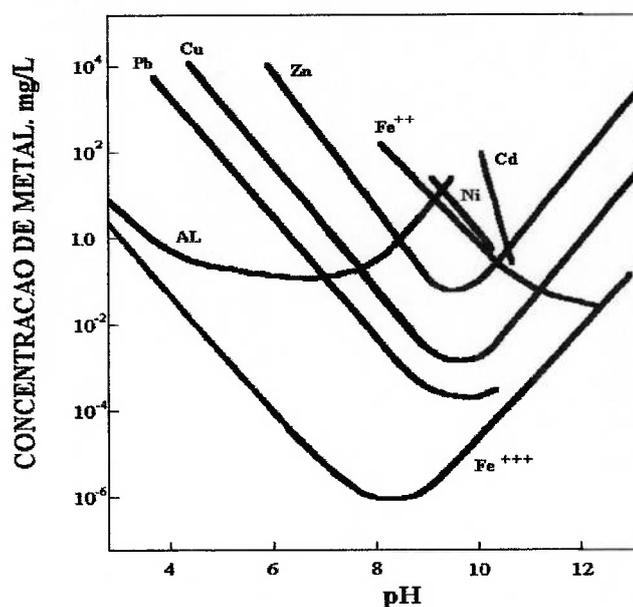


Figura 4.3- Solubilidade de hidróxidos metálicos (adaptado de US EPA, 1983).

De acordo com o diagrama da figura 4.3, a solubilidade mínima do Fe^{3+} ocorre em torno do pH 8,0 e a solubilidade mínima do Fe^{2+} em torno do pH 12, portanto, acima dos padrões ambientais. Dessa forma, dependendo das concentrações finais em Fe^{2+} justifica-se a adoção de uma etapa preliminar de oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} e a sua remoção em pH mais baixo.

Outras interações em meio aquoso devem também ser levadas em consideração, tais como a co-precipitação de metais, a formação de oxi-hidróxidos complexos, as cinéticas das reações de neutralização e de oxidoredução. Dessa forma, um diagrama Eh x pH representa as relações de estabilidade das diferentes espécies e permite prever as modificações que podem ocorrer sob determinadas condições nas diferentes interfaces minerais e constitui-se em um importante recurso para a

interpretação das respectivas reações químicas a elas associadas (GARRELS; CHRIST, 1965; KRAUSKOPF, 1972; FRANCO, 1989). Conforme indica a figura 4.4, o ferro estará presente na DAM sob a forma oxidada (Fe^{3+}) ou reduzida (Fe^{2+}), de acordo com as condições de Eh e pH do efluente.

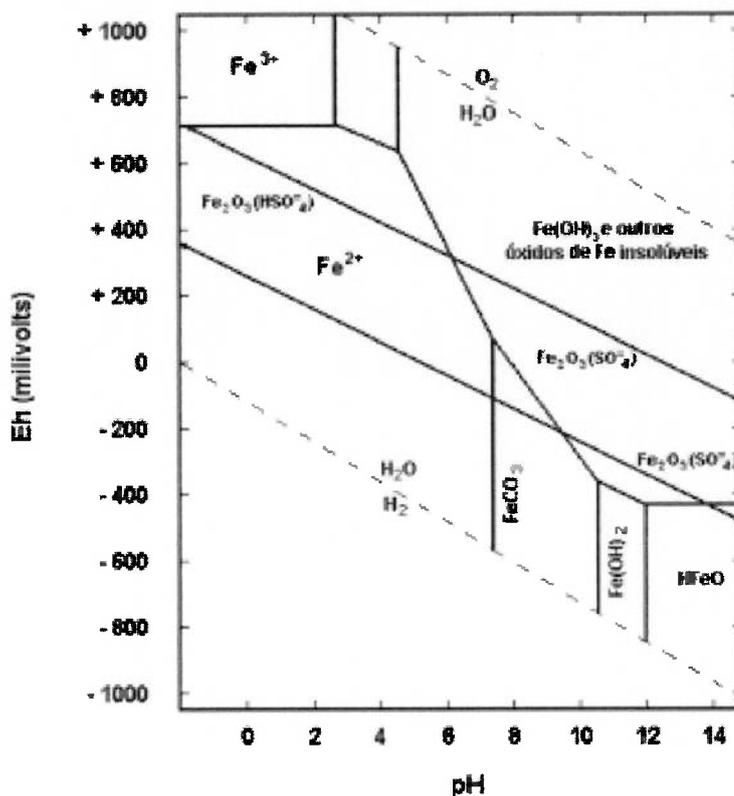


Figura 4.4- Diagrama simplificado de Eh x pH. Fonte: Adaptado de Garrels; Christ (1965) e Franco (1989).

Após a neutralização, oxidação e precipitação, o passo seguinte é o transporte dos efluentes para as bacias de decantação, que armazenarão os oxi-hidróxidos metálicos, bem como os demais sólidos precipitados. A água tratada escoará clarificada através de um vertedouro. A remoção e disposição final do lodo das bacias de decantação são as últimas etapas do processo e também aquelas onde serão acrescidos de forma significativa os custos totais de tratamento da DAM (KONTOPOULOS, 1998).

Uma variação do processo convencional de neutralização foi proposta para a redução da quantidade de lodo gerado. Esse processo denominado de HDS (*High Density Sludge Process* – Processo de Lodo de Alta Densidade) proporciona a recirculação

do lodo gerado por meio da realização da neutralização em reatores dispostos de forma seqüenciada para o tratamento dos resíduos gerados no circuito (ORAVA et al., 1995). Entretanto, essas técnicas freqüentemente aplicadas de forma isolada e não articuladas com processos complementares, mostram-se inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes industriais e para o atendimento das condições de lançamento estabelecidas na legislação ambiental.

Uma série de importantes limitações concernentes aos métodos convencionais de tratamento foi apresentada por Rúbio e colaboradores (RÚBIO et al., 2002) em uma recente revisão acerca de técnicas de flotação aplicadas para o tratamento de efluentes gerados pela indústria mineral e metalúrgica. Entre as limitações citadas por esses autores destacam-se as seguintes:

- i A solubilidade mínima dos hidróxidos metálicos é dependente do tipo de metal e do pH do meio. Por exemplo, a solubilidade do cobre ocorre em pH próximo de 9,5 e a do cádmio por volta de pH 11;
- ii A formação do hidróxido metálico é ineficiente em efluentes muito diluídos;
- iii A precipitação dos metais é incompleta na presença de agentes complexantes ou quelantes dos mesmos;
- iv O volume de lodo formado normalmente é muito elevado e contém uma alta percentagem de água;
- v A filtração dos precipitados é onerosa devido ao pequeno tamanho das partículas;
- vi Efluentes com fluxos da ordem de $0,2-2\text{m}^3\text{s}^{-1}$, contendo íons metálicos em concentrações da ordem de $1-2\text{mgL}^{-1}$ não são possíveis de serem tratados por coagulação-sedimentação, por problemas cinéticos e de escala.

Os problemas listados acima representam também alguns dos maiores desafios para o desenvolvimento de métodos alternativos para o tratamento da DAM. Nos itens seguintes deste capítulo serão apresentadas brevemente algumas das técnicas potencialmente aplicáveis para a remoção de poluentes contidos nesse tipo de efluente.

4.2 OUTRAS TÉCNICAS DE TRATAMENTO DA DAM

Entre os processos convencionais de tratamento da DAM, a literatura também indica a utilização de resinas de troca iônica para a remoção dos metais pesados contidos nos efluentes (RITCEY et al., 1978). Entretanto, essa técnica tem a sua aplicabilidade limitada em função dos grandes volumes a tratar e aos altos custos finais resultantes da necessidade de regeneração das resinas utilizadas.

Estudos utilizando carvão ativado demonstraram resultados satisfatórios na redução da acidez, condutividade e concentração de Fe^{2+} (CORSEUIL, 1984). Recentemente, a utilização de diferentes tipos de carvão ativado para o tratamento da DAM permitiu um maior conhecimento acerca da capacidade de adsorção em sistemas contendo diferentes íons metálicos, tais como Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Ca^{2+} (CHANDER; MOHAN, 2001).

Uma outra forma de tratamento da DAM, intitulado de tratamento passivo, vem sendo utilizado em vários países (KONTOPOULOS et al., 1996). Esse processo utiliza, via de regra, plantas aquáticas para a fixação e remoção de metais pesados contidos nos efluentes. Younger (1998) apresentou estudos relativos à construção e operação de um sistema de tratamento passivo da drenagem ácida de uma mina de carvão na Grã-Bretanha. O mesmo autor apresentou recentemente (YOUNGER, 2001) uma revisão geral acerca do programa europeu para o tratamento da DAM, intitulado PIRAMID (*Passive In-situ Remediation of Acidic Mine/Industrial Drainage*).

A utilização de biotecnologia no tratamento da DAM tem sido objeto de pesquisa em vários países. Entre essas pesquisas, pode ser citada a inibição química do crescimento bacteriano com benzoato de sódio aplicado a rejeitos piritosos de carvão (DUGAN, 1987). O uso de detergentes como inibidores do crescimento bacteriano foi testado em minas de carvão (KLEINMANN et al., 1988). Ensaios de neutralização por meio de processos microbiológicos foram realizados com o uso de matérias primas ricas em celulose, que serviram de suporte e fonte de carbono para os microorganismos neutralizadores da DAM (BÉCHARD et al., 1995). Foram obtidos bons resultados na remoção do ferro (100%) e sulfatos (85%).

Com relação aos inibidores biológicos, foi testada a ação de compostos orgânicos sobre a evolução dos resíduos mineiros (PICHEL; DICK, 1991). Os estudos comprovaram que o *Thiobacillus ferroxidans* é muito sensível à inibição por compostos como ácidos alifáticos, aminoácidos, açúcares e álcoois, assim como a espécies complexas como a pepsina. O objetivo das experiências foi o de avaliar contribuições relativas do Fe e do S na produção da drenagem ácida formada por depósitos de rejeitos e identificar os compostos mais eficazes. A utilização de inibidores orgânicos demonstraram a sua eficiência pelo menos na fase experimental.

No que se refere ao tratamento dos efluentes ácidos de minas de carvão no Brasil, em trabalhos desenvolvidos pelo Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas da UNESC na região sul catarinense, foram utilizados diversos materiais, tais como, cinzas de carvão, soda residual e cal para a neutralização da DAM, além da flotação por ar dissolvido dos precipitados formados (MENEZES; SANTO, 2001). Os resultados obtidos com esses trabalhos preliminares motivaram a continuação das pesquisas visando ao desenvolvimento de tecnologias alternativas de tratamento. Um resumo das principais técnicas utilizadas no tratamento da DAM e respectivos locais de aplicação é apresentado na tabela 4.2.

Tabela 4.2- Técnicas de tratamento da drenagem ácida.

| Técnica | Local de aplicação | Referências |
|---|--|--|
| Tratamento químico com utilização de substâncias alcalinas (cal, calcário, soda, fosfatos, etc.). | Drenagens ácidas de minas de carvão e minerais metálicos sulfetados. | Schmidt et al. (1987) Ritcey (1989) Evangelou (1994) Kontopoulos (1998) |
| Resinas de troca iônica. | Remoção de metais pesados contidos em efluentes de mineração. | Down; Stocks (1977) Ritcey et al. (1978) |
| Remoção de sulfato pelo processo de troca iônica GYP-CIX. | Tratamento de drenagens ácidas no Canadá. | Robertson; Röhrs (1995) |
| Utilização de carvão ativado. | Drenagens ácidas de minas de carvão no Brasil e nos E.U.A. | Corseuil (1984) Mohan; Chander (2001) |
| Tratamento microbiológico e utilização de compostos orgânicos como substratos. | DAM formada a partir de rejeitos de mineração. | Pichel; Dick (1991) Bécharde et al. (1995) |

| Técnica | Local de aplicação | Referências |
|--|--|--|
| Utilização de detergentes como inibidores do crescimento bacteriano | Mineração de carvão nos EUA. | Dugan (1987) Kleinmann et al. (1988) |
| Tratamento passivo com a utilização de sistemas de <i>Wetlands</i> . | Mineração de carvão e minerais sulfetados na América do Norte e na Europa. | Perry; Kleinmann (1992) Gusek; Wildeman (1995) Kontopoulos (1998) Gazea et al. (2001) Young (2001) |

4.3 TÉCNICAS RECONHECIDAS E EMERGENTES APLICÁVEIS AO TRATAMENTO DA DAM

A imperiosa necessidade de contínua redução de custos operacionais aliada às exigências cada vez maiores da sociedade no que diz respeito à obtenção de constantes melhorias dos indicadores ambientais são fatores fundamentais na elaboração, implantação e operação de unidades industriais para o tratamento de efluentes. Entre as tecnologias reconhecidas ou emergentes utilizadas para a remoção de poluentes (orgânicos e inorgânicos) de efluentes líquidos, destacam-se as técnicas de flotação e a utilização de materiais adsorventes e biosorventes.

Flotação é um processo de separação sólido/sólido ou sólido/líquido que se baseia nas propriedades interfaciais das espécies que se deseja separar. Em ambos os casos, partículas sólidas colidem com bolhas de ar e, caso ocorra adesão, sofrem flutuação e são removidas do sistema por meio de pás ou transbordo. Quando a flotação é utilizada na separação sólido/sólido, ela é denominada *froth flotation* ou flotação por espuma. Trata-se de uma técnica de concentração de minerais muito difundida nos dias atuais, mas encontra-se fora do escopo desta tese. Por outro lado, quando a flotação é utilizada na separação sólido/líquido, ela encontra ampla aplicação no tratamento de efluentes e se insere no contexto desta tese.

Entre os vários processos de flotação (tabela 4.3) disponíveis para aplicação no tratamento de efluentes, destaca-se a flotação por ar dissolvido, visto que tal tecnologia encontra aplicação em todo o mundo no tratamento de água. Outras técnicas de flotação potencialmente aplicáveis ao tratamento de efluentes são:

flotação de precipitados e flotação de íons. Não obstante, estas técnicas ainda carecem de larga aplicação em escala industrial.

Tabela 4.3- Técnicas de flotação aplicadas ao tratamento de efluentes

| Técnica | <i>Modus Operandi</i> | Referências Bibliográficas |
|----------------------------------|---|---|
| Flotação de precipitados | Precipitação química dos metais seguida de flotação convencional | Pinfold (1972) Stalidis et al. (1989) Silva et al. (1993) |
| Flotação de íons | Os íons reagem com surfactantes (coletores) e são removidos na espuma (*) | Zouboulis et al. (1992) Nicol et al. (1992) |
| Flotação de partículas sorventes | Os íons se concentram na interface sólido/líquido (superfície das partículas) e são eliminados quando as partículas são removidas por flotação convencional | Matis (1995) Rubio et al. (1996) |
| Flotação por ar dissolvido | Microbolhas são formadas na solução por alívio de pressão. Tais bolhas removem partículas ultrafinas presentes no sistema | Lazaridis (1992) Kiuru (2000) Féris (2001) |

Nota: adaptado de RÚBIO et al., 2002.

Materiais sorventes são amplamente utilizados em processos de separação. Aqueles mais utilizados comercialmente podem ser divididos em três grupos, quais sejam: o grupo da alumina ativada, da sílica gel e do carvão ativado (KELLER II; ANDERSON, 1987; NETZER; HUGHES, 1984; CORSEUIL, 1984). Na busca por materiais com menores custos, maior capacidade de adsorção e regeneração, outros sorventes foram estudados, entre esses as zeólitas (ZOUBOLIS et al., 1991; TESSELE; RÚBIO, 1997; BAILEY et al., 1999) e as argilas (FUERSTENAU; PALMER, 1976; BRADBURY; BAEYENS, 1997).

O emprego de sólidos sorventes não convencionais e biosorventes tem apresentado bons resultados, destacando-se o uso de resíduos agrícolas, biomassa de plantas aquáticas e rejeitos da indústria mineral (SCHNEIDER, 1995; FÉRIS et al., 1998; VARGAS et al., 1998; BAILEY et al., 1999). O processo de biossorção compreende a remoção de metais pesados ou outros poluentes contidos em uma solução aquosa

por meio de materiais de origem biológica, tais como, microorganismos (fungos, bactérias e microalgas) e vegetais macroscópicos, como algas e plantas aquáticas. Os principais mecanismos envolvidos nesse processo são a adsorção eletrostática, a troca iônica e o aprisionamento em estruturas extracelulares (SCHNEIDER, 1995). Estudos demonstraram também as possibilidades da remoção de vários íons de alguns metais pesados, tais como Cu, Cd, Fe, Ni e Zn, por meio da utilização de biosorventes obtidos a partir de subprodutos agrícolas, cascas de árvores e serragem (GABALLAH et al. 1995; GABALLAH; KILBERTUS, 1997).

Outro método que apresenta potencial de utilização é o tratamento com biopolímeros, como a quitina e quitosana que têm sido considerados por diversos autores como sorventes de alta capacidade e a mais abundante matéria prima existente na natureza logo após a celulose (JUANG et al., 1999). Por outro lado, os altos custos envolvidos na extração e produção desses compostos inviabilizam, no momento, a sua utilização no tratamento de grandes volumes de efluentes. A quitina é um polímero natural encontrado em certas classes de animais marinhos, constituindo o invólucro protetor desses animais, sendo encontrado principalmente na estrutura de camarões, estando também associada às proteínas ou revestindo a parede celular de certos fungos e algas, juntamente com outros polissacarídeos (FURLAN et al., 1996).

A quitosana é produzida quimicamente a partir da quitina e apresenta os grupos aminas livres, responsáveis pela alta capacidade de sorção de metais pesados. Estudos demonstraram que a quitosana forma complexos com alguns íons metálicos, sendo considerada um bom quelante para o cobre e para a adsorção de vários metais, tais como: cádmio, chumbo, níquel, cromo e zinco (FÁVERE, 1994).

Vários autores (GRAVELLE; LANDREVILLE, 1980; CHANEY; HUNDERMANN, 1979; VIRARAGHAVAN; AYYASWAMI, 1987; MENEZES et al., 2000) realizaram estudos acerca da utilização da turfa para a remoção de metais pesados contidos em diversos tipos de efluentes industriais e poluentes orgânicos resultantes de despejos sanitários. A utilização da turfa foi sugerida como alternativa para o controle e tratamento de efluentes da indústria mineral (RITCEY, 1989). Recentemente, Santos e colaboradores (SANTOS et al., 2001) estudaram a aplicação

de diversos tipos de turfa para o tratamento de DAM. Os resultados alcançados demonstraram boas possibilidades para a utilização desse material na remoção de alguns íons de metais pesados (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}) contidos em efluentes ácidos gerados pela mineração de carvão.

Couillard (1994), demonstrou que, enquanto adsorventes comerciais apresentam custos entre U\$/kg 1,10 (carvão ativado vegetal) e U\$/kg 20,0 (resinas de troca-iônica), as turfás apresentam custos muito menores, com valores em torno de U\$/kg 0,09. A turfa apresentou também em muitos casos uma maior capacidade de adsorção, que somada as suas vantagens econômicas comparativas, potencializa esse material como uma importante alternativa para o tratamento de efluentes.

Sabendo-se que a região Sul Catarinense possui expressivas reservas de turfa, inclusive situadas na mesma micro-região onde estão instaladas as atividades da mineração de carvão, tornam-se ainda mais promissoras as possibilidades de utilização desse material para o tratamento da DAM. Todavia, deverão ser considerados os impactos ambientais da própria atividade de lavra e beneficiamento da turfa, bem como as medidas mitigadoras necessárias ao melhor aproveitamento desse material.

Em função das características químicas, físicas e físico-químicas dos efluentes ácidos gerados pelas atividades da mineração de carvão no Estado de Santa Catarina, bem como fruto da análise preliminar e considerações apresentadas nesse capítulo, serão aprofundados e discutidos na presente tese os métodos de neutralização e formação de precipitados (Capítulo 5), a flotação por ar dissolvido (FAD) aplicado para a remoção de precipitados (Capítulo 6) e a utilização da turfa para a sorção de íons metálicos contidos em meio ácido (Capítulo 7).

5 NEUTRALIZAÇÃO E PRECIPITAÇÃO DE HIDRÓXIDOS METÁLICOS

Conforme mencionado no Capítulo 4, os principais agentes neutralizantes utilizados para o tratamento ativo da DAM são a cal virgem (CaO) ou hidratada [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]. Outros compostos alcalinos têm sido também utilizados com objetivo de corrigir o pH, remover a acidez e precipitar os metais contidos em efluentes ácidos, tais como, calcário (CaCO_3) ou hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidróxido de magnésio [$\text{Mg}(\text{OH})_2$], dolomita hidratada [$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgO}$] ou calcinada ($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$), entre outros compostos. Estudos comparativos realizados por diversos autores (WILMOTH, 1977; RITCEY, 1989; SMITH; BRADY, 1998) avaliaram essas diversas substâncias, em face de seus custos, disponibilidade, capacidade de neutralização e eficiência nos processos de tratamento.

O calcário apesar de possuir um custo unitário menor, apresenta limitações em função da lenta reatividade e da dificuldade em atingir faixas de pH mais elevadas. Por outro lado, um problema comum tanto à cal quanto ao calcário é a possibilidade de formação do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) após um período longo de indução antes da sua cristalização o que possibilita a sua persistência em solução em uma condição de supersaturação em um nível acima de sua solubilidade nominal que é de 3.15 g.L^{-1} a 25°C . Esta situação causa problemas de escala com relação ao transporte e recirculação nos reatores das plantas de neutralização (APPELO; POSTMA, 1996).

A utilização do calcário dolomítico irá proporcionar uma maior concentração em sólidos dissolvidos, como resultado da elevada solubilidade do sulfato de magnésio (MgSO_4). Por outro lado o calcário tem sido utilizado em maior escala nos processos de tratamento passivo ou para a inibição do processo de geração da drenagem ácida, tais como no recobrimento de estêreis e rejeitos, bem como para o abatimento da DAM por barreiras geoquímicas (CARUCCIO; GEIDEL, 1996; SOARES, 2001).

Com relação ao hidróxido de sódio, apesar do mesmo evitar a formação do gesso, seu custo elevado aliado a uma maior concentração em sólidos dissolvidos devido a elevada solubilidade do sulfato de sódio (Na_2SO_4) limitam em muito o seu uso.

Assim, a definição do melhor agente neutralizante a ser utilizado em um sistema de tratamento da DAM deve levar em consideração fatores econômicos, químicos e ambientais. Para o cálculo da quantidade teórica ideal da substância alcalina, ela deve ser convertida para uma base equivalente, normalmente expressa em termos de carbonato de cálcio (CaCO_3). O peso equivalente da substância alcalina é definida como sendo a relação entre o peso molecular e o número de valência dos íons dissociados. Deve ser observado que, quanto menor o peso equivalente maior poder de neutralização, porque menor quantidade de reagente será necessária para proporcionar uma neutralização equivalente.

Tomando como exemplo uma necessidade de 50 mg de calcário por litro de drenagem ácida que possui 50 mg.L^{-1} de acidez, serão necessários nessas condições apenas 28 mg de óxido de cálcio. Além da determinação do peso equivalente em termos do composto alcalino é necessário levar também em consideração a eficiência no processo de tratamento. Por exemplo, a cal hidratada apresenta normalmente eficiências em torno de 70%, necessitando assim, 1.4 vezes a quantidade teórica ideal para a neutralização. Dessa forma, a alcalinidade necessária pode ser obtida por meio da seguinte expressão:

$$\text{Alcalinidade necessária} = \frac{AT}{ExF} \quad (5.1)$$

Onde temos que:

- AT = acidez total, dada em termos da concentração de CaCO_3 ;
- E = eficiência esperada com a adição da substância alcalina. Por exemplo, o Ca(OH)_2 possui eficiência em torno de 0.7;
- F = representa a alcalinidade em termos de equivalência com o CaCO_3 [p.ex.: $\text{Ca(OH)}_2 = 1.35$; $\text{CaO} = 1.78$].

Outras características importantes que devem ser consideradas para a escolha da substância alcalina são as seguintes:

- a) Taxas de remoção da acidez
- b) Volume do lodo gerado;
- c) Índice de remoção de sulfatos;

- d) Composição química do lodo;
- e) Possibilidades de incremento na dureza;
- f) Disponibilidade e garantia de fornecimento;
- g) Custo do reagente.

A Tabela 5.1 apresenta o resumo comparativo com relação aos custos operacionais de várias usinas de tratamento com cal.

Tabela 5.1- Custos comparativos de tratamento da DAM com cal.

| Característica do efluente | Vazão (m ³ /dia) | Concentração de cal (kg.L ⁻¹) | pH final da reação | Disposição final do lodo | Custo final (U\$/m ³) |
|----------------------------|-----------------------------|---|--------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| 1.DAM | 2.600 | 1,8 | 9,5 | Bacias | 0,42 |
| 2.DAM | 2.160 | 6,4 | 9,0 | Depósito de rejeito | 0,70 |
| 3.Lixiviado | 4.080 | 3,76 | < 10 | Mina a céu aberto | 0,41 |
| 4.Lixiviado | 4.320 | 1,1 | 9,5 | Lagoas | 0,43 |
| 5. BDF | 6.600 | 0,04 | 9,8 | Metalurgia | 0,015 |
| 6. Mista | 4.320 | 1,5 | 9,3 | Depósito de rejeito | 0,19 |

Fonte: adaptado de Schmidt et al. (1989).

Foram selecionados da tabela original (SCHMIDT et al., 1989) os quatro tipos mais comuns à realidade local dos efluentes ácidos de mina, tais como: (1) drenagem ácida proveniente de mina em subsolo ou a céu aberto denominada na tabela de DAM, (2) drenagem ácida resultante da lixiviação de pilhas de rochas estéreis, minério ou rejeitos denominados de “Lixiviado”, (3) drenagem resultante da percolação/infiltração em bacias de decantação de rejeitos finos (BDF) e (4) drenagem resultante da combinação de pelo menos algumas das situações anteriores, denominadas de drenagem mista (DM).

Os custos de cada unidade de tratamento variam em função das condições operacionais de cada planta e das características do efluente. A Tabela 5.2 apresenta as eficiências obtidas (E) nos diversos processos de tratamento mencionados anteriormente (Tabela 5.1) e que podem ser comparadas por meio da análise de

alguns dos indicadores ambientais, tais como, pH e concentrações em Fe, Cu e Zn. Podem ser observados percentuais elevados de remoção de metais com a conseqüente adequação dos efluentes aos padrões de lançamento estabelecidos na legislação.

Tabela 5.2- Eficiência nos processos de neutralização.

| Tipo de efluente | pH | | Fe (mg.L ⁻¹) | | | Zn (mg.L ⁻¹) | | | Cu (mg.L ⁻¹) | | |
|------------------|-------|------|--------------------------|------|-------|--------------------------|------|-------|--------------------------|------|-------|
| | DB | DT | DB | DT | E (%) | DB | DT | E (%) | DB | DT | E (%) |
| 1. DAM | 3.5 | 9.8 | 865 | 0.75 | 99.9 | 530 | 0.45 | 99.9 | 0.26 | 0.24 | 84.6 |
| 2. DAM | 3 | 9.0 | 1.700 | <4 | >99.8 | 1.200 | <4 | >99.7 | 12 | <0.1 | >99.1 |
| 3. Lixiviado | < 2.8 | < 10 | 800 | <4 | >99.5 | 500 | 2.5 | 99.5 | 20 | 0.2 | 99.0 |
| 4. Lixiviado | 2.8 | 9.5 | 254 | 1.4 | 99.5 | 20.7 | 0.2 | 99.0 | 3.5 | 0.02 | 99.8 |
| 5. BDR | 5.8 | 9.8 | 1.5 | 0.05 | 96.7 | 10 | 0.5 | 95.0 | 0.06 | 0.01 | 83.3 |
| 6. Mistos | 3.9 | 9.3 | 460 | 1.1 | 99.8 | 120 | 0.4 | 99.7 | 3.4 | 0.1 | 97.1 |

Nota: DB, concentração no efluente bruto; DT, concentração no efluente tratado; E, eficiência na remoção de metais (%). As concentrações em Fe, Zn e Cu estão em mg.L⁻¹. Fonte: adaptado de Schmidt (1989).

5.1 SISTEMAS DE NEUTRALIZAÇÃO DA DAM

As técnicas utilizadas para a neutralização da DAM evoluíram a partir da utilização de sistemas mais simples de tratamento com a passagem do efluente ácido por leitos de calcário e/ou cal (WILMOTH et al., 1974; WILMOTH, 1977), utilização de polieletrólitos (HUCK et al., 1977) e a adição de calcário e cal em faixas diferenciadas de pH (McDONALD; GRANDT, 1981). Posteriormente, melhorias nos processos de tratamento foram obtidos com a introdução de sistemas de aeração e oxidação (ACKMAN; KLEINMANN, 1984), reatores para recirculação e espessamento do lodo, associados à sistema de clarificação de efluentes (SCHMIDT et al., 1989; RITCEY, 1989) e a produção de lodo de alta densidade por meio de blendagem e reciclagem da mistura lodo/cal (ORAVA et al., 1994; DEMOPOULOS, 1996). Outros materiais alcalinos também foram objeto de pesquisas, tais como rochas fosfáticas (EVANGELOU, 1994; CHOI et al., 1997) e matéria orgânica proveniente de esgotos urbanos (CRAVOTTA, 1998).

Uma síntese acerca dos sistemas de neutralização permite as seguintes considerações sobre as vantagens desses métodos de tratamento:

- i elevação do pH a níveis adequados aos padrões de controle ambiental;
- ii remoção de acidez e adição de alcalinidade;
- iii precipitação de metais indesejáveis e tóxicos, mesmo em baixas concentrações, tais como o Cd, Pb e Zn;
- iv redução na concentração de Fe e Mn que normalmente encontram-se em grandes concentrações na drenagem ácida de minas de carvão.

Por outro lado, tais processos apresentam as seguintes desvantagens:

- i a dureza não é reduzida, podendo mesmo ser aumentada em alguns casos;
- ii os sulfatos não são removidos, inclusive podem ser adsorvidos sobre os minerais de ferro precipitados e remobilizados posteriormente dependendo da faixa de pH;
- iii há uma alta produção de lodo, variando em função do agente alcalino utilizado;
- iv dificuldades no transporte e disposição final do lodo gerado em função de suas características químicas e físicas.

Nos itens seguintes do presente capítulo será apresentado uma revisão sucinta acerca das principais características dos sistemas empregados para a neutralização da DAM, bem como sobre as substâncias alcalinas comumente utilizadas ou alternativas.

5.1.1 Neutralização com cal virgem ou extinta

A eficiência do processo de neutralização da DAM utilizando cal depende de uma série de fatores, entre os quais:

- (1) Tempo de retenção;
- (2) Reatividade da cal;
- (3) Distribuição granulométrica;
- (4) Quantidade ótima de cal;
- (5) Temperatura;
- (6) Regime de distribuição da água;
- (7) Sistema de agitação/dispersão da mistura

A cal necessita ser misturada à água ácida antes de entrar em contato com o efluente. No sistema apresentado na Figura 5.1 a cal é adicionada em um reator além da adição de oxigênio atmosférico para permitir a oxidação Fe^{2+} com vistas e redução no consumo de cal (KONTOPOULOS, 1998). Posteriormente a separação sólido/líquido será realizada em bacias de decantação. Esse sistema prevê a recirculação do lodo gerado, adição de polímeros para a floculação e clarificação do efluente, além do espessamento, disposição final e estabilização do lodo gerado.

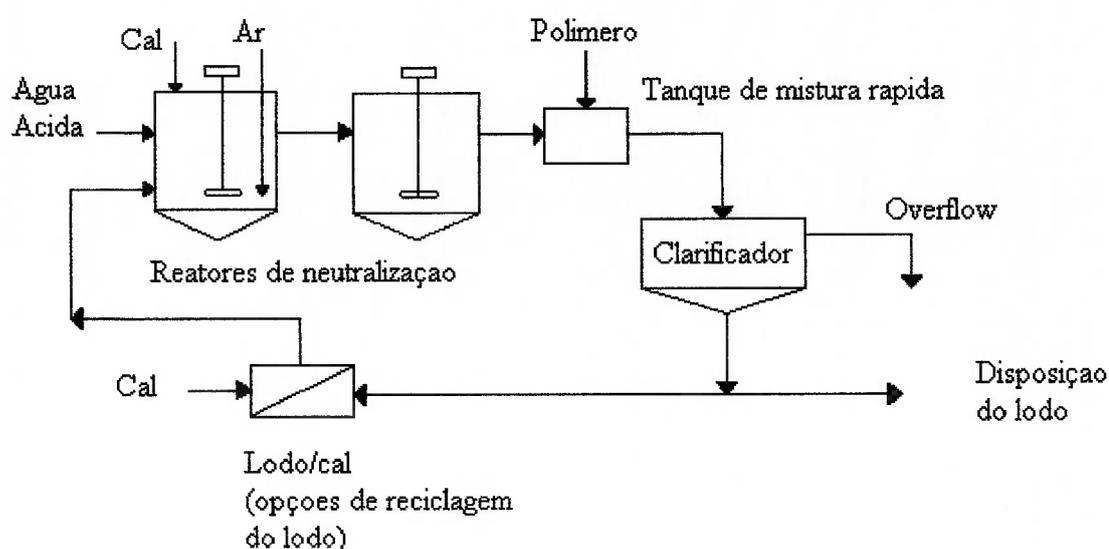
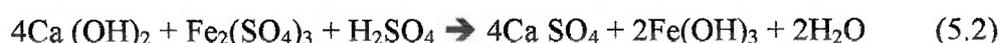


Figura 5.1- Fluxograma simplificado da neutralização com a adição de cal nos reatores seguida da separação sólido/líquido em tanques clarificadores (adaptado de RITCEY, 1989).

A reação entre o hidróxido de cálcio e a DAM de carvão pode ser representada de forma simplificada pela seguinte expressão:



De acordo com a equação acima, a formação de gesso (CaSO_4), hidróxido férrico [$\text{Fe}(\text{OH})_3$] e água são os principais produtos gerados por meio da reação de neutralização com cal. No entanto, estudos realizados por Rose; Crawford (1998) demonstraram que reações mais complexas podem comprometer o processo de tratamento com substâncias alcalinas carbonatadas. Entre essas reações a adsorção de SO_4^{2-} sobre os oxi-hidróxidos de ferro formados em níveis mais baixos de pH e sua liberação posterior após o contacto dos fluxos de águas alcalinas com os sedimentos

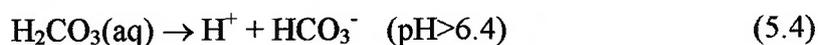
constitui-se em uma fonte potencial de geração de acidez e, portanto, um grave problema a ser equacionado.

5.1.2 Sistema de neutralização com calcário

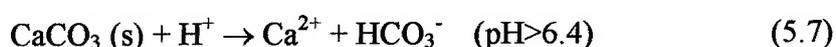
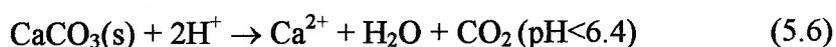
A calcita (CaCO_3) é um dos constituintes principais das rochas calcárias possui solubilidade relativamente elevada, dependendo do pH, da temperatura e da concentração em CO_2 . A dissolução desse mineral em água ácida proporciona o consumo de dois prótons (H^+) e, por conseguinte a correção da acidez de acordo com a seguinte reação (KONTOPOULOS, 1998):



Na seqüência da reação (5.5), o ácido carbônico sendo um ácido fraco e instável se decompõe nas espécies $\text{CO}_2(\text{aq})$, HCO_3^- ou CO_3^{2-} . A predominância de cada uma dessas espécies será função da variação do pH do meio. Para a faixa de pH entre os valores de 7 a 10, a espécie predominante é o HCO_3^- , enquanto que na faixa de pH menor do que 6 predomina o CO_2 . As reações predominantes na dissociação podem ser escritas da seguinte forma:



Combinando as reações (5.4) e (5.5) com a reação (5.3) o balanço final da reação de neutralização pode ser expresso da seguinte maneira:



A eficiência desse processo é bastante limitada nos casos em que o efluente ácido contém concentrações elevadas de Fe^{2+} . Em um meio oxidante o calcário é recoberto rapidamente pelo hidróxido férrico precipitado provocando a diminuição da taxa de dissolução e a produção de alcalinidade. Buscando superar as limitações desse processo, estudos demonstraram a possibilidade de submeter a DAM a um tratamento anóxico com calcário (GAZEA et al., 1996). Esses estudos demonstraram a possibilidade de utilização desse sistema como etapa preliminar para a melhoria na

performance dos processos de tratamento da DAM. A idéia central é a de que a ausência ou limitação do acesso de oxigênio também limitará a precipitação do hidróxido férrico em faixas de pH menores de que 5,5. Nessa condição a dissolução do calcário pode ocorrer sem a inibição do processo de produção da alcalinidade.

A seguir é apresentado um resumo acerca das principais vantagens comparativas do uso do calcário em reações de neutralização:

- i Produção de baixo volume de lodo em relação cal;
- ii Simplicidade no processo de aplicação;
- iii Não sendo um produto refinado, seu custo de aquisição é relativamente baixo.

Por outro lado, as desvantagens do uso de calcário seriam:

- i Ele é menos reativo do que outros reagentes mais solúveis;
- ii O CO₂ formado deve ser removido, a fim de estabilizar o pH;
- iii Por possuir característica argilosa associada aos sedimentos formados, bem como propriedades coloidais, o lodo gerado apresenta uma série de dificuldades operacionais para a planta de tratamento, tais como o transporte e destinação final.

Wilmoth (1977) e MacDonald et al. (1981) realizaram estudos para avaliação do uso de calcário em substituição à cal. Pessoa (1979) pesquisou a utilização de calcário e cal em métodos de neutralização da DAM aplicados aos efluentes de mineração de carvão em Santa Catarina. As figuras seguintes ilustram os esquemas simplificados propostos por esses autores, tais como o processo utilizando calcário em leito d'água (Fig.5.2), pulverizado (Fig.5.3) e em tambores rotativos (5.4).

Os diferentes níveis de concentração das espécies iônicas do ferro presente no efluente ácido foram os fatores decisivos para a definição do método mais adequado. Os critérios de seleção do método de tratamento foram os seguintes:

1º) Efluente com baixa concentração em ferro total

No caso em que a concentração de ferro total for inferior a 100 mg.L⁻¹ os processos que consistem na colocação do calcário em leito do curso de água ácida mostraram-se mais eficientes e econômicos (Figura 5.2). Os outros processos podem também ser aplicados, entretanto com custos mais elevados.



Figura 5.2- Neutralização com calcário no leito do curso d'água. Fonte: Pessoa (1979).

2º) Efluentes que apresentam concentrações predominantes em Fe^{3+}

Um primeiro método consiste na introdução do calcário pulverizado, seco ou em pasta, numa câmara de mistura, durante um tempo adequado e, em seguida, transferir o efluente já neutralizado para um tanque de sedimentação, a fim de promover a remoção do lodo (Figura 5.3). Um segundo método consiste em colocar o calcário, na forma de grãos com diâmetros variados em um tambor cilíndrico fechado e sujeito a um movimento de rotação (Figura 5.4). O efluente ácido penetra no cilindro no sentido longitudinal, onde é neutralizado. Em seguida, o fluxo é transportado para um tanque de sedimentação.

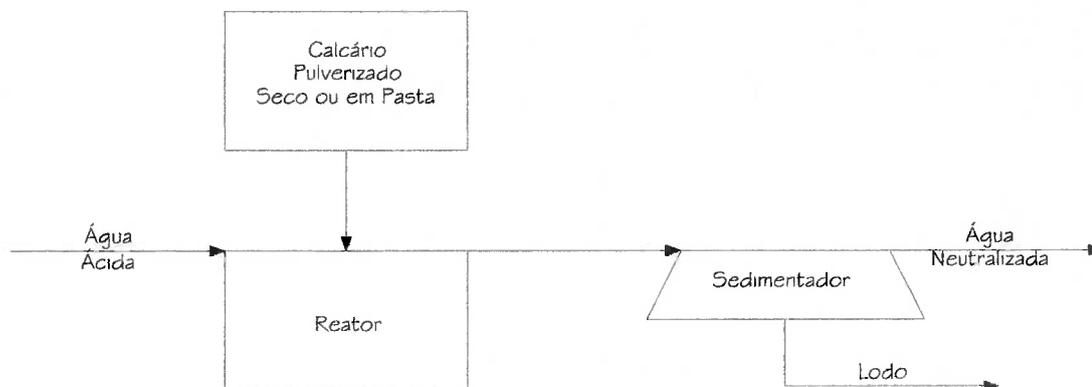


Figura 5.3- Neutralização com calcário pulverizado. Fonte: Pessoa (1979).

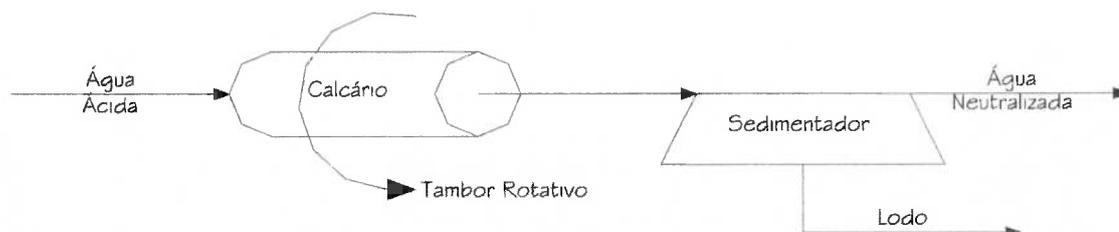


Figura 5.4- Neutralização com calcário em tambor rotativo. Fonte: Pessoa (1979).

3º) Efluentes com alta concentração em Fe^{2+}

No caso em que a concentração do íon ferroso for elevada (acima de 100 mg.L^{-1}), o uso do calcário na neutralização não se mostra eficaz. Os custos totais são acrescidos em função da necessidade de promover um tempo maior de aeração para oxidar o ferro ferroso e transformá-lo em férrico, bem como em função da necessidade de uma maior quantidade de calcário. Neste caso, os processos mais viáveis são os que usam a cal como reagente alcalino. Para concentrações em Fe^{2+} inferiores a 100 mg.L^{-1} aplicam-se os mesmos processos usados em efluentes que contenham maiores concentrações em Fe^{3+} (WILMOTH, 1977; SCHMIDT, 1989).

5.1.3 Neutralização combinada com calcário e cal

A combinação de dois agentes alcalinos (calcário e cal) foi utilizada em estágios sequenciais de tratamento da DAM (MACDONALD; GRAND, 1981). Esse processo divide-se em dois estágios de correção do pH e um estágio de remoção do lodo gerado. Num primeiro estágio a água ácida é neutralizada com calcário até a obtenção do pH em torno de 4.5, onde se dá a precipitação do hidróxido férrico; no segundo, acrescenta-se cal e o pH é elevado até níveis em que possa ocorrer a precipitação do hidróxido ferroso; no terceiro estágio, o fluxo é conduzido para um tanque de sedimentação a fim de que sejam removidos os sólidos precipitados. Entretanto, em termos de custos e também com relação aos índices de remoção de metais esse processo não apresentou vantagens com relação ao uso exclusivo da cal (HULK et al., 1978).

5.1.4 Neutralização com soda residual e cinzas de carvão

O tratamento de águas ácidas com substâncias alcalinas oriundas de processos industriais constitui-se em alternativa importante, tais como a soda cáustica e o carbonato de sódio (RITCEY, 1989; KONTOPOULOS, 1998). Estudos realizados no IPAT (MENEZES; SANTO, 2001) utilizaram soda residual e cinzas de carvão mineral (*fly ash*) resultantes da combustão em termoeletricas, para o tratamento da DAM. Com relação à soda residual foi utilizado um material resultante do processamento industrial do alumínio. O efluente correspondia a uma solução

contendo NaOH e elementos residuais extraídos de moldes industriais, tais como Al, Fe, Cu, Cd, Zn, entre outros em menores concentrações. Os resultados preliminares dos ensaios demonstraram uma boa eficiência na redução da acidez. Entretanto, torna-se necessária também uma avaliação toxicológica do processo de tratamento, tendo em vista a possibilidade do aporte de novos elementos tóxicos ao efluente.

O aproveitamento das cinzas de carvão em diferentes aplicações, bem como suas implicações ambientais foram estudadas por diversos autores (CLARKE, 1992; ROHDE; RODRIGUEZ, 2000; ROHDE, 2002). As principais aplicações das cinzas de carvão têm sido na construção civil, na estabilização de maciços, cavas de minas, e na reabilitação de áreas degradadas pela mineração de carvão. Por outro lado, existem sérias restrições ambientais quanto ao seu enquadramento como resíduo sólido não inerte, ou seja, por conter elementos químicos ou substâncias que possuem propriedades que podem causar danos à saúde humana ou ao meio ambiente.

A mobilidade em meio aquoso dos elementos constituintes das cinzas provenientes da combustão de carvão foi demonstrada por diversos autores (ROY et al., 1981; TEIXEIRA et al., 1992). Assim, apesar de suas propriedades alcalinas, sua disponibilidade regional e seu baixo custo, a utilização desse material como agente alcalino na correção da acidez dos efluentes ácidos de mina precisa ser analisada à luz de estudos complementares toxicológicos e de caracterização dos resíduos.

6 FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

O processo de flotação por ar dissolvido (FAD) surgiu no século passado, na primeira metade da década de 20. A patente original do processo foi editada em 1924 na Escandinávia para Niels Peterson; Carl Sven, tendo como objetivo a recuperação de fibras da indústria do papel. Houve uma grande evolução nesse método e atualmente ele é amplamente empregado, sendo que os principais setores que utilizam o processo FAD, são as indústrias petroquímicas, de papel e de processamento de alimentos, unidades de tratamento de água potável e sistemas espessadores de lodos industriais e municipais (MATIS, 1995; RÚBIO et al., 2001).

Esta técnica também já demonstrou a sua eficiência na remoção de óleos (KUAJARA, 1983), precipitados metálicos (BENKE, 1987) e microorganismos (SMITH, 1989). Estudos recentes demonstraram novos aperfeiçoamentos e aplicações para o processo FAD, entre os quais a otimização do processo de remoção de compostos orgânicos, no tratamento de efluentes oleosos (ROSA, 2002) e separação de óleos emulsificados (SANTANDER, 1998), entre diversas outras aplicações, tais como para o tratamento de águas para abastecimento urbano (REALI; CAMPOS, 2002).

Foram demonstradas também as possibilidades da aplicação desse processo no tratamento de águas oleosas de plataformas marítimas (RODRIGUES, 1999) e na remoção íons metálicos, por meio da interação entre as técnicas FAD e FPS - flotação por partículas sorventes (FÉRIS, 2001). O processo de flotação por ar dissolvido caracteriza-se basicamente pela geração e utilização de microbolhas obtidas pelo processo de cavitação induzida através da passagem de água sobresaturada por constrições de fluxo, tipo válvula de venturi, placa de orifício ou válvula agulha (BRATBY; MARAIS, 1977; SOLARI, 1981).

Neste processo, o ar é dissolvido em água a pressão elevada (3 a 5 kgf/cm²) em um saturador e essa água é injetada na célula de flotação através de uma constrição redutora de pressão, causando sua liberação sob a forma de microbolhas, cujo diâmetro situa-se entre 50 e 100 µm. As microbolhas formadas aderem-se às

partículas, formando um aglomerado bolha-partícula, cuja densidade é menor que a fase contínua e ascende até a superfície do líquido, constituindo o produto flotado.

A Figura 6.1 mostra um sistema de saturação de ar em uma célula FAD:

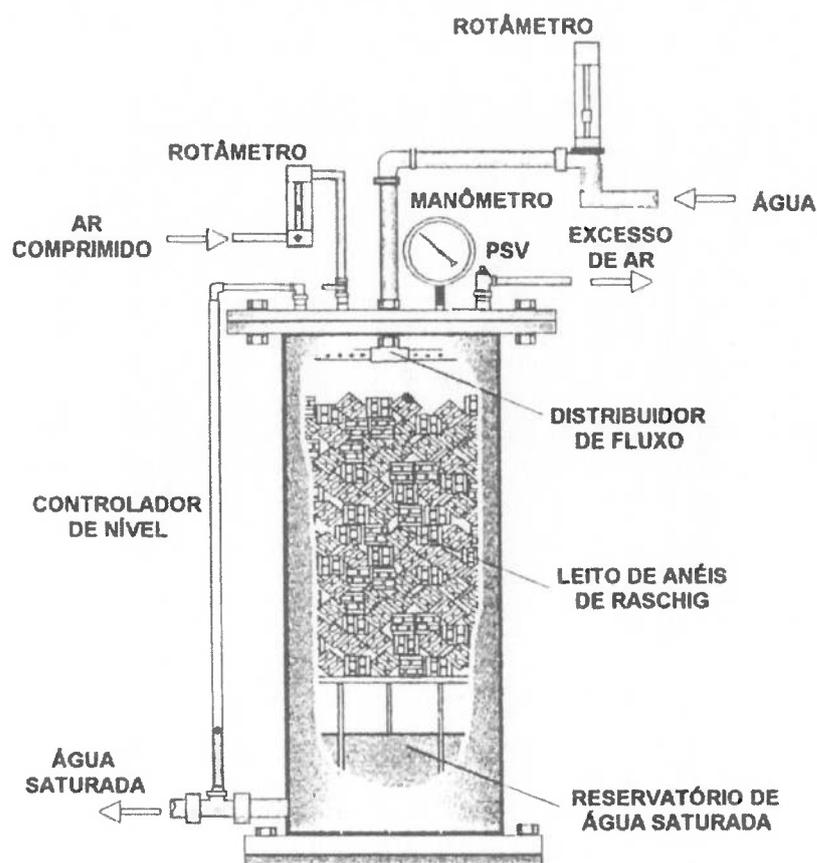


Figura 6.1- Saturador de ar utilizado em uma célula FAD piloto (FÉRIS, 2001).

A crescente utilização do processo FAD em operação de separação sólido-líquido é decorrente de uma série de vantagens desse processo, principalmente com relação aos processos convencionais de sedimentação, entre as quais podem ser citados (RÚBIO, 1998; CHUNG et al., 2000):

- i Alta eficiência na remoção de sólidos;
- ii A área requerida para a fração do equipamento de flotação é apenas uma fração da área requerida pelas unidades de sedimentação, comparada em termos de igual capacidade;

- iii O processo de flotação por ar dissolvido se mostra mais eficiente na remoção de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio em suspensão) do que outros processos de separação;
- iv A FAD tem se mostrado menos sensível às variações de temperatura, de sólidos suspensos, sobrecargas hidráulicas e sobrecargas de sólidos, do que a sedimentação;
- v Maiores índices de remoção de hidróxidos metálicos e colóides;
- vi Maior capacidade de processamento, o que permite o tratamento de grandes volumes;

Estudos comparativos no tratamento de diversos efluentes por FAD e sedimentação indicam que a qualidade dos líquidos produzidos é ao menos semelhante e, em alguns casos, a flotação produz um efluente de menor turbidez residual (ZABEL, 1985). Uma de suas principais vantagens é a sua cinética de tratamento mais rápido, que resulta em uma área menor de instalação do sistema de tratamento, e também, em uma maior versatilidade com relação a mudanças nas características do efluente.

Quanto ao custo da FAD, é geralmente aceito que o seu custo de operação é maior do que a sedimentação, enquanto os custos de instalação seriam menores. Estudos demonstram entretanto que o custo total do sistema é dependente da carga hidráulica a tratar (BRATBY; MARAIS, 1975; SOLARI, 1981). Segundo esses autores, o custo total é também dependente da concentração de sólidos no efluente, sendo a FAD competitiva somente para valores de C_i (concentração de sólidos suspensos em mg.L^{-1}) menor do que 1.000 mg.L^{-1} , no caso de clarificação de resíduos.

De acordo com Crockett; Mundisov (1995), o processo FAD possibilita a combinação entre eficiência e custo acessível, tanto devido à sua excelente performance nos sistemas de remoção quanto à pequena área requerida para instalação. As operações fundamentais para obtenção de um rendimento eficiente em um sistema FAD são as seguintes (SOLARI, 1981):

- i Dissolução de ar na água, que controla a disponibilidade de ar para a flotação (*hold up*);
- ii Redução da pressão, que influi na formação das microbolhas (tamanho e número);

iii Adesão microbolha-partícula, que determina a eventual flotação dos sólidos;

A concentração do ar fornecida ao sistema e diâmetro das bolhas influencia diretamente no dimensionamento e operação da unidade FAD. Em princípio, estes fatores variam na FAD com a taxa de reciclo e a pressão de saturação aplicada. Segundo Shawwa; Smith (1998) o processo FAD pode ser dividido em três fases: geração e concentração de bolhas de ar; interações bolha-partícula, incluindo contato e adesão e o crescimento e remoção dos agregados bolha/partícula.

A quantidade de ar fornecido ao sistema na FAD pode ser descrita por meio dos seguintes parâmetros (EDZWALD, 1995): taxa de reciclo (R_r), concentração mássica de ar (C_r), concentração volumétrica de ar (ϕ_b) e concentração do número de bolhas (N_b).

i) Taxa de reciclo (R_r)

Esse parâmetro indica o aumento ou decréscimo da quantidade de ar fornecida ao sistema e é definido de acordo com a equação 6.1:

$$R_r = \frac{Q_r}{Q_a} \quad (6.1)$$

Onde Q_r é a vazão de reciclo e Q_a é a vazão de alimentação.

ii) Concentração mássica (C_r)

Esta etapa controla a disponibilidade de ar na flotação de acordo com a Lei de Henry, segundo a qual a “solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão parcial do gás”. A quantidade teórica de ar disponível para a flotação pode ser expressa pela equação 6.2:

$$V_a = k_1.P_s \quad (6.2)$$

Na equação (6.2), temos que:

V_a = volume teórico de ar dissolvido por litro de água destilada (mL.L^{-1});

K_1 = constante de Henry, que expressa a solubilidade de ar por litro de água à pressão atmosférica, em função da temperatura ($18,7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{L}^{-1}$ a 20°C);

P_s = pressão nominal de saturação (Pa).

O termo K_1 , que expressa a solubilidade do ar na água, é função da temperatura e decresce com o aumento da mesma. Para pressões normalmente utilizadas na FAD, entre 3 e 5 kgf/cm², verifica-se uma dissolução teórica de 70,6 a 117,7 mg.L⁻¹ de água do saturador a 20°C. No entanto, nos procedimentos práticos a disponibilidade de ar para a flotação é dependente da solubilidade diferencial entre os gases que compõem o ar e a eficiência do método de dissolução do mesmo (SCHNEIDER, 1991).

A concentração de ar liberada pelo saturador no tanque de flotação em uma planta continua é obtida a partir de um balanço de massa no ponto da injeção do reciclo, de acordo com a equação (6.3):

$$C_r = \frac{[(C_s - C_a)R_r - K']}{(1 + R_r)} \quad (6.3)$$

Onde temos que:

C_r = concentração mássica de ar liberado no tanque de flotação;

C_s = concentração mássica de ar no fluxo do reciclo;

C_a = concentração mássica de ar que permanece na solução sob pressão atmosférica;

k' = fator de saturação

iii) Concentração volumétrica de bolhas (ϕ_b)

A concentração volumétrica de bolhas exprime o volume de bolhas no tanque de flotação em cm³ de bolhas por volume de água tratada (m³). Esse parâmetro relaciona de forma fundamental as colisões entre bolhas e flocos de partículas, de acordo com a equação (6.4):

$$\phi_b = \frac{C_r}{\rho_{sat}} \quad (6.4)$$

Na equação (6.4), temos: $\rho_{\text{sat}} = 1.17 \times 10^3 \text{ mg.L}^{-1}$ a 20°C e C_r é a concentração mássica de ar.

iv) Concentração do número de bolhas (N_b)

Este parâmetro está relacionado com as colisões bolha-partícula, sendo dado pela equação abaixo (6.5):

$$N_b = \frac{6 \cdot \phi_b}{(\pi \cdot d_b^3)} \quad (6.5)$$

Onde: N_b é a concentração do número de bolhas e d_b é o diâmetro da bolha.

Os sistemas de flotação por ar dissolvido são compostos pelas seguintes unidades: vaso saturador, bomba pressurizadora, sistema de injeção de gás, válvula despressurizadora, vaso de flotação e sistema de adição de reagentes. Entre os vários tipos de saturadores utilizados nas unidades FAD, os mais empregados são: (i) saturadores com sistema de difusão de gás (borbulhamento); (ii) saturadores com sistema de injeção de gás na sucção da bomba pressurizadora e (iii) saturadores com leito de percolação ou em coluna de absorção (*packed saturators*).

Estudos realizados visando a comparação entre as eficiências proporcionadas com a aplicação dos três métodos descritos acima (BRATBY; MARAIS, 1975; REES et al., 1980), demonstraram que o sistema de coluna de absorção, é o que apresenta melhor desempenho e menor custo de operação, atingindo níveis de saturação próximos à quantidade teórica prevista pela Lei de Henry.

O cálculo do ar necessário para a saturação pode ser realizado de acordo com a seguinte expressão:

$$Q_{\text{gás}} = \frac{\alpha_p \cdot R \cdot Q_{a1}}{d_{\text{gás}}} \quad (6.6)$$

Onde temos os seguintes parâmetros:

- i $Q_{\text{gás}}$ - quantidade de ar necessário para a saturação;
- ii R - taxa de recirculação (alimentação do saturador/alimentação do rejeito), Q_s/Q_a ;
- iii Q_{a1} - vazão de alimentação (m^3/dia);

- iv $d_{gás}$ - densidade do ar (nas CNTP), 1300 mg/L;
- v a_p - massa de ar por litro de água saturada (mg/L);

Com relação ao método de compressão do efluente os sistemas de FAD podem ser classificados nas seguintes formas (SOLARI, 1981):

- i Sistema de compressão total do efluente;
- ii Sistema de compressão parcial da alimentação;
- iii Sistema de compressão do efluente reciclado.

No sistema de compressão total, a pressão requerida para uma determinada taxa de ar/sólido é mínima. Entretanto, uma maior unidade de pressurização é necessária, comparada com os sistemas de pressurização parcial ou de recirculação. Os dois primeiros sistemas, apresentam dificuldades em sua operação; sabendo-se que a agregação das partículas antes da flotação é fator importante, pode resultar que haja a ruptura dos flocos formados, quando da passagem dos mesmos através do saturador ou quando da injeção na constrição. O sistema de reciclo evita esse problema, embora nesse método ocorra um aumento na vazão total da célula de flotação, ou seja, um aumento na carga hidráulica. Nesse caso, a célula deve ser maior, acarretando um custo mais alto na instalação do sistema (BENNET, 1988; RODRIGUEZ, 1999).

6.1 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE MICROBOLHAS E ADESÃO BOLHA/PARTÍCULA.

Além da importância dos aspectos discutidos anteriormente, acerca da saturação e dissolução do ar, os aspectos relacionados às etapas de redução da pressão com a formação de microbolhas e os mecanismos de adesão bolha-partícula são fundamentais no sistema de FAD. A formação de microbolhas na FAD é o resultado da cavitação da água saturada com gás a altas pressões e da brusca queda de pressão no estreitamento do dispositivo redutor de pressão. O tipo do dispositivo de redução da pressão é um fator crítico na formação de bolhas (TAKAHASHI et al., 1979).

O número e tamanho das bolhas em um determinado volume de água é função das características físicas do sistema (pressão de saturação, tipo de válvula, temperatura) e das características químicas do efluente (presença de eletrólitos e tensão

superficial). Katz apud Bennet (1988), reportou em estudos sobre a FAD, que a diminuição da tensão superficial resulta na precipitação de bolhas com diâmetros maiores.

Vários autores desenvolveram trabalhos experimentais relacionados à FAD, procurando definir uma relação entre, uma ótima flotação e a razão ar/sólidos do sistema (ROBERTS et al., 1978). Estudos sobre os efeitos das variáveis operacionais na produção de microbolhas permitiram amplos conhecimentos acerca do controle dos processos de flotação por ar dissolvido (SCHNEIDER, 1991; TAKAHASHI, 1979). Os resultados encontrados por estes autores podem ser resumidos da seguinte forma:

- i Diâmetro médio das microbolhas: foi determinado que o diâmetro é inversamente dependente da pressão de saturação. Um aumento na pressão de injeção ou na vazão de água proporciona um leve decréscimo no diâmetro das bolhas;
- ii Densidade de bolhas: a pressão de saturação aumenta substancialmente o número de bolhas produzidas, devido à maior quantidade de gás dissolvido. A densidade de bolhas cresce com o aumento do fluxo ou com a pressão de injeção, e também é diretamente proporcional a quantidade de água sobresaturada injetada à célula;
- iii Tempo de ascensão das microbolhas: as bolhas produzidas em sistemas FAD sobem em regime laminar na água a uma velocidade determinada pela Lei de Stokes (GOCHIN; SOLARI, 1983). Medidas do tempo de ascensão das microbolhas em água, estabeleceram que para uma determinada quantidade de gás dissolvido, o tempo de ascensão é inversamente proporcional ao tamanho das bolhas. O efeito da densidade das bolhas no tempo de ascensão dependerá da fração do volume ocupada pelas bolhas, uma vez que o deslocamento do líquido poderá impedir a ascensão das partículas;
- iv Fração de ar liberado: este parâmetro tem sido usualmente medido nos trabalhos que envolvem FAD, sendo dependente da eficiência de saturação e redução de pressão. Bratby; Marais (1975) reportam que a quantidade de ar liberado é uma função da pressão de saturação para valores acima de 3 atmosferas.

Uma vez que a neutralização do efluente resulta na precipitação de partículas dos hidróxidos dos metais e tais partículas precisam ser removidas por flotação, devemos ter em conta que tal remoção envolve três eventos fundamentais (DERJAGUIN; DUKHIN, 1960; FINCH; DOBBY, 1990):

- i Colisão partícula/bolha: A probabilidade de ocorrência de tal evento assume valor muito baixo quando as partículas são muito finas e as bolhas muito grossas. Neste caso, como a FAD produz bolhas com diâmetro muito inferiores à outras técnicas de flotação, isto constitui uma grande vantagem;
- ii Adesão partícula/bolha: A eficiência de adesão partícula/bolha é proporcional a hidrofobicidade das partículas. Por outro lado, as partículas muito finas apresentam eficiência de adesão muito superior a das partículas mais grossas. Como os hidróxidos metálicos precipitam na forma de partículas muito finas (evidenciada pela alta turbidez) isto constitui um fator positivo. Por outro lado, a adição de agentes coletores (ácidos graxos) certamente reforçarão o caráter hidrofóbico das partículas, contribuindo para uma mais alta eficiência de adesão;
- iii Estabilidade do agregado partícula/bolha: Tal parâmetro se mostra crítico para partículas de maior diâmetro ($> 20\mu\text{m}$), situação esta completamente fora do escopo desta investigação.

Os mecanismos apresentados pela revisão bibliográfica feita por Finch; Dobby (1990) foram analisados por Vrablick (1959) e Schneider (1991) dentro do contexto específico da FAD:

- i No sistema FAD o encontro entre partícula e bolha pode ocorrer não somente através do mecanismo de colisão, mas também através da formação de bolha(s) diretamente na superfície da partícula após ocorrer o alívio de pressão;
- ii A formação de bolhas de ar na superfície das partículas requer que as mesmas apresentem caráter hidrofóbico;
- iii Aprisionamento da bolha de gás no interior da estrutura do floco durante a ascensão dos gases. Aqui o aumento do tamanho do floco causa um aumento na probabilidade de contato entre a bolha e a partícula.

iv Absorção das bolhas de gás na estrutura do floco quando este é formado.

Os dois últimos mecanismos citados acima ocorrem independentemente das características superficiais da fase sólida, porém dependem das características físicas da estrutura do floco. A utilização da FAD com microbolhas, aplicada na remoção de hidróxidos metálicos, é um exemplo clássico desse método. Rubin (1972) em estudos sobre microflotação e sólidos coagulados com íons metálicos hidrolisáveis, apresentou as seguintes conclusões:

- i A região de flotabilidade corresponde com a região de precipitação do íon;
- ii As bolhas grandes são ineficientes na flotação dos precipitados;
- iii A necessidade de hidrofobicidade dos precipitados não é clara e alguns estudos relatam a necessidade de adição de um coletor. Trata-se, pois, de uma contradição que demanda estudos mais profundos para melhor elucidá-lo.

Kitchner; Gochin (1981) demonstraram que a flotabilidade de hidróxidos metálicos precipitados eram muito sensíveis às impurezas orgânicas presentes em uma fase aquosa. Esses autores postularam que águas naturais contêm compostos superficialmente ativos, os quais são adsorvidos pelos hidróxidos metálicos precipitados formando sítios hidrofóbicos e permitindo a adesão das bolhas. Os experimentos realizados demonstraram que a adição de pequenas concentrações de coletor foram suficientes para promover a flotação.

O papel da agregação das partículas na FAD é um aspecto que também tem sido muito estudado. É usual na indústria a adição de agentes coagulantes ou floculantes em processo FAD, visando a melhoraria da separação sólido-líquido. A fase de agregação das partículas em FAD é de vital importância na adesão bolha-partícula, pois a agregação aumenta a probabilidade de colisão e adesão bolha-partícula ampliando assim, a eficiência da utilização de ar (GOCHIN; SOLARI, 1983).

Estudos conduzidos por Bratby; Marais (1977), demonstraram que é possível, por FAD, a adesão entre as microbolhas e hidróxidos de alumínio precipitados no tratamento de água contendo ácidos húmicos, e em algumas condições sem a utilização de polímeros. No entanto, mínimas condições de turbulência provocavam o rompimento dos agregados diminuindo de forma drástica a eficiência do processo. A adição de poliacrilamidas catiônicas promoveu, neste caso, uma considerável

resistência aos flocos, impedindo o rompimento e a desunião das microbolhas da superfície dos flocos.

Um aspecto técnico e econômico de grande relevância para o processo FAD é a pressão mínima requerida para a saturação do ar. De acordo com resultados reportados por Féris (2001), tal parâmetro se mostrou susceptível de diminuição (e conseqüente redução de custos) quando se trabalhou com menor tensão superficial. Após realização de ensaios utilizando diferentes tensoativos (oleato de sódio e polietileno glicol) demonstrou-se ser possível trabalhar com pressões de saturação inferiores a 3 atm.

6.2 DIMENSIONAMENTO DA CÉLULA FAD

Os princípios básicos para o dimensionamento de uma unidade de FAD são aqueles também comuns ao dimensionamento de sistemas de decantação. Entretanto, diferentemente dos mecanismos de sedimentação, em que as partículas estão sob ação da força da gravidade, a velocidade de ascensão do aglomerado microbolha-partícula é dependente da massa de ar aderida às partículas.

Os objetivos fundamentais no dimensionamento da FAD são a determinação da área, altura da célula de flotação e saturador, de forma a permitir o tratamento de uma alimentação, que tem definidos um fluxo (Q_a) e uma concentração de sólidos (C_i).

Um dos parâmetros de maior importância no processo de flotação por ar dissolvido é a razão ar/sólidos (em mg/mg), calculado de acordo com a seguinte equação (CHURCHILL; TACCHI, 1977; SCHNEIDER, 1991):

$$a_s = \frac{(Q_r \cdot K_2)}{(Q_a \cdot C_i)} x [(f \cdot (P_s + 1) - 1)] \quad (6.7)$$

Onde temos a seguinte descrição para os coeficientes da equação acima:

a_s – razão ar/sólidos (mg/mg)

Q_r – vazão de reciclo (m^3/h)

K_2 – solubilidade do ar a 1 kgf/cm^2 na temperatura de operação (mg/L)

Q_a – vazão de alimentação (m^3/h)

C_i – concentração de sólidos suspensos (mg/L)

f – eficiência de saturação

P_s – pressão nominal de saturação (kgf/cm²)

O cálculo da área superficial (A em m²) requerida por uma unidade FAD é expressa da seguinte forma:

$$A = \frac{Q_t}{V} \times S \quad (6.8)$$

$$Q_t = Q_a + Q_r \quad (6.9)$$

Onde temos que:

A – área (m²)

Q_t – vazão total (m³/h)

V – velocidade de deslocamento das partículas ou da interface em ensaios de laboratório sob uma dada razão ar/sólidos (m/s)

S – fator de segurança

Segundo vários autores (BRATBY; MARAIS, 1977; SCHNEIDER, 1991) unidades FAD podem ser aplicadas para a clarificação ou espessamento. Quando a função é clarificação, não se leva em conta o percentual de sólidos da espuma. Entretanto quando a função é espessamento, o tempo de residência dos sólidos é muito importante para o escoamento da água intersticial. Esse valor deve ser computado no cálculo da área requerida para uma unidade FAD, no parâmetro relativo à velocidade de deslocamento das partículas ou da interface (V) em ensaios de laboratório sob uma determinada razão de ar/sólidos.

7 SORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM TURFA

A turfa é um material fóssil, organo-mineral, que tem origem na decomposição de restos de vegetais. Ela pode ser encontrada em áreas alagadiças a exemplo de várzeas de rios, regiões lacustres e planícies costeiras. A decomposição da matéria orgânica ocorre em um ambiente aquoso e anóxico, onde o processo de fossilização evolui como resultado da degradação da estrutura vegetal, perda de oxigênio e aumento da concentração em carbono (ANDRADE, 1986).

A ação de microorganismos tem um importante papel na fermentação da celulose e da lignina, resultando na produção dos ácidos húmicos e fúlvicos entre outros compostos. Com as gerações sucessivas de vegetais transformando-se em turfa, ocorre o empilhamento em camadas, cujas propriedades físico-químicas variam em função da composição vegetal, do grau de decomposição alcançado – normalmente aumentando do topo para a base – e da presença de matéria inorgânica. Uma turfeira desenvolve-se em locais onde há abundância de água e uma produção elevada de matéria vegetal onde a acumulação de material é mais rápida do que a sua decomposição (AMARAL; LEINZ, 1989).

De acordo com Millar et al. (1975), húmus é a palavra empregada para se referir à matéria orgânica que tenha sofrido uma decomposição extensiva e que é bastante resistente a qualquer alteração posterior. O grau de decomposição é utilizado para a identificação da turfa, sendo que o grau de humificação permite a classificação do material. As substâncias húmicas podem ser encontradas sob diversas condições de formação na natureza, ocorrendo tanto em ambientes aquáticos como no solo (ANDRADE, 1986).

Uma importante característica dessas substâncias é o seu elevado conteúdo em grupamentos funcionais oxigenados, tais como carboxílicos e fenólicos, que possuem grande reatividade e atuam na troca iônica, quelação e adsorção de metais, bem como interagem com constituintes minerais do solo e das águas naturais (LAMIN, 1995). A capacidade tampão de solos e sedimentos pode ser atribuída à presença desses grupos funcionais nas moléculas húmicas. As turfás possuem também elevada capacidade de retenção de água, dependendo do grau de decomposição ela pode

conter em torno de 95% de água em seu peso total. Enquanto um solo mineral absorve e retém de um a dois quintos de seu peso em água, um solo orgânico retém de dois a quatro vezes o seu peso seco em umidade.

A matéria orgânica humificada pode ser classificada em três grupos principais: ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina. Considerando que estas substâncias húmicas representam um sistema de polímeros, o produto inicial corresponde aos ácidos húmicos, e a fragmentação aos ácidos fúlvicos (STEVENSON, 1982). A rápida decomposição da celulose e a lenta decomposição da lignina indicam que esta última é a precursora das turfas. Esse material não é completamente utilizado por microorganismos, e os resíduos ficam como parte do húmus do solo. Desta forma, as turfas são sedimentos que contêm substâncias orgânicas no seu estágio de decomposição intermediário entre o ciclo biológico e a formação do carvão mineral.

As substâncias húmicas (SH) podem ser classificadas de acordo a sua solubilidade em meio aquoso como: ácidos fúlvicos (AF), solúveis em meio ácido e básico; ácidos húmicos (AH), solúveis em meio básico e insolúvel em meio ácido e a humina (H) insolúvel em toda faixa de pH (SCHNITZER, 1971). As diferenças nas composições elementares entre AF e AH estão representadas na tabela 7.1. Pode ser observado que a estrutura dos AH são em geral mais ricas em carbono do que a dos AF. A quantidade relativa em O é maior para os AF em função de uma maior quantidade de grupos funcionais oxigenados.

Tabela 7.1- Composição elementar de ácidos fúlvicos (AF) e ácidos húmicos (AH) em solo.

| Substância Húmica | C (%) | H (%) | N (%) | O (%) | S (%) |
|-------------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|
| Ácidos fúlvicos | 40,7 – 50,6 | 3,8 – 7,0 | 0,9 – 3,3 | 39,7 – 49,8 | 0,1 – 3,6 |
| Ácidos húmicos | 53,6 – 58,7 | 3,2 – 6,2 | 0,8 – 5,5 | 32,8 – 38,3 | 0,1 – 1,5 |

Fonte: adaptado de Schnitzer (1971).

Devido ao fato de que a estrutura dos AH ser relativamente mais rica em C e também ter uma menor quantidade de grupos funcionais polares ácidos do que os AF, a molécula possui um caráter hidrofóbico, bem como uma solubilidade limitada em um meio aquoso (SCHNITZER, 1971).

A concentração de grupos funcionais depende de vários fatores, tais como, a origem da matéria orgânica, grau de humificação, peso molecular e condições ambientais. No caso dos grupos carboxílicos, a sua concentração aumenta com o decréscimo da massa molar da substância húmica. Estudos realizados por Schnitzer et al. (1984) indicaram que a quantidade desses grupamentos é menor em ambientes alterados antropogenicamente. A tabela 7.2 ilustra as diferenças nas quantidades de grupamentos funcionais existentes entre AF e AH:

Tabela 7.2- Estimativa da abundância de grupos funcionais (meq.g⁻¹) em termos de ácidos fúlvicos e húmicos em solo.

| Substância Húmica | Total | G.carboxílico COOH | G.fenólico OH | G.alcoólico OH | G.cetônico C=O | G.metoxila OCH ₃ |
|-------------------|------------|-----------------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|
| Ácidos fúlvicos | 6,4 – 14,2 | 5,2 – 11,2 | 0,3 – 5,7 | 2,6 – 9,5 | 0,3 – 3,1 | 0,3 – 1,2 |
| Ácidos húmicos | 5,6 – 8,9 | 1,5 – 5,7 | 2,1 – 5,7 | 0,2 – 4,9 | 0,1 – 5,6 | 0,3 – 0,8 |

Fonte: Adaptado de Schnitzer (1971).

Os grupamentos fenóis são também dependentes de sua origem. Segundo Rashid (1985) os ácidos de origem marinha possuem baixa concentração nesse tipo de grupamento funcional devido à natureza alifática da estrutura.

De acordo com (KIEHL, 1985), quanto ao material original, as turfas brasileiras podem ser classificadas da seguinte forma:

- i Turfa de microflora ou turfa hídrica: é aquela formada em ambiente aquoso ou subaquoso, dando uma espécie de turfa rudimentar à base de algas, polens, plânctons e flora aquática;
- ii Turfa fibrosa: é a que ocorre na superfície de terrenos, originada por acúmulos orgânicos naturais ou plantados pelo homem, e que se compõem de fibras e filamentos pouco decompostos, imersos em matriz de aspecto gelatinoso, de coloração escura ou marrom. É um tipo de turfa comum na Região Sul e Sudeste do Brasil;
- iii Turfa decomposta: quando em meio fortemente alcalino (pH > 9), a estrutura da turfa sofre um aumento na solubilidade e conseqüente degradação. À

medida que evolui o processo de decomposição, aumenta consideravelmente o conteúdo em ácidos húmicos e fúlvicos, com a diminuição no teor de celulose; essa transformação, se por um lado resulta na perda da estrutura fibrosa, na diminuição da área específica, porosidade e permeabilidade, por outro lado, essa perda é compensada pelo aumento no poder de sorção, devido aos constituintes de caráter ácido;

- iv Turfa lenhosa: é formada pelos vegetais de porte grande e originada na superfície de terreno.
- v As turfas apresentam normalmente um pH baixo, devido ao suco celular das plantas que as originam, cuja reação é ácida. Em solos com baixos valores de pH (em torno de 4,0), as substâncias húmicas saturadas em hidrogênio apresentam muitas propriedades de polímeros neutros, com uma grande quantidade de ligações de hidrogênio. Com o aumento do pH, os grupamentos ácidos das substâncias húmicas (SH) dissociam-se, e as macromoléculas orgânicas assumem as propriedades dos polieletrólitos (KIEHL, 1985). A tabela 7.3 apresenta uma classificação das turfas segundo a faixa de pH:

Tabela 7.3- pH das turfas.

| Turfa | Faixa de pH |
|------------------|--------------------|
| Muito ácida | 3,6 a 4,2 |
| Ácida | 4,2 a 5,0 |
| Com baixa acidez | 5,0 a 7,0 |
| Alcalina | Acima de 7,0 |

Fonte: Kiehl (1985).

O conhecimento da natureza química contribui para a compreensão das reações que envolvem os materiais húmicos e íons metálicos, tais como troca iônica, mobilidade, transporte e acumulação, precipitação, dissolução, atividade química e bioquímica (SENESI et al., 1986). Com base no material seco, alguns parâmetros típicos da composição química de turfas estão representados de acordo com a Tabela 7.4:

Tabela 7.4- Composição Química da Turfa.

| Componentes | Mínima | Média | Máxima |
|--------------------|---------------|--------------|---------------|
| Umidade % | 29,85 | 65,50 | 78,01 |
| Matéria orgânica % | 30,51 | 77,25 | 95,22 |
| Carbono % | 16,95 | 42,82 | 52,90 |
| Nitrogênio % | 0,46 | 3,09 | 5,71 |
| Relação C/N | 37/1 | 14/1 | 9/1 |

Fonte: Adaptado de Kiehl (1985).

7.1 SORÇÃO DE METAIS NA INTERFACE TURFA/SOLUÇÃO AQUOSA

Além dos conceitos relativos à gênese e composição das turfas, neste capítulo serão abordados os principais aspectos teóricos acerca dos mecanismos atuantes na interface turfa/solução aquosa. Entre esses aspectos, primeiramente serão abordados de forma sucinta os conceitos gerais acerca dos fenômenos de sorção, seguida (item 7.3) de uma abordagem sobre a teoria da Dupla Camada Elétrica (DCE) e a estabilidade de sistemas coloidais estabelecida por meio da teoria DLVO, desenvolvida pelos pesquisadores Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek (SHAW, 1975), e por fim (item 7.4) serão apresentados os principais aspectos referentes à química dos compostos de coordenação e os critérios de classificação de íons metálicos segundo Pearson (BASOLO; JOHNSON, 1964; COTTON; WILKINSON, 1978; OCHIAI, 1985).

O termo sorção abrange os fenômenos de adsorção e absorção de um soluto a partir de uma solução. A substância que é adsorvida chama-se adsorvato e o material que adsorve, é o adsorvente ou substrato. O processo inverso da adsorção é a dessorção. A medida do recobrimento de uma superfície na adsorção é expressa, comumente, pelo recobrimento relativo θ , que é a relação existente entre o número de sítios de adsorção ocupados e o número de sítios de adsorção disponíveis. A velocidade de adsorção, $d\theta/dt$, é a velocidade de variação da cobertura superficial e pode ser determinada pela observação das mudanças de recobrimento relativo ao tempo (ATKINS, 1999).

A adsorção pode ser compreendida como sendo a concentração de uma entidade química (ion ou molécula) em uma interface, que por definição é uma região não-homogênea entre duas fases da matéria, quais sejam: sólido-líquido, sólido-gás, sólido-sólido, líquido-líquido e líquido-gás. A adsorção também pode ser definida como a medida do excesso (positivo ou negativo) da entidade considerada na região interfacial em relação a uma das fases. É um fenômeno espontâneo, via de regra exotérmico e pode ser expresso em termos de moles ou moléculas de adsorvido por área da interface (GAUDIN, 1957).

A classificação da adsorção, tanto pode ser definida em função da natureza da interação adsorvato/adsorvente, quanto em função da especificidade entre os mesmos. No primeiro caso, ela é classificada como adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção). Na adsorção física as forças de ligação atuantes entre o adsorvato e o adsorvente são do tipo eletrostática, Van der Waals (interações dipolo-dipolo ou íon-dipolo, pontes de hidrogênio e forças de dispersão de London). Ela é caracterizada pela reversibilidade, pouca seletividade e por uma baixa energia livre de adsorção, em torno de 20 KJ.Mol^{-1} (ATKINS, 1999). Na adsorção química as moléculas (ou átomos) unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas (em geral covalentes) e tendem a ficar acomodadas em sítios que proporcionam o número de coordenação máximo com o substrato. A entalpia da adsorção química é muito maior do que a da adsorção física, sendo que os seus valores médios estão na faixa de 200 kJ/mol . Exceto em casos especiais, a adsorção química é um processo exotérmico.

No caso da classificação da adsorção com relação à especificidade entre adsorvido e adsorvente ela pode ser caracterizada como específica e não específica (PARKS, 1975). A adsorção não específica ocorre em resposta à atração puramente eletrostática. É rápida e reversível, não podendo reverter o sinal da carga original do adsorvente. Na adsorção específica, a contribuição eletrostática pode ser irrelevante e espécies adsorvidas especificamente podem aumentar, reduzir, anular ou reverter a carga original do adsorvente, sendo esse processo relativamente lento e irreversível.

Uma isoterma de adsorção é uma função da variação da adsorção com a concentração do adsorbato na massa principal da solução à temperatura constante.

Normalmente, a quantidade de material adsorvido por peso unitário de adsorventes aumenta quando a concentração também aumenta, porém, não em uma proporção direta. Segundo Weber (1985), em um sistema sólido-líquido, o processo de adsorção resulta da separação do soluto e sua concentração na superfície de um sólido, até que seja estabelecido um equilíbrio dinâmico na interface formada entre a concentração do soluto que permanece em solução e a concentração/acumulação superficial do soluto. No equilíbrio, ocorre uma distribuição definida de soluto entre as fases líquida e sólida.

A isoterma de Freundlich é usualmente utilizada na descrição dos mecanismos de tratamento de efluentes industriais, sistemas reais costumam ser melhor representados por esse tipo de isoterma. Alguns autores como Mckay; Porter (1997), reportam em seus estudos que o modelo da isoterma de Langmuir se adapta bem à interação turfa/metals. A Isoterma BET desenvolvida por Stephen Brauner, Paul Emmett e Edward Teller é uma ampliação do tratamento dado por Langmuir e inclui a adsorção em multicamadas sobre superfícies porosas (ATKINS, 1999).

7.2 INTERFACES COM CARGAS ELÉTRICAS

A maior parte das substâncias adquire uma carga elétrica superficial quando posta em contato com um meio polar, como por exemplo, em meio aquoso. Os mecanismos responsáveis pela criação dessas cargas podem ser: ionização, adsorção de íons ou dissolução de íons. Essa carga superficial tem influência sobre a distribuição no meio polar dos íons próximos a ela. Íons de carga oposta (contra-íons) são atraídos pela superfície, e íons de carga de mesmo sinal (co-íons) são repelidos para mais longe da superfície. Os potenciais superficiais dos colóides, a distribuição dos íons em solução e os efeitos térmicos, levam a formação da dupla camada elétrica, constituída por uma superfície carregada, e um meio polar em que se distribuem, de maneira difusa, contra-íons (estes em excesso para manter a neutralidade elétrica) e co-íons. Assim, a teoria da dupla camada elétrica trata da distribuição de íons e conseqüentemente da intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada (PARKS, 1975).

Essa teoria é extremamente necessária para a compreensão das propriedades electrocinéticas, estabilização de sistemas coloidais, entre outras propriedades de sistemas compostos por partículas carregadas. Por definição, sistemas coloidais são aqueles nos quais um ou mais de seus componentes apresenta no mínimo uma dimensão dentro do intervalo de 1 nm a 1 μ m, e é aplicada, na maioria dos casos, a sistemas que contenham pequenas partículas ou macromoléculas. A estabilidade dos sistemas coloidais é explicada em parte pela teoria DLVO, desenvolvida de forma independente, pelos pesquisadores Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek (SHAW, 1975). Essa teoria relaciona estimativas da energia de atração, em função da presença de forças atrativas de curto alcance de London - Van der Waals e a energia de repulsão (sobreposição das duplas camadas elétricas) considerando-se as distâncias entre as partículas. A energia total de interação é obtida pela soma das energias de atração e repulsão, onde a energia de repulsão é uma função exponencial da distância entre as partículas e a energia de atração diminui com o inverso da distância entre as partículas. Como consequência, dependendo do valor das componentes, as forças de London-Van der Waals predominarão à distâncias interparticulares curtas e longas, enquanto que a repulsão da dupla camada elétrica predominará em distâncias interparticulares intermediárias.

A dupla camada elétrica pode ser explicada, de acordo com a sua constituição, em duas regiões, ou seja, uma região interna, que pode incluir íons adsorvidos e uma região difusa na qual os íons encontram-se distribuídos de acordo com a influência de forças elétricas e do movimento térmico. O desenvolvimento e tentativas de interpretação da dupla camada elétrica (DCE), evoluíram a partir da segunda metade do século XIX, desde o modelo de Helmholtz, passando pelo modelo de Gouy-Chapman, até o modelo de Stern e a sua atualização.

O modelo de Stern trata-se de uma combinação dos modelos de Helmholtz e Gouy-Chapmann. Ele considera que, por possuírem os íons dimensões finitas, seus centros iônicos não devem estar próximos ou ligados à superfície, a uma distância maior do que seu raio iônico. Além dessa proposição, Stern levou ainda em consideração, a adsorção específica de íons na interface sólido/liquido. Comparando com a adsorção não-específica do modelo de Gouy-Chapmann, a adsorção específica de íons proposta por Stern, ocorreria a uma distância muito menor (SHAW, 1975).

O modelo atual da dupla camada elétrica é uma extensão do modelo de Stern. A figura 7.1 ilustra esse modelo:

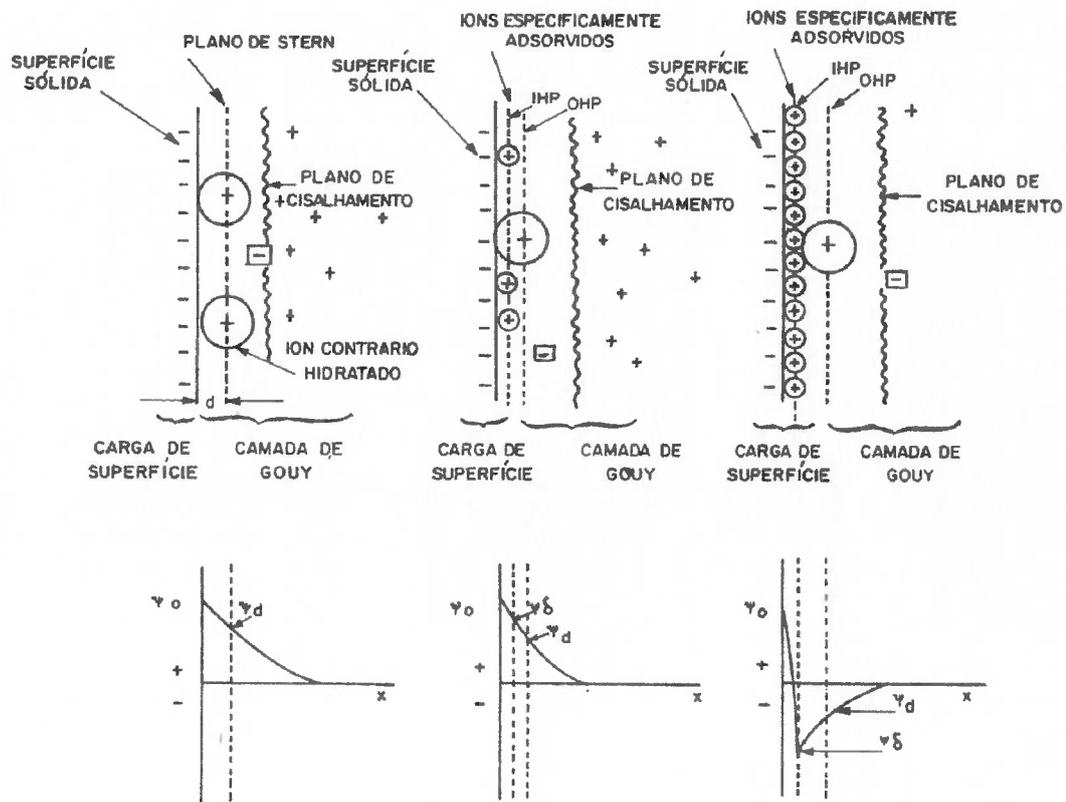


Figura 7.1- Modelo atual da dupla camada elétrica. Fonte: adaptado de Parks (1975).

Na DCE distinguem-se as seguintes zonas: a carga superficial (limitada ou fixada na superfície), a camada de Stern (constituída pelos íons contrários ou em contato com a superfície), a camada de Gouy ou difusa (constituída de íons na fase aquosa próxima à superfície, seguindo a distribuição de Boltzmann com relação à distância da superfície) e a fase líquida. As concentrações de íons contrários e co-íons variam com a distância ao plano externo de Helmholtz, de acordo com a seguinte equação:

$$C_{xi} = C_{bi} \exp \left[\frac{-Z_i F \Psi_x}{RT} \right] \quad 7.1$$

Onde os termos da expressão acima têm o seguinte significado:

x = distância a partir do plano externo de Helmholtz (OHP);

C_{xi} = concentração do íon i , na distância x ;

C_{bi} = concentração do íon i , no interior da solução (fase líquida);

Z_i = carga iônica das espécies i ;

F = constante da Faraday (96.485 Coulombs/mol elétrons);

Ψ_x = potencial na camada de Gouy na distancia x ;

R = constante dos gases (8,314510J/K.mol);

T = temperatura absoluta.

Via de regra uma primeira aproximação no estudo de interfaces com cargas elétricas é a identificação do agrupamento de íons responsável pela determinação do potencial elétrico, ou seja, primariamente responsável pela carga de superfície. Esses íons são denominados de íons determinadores de potencial (*Potential Determining Ions - PDI*). Existe uma concentração apropriada dos PDI na qual a carga de superfície é nula. Quando as partículas suspensas numa polpa se deslocam em relação ao fluido, surge um plano no qual a dupla camada se parte, o plano de cisalhamento.

O deslocamento diferencial das partes da dupla camada elétrica leva ao aparecimento de um potencial elétrico (eletrocinético), que corresponde ao denominado potencial zeta. Pela dificuldade de determinação do potencial elétrico superficial da partícula, é comum na prática fazer a medição do potencial no plano de cisalhamento, situado entre a partícula em movimento e o líquido circundante. Este potencial é medido pelos métodos eletrocinéticos. Esses métodos podem ser descritos por meio de quatro fenômenos surgidos ao se tentar remover a parte móvel da dupla camada elétrica de uma superfície carregada.

Os quatro fenômenos eletrocinéticos são os seguintes:

- i Eletroforese, quando as partículas eletricamente carregadas, suspensas em uma polpa, movimentam-se sob a ação de um campo elétrico aplicado;
- ii Electrosmose, quando um líquido é movido em relação a uma superfície carregada estacionaria, por efeito de um campo elétrico;

- iii Potencial de escoamento (*streaming potential*), no qual um campo elétrico é criado quando um líquido flui através de um leito poroso estacionário carregado;
- iv Potencial de sedimentação, no qual um campo elétrico é criado quando partículas com superfícies carregadas se movimentam em relação a um líquido estacionário.

Para a determinação do potencial de uma dada espécie, existe um conjunto de íons diretamente relacionados com a composição dos sólidos presentes (PARKS, 1975). O ponto de carga nula (*point of zero charge* - PZC) é definido como o logaritmo negativo da atividade de um dos íons determinadores de potencial – PDI (p. ex., H^+ ou OH^- no caso de óxidos) correlacionados a carga real de superfície nula, $\sigma_o = 0$. Nesse caso, o PZC é melhor determinado por meio das medidas diretas da adsorção dos PDI.

O ponto onde o potencial zeta se anula é denominado de ponto isoelétrico (*isoelectric point* - IEP). O IEP é o logaritmo negativo da atividade dos PDI para o qual a carga líquida no plano de cisalhamento (σ_z) é nula. O IEP pode ser obtido por meio da medida do potencial zeta, estando presente um eletrólito indiferente para reduzir a possibilidade de que os íons determinadores de potencial estejam na camada de Gouy. No caso em que a carga é determinada pela adsorção de íons determinadores de potencial de segunda ordem (aqueles que reagem com os PDI de primeira ordem) ou por espécies especificamente adsorvidas não relacionadas com o sólido, a concentração de eletrólito correspondente ao potencial zeta nulo deve ser chamada de concentração de reversão de carga, RCC (*reversal of charge concentration*). O logaritmo negativo da RCC pode ser referido como o ponto de reversão do potencial zeta (*point of zeta reversal* - PZR). O PZR é medido em concentração de PDI de primeira ordem constante.

A importância do PZC e do IEP deve-se ao sinal da carga de superfície, que por sua vez é extremamente necessário para o estudo da adsorção de outros íons presentes em solução, em especial aqueles que possuem carga oposta à superfície e funcionam como contra-íons para manter a neutralidade. Com relação aos íons determinadores de potencial (PDI), a sua importância deve-se ao fato de adsorverem especificamente

na superfície sólido/líquido, podendo aumentar, diminuir e zerar a magnitude do potencial Zeta de uma partícula, e principalmente, reverter o sinal de Zeta.

Entretanto, os íons que adsorvem na interface sólido/líquido por meio da adsorção não-específica, podem apenas diminuir e zerar a magnitude do potencial Zeta, sendo chamados de eletrólitos indiferentes. Eles podem diminuir e/ou zerar a magnitude de Zeta por meio dos seguintes mecanismos:

- i Adsorvem na condição de contra-íons na interface, para manter a neutralidade elétrica do meio;
- ii Aumentam a força iônica, comprimindo a DCE e conseqüentemente diminuem a magnitude de Zeta.

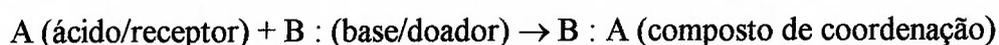
Quanto maior for a concentração de íons em solução, maior será a força iônica do meio, e, portanto, menor será a espessura da DCE (Camada de Gouy). Os íons H^+ e OH^- , resultantes do processo de ionização da água, constituem íons determinadores de potencial (PDI) para a maioria dos sólidos existentes.

7.3 CLASSIFICAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS SEGUNDO PEARSON

Os compostos de coordenação, complexos metálicos ou simplesmente complexos, são substâncias que contêm um átomo ou íon central que geralmente encontra-se associado a um grupo de moléculas ou íons. O complexo tende a manter sua identidade em solução, podendo neste caso haver uma dissociação parcial. A carga elétrica do complexo depende das cargas do átomo central e dos íons e moléculas que lhe estão associadas e resulta em um cátion, um ânion ou um composto não iônico (BASOLO; JOHNSON, 1964). A natureza e comportamento desses compostos não puderam ser explicados até o começo do século passado, por isto foram denominados de “complexos”, porém, atualmente em função das intensas pesquisas realizadas, desapareceram as razões que justificavam essa denominação, embora ainda continue a ser utilizada essa nomenclatura. Para o estudo da química dos metais, o conhecimento das propriedades dos compostos de coordenação é imprescindível.

A denominação de uma ligação na qual um dos átomos cede formalmente um par de elétrons é a ligação covalente coordenada. A denominação dos complexos de coordenação vem exatamente dessa nomenclatura (KOTZ; TREICHEL, 1995). Portanto, um ligante é uma base de Lewis, pois cede um par de elétrons, e o íon do metal é um ácido de Lewis, de acordo com teoria desenvolvida por Gilbert N. Lewis. Segundo essa teoria, um ácido de Lewis é uma substância que pode receber um par de elétrons de um outro átomo para formar uma nova ligação; uma base de Lewis é uma substância que pode ceder um par de elétrons para formar uma nova ligação.

Uma reação ácido-base no sentido de Lewis, só pode ocorrer se houver uma molécula (ou íon) com um par de elétrons que possa ser cedido e uma molécula (ou íon) que possa receber este par de elétrons, de acordo com a seguinte reação:



O número de ligantes unidos a um metal é o número de coordenação do metal. Os complexos de coordenação têm geometrias ou estruturas bem definidas, que dependem desse número. Por exemplo, o íon níquel, no complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, tem número de coordenação 6, e os 6 ligantes estão dispostos de acordo com uma geometria octaédrica regular em torno do íon metálico central. Os ligantes como H_2O e NH_3 , que só têm um único átomo que atua como uma base de Lewis, são ligantes monodentados. Outros ligantes podem ter mais de um átomo doador. Nesse caso, quando diversos átomos separam os sítios doadores das bases de Lewis, é possível que dois ou mais átomos de um mesmo ligante unam-se a um átomo do metal. Os ligantes assim formados são chamados de ligantes polidentados. O íon oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e o íon etilendiaminatetracetato (EDTA^{4-}) são exemplos respectivamente de ligante bi e hexadentados.

Uma importante característica estrutural de uma molécula ou íon, que possibilita agir como ligante polidentado é a sua capacidade de formar anéis de cinco ou seis membros. Os ligantes polidentados também são denominados quelantes e quelatos os seus compostos. Os compostos de coordenação constituídos por quelantes são muito mais estáveis, pois, possuem duas ligações entre o ligante e o metal.

As características principais das interações químicas, que são desenvolvidas por meio das reações coordenativas em meio aquoso, e que envolvam íons metálicos e

espécies na interface do adsorvente, seguem o comportamento estabelecido pelas afinidades existentes entre os ácidos e bases de Lewis, e de forma complementar (COTTON; WILKINSON, 1978), podem ter o seu comportamento descrito da seguinte forma:

- i A força da base e a do ácido, no sentido de Lewis, não são propriedades fixas, inerentes às espécies, mas variam de acordo com a natureza do parceiro. Isto é, a ordem da força de uma base numa seqüência de bases de Lewis poderá modificar-se quando o tipo de ácido com que ela se combina for alterado.
- ii Existe uma tendência de formação de complexos que aumenta com a capacidade do cátion capturar elétrons (aumento do potencial de ionização) e com a diminuição da eletronegatividade do ligante (aumento da tendência a doar elétrons);
- iii As espécies que possuem afinidade química traduzem o equilíbrio energético que favorece a reação de coordenação do metal com um ligante: $Mi + Lj \Leftrightarrow MiLj$.

Os íons metálicos podem ser classificados em dois grupos, de acordo com a sua preferência pelos diversos ligantes. Esses grupos dividem-se em: a) ácidos *hard* e b) ácidos *soft*. A ordenação empírica estabelecida foi muito útil para classificar e, até certo ponto prever a estabilidade dos compostos de coordenação (COTTON; WILKINSON, 1978). Uma classificação estabelecida por PEARSON (BASOLO; PEARSON apud OCHIAI, 1985) permitiu uma generalização e inclusão de uma faixa mais ampla de interações ácido-base. Ele notou que os ácidos *hard* preferiam unir-se as bases *hard* e os ácidos *soft* preferiam as bases *soft*. Um dos fatores mais importantes dessa teoria refere-se a polaridade do cátion, onde de acordo com os conceitos de *hard* e *soft*, quanto mais *soft* mais polar, quanto mais *hard* menos polar.

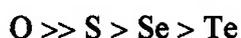
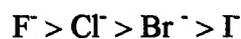
Na tabela 7.5 abaixo se encontra uma classificação dos receptores e doadores segundo Pearson:

Tabela 7.5- Classificação dos receptores e doadores. R = radical alquil ou aril.

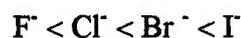
| Receptores <i>Hard</i> | Intermediários | Receptores <i>Soft</i> |
|--|--|---|
| H ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , As ³⁺ . | Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ . | Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Ti ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ |
| Doadores <i>Hard</i> | Intermediários | Doadores <i>Soft</i> |
| H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , O ²⁻ . | Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ . | SH ⁻ , S ²⁻ , RS ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ , CO, R ₂ S, RSH. |

Fonte: Adaptação de Pearson; Basolo apud Ochiai (1985).

Apesar da distinção entre *hard* e *soft* estar, em princípio, fundamentada na polaridade, outros fatores também influenciam, como as atrações coulombianas, que terão importância nas interações *hard - hard*, enquanto que a covalência será significativa nas interações *soft - soft*. Os íons metálicos (assim como os prótons H⁺), como visto anteriormente, são ácidos de Lewis, porque possuem um orbital vazio apto para aceitar um par de elétrons cedido pelo ligante (base de Lewis). Os ânions ou moléculas que participam das reações de coordenação, por meio de ligações de origem covalente, eletrostática ou uma mistura de ambas, são chamados de ligantes (doadores de elétrons). A ordem de estabilidade dos complexos de íons da classe dos ácidos *hard* associados a átomos doadores específicos, possui a seguinte seqüência (OCHIAI, 1985):



Para os complexos formados por ácidos *soft*, a seqüência pode ser descrita da seguinte forma:



A classificação dos íons metálicos, obedecendo-se as suas preferências pelos diversos ligantes, foi realizada dividindo os mesmos em dois grupos (PEARSON apud COTTON; WILKINSON, 1978). Um primeiro grupo, do tipo (a), é formado principalmente pelos íons alcalinos, alcalinos-terrosos e íons leves, com carga elevada, por exemplo: Ti^{4+} , Co^{3+} , Fe^{3+} e Al^{3+} . Os íons metálicos do tipo (b) incluem íons pesados de transição, tais como: Hg^{2+} , Pt^{2+} , Ag^+ e Cu^+ . Pearson observou que os íons metálicos do tipo (a) eram pequenos, compactos e poucos polarizáveis e preferiam os ligantes (bases) também pequenos e pouco polarizáveis, aos quais chamou respectivamente de ácidos e bases. Inversamente, os íons metálicos do tipo (b), e os ligantes que preferem, tendiam a ser maiores e mais polarizáveis, denominando os mesmos de *soft*.

A interação química, existente entre a turfa e os metais pesados, podem ser explicadas pelo comportamento dessas interações em meio aquoso. O comportamento tanto dos grupos funcionais orgânicos, quanto dos metais em meio aquoso deve-se à interação adsorvato/adsorvente, portanto, podem ser explicados por meio do estudo dos mecanismos de adsorção atuantes nos processos que utilizam a turfa para o tratamento de efluentes contendo metais pesados.

De acordo com Stumm; Morgan (1991) e Stumm (1992), as reações coordenativas ao serem estabelecidas entre o cátion e a superfície, podem ser diferenciadas da seguinte forma:

- i Em complexos de esfera interna e esfera externa;
- ii Os complexos de esfera interna seriam estabelecidos por ligações similares às covalentes, ou seja, com tendência à irreversibilidade;
- iii Os complexos de esfera externa implicariam em ligações eletrostáticas, ou seja, seriam facilmente reversíveis.

Os conceitos acima descritos são equivalentes aos conceitos de adsorção específica e não-específica, portanto, bastante úteis no estudo dos mecanismos de adsorção de metais em meio aquoso.

Uns resumos das principais implicações resultantes dos conceitos expostos estão apresentados abaixo (COTTON; WILKINSON, 1978; KOTZ; TREICHEL, 1996):

- i O íon metálico que se encontra dissolvido em uma solução aquosa deverá perder sua camada de hidratação, para que sejam estabelecidas as reações de coordenação com um ligante. A velocidade de desidratação é determinada pela constante de hidrólise (K_d); quanto maior K_d , mais reativo o íon será com relação ao ligante;
- ii Muitas vezes, ocorre o aumento da velocidade com o aumento do raio iônico em séries como Zn^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} . A razão desse comportamento está na maior facilidade de dissociação das moléculas de água, à medida que a intensidade da ligação com o íon diminui com o aumento do raio iônico, sendo constantes as cargas e os números de coordenação;
- iii O íon metálico ficará circundado por moléculas de água (dentro de uma esfera de hidratação), na condição de um aquo-íon, como por exemplo, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$;
- iv O pH do sistema condiciona também a constante de hidrólise;
- v As velocidades de combinação dos íons “aquo” com outros ligantes, para formar complexos, não dependem, ou dependem muito pouco da identidade do ligante.

7.4 A EFICIÊNCIA DA TURFA NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

Uma das propriedades já mencionadas nesta tese e consideradas das mais importantes no que se refere às substâncias húmicas é a sua habilidade de interagir com íons metálicos para formar complexos organometálicos de diferentes estabilidades e características estruturais. O conhecimento da natureza química e da estabilidade central desses complexos é muito importante, em virtude dos seus efeitos em muitas reações, que envolvem íons metálicos e materiais húmicos e forma a base para os estudos sobre a aplicação da turfa no tratamento de efluentes e remoção de metais contidos em soluções aquosas (LAMIM, 1995).

Trabalho realizado por Santos (1998) apresentou as seguintes conclusões:

- i A turfa possui uma estrutura química complexa e predominantemente aromática, proveniente de seus constituintes orgânicos: celulose, lignina e

matéria húmica. Assim, análises por espectroscopia no infravermelho mostraram que a turfa exibe em sua superfície grupos polares funcionais, entre os quais: carbonila, fenol, sulfônico, carboxila e carboxilatos;

- ii A dissociação dos grupos funcionais da turfa em meio aquoso foi apontado como o mecanismo responsável pela geração de carga negativa em sua interface, resultando em um potencial eletrocinético (potencial Zeta) da ordem de -45 mV em $\text{pH} = 3,5$;
- iii Os grupos funcionais (contendo o radical O^-) existentes na interface da turfa, que atuam como ligantes (*elétron donors*), são os promotores das reações de coordenação estabelecidas com os íons metálicos (*elétron acceptors*) na adsorção;
- iv A seletividade da adsorção dos íons metálicos na interface da turfa é definida pelos seguintes fatores: a) pela constante de hidrólise dos aquo-íons metálicos presentes em solução; b) pelo caráter *soft/hard* desses mesmos íons (em função da eletronegatividade, raio iônico e carga do íon); c) pela disponibilidade de sítios ligantes na interface da turfa (presença de grupos funcionais polares que apresentam pares eletrônicos disponíveis para coordenação);
- v A ordem de seletividade obtida nos ensaios de adsorção em turfa, em um $\text{pH} \sim 3,0$ e tempo de equilíbrio de ~ 180 min., com efluentes sintéticos e drenagem ácida de mina de carvão, foi: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$; $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$.

Estudos realizados por Stevenson (1982), indicam que os cátions monovalentes (Na^+ , K^+ , etc.) são mantidos primariamente por simples troca por meio da formação de sais com grupos $-\text{COOH}$ (RCOONa ; RCOOK), enquanto que os cátions multivalentes (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} e outros) possuem potencial para formar ligações com moléculas orgânicas. A estabilidade do complexo metal-quelato é determinada por uma variedade de fatores, incluindo o número de átomos que formam uma ligação com o íon metálico, o número de anéis que são formados, a natureza e concentração do íon metálico e o pH . A seqüência de estabilidade para alguns cátions divalentes segue a ordem: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$.

A formação de mais uma ligação entre o metal e a molécula orgânica normalmente fornece alta estabilidade ao complexo. Em certas circunstâncias, a concentração do íon metálico pode ser reduzida a um nível não tóxico, por meio da complexação. Isto pode ser particularmente verdadeiro quando o complexo metálico tem baixa solubilidade, tal qual o caso do complexo de ácidos húmicos e outros componentes de alta massa molar de matéria orgânica (STEVENSON, 1982).

Estudos da adsorção de metais em sedimentos e turfas (RASHID, 1974), indicaram que os ácidos húmicos, isolados de sedimentos marinhos são efetivos na adsorção de vários íons metálicos, por meio da quelação, troca catiônica e superfície de adsorção. O sedimento do ambiente é meio complexo, onde uma grande variedade de cátions polivalentes existe em varias concentrações, sendo que estes competem uns com os outros na quelação e reação de adsorção. O mecanismo químico mais adequado para reação de matérias húmicas com íons metálicos é a quelação, na qual o íon metálico está firmemente ligado as reações orgânicas. As reações catiônicas simples são também importantes no fenômeno de adsorção metálica. Em vista da natureza coloidal de compostos húmicos, a adsorção física de íons metálicos na superfície coloidal de moléculas orgânicas pode também ser um importante mecanismo de retenção metálica.

O autor *op cit.* concluiu que em experimentos sobre a capacidade da turfa em reter metais, para cada kg desse material foram adsorvidos um total de 1.500 mg de metal em solução que por sua vez continha Co, Cu, Mn, Ni e Zn. A ordem de adsorção foi Cu>Ni>Co>Zn>Mn. Na presença desses íons metálicos, o cobre foi preferencialmente adsorvido, utilizando cerca de 50% da capacidade total de adsorção da turfa.

Abd-ElFattah; Wada (1981), concluíram que adsorção de cátions em óxidos metálicos pode ser explicada em termos de adsorção não específica e específica:

- i A adsorção não específica se refere à adsorção do cátion por simples interação coulombiana. Neste caso, os cátions atuam como contra-íons na dupla camada elétrica;

- ii Adsorção específica, onde os cátions formam complexos com grupos polares ligantes (O^{2-} , OH, COOH) presentes na superfície dos óxidos. Neste caso, a interação é mais forte e a adsorção mais intensa.

8 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os procedimentos experimentais deste trabalho compreenderam duas etapas principais, quais sejam, uma primeira etapa de amostragem e caracterização dos efluentes ácidos, seguida da etapa onde a drenagem ácida de mina (DAM) foi submetida aos métodos propostos de tratamento. Dessa forma, primeiramente foram realizadas a coleta, preparação das amostras e a caracterização química e físico-química do efluente. Nessa etapa foram selecionados os indicadores ambientais característicos da DAM, tais como pH, acidez, concentração em sulfatos, ferro, manganês, zinco, sólidos dissolvidos, sólidos totais, entre outros parâmetros. Esses indicadores por sua vez foram analisados segundo as suas origens, entre as quais as drenagens provenientes do subsolo de minas de carvão mineral, instalações de beneficiamento, estocagem e carregamento do minério beneficiado, bem como da percolação e infiltração de bacias de decantação e depósitos de rejeitos.

A segunda etapa dos procedimentos experimentais consistiu na aplicação dos métodos de tratamento da DAM por meio da adsorção de metais em turfa, neutralização e flotação de precipitados. As análises referentes à caracterização dos efluentes, bem como os ensaios de tratamento foram realizados em sua maior parte nos laboratórios do Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas (IPAT) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC). As análises de caracterização da turfa por meio da espectroscopia de infravermelho e CHNS foram realizadas nos laboratórios da Central de Análises da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

8.1 COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram coletadas e preservadas de acordo com a Norma NBR 9898/87. Cada recipiente foi devidamente etiquetado para a identificação adequada do ponto amostrado, acondicionados em caixas de isopor até serem entregues no laboratório. As amostras foram conservadas sob temperatura constante em câmaras de refrigeração, para a sua posterior utilização nos ensaios de tratamento. A cada campanha de amostragem eram criteriosamente substituídos os efluentes não

utilizados anteriormente e utilizados os novos efluentes coletados. Com a finalidade de efetuar um diagnóstico ambiental preliminar acerca dos pontos de amostragem da DAM foram realizadas campanhas de monitoramento para a determinação dos seguintes parâmetros: pH, Eh, acidez total, sólidos sedimentáveis, sólidos dissolvidos, sólidos totais, temperatura, turbidez, concentração em sulfatos, arsênio, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, manganês, mercúrio, selênio, zinco, ferro total e Fe^{2+} .

A tabela 8.1 apresenta os materiais e métodos utilizados para a coleta de campo e conservação das amostras em laboratório.

Tabela 8.1- Metodologia utilizada na coleta de amostras (NBR 9898/87).

| Parâmetro | Tipo de frasco | Preservação | Prazo para análise |
|---------------------|---------------------------|--|--------------------|
| Acidez total | V ou P | Refrigerar a 4 °C | 24 horas |
| DBO ₅ | V ou P | Refrigerar a 4 °C | 24 horas |
| DQO | V ou P | Adicionar H ₂ SO ₄ até pH < 2 | 7 dias |
| Metais | V ou P | Adicionar HNO ₃ até pH < 2 | 6 meses |
| Óleos e graxas | V boca larga, Esmerilhada | HCl até pH = 2 e refrigerar a 4°C | 24 horas |
| Oxigênio dissolvido | V | Adicionar 2 mL de sulfato manganoso e 2 mL de álcali-iodeto de azida | 4 – 8 horas |
| PH | V ou P | Refrigerar a 4 °C | 24 horas |
| Sólidos totais | V ou P | Refrigerar a 4 °C | 7 dias |
| Sulfatos | V ou P | pH<8;refrigerar a 4°C | 7 dias |

OBS: V: vidro e P: polietileno ou polipropileno

Após os primeiros resultados obtidos foram selecionados os indicadores com maior potencial de comprometimento ao meio ambiente, tais como ferro, manganês, zinco, pH, acidez e sulfatos, sólidos dissolvidos e totais. A avaliação e escolha do tipo do efluente a ser submetido aos processos subseqüentes de tratamento, bem como a definição dos parâmetros a serem pesquisados obedeceu aos seguintes critérios:

- i Os constituintes encontravam-se com freqüência relacionados às atividades da indústria carbonífera e em concentrações acima do estabelecido pela legislação ambiental;
- ii As características químicas e físico-químicas dos efluentes indicavam constituintes potencialmente prejudiciais ao ecossistema, seja ele aquático, terrestre ou atmosférico;
- iii Existia a possibilidade de desenvolvimento de novas tecnologias para reduzir ou eliminar os poluentes presentes no meio analisado;
- iv Os efluentes analisados apresentavam características quantitativas e qualitativas constantes ao longo do tempo e em condições de reprodutibilidade dos ensaios de tratamento.

Os locais de amostragem foram aqueles considerados como situados em áreas com maior potencial de geração das drenagens ácidas. Dessa forma, os efluentes ácidos analisados tiveram as seguintes origens:

- i Drenagens do subsolo, oriundas do esgotamento das águas do interior da mina;
- ii Drenagens de infiltração de bacias de decantação;
- iii Drenagens de infiltração e lixiviação de depósitos de rejeitos;
- iv Drenagens de escoamento superficial e infiltração de pátios das instalações de lavra, beneficiamento e estocagem de carvão mineral.

Os pontos de coleta selecionados para serem submetidos aos processos de tratamento foram definidos no âmbito dos convênios de cooperação técnico-científica, estabelecidos entre a UNESCO, por meio do Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas (IPAT) e as empresas COOPERMINAS (Cooperativa dos Trabalhadores na Extração de Carvão Mineral), localizada no município de Forquilha (figuras 8.1 e 8.2) e a Carbonífera Metropolitana S.A. com instalações nos municípios de Treviso e Siderópolis (figuras 8.3 e 8.4).

Nas páginas seguintes as figuras 8.1, 8.2 e 8.3 ilustram esses locais de amostragem da drenagem ácida de mina.



Figura 8.1- Ponto denominado A4 situado na saída do sistema esgotamento de águas do subsolo, município de Forquilha, Santa Catarina.



Figura 8.2- Ponto E1 MEF, situado na saída de sistema de bacias de decantação, município de Treviso, Santa Catarina.



Figura 8.3- Ponto E₀ MCE, situado no tanque de captação das águas de percolação de pilhas de carvão beneficiado. Local: Vila Fiorita, município de Siderópolis, Santa Catarina.

8.2 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES

Depois de definidos os pontos de amostragem, bem como os materiais e métodos de coleta foram iniciados os trabalhos de caracterização dos efluentes. Os ensaios analíticos realizados compreenderam num primeiro momento a análise de uma grande quantidade de constituintes da DAM, muitos dos quais foram encontrados em pequenas concentrações, na condição de elementos-traço ou abaixo do limite de detecção do aparelho de espectrofotometria de absorção atômica, tais como arsênio, cádmio, chumbo, cobalto, cobre e selênio. Dentro desse contexto foram selecionados cinco pontos de amostragem, considerando a degradação ambiental resultante do aporte dos mesmos sobre o sistema hídrico regional.

Na tabela 8.2 estão resumidas as técnicas analíticas utilizadas para a caracterização da drenagem ácida de mina.

Os elementos metálicos foram analisados por espectrometria de absorção atômica com chama, em equipamento da marca ZEISS, modelo AAS4. Na metodologia utilizada de preservação, as amostras para determinação de metais devem ser acidificadas com 1,5 mL de ácido nítrico (HNO₃) de pureza analítica e concentrada

para cada litro de amostra. Após a acidificação a amostra é estocada em refrigerador a 4° C. A determinação de sulfatos foi realizada por meio do método em que o íon sulfato (SO_4^{-2}) é precipitado em meio ácido com cloreto de bário (BaCl_2), na forma de cristais de sulfato de bário de tamanho uniforme (BaSO_4). A turbidez da suspensão de sulfato de bário nesse método é medida nefelométricamente (espectrofotometricamente) e a concentração de SO_4^{-2} determinada pela comparação das leituras com a curva padrão.

Tabela 8.2- Métodos analíticos utilizados na caracterização dos efluentes.

| Parâmetro | Método de Análise |
|----------------------------|--|
| PH | Potenciométrico |
| Acidez total | Volumétrico a pH 8.3 |
| Sólidos totais (103-105°C) | Gravimétrico |
| Sólidos sedimentáveis | Cone de Imhoff |
| Sólidos dissolvidos | Gravimétrico |
| Sulfatos | Turbidimétrico |
| DBO ₅ | Incubação a 20°C |
| Alumínio | Espectrofotometria de Absorção Atômica |
| Cádmio | Espectrofotometria de Absorção Atômica |
| Cálcio | Espectrofotometria de Absorção Atômica |
| Chumbo | Espectrofotometria de Absorção Atômica |
| Cobalto | Espectrofotometria de Absorção Atômica |
| Cobre | Espectrofotometria de Absorção Atômica |
| Ferro total | Espectrofotometria de Absorção Atômica |
| Ferro ⁺² | Espectrofotometria com orto-fenantrolina |
| Magnésio | Espectrofotometria de Absorção Atômica |
| Manganês | Espectrofotometria de Absorção Atômica |
| Selênio | Espectrofotometria de Absorção Atômica |
| Turbidez | Espectrofotometria de Absorção Atômica |

A turbidez foi determinada utilizando-se um turbidímetro da marca Hach, modelo 2100P. A presença de materiais em suspensão foi expressa em NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez). O padrão utilizado foi o polímero formazina, sendo que

uma concentração específica de formazina é definida pelo nível equivalente a 4000 NTU. O método utilizado baseia-se na Norma 2130 – *Turbidity – Standard Methods*. Os parâmetros físico-químicos tais como o pH e o Eh foram determinados respectivamente nos aparelhos ANALION, modelo 606 F e HACH, modelo 43.800-00, para as medidas de pH e no aparelho da marca DIGIMED, modelo DM-20, para as medidas de Eh (mV). A calibração dos aparelhos foi realizada com os equipamentos pH/mv CALIBRATOR da COLE PARMER e soluções tamponadas MERCH e ANALION.

A determinação da acidez foi realizada pelo método volumétrico a pH determinado, com os resultados expressos em termos de concentração de CaCO_3 , baseada na Norma 2310 (*Acidity, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*) e a Norma N-1451 da PETROBRÁS. O método para determinação de sólidos totais utilizados baseia-se na evaporação de uma amostra bem homogeneizada em um recipiente tarado, seco até peso constante em estufa a 130-105°C. O acréscimo no peso da cápsula seca representa o teor de sólidos presentes na amostra. Esse método é baseado na norma L 102 da CETESB (Determinação de sólidos em água, métodos gravimétricos).

A determinação dos sólidos suspensos ou não filtráveis foi realizada, tendo como princípio, a tomada de uma alíquota homogênea da amostra de volume adequado, filtrada a vácuo por filtro de fibra de vidro e o material retido seco em estufa à temperatura pré-determinada. O aumento do peso em relação ao peso do cadinho com o filtro vazio representa os sólidos não-filtráveis. Os sólidos filtráveis fixos da amostra representam os sólidos dissolvidos, que podem ser definidos pela diferença entre os sólidos totais e os sólidos suspensos determinado pelo método gravimétrico da CETESB citado acima.

8.3 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DA TURFA

A turfa utilizada nos experimentos foi proveniente do município de Arroio do Silva, na região litorânea do Sul do estado de Santa Catarina, situado a aproximadamente 32 km dos laboratórios do IPAT/UNESC em Criciúma e foi fornecida pela empresa FLORESTAL S.A. Todo o material coletado foi submetido à secagem ao ar livre por

um período de 10 dias. Na sequência a turfa passou por um processo de secagem, com recirculação de ar, a 60 °C, até atingir a umidade de equilíbrio. Após esses procedimentos foi realizada a homogeneização em pilhas alongadas e posteriormente quarteado em pilhas cônicas. Alíquotas representativas foram tomadas dessas pilhas para a realização das análises de caracterização e ensaios de tratamento.

8.3.1 Determinação Qualitativa do Grau de Decomposição (GDT)

Essa avaliação está relacionada ao grau de decomposição do conteúdo fibroso dos vegetais que originaram a turfeira, e que formaram posteriormente os sólidos amorfos (partículas não fibrosas e finas). A metodologia de avaliação foi realizada por meio do Sistema de Classificação de Van Post, que estabelece uma escala de humificação referente aos diversos níveis de decomposição da turfa, que vai do nível identificado como H1 até o nível H10.

Esse método consiste na tomada de uma alíquota de turfa fresca, em sua umidade natural, apertando-a fortemente e a observação do seu comportamento, tanto com relação ao aspecto da água expelida quanto com relação ao resíduo sólido resultante, comparando esses resultados com a escala de classificação. Segundo Kiehl (1985), o numeral do índice expressa em percentagem o grau de humificação do material; por exemplo, H6 significa que 60% da turfa encontra-se decomposta. A tabela 8.3 apresenta a classificação das turfás de acordo com essa escala.

Apesar desse sistema possuir um grau elevado de subjetividade, ele é considerado muito prático, sendo adotado por vários países europeus, tais como Alemanha, Finlândia e Suécia. A turfa recebida foi classificada como decomposta (H6-H8) segundo o ensaio de Van Post (GDT), que define o grau de humificação ou degradação. As amostras de turfás apresentaram umidades elevadas, entre 71 e 75%. O grau de decomposição pode ser comprovado pela coloração negra mais intensa da turfa decomposta, resultado da maior presença de compostos húmicos.

Tabela 8.3- Classificação das turfas pela escala de humificação de Van Post.

| Valor da humificação | Aspectos da água eliminada | Aspectos do resíduo restante |
|----------------------|--|--|
| H1 | limpa, incolor | estrutura característica de plantas |
| H2 | parda, amarelada | resíduos identificáveis de plantas |
| H3 | parda e turva | resíduos de plantas, sem lodo |
| H4 | parda e muito turva | porções lodosas visíveis |
| H5 | parda, muito turva com alguns pedaços de turfa | lodoso, resíduos de plantas ainda identificáveis |
| H6 | 1/3 da turfa perde-se com a água | muito lodoso, resíduos de plantas ainda identificáveis |
| H7 | metade da turfa perde-se com a água | muito lodoso, resíduos de plantas ainda identificáveis |
| H8 | 2/3 da turfa perde-se com a água | somente raízes, madeira e fibras grossas |
| H9 | 9/10 da turfa perde-se com a água | somente uns poucos e isolados resíduos de plantas |
| H10 | toda a massa escoada das mãos | não deixa resíduo |

Fonte: Kiehl (1985)

8.3.2 Análise granulométrica

Os ensaios para a caracterização granulométrica das turfas foram realizados por meio da utilização de uma série de peneiras da marca Granutest, referenciadas de acordo com a série US Standard. A turfa *in natura* apresentou o percentual de 55% passante na malha de 210 μm . Para a realização dos ensaios de adsorção a turfa foi classificada abaixo de 590 μm ; a fração retida foi cominuída manualmente para posterior composição com a amostra global.

8.3.3 Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A determinação da CTC foi realizada por meio do método padrão para solos da EMBRAPA (1979), sendo realizada no Laboratório de Análises de Solos e Fertilizantes do IPAT. Partindo-se do princípio de que a capacidade de troca catiônica dos solos é uma medida da proporção das substâncias coloidais presentes, suas superfícies podem funcionar como trocadores catiônicos. Os cátions que se

encontravam fixos originalmente, são deslocados por íons hidrogênio disponíveis em alta concentração no meio aquosos, por meio da adição de ácido clorídrico (HCl). Os cátions deslocados foram analisados em solução por meio da espectrometria de absorção atômica.

As amostras de turfa apresentaram valores médios em torno de 66,87 cmol/kg (tabela 8.4). Esse resultado representa o somatório da acidez trocável (61,17 cmol/kg) e a soma das bases trocáveis (5,7 cmol/kg) e correspondem a estágios intermediários entre os solos minerais e aqueles fortemente húmicos. Segundo Rump; Krist (1988), valores de CTC entre 15 e 40 cmol/kg correspondem a solos minerais. No extremo oposto dessa classificação, solos fortemente húmicos apresentam valores em torno de 300 Cmol/kg.

Tabela 8.4- Resultados da CTC das amostras de turfa.

| Amostra | pH | Acidez trocável (1) (Cmol/kg) | Bases Trocáveis (2) (Cmol/kg) | CTC (Cmol/kg) |
|------------------------|------|----------------------------------|----------------------------------|------------------|
| Turfa <i>in natura</i> | 2,89 | 61,17 | 5,70 | 66,87 |

(1) Acidez trocável = somatório de H^+ + Al^{+++} , expressa a acidez hidrolítica total;

(2) Soma das bases trocáveis = somatórios de Na^+ + K^+ + Ca^{++} + Mg^{++} .

8.3.4 Análise elementar - CHNS

As substâncias húmicas são constituídas essencialmente por carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (STEVENSON, 1982). A análise elementar para a determinação da composição da turfa utilizada nos ensaios de adsorção foi realizada em um Analisador Elementar CHNS da Perkin Elmer modelo EA 1100, da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química da UFSC.

As análises elementares e as razões atômicas das amostras de turfa utilizadas nos ensaios de adsorção encontram-se na tabela 8.5. Os resultados demonstraram que sendo a turfa constituída essencialmente por substâncias húmicas, os elementos carbono e oxigênio foram os mais abundantes, seguidos pelo hidrogênio, nitrogênio e enxofre.

Tabela 8.5- Análise elementar e razões atômicas das amostras estudadas.

| Amostra | C (%) | H (%) | N (%) | S (%) | O (%) | C/H (%) | C/N (%) |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|---------|
| Turfa <i>in natura</i> | 48,15 | 4,98 | 1,52 | 1,20 | 44,15 | 9,67 | 31,68 |

As razões atômicas C/H e C/N têm sido usadas para determinações acerca da origem da matéria orgânica (MO), grau de condensação, transformações diagenéticas e condições ambientais nas quais os ácidos húmicos (AH) se formaram. O grau de alifaticidade dos ácidos húmicos em função de seu ambiente de origem decresce na seguinte ordem: ambiente marinho > água doce > solo. Maiores valores nas razões C/N e C/H indicam maior grau de insaturação e mais baixo teor em nitrogênio. Um valor de C/N maior do que 20, por exemplo, indica uma maior predominância de fonte de origem terrestre. Nesse ambiente a MO é constituída principalmente de resíduos resultantes da degradação da matéria vegetal, que por sua vez possuem quantidade elevada em celulose e lignina. A razão C/N encontrada igual a 31,68 sugere a influência de um ambiente terrestre, existindo também a contribuição do ambiente lagunar e estuarino característico de turfeira litorânea formada em áreas baixas de vales ou estuários de rios. Essas características hidrológicas e geomorfológicas correspondem às condições encontradas na microrregião onde está localizada a jazida de turfa.

8.3.5 Análise imediata e de cinzas

Para a realização das análises imediata e de cinzas foram adotados os procedimentos estabelecidos de acordo com as normas ABNT (NBR 8290 e NBR 8299), bem como ensaios para caracterização de materiais carbonáceos. As principais características das turfas utilizadas nos experimentos estão resumidas na tabela 8.6

Tabela 8.6- Características físicas, químicas e fisico-químicas da turfa.

| Base como recebida | |
|---------------------------------------|----------|
| Classificação de Van Post, H | 6 – 7 |
| PH | 2,89 |
| Densidade aparente, kg/m ³ | 895,00 |
| Umidade total, % | 71,00 |
| Base seca | % |
| Umidade Higroscópica | 11,60 |
| Carbono fixo | 35,80 |
| Matérias voláteis | 60,58 |
| Enxofre | 0,32 |
| Poder calorífico superior (Cal/g) | 5.076,00 |
| Cinzas | 6,73 |
| Constituição média das cinzas: | |
| SiO ₂ | 3,97 |
| Al ₂ O ₃ | 36,61 |
| Cão | 9,72 |
| MgO | 3,78 |
| K ₂ O | 1,12 |
| Fe ₂ O ₃ | 6,49 |

8.3.6 Análise por espectrometria de infravermelho

A espectrometria de infravermelho é uma técnica analítica que permite a caracterização de compostos, fornecendo informações sobre a constituição estrutural de um composto puro ou sobre a composição qualitativa e quantitativa de misturas, bem como a determinação da estrutura de moléculas (SILVERSTEIN et al., 1979). A radiação no infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. O intervalo mais adequado para as análises de compostos orgânicos situa-se entre os números de onda 4.000 - 666 cm⁻¹ (2,5 a 15,0 μm), embora existam interesses de estudos (ATKINS; JONES, 2001) nas regiões do infravermelho próximo, 14.290 - 4.000 cm⁻¹ (0,7 - 2,5 μm) e do infravermelho distante, 700 - 200 cm⁻¹ (14,3 a 50 μm).

As posições das bandas no espectro de infravermelho são indicadas tanto em termos de comprimento de onda (λ , em μm), quanto em termos de número de onda (ν , em cm^{-1}). A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos. A relação entre λ e ν , pode ser expressa na forma:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \times 10^{-4} \quad (8.1)$$

As intensidades das bandas são expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, ou seja, $A = \log_{10} (1/T)$. Periodicamente publica-se compilações da nomenclatura oficial em espectroscopia (SILVERSTEIN, 1979).

A preparação das amostras para a caracterização da turfa foi realizada por meio da prensagem em disco, após a pulverização da turfa juntamente com brometo de potássio, em gral de ágata. Para a obtenção da pastilha foi utilizada aproximadamente 1 g de turfa seca e 100 mg de KBr, sob pressão de 70 – 100 N/mm², com uma duração entre 3 a 4 minutos. O aparelho utilizado foi um espectrofotômetro de infravermelho, da BECKMAN INSTRUMENTS, modelo IR-102.

8.3.7 Análise por microscopia eletrônica

Na microscopia eletrônica, um feixe de elétrons, sob alto vácuo, é acelerado por meio de alta voltagem, incidindo sobre a amostra. O emprego desta técnica utiliza dois princípios básicos, quais sejam, o de transmissão e o de varredura. Neste trabalho foi utilizada a análise por microscopia de varredura, onde um feixe de elétrons incide na amostra e os elétrons retroespalhados na superfície do material são captados, com a projeção da imagem atingindo elevadas resoluções. Caso os materiais analisados não sejam eletricamente condutores, a amostra tem que ser metalizada com um filme fino de Al, Au, C ou outro metal. O feixe eletrônico produz também raios X fluorescentes, emitidos pelos elementos químicos da amostra. Desta forma, pode-se realizar a microanálise, ou seja, determinar qualitativa e

semiquantitativamente a distribuição desses elementos na amostra, de acordo com o método de energia dispersiva (EDS) através de detectores de estado sólido.

A aplicação dessa técnica permite a identificação de constituintes inorgânicos, liberados ou embebidos na matriz orgânica, bem como a identificação da geometria espacial da rede de fibras e a presença ou não de minerais retidos ou componentes da malha orgânica das turfas. As amostras serão preparadas por meio da técnica de seção polida, que consiste no encapsulamento em resina transparente, dentro de pequenos anéis metálicos e o posterior polimento da face do disco obtido para a exposição da superfície. A análise dessas seções será realizada em um microscópio eletrônico de varredura – MEV, utilizando-se microscópio modelo JEOL 820 e microsonda JEOL 733, equipados com Sistema de Dispersão de Energia – EDS.

Os resultados da microscopia óptica/eletrônica acoplada com sistema de dispersão de energia (MEV/EDS) demonstraram as diferenças existentes em termos de tamanho, textura e estágio de decomposição. Conforme ilustrado nas figuras 8.4 podem ser observadas as estruturas celulósicas ainda remanescentes, bem como diferentes configurações e aglomerados de partículas, que podem ser decorrentes da forma de preparação da amostra.

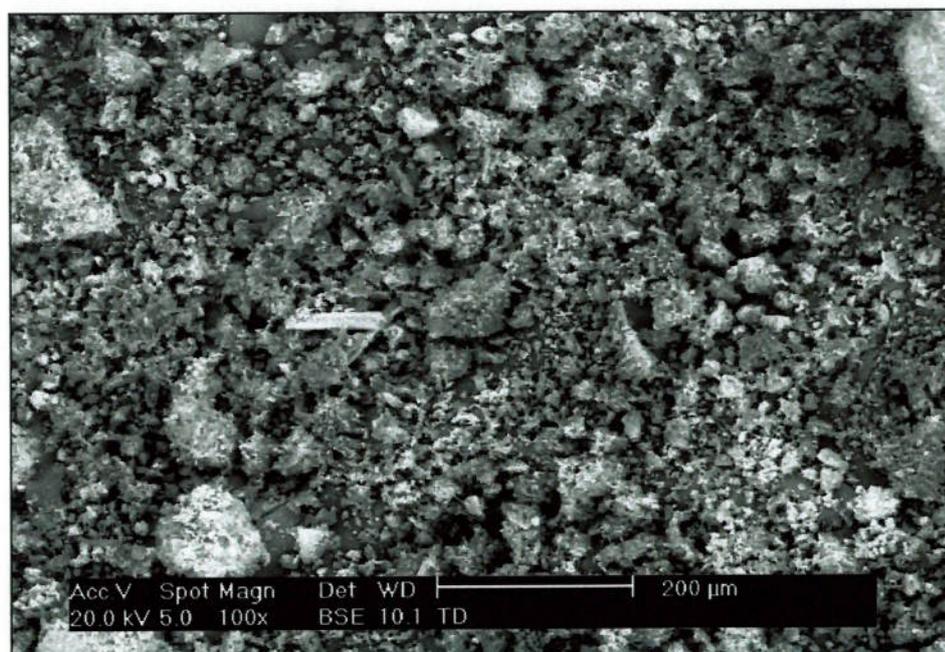


Figura 8.4- Micrografia da turfa *in natura*, com a presença de estruturas celulósicas remanescentes, 100 X.

8.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TURFA PARA ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Nos ensaios de tratamento foram utilizadas turfas *in natura* e ativadas. Esses materiais foram submetidos a uma redução granulométrica e homogeneização, após as etapas de secagem e moagem em duas frações granulométricas distintas: uma menor do que malha 28 (escala Tyler) e outra abaixo de malha 65 (escala Tyler). O material abaixo de 65 Mesh foi denominado de turfa fina. Nos dois casos, a fração retida foi cominuída para sua incorporação nas respectivas faixas granulométricas.

As concentrações das turfas utilizadas nos ensaios variaram entre 15 e 200 g.L⁻¹, com o objetivo verificar a melhor relação entre concentração da turfa/remoção de íons metálicos. Para o estudo acerca do incremento na capacidade de sorção das turfas, foram utilizados procedimentos de ativação das mesmas, por meio da utilização dos seguintes reagentes (todos com pureza analítica): sulfeto de sódio (Na₂S. 9H₂O) e ácido sulfúrico (H₂SO₄). Esses procedimentos tiveram basicamente como objetivos a ampliação de opções de grupos polares na interface turfa/solução. A ativação da turfa com os diferentes reagentes seguiram os seguintes procedimentos:

- i Ativação com sulfeto de sódio: foram adicionadas as quantidades de 0,2 g de Na₂S.9H₂O (PA) para cada 200 g de turfa *in natura*. Em seguida o material foi homogeneizado e adicionados 100 mL de água deionizada. Todo o material foi filtrado e lavado o composto resultante. Após essa etapa, todo o material era colocado para secar em temperatura de 45°C; posteriormente o material foi deixado durante 12 horas em repouso. Foram tomadas alíquotas de 30 g da turfa ativada com sulfeto de sódio para 600 mL do efluente (DAM). Dados adicionais do reagente utilizado: peso molecular do sulfeto de sódio = 240,18; concentração 99%;
- ii Ativação com ácido sulfúrico: A literatura (D'ÁVILA et al., 1988, 1992) sugere a realização do processo de sulfonação à quente, em temperaturas entre 60 e 80°C. Entretanto, em função de que a reação química que ocorre ser ela mesma exotérmica, após a adição do H₂SO₄ na turfa, os procedimentos de ativação foram realizados em temperatura ambiente, com a adição de 250 mL de H₂SO₄ para cada 50 g de turfa. Os Ensaio preliminares proporcionaram nessa reação a formação de grãos de variados tamanhos,

devido à expansão do material (inchamento), resultando em “torrões” de dureza elevada. Na seqüência, toda a massa de material foi cominuída em um gral, deixando-se descansar por duas horas antes dos ensaios. Foram tomadas alíquotas de 30 g da turfa ativada para cada 600 mL do efluente (DAM). Dados adicionais do reagente: peso molecular do H_2SO_4 : 98,08, concentração de 96% e densidade igual a $1,84 \text{ g.Cm}^3$.

8.5 ENSAIOS DE TRATAMENTO COM TURFA

Os ensaios de sorção em turfa foram realizados de acordo com dois métodos e condições de sorção. O primeiro foi realizado por meio da manutenção sob agitação constante de uma solução contendo efluentes e turfa, em béqueres de volumes variando entre 300 e 1.000 mL, sempre realizados em temperatura ambiente (Figura 8.5).



Figura 8.5- Ensaios de tratamento com turfa sob agitação magnética constante.

No primeiro tipo de procedimento, as concentrações utilizadas de turfa variaram entre 30 g.L^{-1} e 50 g.L^{-1} e os volumes de efluentes entre 300 e 600 mL, em seu pH natural. O tempo de contato proposto foi de 180 minutos, com amostragens periódicas da solução a cada 60 minutos; A cada uma hora decorrida da agitação foram retiradas alíquotas da solução com volumes de 25 mL para análise dos metais,

medição de pH, acidez total, sulfatos, sólidos totais, suspensos e dissolvidos. Após três horas os ensaios eram encerrados, retirando-se as alíquotas para caracterização do efluente tratado.

No segundo tipo de procedimento foi realizado utilizando uma coluna com turfa, colocada em um funil de Buchner nº 04, com capacidade para 150 mL (LABORGAS) e adaptado a um kitasato (Figura 8.6). Esse era conectado a uma bomba a vácuo da marca FABBE PRIMAR Industrial Ltda., modelo 141, tipo 2 VC, ¼ cv, com capacidade de 37 L.min⁻¹. No fundo do funil foi colocado um filtro de papel milipore de 0,45 µm de abertura do poro e 47 mm de diâmetro. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.



Figura 8.6- Ensaios de tratamento em coluna com turfa.

Além dos experimentos utilizando as turfas moídas (100 % abaixo de 28 e 60 mesh) foram realizados também ensaios com a turfa natural, sem redução granulométrica e utilizando-se os procedimentos descritos anteriormente. Estes ensaios tiveram como objetivos principais a análise da capacidade de sorção da turfa *in natura* e a verificação das possibilidades de aplicações tecnológicas da mesma. No entanto, devido ao fato desses procedimentos extrapolarem os objetivos propostos originalmente nesse trabalho, sugere-se a continuidade dessa pesquisa incluindo também estudos visando a determinação da capacidade de saturação das turfas, bem

como a simulação e comparação entre os métodos de tratamento em leito fixo e circulante de turfa

8.6 NEUTRALIZAÇÃO E PRECIPITAÇÃO DE OXI-HIDRÓXIDOS METÁLICOS

Para a neutralização do efluente foram utilizados os seguintes reagentes, todos de pureza analítica: CaO (CARLO ERBE), NaOH (NUCLEAR) e BaO (RIEDEL-DE HAËN). Nos ensaios em escala piloto foi utilizado CaO e NaOH comercial. Nos itens seguintes serão apresentados os procedimentos utilizados para cada tipo de neutralizante.

Neutralização com cal (CaO) diluída a 5%

A preparação da solução de cal hidratada foi feita com a adição de água destilada em um balão de 100 mL contendo 5g de CaO. A solução diluída a 5% foi adicionada ao efluente ácido, de 1,0 mL em 1,0 mL, por meio de uma pipeta graduada, aguardando o tempo necessário para que as reações de neutralização atingissem o equilíbrio para só então ser adicionada mais reagente.

8.6.1 Neutralização com soda (NaOH) diluída a 10%.

Nos ensaios foram utilizados o NaOH diluída a 10%, para neutralização do efluente em pH igual 7,0 e 8,5. Em um balão de 100 mL, foi adicionada água destilada e 10g de soda cáustica para produzir soluções diluídas a 10%. Nos ensaios, ao efluente ácido posto em um becker sob agitação, foram adicionadas alíquotas consecutivas da solução de soda, em quantidades constantes de 1,0 mL, até se atingir o pH desejado.

8.7 FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD)

Foram inicialmente realizados ensaios para a definição dos reagentes a serem utilizados na flotação após a etapa remoção da acidez, correção do pH e formação de precipitados. Foram testados diversos tipos de coletores e analisados aqueles mais adequados para proporcionar uma maior eficiência no processo de adesão bolha de ar/partícula, transporte do conjunto formado até a superfície e posterior remoção do flotado.

8.7.1 Preparação dos coletores

Entre os coletores aniônicos foram testados o ácido láurico e o ácido oléico, ambos com pureza analítica (PA) e derivados dos compostos de carboxilatos de alquila ($R-COO^-$), sendo esses sais produzidos a partir da saponificação dos respectivos ácidos graxos. Foi estudada a possibilidade de utilização também de aminas graxas como coletores catiônicos. O desempenho desse tipo de surfatante é função de sua composição, que pode ser caracterizada pela presença de espécies não-iônicas e ionizadas, de acordo com a seguinte formulação genérica: $R-NH_2/R-NH_3^+$, onde R é a cadeia graxa. Os resultados preliminares indicaram como melhores resultados, aqueles obtidos pelo oleato de sódio.

A preparação desse coletor obedeceu a seguinte seqüência:

- i 1 g do ácido era colocado em um béquer de 100 mL, onde eram adicionados aproximadamente 30 mL de água destilada. Corrigia-se o pH da solução para $pH = 11,5$ com solução de hidróxido de sódio 10% p/v, sob agitação intensa em agitador magnético;
- ii Após a saponificação, a solução era diluída com água destilada para 90 mL, novamente corrigindo-se o pH de sódio 10% até $pH = 11,5$;
- iii A solução era transferida para um balão de 100 mL, completando-se o volume com 10 mL de água destilada usada para lavar o béquer onde fora executada a saponificação.

Para a determinação das espécies metálicas removidas foram coletadas alíquotas do efluente bruto e tratado e encaminhadas para análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica, após a passagem do mesmo em papel de filtro do tipo Milipore (0,45 μm). Em todos os ensaios foram analisados os seguintes parâmetros: pH, temperatura ($^{\circ}C$), concentração dos coletores ($mg.L^{-1}$), concentração das espécies metálicas ($mg.L^{-1}$), tempo de condicionamento e turbidez.

8.7.2 Ensaios de flotação

Os ensaios de flotação em escala de bancada foram realizados no laboratório de Físico-Química de Superfícies Aplicada ao Tratamento de Efluentes do IPAT,

utilizando uma célula de bancada FAD em modelo fabricado pela empresa AQUAFLOT (Figura 8.7).



Figura 8.7- Sistema FAD utilizada nos ensaios em escala de bancada.

O sistema ilustrado na figura 8.7 é formado pelos seguintes materiais:

- i Vaso Saturador, em PVC, com volume útil de 3,5 Litros;
- ii Célula de Flotação, de acrílico, com volume útil de 1,8 L;
- iii Sistema de despressurização da água saturada.
- iv 5 metros de mangueira 6 mm;
- v Manômetro;
- vi Válvula de alívio;
- vii Adaptador para mangueira 6 mm x 1/4 NPT.

A figura 8.8 apresenta em detalhe os principais componentes da célula FAD utilizada nos ensaios em escala de bancada, bem como o fluxo do processo de tratamento da DAM.

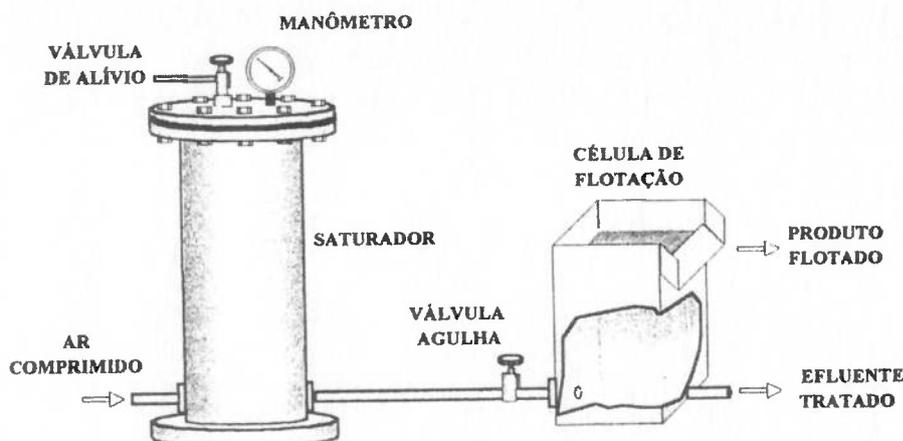


Figura 8.8- Esquema FAD para ensaios em bancada.

Em todos os ensaios, antes de alimentar a célula de flotação o efluente tinha o seu pH corrigido para valores entre 7,0 e 8,5. Após a neutralização, os efluentes eram colocados na célula em volumes de 1 L por ensaio. Os parâmetros controlados nos ensaios em escala de bancada foram os seguintes: concentração do coletor, taxa de reciclo (vazão de reciclo/vazão da alimentação), tempos de condicionamento e flotação, pressão de saturação, turbidez e pH. Em todos os ensaios eram retiradas alíquotas da alimentação, do material flutuado e do efluente final após o tratamento visando a determinação das concentrações em metais, tais como Fe, Mn e Zn, bem como para a determinação da turbidez, concentração em acidez, pH, sulfatos, sólidos dissolvidos, suspensos e totais.

Para os ensaios em fluxo contínuo foi utilizada uma célula FAD com capacidade de 240 L.h^{-1} fornecida pela empresa AQUAFLOT (Figura 8.9). Para esses ensaios foi selecionada uma área potencialmente geradora de drenagem ácida de mina (DAM), no caso, as instalações da Caixa de Embarque da empresa Carbonífera Metropolitana, onde a percolação das águas superficiais e pluviométricas sobre pilhas de carvão beneficiado gera constantemente um fluxo contínuo de efluentes, que atualmente é captado por um sistema de tanques de decantação.



Figura 8.9- Célula FAD utilizada nos ensaios contínuos para o tratamento da DAM.

Para a realização dos ensaios contínuos, o efluente ácido, captado no sistema composto por uma série de tanques de decantação era bombeado diretamente para um tanque de acumulação, com capacidade de 3.000 L, de maneira a permitir uma alimentação constante para a célula FAD. Em função da capacidade da célula, o volume total previsto para os ensaios foi suficiente para aproximadamente 10 horas contínuas de tratamento levando-se em consideração as operações auxiliares de controle do processo e eventuais paradas no sistema.

Da mesma forma que para os ensaios em escala de bancada, antes da realização dos testes de flotação em fluxo contínuo, o efluente teve o seu pH corrigido. Foi adicionada ao efluente, cal hidratada ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$), até atingir o pH ótimo de precipitação dos metais (entre 8,5 e 9,0). O efluente neutralizado foi mantido sob agitação constante durante todo o período de testes, e através de uma bomba peristáltica enviado à célula de flotação, mantendo-se uma vazão constante de $5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Na entrada da célula foram adicionados os coletores.

Cada ensaio teve a duração de 1 hora. As amostras para determinação da turbidez foram retiradas a cada 15 minutos, enquanto que para a análise dos metais foram coletadas 3 alíquotas, a partir de 30 minutos do início do ensaio, compondo uma amostra única. Os parâmetros de controle do processo, bem como para caracterização

dos efluentes brutos e tratados foram os mesmos daqueles utilizados nos ensaios realizados em escala de bancada.

Os resultados obtidos confirmaram a eficiência alcançada em escala de bancada e motivou a proposição de um circuito em escala piloto. Essa unidade foi dimensionada para uma capacidade de tratamento de $5 \text{ m}^3 \cdot \text{H}^{-1}$. Com a instalação da unidade piloto os ensaios passaram a ser realizados visando a otimização do processo desenvolvido (Figura 8.10).



Figura 8.10- Célula FAD utilizada nos ensaios em escala piloto.

9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

9.1 REMOÇÃO DE METAIS POR ADSORÇÃO NA INTERFACE TURFA/SOLUÇÃO

O primeiro aspecto relevante para ser abordado se refere à identificação de grupos polares (ligantes) existentes na interface turfa/solução que são capazes de interagir com os metais da solução, promovendo a sua adsorção na interface sólido/líquido. Uma interpretação das bandas de absorção mais importantes no infravermelho (Figura 9.1) encontra-se na Tabela 9.1, onde pode ser verificado que a turfa *in natura* exhibe anéis aromáticos, grupos polares carbonila, carboxila, sulfóxidos, sulfônicos, sulfínicos; bem como, dentre outros, a presença de hidroxila, tanto na forma enólica (R-OH) quanto fenólica (Ar-OH).

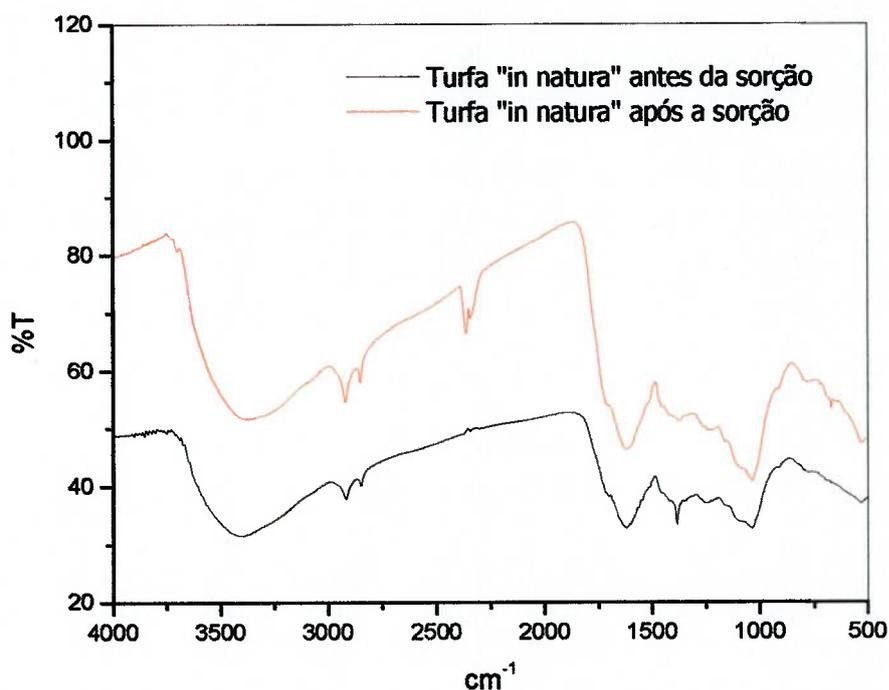


Figura 9.1- Espectros de absorção no infravermelho da turfa antes e após a sorção.

A análise comparativa do espectro antes e após a adsorção demonstra que ocorreram mudanças significativas nas bandas de absorção, sugerindo que mecanismos de sorção na interface turfa/solução aquosa foram responsáveis pela remoção de metais

contidos na solução ácida. A tabela 9.1 apresenta as principais bandas de absorção no infravermelho para a turfa utilizada nos ensaios de tratamento da drenagem ácida de mina (DAM).

Tabela 9.1- Atribuições das principais bandas de absorção no infravermelho da turfa antes e após o processo de sorção.

| Número de onda (cm ⁻¹) | Interpretação |
|------------------------------------|---|
| 3416 – 3300 | Estiramentos O-H e N-H inter e intramolecular (traço) |
| 3000 – 2800 | Deformação axial simétrica e assimétrica de N-H (NH ₃ ⁺) |
| 2918 – 2850 | Estiramento C-H alifático |
| 2400 – 2200 | Bandas múltiplas de combinação da deformação angular assimétrica de NH ₃ ⁺ |
| 1725 – 1718 | Estiramento C=O de ácidos carboxílicos e cetonas (traço) |
| 1660 – 1630 | Estiramentos C=O de grupos amida (banda de amida I) e C=O de quinonas |
| 1647 – 1520 | Estiramento COO ⁻ simétrico, estiramento C=N (banda de amida II) |
| 1618 – 1600 | Estiramento C=C de grupos fenílicos e aromáticos (lignina/ácidos húmicos) |
| 1400 – 1384 | Estiramento COO ⁻ simétrico, deformação OH e estiramento C-O de OH fenólico, deformação C-H de CH ₂ e CH ₃ |
| 1280 – 1200 | Estiramento C-O e deformação de ácido carboxílico |
| 1056 – 950 | Estiramento C-O de estruturas tipo polissacarídeos, grupos sulfóxidos (R-S=), sulfônicos (—SOO-OH) e sulfinicos (R-SOOH) |
| 1031 | Estiramento Si-O (impurezas inorgânicas) |

A análise do espectro de infravermelho apresentada na tabela acima permite tecer as seguintes considerações:

- i A existência de uma banda larga e forte em 3416 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento O-H devido à água de constituição;
- ii Observou-se também o aparecimento das bandas 2918 e 2850 cm⁻¹ que podem ser atribuídas ao estiramento anti-simétrico e simétrico C-H dos grupos alifáticos, respectivamente;
- iii Quando são comparados os espectros antes e após a adsorção constata-se um alargamento na região entre 2400 e 2200 cm⁻¹ que corresponde a deformações

axiais simétricas e assimétricas do grupo NH_3^+ . Este fato indica a formação de um sal de amina primária durante a adsorção, o que sugere a ocorrência do processo de protonação do grupamento amino presente na turfa;

- iv A banda em 1718 cm^{-1} é atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ de grupos carboxílicos que provavelmente encontram-se conjugados;
- v A banda em 1618 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento anti-simétrico do grupo carboxilato (COO^-) e ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ do grupo COOH .

De acordo com a teoria *Hard/Soft* de Pearson, verifica-se que ocorre a predominância de ligantes do tipo *hard*, implicando a seguinte ordem teórica de afinidade por íons metálicos: $\text{OH}^- > \text{RO}^- > \text{COO}^-$. Para ligantes do tipo *soft* tem-se a seguinte seqüência de afinidade: $\text{S} > \text{N} > \text{O}$ (STUMM; MORGAN, 1995). A estabilidade dos complexos formados entre ligantes *hard* e íons metálicos divalentes obedecem à seguinte ordem: $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ (SHRIVER et al., 1998).

Em face dos resultados obtidos e para enriquecer as opções de grupos polares na interface turfa/solução, procurou-se modificar a turfa *in natura*, denominada Tds, através da reação com:

- i Na_2S para introduzir ligantes *soft*, tal turfa foi denominada Tss (S^-);
- ii H_2SO_4 para introduzir ligantes *hard* (SO_4^-). Essa turfa foi denominada Tas.

Uma primeira constatação importante é com relação a variação do pH do efluente quando submetido aos ensaios de adsorção com os diferentes tipos de turfa. Conforme pode ser observado na tabela 9.2 e na figura 9.2, o pH manteve-se praticamente constante, apresentando um maior decréscimo no caso da turfa ativada com ácido sulfúrico.

Tabela 9.2- Variação do pH durante os ensaios de adsorção em turfa (pH inicial = 2,93).

| Tipo de turfa | pH (t =1 h) | pH (t =2 hs) | pH (t = 3 hs) |
|------------------------------|-------------|--------------|---------------|
| Turfa Tdn - <i>in natura</i> | 2,74 | 2,72 | 2,69 |
| Turfa Tss | 3,12 | 3,15 | 3,20 |
| Turfa Tas | 1,87 | 1,78 | 1,72 |

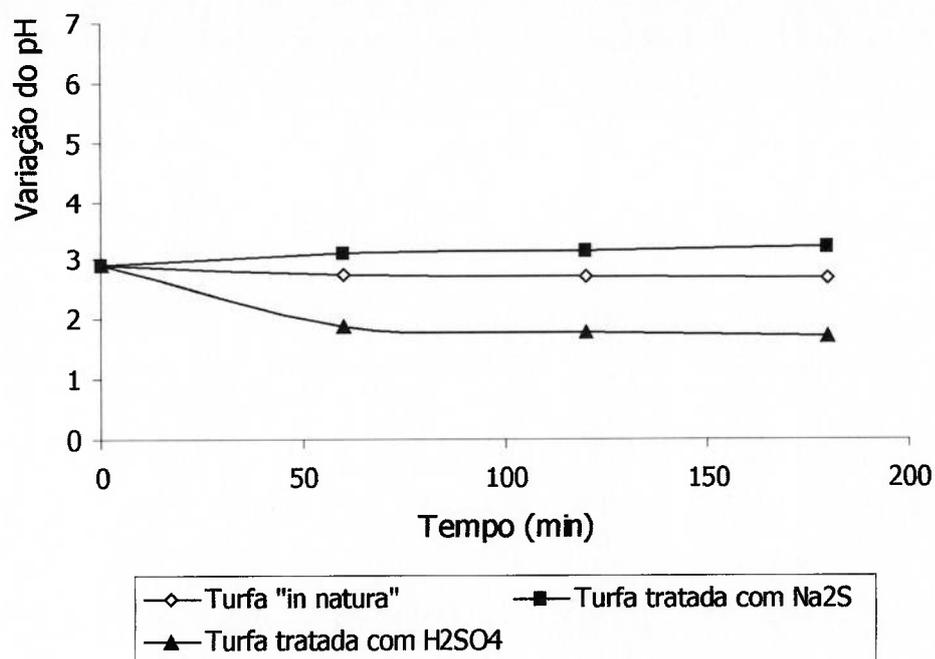


Figura 9.2- Variação do pH em função do tempo de adsorção.

Os índices de remoção dos metais cobre, ferro, zinco e manganês obtidos por meio dos ensaios de adsorção em diferentes tipos de turfas é apresentada nas figuras 9.3, 9.4, 9.5 e 9.6.

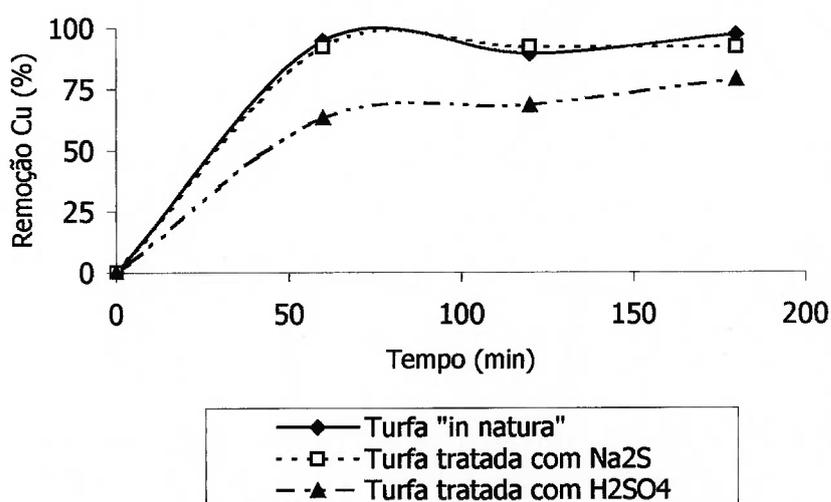


Figura 9.3- Ensaios de adsorção de cobre em diferentes tipos de turfa.

Com relação à remoção do cobre, pode-se verificar que:

- i Tdn e Tss apresentaram os maiores percentuais de remoção (~ 100%) em 180 minutos;
- ii Em todas as amostras de turfa, o fenômeno ocorreu mais intensamente nos primeiros 60 minutos;
- iii No que diz respeito à ocorrência de adsorção/dessorção, a turfa Tss, por exibir maior quantidade de sítios *soft* na interface sólido/líquido, promoveu uma maior estabilidade para o cobre adsorvido, visto que este não apresentou tendência à dessorção;
- iv A turfa Tas por exibirem maior números de sítios *hard*, apresentou desempenho muito inferior.

No que se refere à remoção do ferro, a teoria *hard/soft* não pode ser adequadamente utilizada para interpretação dos resultados visto que Fe^{+2} é mais *soft* do que o Fe^{+3} e não foi possível realizar análises químicas que os diferenciasses em todos os ensaios.

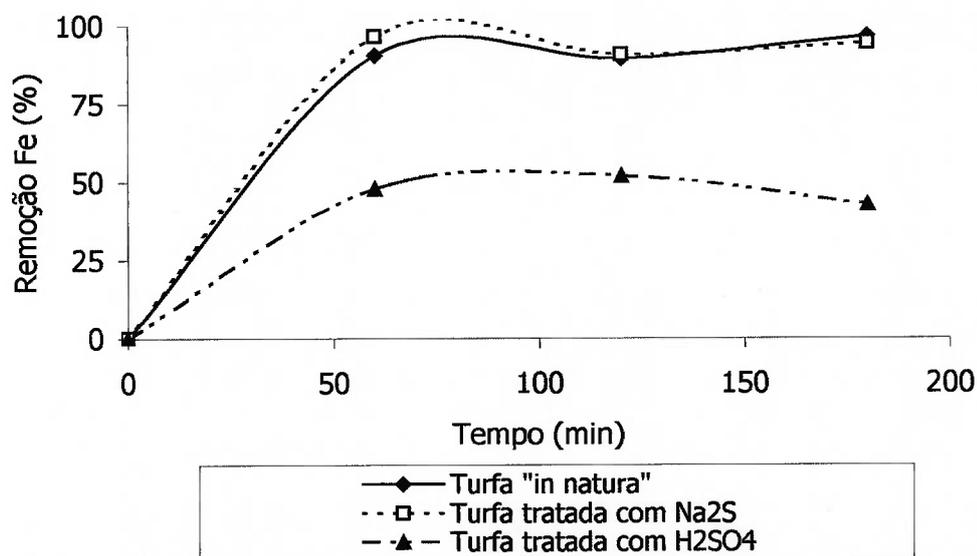


Figura 9.4- Ensaio de adsorção de ferro em diferentes tipos de turfa.

De acordo com a figura 9.4, observam-se percentuais máximos de remoção da ordem de 96% para as turfas *in natura* e ativada com Na_2S (Tss) e percentuais mais baixos, da ordem de 52%, para a turfa ativada com H_2SO_4 (Tas) indicando que nesse último caso por exibir maior número de sítios *hard*, o desempenho foi muito inferior.

Com relação à remoção do zinco, verifica-se baixa remoção (< 60%) para todas a turfas utilizadas (Figura 9.5). Por outro lado, a turfa Tss se destacou por apresentar maiores percentuais de remoção. O reforço no caráter *soft* da interface turfa/solução apresentada pela turfa Tss poderia explicar um máximo de remoção de zinco por volta dos 60 minutos. Verifica-se também que a dessorção ocorrida após 60 minutos poderia ser explicada pelo deslocamento do zinco pelo cobre, sendo esse último mais *soft* que o zinco.

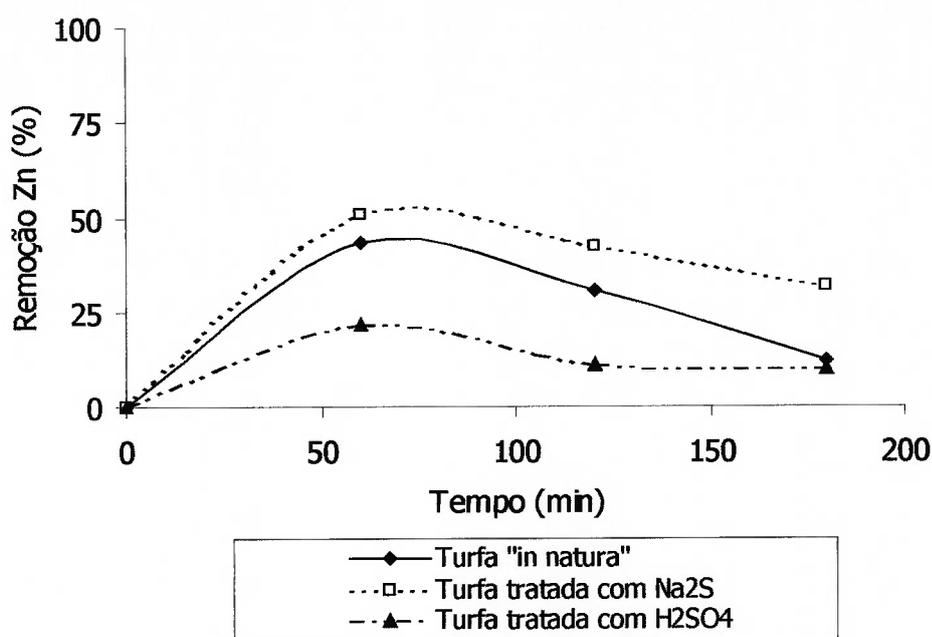


Figura 9.5- Ensaios de adsorção de zinco em diferentes tipos de turfa.

No que diz respeito à remoção do Mn, a figura 9.6 ilustra o processo de adsorção/dessorção ocorrido durante os ensaios, ressaltando-se o fato de que a turfa natural apresentou maior remoção de Mn que as demais.

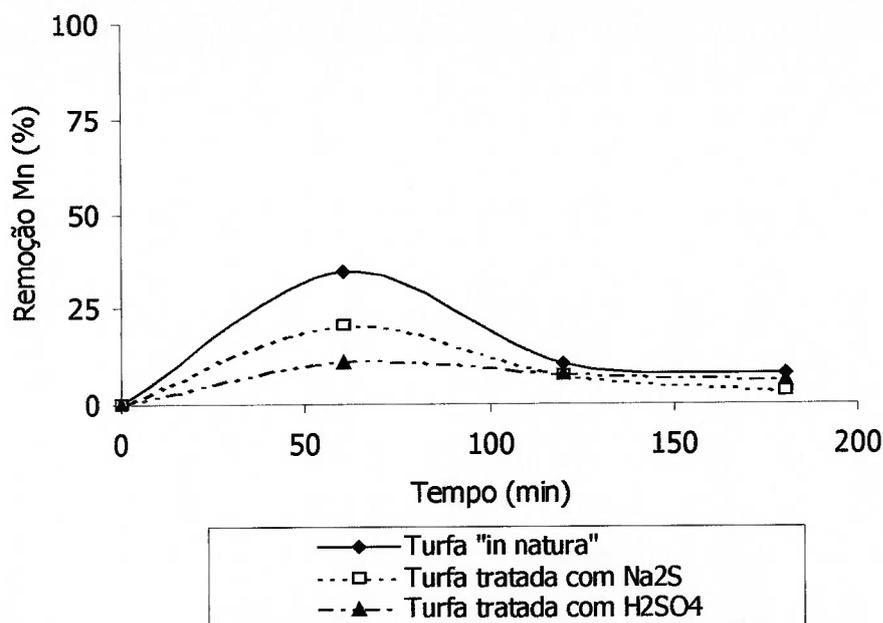


Figura 9.6- Ensaios de adsorção de Manganês em diferentes tipos de turfa.

Comparando-se o desempenho de Tdn x Tss deve-se comentar que, sendo Mn um metal *hard*, tal comportamento já era esperado. Por outro lado, nenhuma das 3 amostras de turfa foi capaz de apresentar remoção superior a 50%, o que constitui uma limitação na aplicação de turfas para o tratamento desse efluente no que diz respeito à remoção do Mn.

Os resultados demonstram que para todas as turfas, após uma discreta remoção inicial por volta dos primeiros 60 minutos dos ensaios, ocorreu uma dessorção dos cátions de forma contínua até o tempo final de 180 minutos. Essa constatação reforça o caráter de menor estabilidade do manganês com relação ao demais cátions divalentes na formação do complexo metálico. Estaria havendo também o deslocamento do Mn em função da competição por sítios ativos com os demais cátions presentes no efluente ácido.

Os resultados obtidos permitem ainda tecer as seguintes considerações acerca dos ensaios realizados:

- O pH praticamente permaneceu o mesmo ou em alguns ensaios houve uma ligeira diminuição; portanto, sugere-se que a aplicação da turfa para a

remoção de metais contidos na drenagem ácida de mina (DAM) deve ser seguida por uma etapa de correção do pH e neutralização do efluente;

- Não houve diferenças significativas na capacidade de adsorção alcançada pelos sistemas de sorção em coluna de turfa ou sob agitação constante; entretanto, a cinética de adsorção foi mais rápida quando utilizada a coluna de turfa, possibilitando nesse caso a continua realimentação e contato da solução ácida com o adsorvente. Esse procedimento fica, no entanto, limitado à saturação da coluna;
- A turfa tratada com H_2SO_4 (Tas) apresentou remoção inferior às turfás Tdn e Tss para todos os metais contemplados por esta pesquisa (Cu, Fe, Mn e Zn). Esse mau desempenho pode ser devido ao fato de que os ânions SO_4^{2-} não se fixaram na superfície da turfa, ocorrendo apenas protonação (fixação de H^+). Tal hipótese é corroborada pelos dados apresentados na tabela 9.2, onde se pode observar que Tas é capaz de diminuir o pH do efluente em intensidade muito superior à apresentada pelas demais turfás (Tdn e Tss).

Finalmente, sugere-se que em continuidade aos trabalhos de pesquisa visando à aplicação da turfa no tratamento da DAM, sejam realizados estudos com o objetivo de verificar a capacidade de saturação e regeneração das turfás, sob condições distintas em leitos fixos ou circulantes. Por não ter feito parte do escopo principal dessa tese, sugere-se também que em continuidade ao estudo dos mecanismos de adsorção de metais sejam extraídas e utilizadas as substâncias húmicas contidas na turfa, ácidos húmicos e fúlvicos, comparando-se os custos e a eficiência desses procedimentos.

9.2 NEUTRALIZAÇÃO E PRECIPITAÇÃO DE CÁTIOS METÁLICOS E SULFATOS

Para neutralização do efluente, foram utilizadas as seguintes substâncias: NaOH, CaO e BaO. A utilização de BaO foi motivada não somente por seu caráter alcalino, mas também por sua capacidade de precipitar ânions sulfatos (SO_4^{2-}) presentes no efluente através da formação do sulfato de bário (BaSO_4).

9.2.1 Precipitação de cátions

Na Tabela 9.3 estão apresentados os resultados obtidos por meio da utilização do óxido de cálcio e hidróxido de sódio em duas faixas distintas de pH: 7,0 e 8,5. Foram analisados os elementos Fe, Mn e Zn, por encontrarem-se em concentrações acima daquelas permitidas pela legislação ambiental.

Tabela 9.3- Precipitação de cátions com adição de substâncias alcalinas (CaO; NaOH).

| Parâmetros | Efluente "tal qual" pH = 2,9 | CaO (5%) pH = 7,0 | | CaO (5%) pH = 8,5 | | NaOH (10%) pH = 7,0 | | NaOH (10%) pH = 8,5 | |
|------------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| | | C ¹ mg.L ⁻¹ | %P ² (%) |
| Fe | 235,00 | 9,28 | 96,05 | 0,03 | 99,99 | 6,25 | 97,34 | 0,02 | 99,99 |
| Mn | 9,60 | 4,23 | 55,94 | 0,40 | 95,83 | 7,60 | 20,83 | 0,45 | 95,31 |
| Zn | 1,78 | 0,07 | 96,07 | 0,03 | 98,31 | 0,04 | 97,75 | 0,01 | 99,44 |

C: concentração em mg.L⁻¹;

% P: eficiência na formação do precipitado.

As figuras 9.7, 9.8 e 9.9 ilustram o comportamento dos diversos cátions metálicos durante o processo de adição de substâncias alcalinas, correção do pH e formação de precipitados. Para o ferro, foram obtidos elevados índices de precipitação na faixa de pH acima de 7,0 atingindo percentuais em torno de 99% para a faixa de pH em torno de 8,5. A figura 9.7 ilustra esse comportamento. Esses resultados estão em conformidade com fundamentação teórica apresentada no capítulo 4 e ilustrada por meio do diagrama de precipitação de hidróxidos metálicos na figura 4.2 (SAWYER et al., 1994).

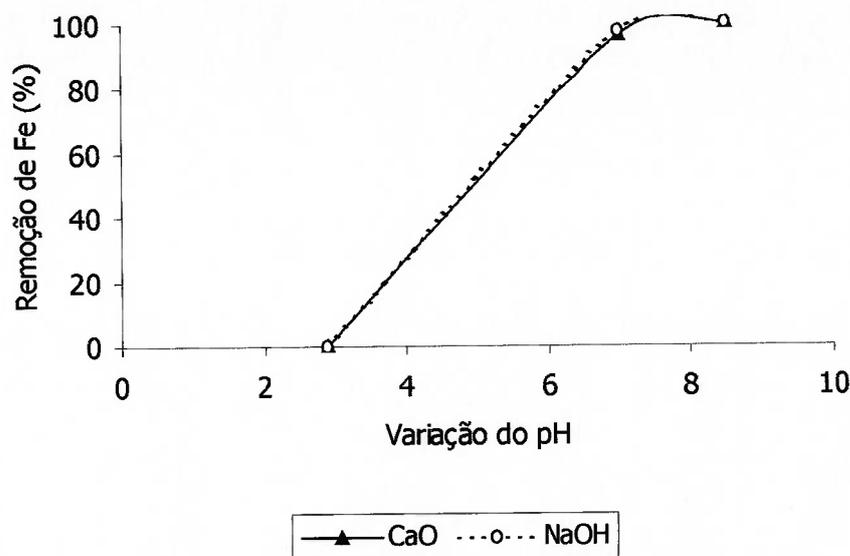


Figura 9.7- Remoção de Ferro total por meio da precipitação.

O manganês teve um comportamento diferente do ferro quando submetido a ensaios de precipitação. Conforme pode ser observado na figura 9.8, só foram alcançados níveis elevados de remoção, em torno de 95%, para a faixa de pH em torno de 8,5. Essa constatação também está de acordo com a fundamentação teórica que explica a precipitação de hidróxidos metálicos em função da variação do pH. Para as faixas de pH menores ou iguais a 7,0 o manganês residual na solução ficou acima do limites máximo para o lançamento de efluentes industriais, que é de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

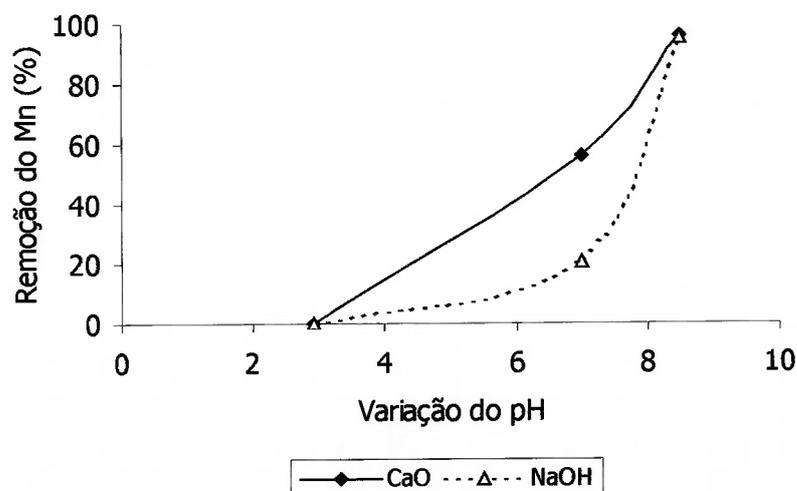


Figura 9.8- Remoção de manganês por meio de precipitação.

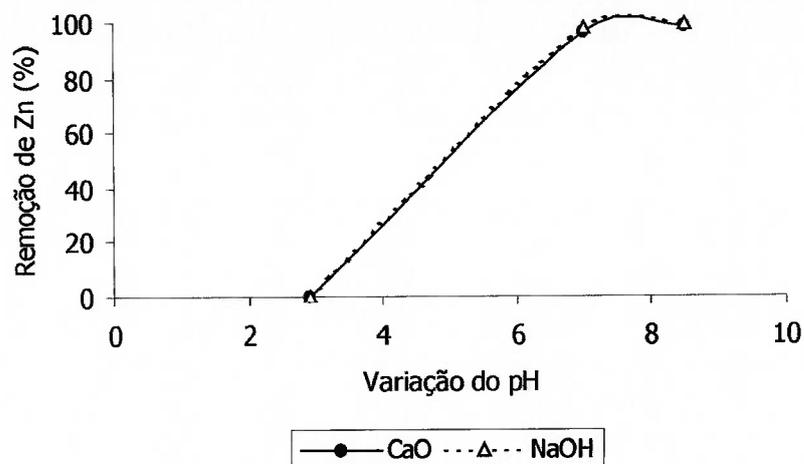


Figura 9.9- Remoção de zinco por meio de precipitação.

O zinco apresentou um comportamento semelhante ao ferro quando a solução ácida foi submetida ao processo de neutralização com a adição dos agentes alcalinos. Índices de precipitação foram obtidos para a faixa de pH em torno de 8,5, alcançando-se percentuais em entre 98 e 99%. Esses resultados foram obtidos tanto com a adição de CaO quanto de NaOH, o que demonstra a eficiência dessas substâncias na precipitação de cátions metálicos.

Por outro lado, outras substâncias potencialmente poluentes e presentes na drenagem ácida em elevadas concentrações, tais como os sulfatos, não puderam ser removidos satisfatoriamente por meio da precipitação utilizando tanto o óxido de cálcio quanto o hidróxido de sódio. No caso da adição de cal, verificam-se as condições favoráveis para formação do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em condições de persistência em solução, em um nível acima de sua solubilidade nominal. Com relação ao hidróxido de sódio, a elevada solubilidade do sulfato de sódio (Na_2SO_4) formado pode ser evidenciada pela elevada concentração em sólidos dissolvidos.

Dessa forma, com o objetivo de promover a remoção de sulfatos foi escolhido óxido de bário. Os resultados e discussão desses procedimentos serão apresentados na seção 9.3.2.

9.2.2 Precipitação e remoção de sulfatos

Conforme mencionado anteriormente, utilizou-se o BaO com o objetivo de suprir a necessidade de remover os sulfatos presentes na solução, além de promover a correção do pH e precipitação de hidróxidos metálicos. O BaO foi utilizado numa relação estequiométrica calculada em função das concentrações em SO_4^{2-} presentes na DAM. A relação ideal encontrada foi a de $1,01 \text{ g.L}^{-1}$ de BaO, levando-se em consideração o peso molecular do bário ($137,33 \text{ g.Mol}^{-1}$) e do sulfato ($96,07 \text{ g.Mol}^{-1}$), bem como as concentrações em sulfatos a serem removidas do efluente ácido, que correspondem a valores médios em torno de 800 mg.L^{-1} no caso do efluente utilizado nessa pesquisa.

Ensaio de precipitação do sulfato de bário foram seguidos de sua remoção por meio da técnica de flotação por ar dissolvido. Tais experimentos foram conduzidos quase no final dos experimentos que embasaram esta tese. Desse modo, já se conheciam as condições experimentais de flotação por ar dissolvido que proporcionavam melhor remoção dos precipitados.

Os resultados obtidos para as melhores condições experimentais foram as seguintes: 75 ppm de oleato de sódio, taxa de reciclo de 40%, tempo de agitação do efluente ácido após a adição de BaO de 30 minutos e tempo de condicionamento do coletor de 1 minuto. Nessas condições, após a adição do bário em 1 L do efluente ácido, a solução era mantida sob agitação constante. Em seguida era adicionado oleato de sódio na solução (75 mL.L^{-1}) submetendo a mesma aos ensaios em uma célula de flotação por ar dissolvido conforme as condições experimentais apresentadas na Tabela 9.4.

Tabela 9.4- Condições experimentais dos ensaios.

| Ensaio | Condições dos ensaios |
|--------|---|
| EB30 | Tempo de agitação de 30 minutos, sem adição de oleato de sódio (branco). |
| E30 | Tempo de agitação de 30 minutos, com adição de 75 ppm de oleato de sódio. |
| EB15 | Tempo de agitação de 15 minutos, sem adição de oleato de sódio (branco). |
| E15 | Tempo de agitação de 15 minutos, com adição de 75 ppm de oleato de sódio. |

A tabela 9.5 resume os resultados obtidos nos diferentes tipos de ensaios. Como pode ser observado na tabela 9.5, para o tempo de agitação de 30 minutos o residual em bário na solução ficou entre 2,0 e 3,2 mg.L⁻¹, portanto, dentro dos limites de concentração permitidos para o lançamento de efluentes líquidos (concentração em Ba < 5,0 mg.L⁻¹). Nos ensaios com menor tempo de agitação (15 minutos), o residual em bário ficou acima desse limite.

Tabela 9.5- Resultados dos ensaios de neutralização e remoção de íons sulfato por FAD.

| Parâmetros | pH | [Fe] mg.L ⁻¹ | [Mn] mg.L ⁻¹ | [Zn] mg.L ⁻¹ | [SO ₄ ²⁻] mg.L ⁻¹ | [Ba]* Residual |
|------------|-------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|-------------------|
| DAM | 3,00 | 20,60 | 7,60 | 0,95 | 875 | ----- |
| EB30 | 11,35 | 0,18 | 0,10 | < 0,01 | 152,5 | 3,20 |
| E30 | 11,31 | < 0,02 | 0,03 | < 0,01 | 150,00 | 2,00 |
| EB15 | 10,80 | 0,09 | 0,03 | 0,04 | 297,50 | 5,60 |
| E15 | 10,25 | 0,13 | 0,03 | 0,05 | 227,00 | 5,00 |

*Nota: Residual do bário após o processo de flotação, em mg.L⁻¹.

Conforme pode ser observado na tabela 9.6, os melhores resultados foram obtidos para o tempo de agitação da solução de 30 minutos (EB30 e E30), tanto com a adição do coletor quanto sem a adição do mesmo. Nessas condições, foi possível remover em torno de 82% do sulfato presente na DAM. Esse percentual proporcionou a redução em sulfatos para valores em torno de 150 mg.L⁻¹.

Tabela 9.6- Os índices de remoção (% R) obtidos nos ensaios.

| Tipo de ensaio | [SO ₄ ²⁻] % R | [Fe] % R | [Mn] % R | [Zn] % R |
|----------------|---|-------------|-------------|-------------|
| EB30 | 82,57 | 99,13 | 98,68 | 94,00 |
| E30 | 82,86 | 99,90 | 99,61 | 94,00 |
| EB15 | 66,00 | 99,56 | 99,61 | 91,00 |
| E15 | 74,06 | 99,37 | 99,61 | 90,00 |

Nota: %R, percentual de remoção para os parâmetros analisados.

Constata-se também um caráter alcalino pronunciado apresentado pelo BaO, que resultou em níveis de pH acima do permitido pela legislação ambiental (pH máximo

igual 9,0), produzindo-se valores que variaram entre 10,25 e 11,35. Dessa forma, torna-se necessário a continuidade dos estudos visando à obtenção de uma melhor correlação entre os percentuais ótimos para a remoção de sulfatos e a adequação do pH às condições estabelecidas para o lançamento de efluentes.

A figura 9.10 ilustra os resultados obtidos em termos de percentuais de remoção nos ensaios realizados.

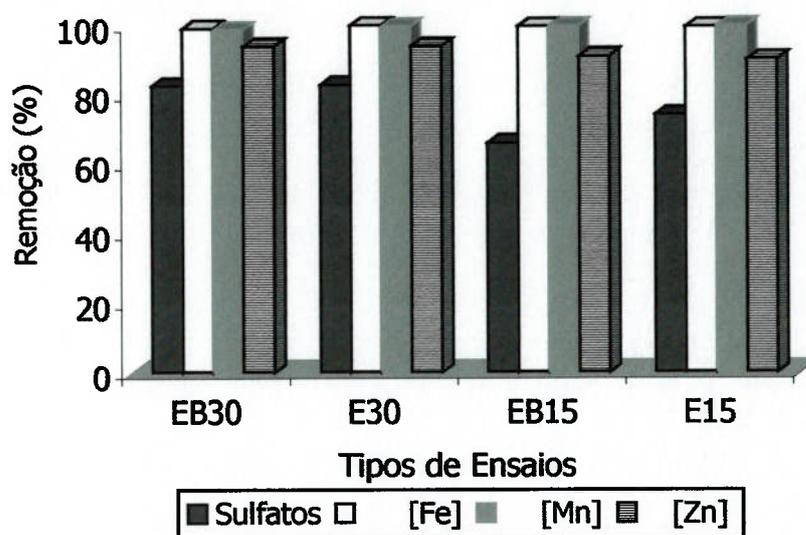


Figura 9.10- Percentuais de remoção de cátions metálicos e sulfatos.

De forma geral, a eficiência do BaO pôde ser comprovada tanto em termos de remoção de sulfatos quanto em termos de remoção dos cátions metálicos Fe, Mn e Zn. No entanto, deverá ser levado em consideração o custo necessário para a sua aplicação em escala piloto e industrial, bem como a necessidade de um rígido controle com relação à concentração de bário no efluente após o tratamento, assim como uma possível acidulação do efluente para produzir pH final dentro dos limites da legislação ambiental ($\text{pH} < 9,0$).

9.3 ENSAIOS DE FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

Os parâmetros de controle operacional e de processo foram os seguintes:

- i. Para controlar a formação dos precipitados: concentração e tipo de substâncias alcalinas, pH;
- ii. Para controlar a hidrofobização dos precipitados: concentração e natureza do agente coletor;
- iii. Para controlar a remoção dos precipitados na flotação: taxa de reciclo, vazão da alimentação.

As características principais dos efluentes antes e após o tratamento, utilizados para a avaliação da eficiência do sistema proposto foram os seguintes:

- i. Concentração das espécies metálicas (Fe, Mn, Zn);
- ii. Concentração em sulfatos;
- iii. Turbidez;
- iv. Acidez.

Além dessas variáveis de controle, foram também analisadas, para algumas situações experimentais, as concentrações de óleos e graxas em solução, de maneira a atender a legislação ambiental também nesses parâmetros, tendo em vista que os coletores são substâncias graxas. A seguir serão discutidos os resultados alcançados nas escala de bancada, em regime de batelada e contínuo, bem como em escala piloto.

9.3.1 Ensaios em escala de bancada (batelada)

As condições experimentais dos ensaios encontram-se resumidas abaixo na tabela 9.7 e os valores médios dos resultados obtidos estão apresentados na tabela 9.8:

Tabela 9.7- Condições experimentais dos ensaios.

| | |
|------------------------------|--|
| pH inicial | 3,2 |
| pH final do efluente | 7,5 (correção com CaO) |
| Volume de efluente | 1,0 L para cada ensaio |
| Concentração do coletor | 75 mg.L ⁻¹ de Oleato de Sódio |
| Turbidez inicial do efluente | 521 NTU |

A análise dos resultados demonstra que a remoção do ferro e do zinco foi, em média, superior a 95%. Isto se reflete diretamente nas baixas concentrações finais obtidas

para esses metais, resultando na adequação dos mesmos aos limites de lançamento estabelecidos no Decreto Estadual 14.250/89, Art. 19º – Dos Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos. Esses limites são os de 15,0 mg.L⁻¹ para o ferro e de 1,0 mg.L⁻¹ para o zinco.

Tabela 9.8- Resultados obtidos nos ensaios de FAD em escala de bancada.

| Reciclo (%) | Oleato de sódio (mg.L ⁻¹) | Remoção (%) | | | |
|-------------|---------------------------------------|-------------|-------|-------|-------|
| | | Turbidez | Fe | Mn | Zn |
| 50 | Ensaio Branco | 97,56 | 97,20 | 89,10 | 96,70 |
| 30 | Ensaio Branco | 86,41 | 88,80 | 78,60 | 88,50 |
| 30 | 40 | 89,28 | 92,40 | 81,71 | 92,40 |
| 30 | 150 | 98,28 | 99,00 | 86,90 | 98,40 |
| 30 | 75 | 98,28 | 99,40 | 89,30 | 99,30 |
| 40 | 75 | 98,74 | 99,68 | 89,53 | 99,62 |

Nota: Os ensaios brancos são aqueles realizados sem adição do coletor.

Quanto ao manganês, elemento também encontrado na DAM normalmente acima do limite de emissão de lançamento de efluentes (máximo permitido de 1,0 mg.L⁻¹), em alguns dos ensaios, os percentuais de remoção não foram suficientes para adequá-los aos padrões ambientais. Como será demonstrado mais adiante, o pH final do efluente constitui-se em fator limitante, haja vista a necessidade de obtenção de valores entre 8,5 e 9,5 para a máxima precipitação do manganês. Dessa forma, apesar de terem sido obtidos percentuais de remoção em torno de 90%, as concentrações residuais desse elemento na solução permaneceram em torno de 1,83 mg.L⁻¹, portanto acima da legislação, que é de 1,0 mg.L⁻¹.

Mantidas as condições experimentais desses ensaios, também não foram obtidos resultados significativos para a remoção de sulfatos. O percentual muito baixo de remoção para esse parâmetro variou entre 2 e 9%, o que em função das concentrações elevadas do mesmo no efluente torna esse resultado praticamente nulo. Entretanto, para os demais parâmetros estudados, tais como percentuais de remoção de metais e turbidez, as melhores condições operacionais foram àquelas referentes à aplicação de taxas de reciclo de 40% e concentrações em oleato de sódio

de 75 mg.L⁻¹, conforme pode ser observado na tabela 9.8, onde pode ser constatado que fixada a concentração do coletor, comparou-se o desempenho da flotação para as taxas de 30 e 40% de reciclo.

9.3.2 Ensaio contínuo de tratamento da DAM

Para a realização dos ensaios em fluxo contínuo, a drenagem ácida de mina (DAM) foi captada diretamente no local de sua geração, na área da caixa de embarque de carvão pertencente à Carbonífera Metropolitana, ou seja, os testes foram realizados *in situ* e em tempo real. Foi utilizada nos testes uma célula FAD com capacidade de 240 L.min⁻¹ e um tanque de acumulação com capacidade de 3.000 L, de maneira a permitir uma alimentação constante para a célula FAD. Antes da realização dos testes de flotação em fluxo contínuo, o efluente teve o seu pH corrigido com a adição de cal hidratada (CaO + H₂O). O efluente neutralizado foi mantido sob agitação constante durante todo o período de testes. As condições experimentais dos ensaios encontram-se resumidas na tabela 9.9 e os resultados obtidos na tabela 9.10.

Tabela 9.9- Condições experimentais dos ensaios.

| | |
|---|-------|
| pH inicial | 2,93 |
| pH final do efluente | 9,10 |
| Volume total do efluente (L) | 2.550 |
| Vazão de alimentação (L/min.) | 5,0 |
| Turbidez inicial do efluente (NTU) | 498 |
| Concentração em CaO (5%) em g.L ⁻¹ | 0,35 |
| Concentração do oleato de sódio (mg.L ⁻¹) | 75 |

Os resultados obtidos nos testes em regime contínuo confirmaram, com pequenas variações, a eficiência alcançada nos ensaios realizados em escala de bancada. As figuras 9.11 e 9.12 ilustram respectivamente a correlação entre os percentuais em remoção x concentração do coletor, mantendo-se constante a taxa de reciclo e os percentuais em remoção x taxa de reciclo, mantendo-se constante a concentração do coletor:

Tabela 9.10- Resumo dos ensaios contínuos na célula FAD.

| Vazão (L/min) | Reciclo (%) | Concentração em Oleato de sódio (mg.L^{-1}) | Remoção (%) | | | |
|---------------|-------------|--|-------------|-------|-------|-------|
| | | | Turbidez | Fe | Mn | Zn |
| 5,0 | 40 | 75 | 98,39 | 98,80 | 87,70 | 97,89 |
| 5,0 | 40 | 100 | 98,69 | 99,25 | 89,75 | 97,89 |
| 5,0 | 40 | 50 | 98,09 | 99,01 | 90,16 | 98,94 |
| 5,0 | 30 | 75 | 98,86 | 98,24 | 91,05 | 97,07 |
| 5,0 | 20 | 75 | 88,96 | 96,45 | 90,33 | 96,31 |
| 5,0 | 40 | Ensaio Branco (1) | 81,12 | 79,00 | 70,69 | 78,95 |

(1) Ensaios realizados sem a adição de coletor.

Nota: Os percentuais de remoção foram calculados levando em consideração as taxas de reciclo em cada ensaio.

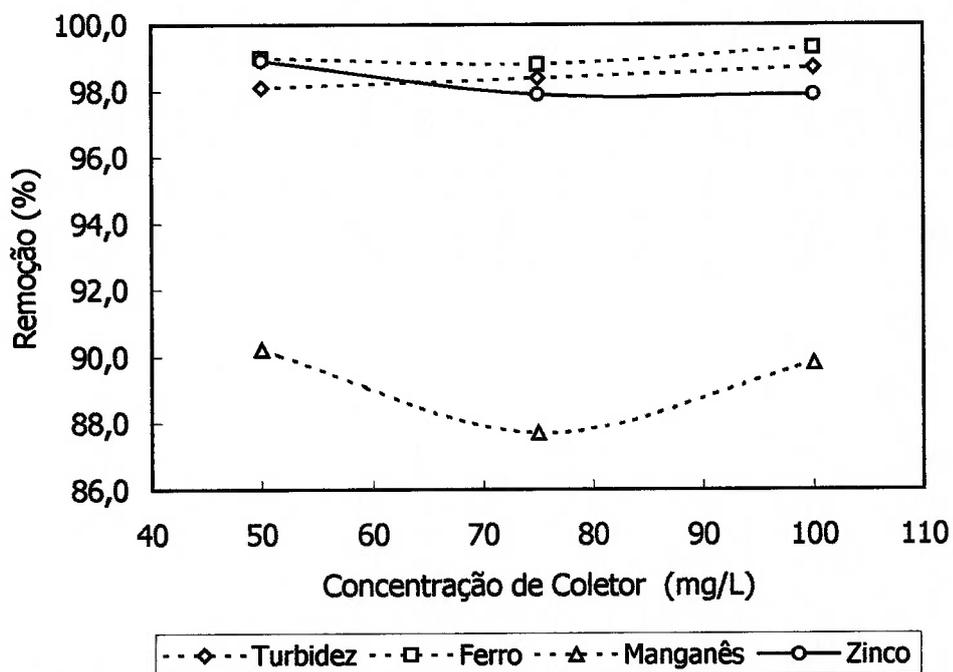


Figura 9.11- Eficiência do processo em função da variação da concentração do coletor.

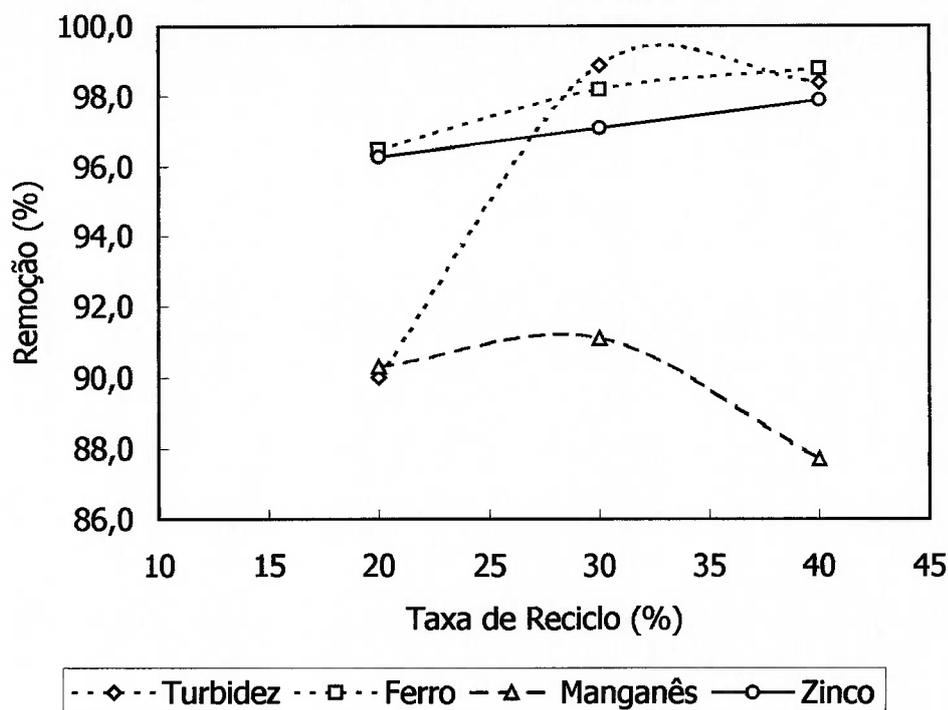


Figura 9.12- Eficiência do processo em função da variação da taxa de reciclo.

Conforme mencionado na seção 9.4, a concentração e a natureza do coletor, bem como a taxa de reciclo são parâmetros fundamentais utilizados no controle operacional. Esse último parâmetro (denominado R_r) indica o aumento ou decréscimo da quantidade de ar fornecida ao sistema e está relacionado diretamente com a vazão de reciclo (Q_r) e inversamente com a vazão da alimentação (Q_a) de acordo com a equação 6.1 apresentada no cap.6. Assim, em seu conjunto os resultados apresentados na tabela 9.10 e ilustrados nas figuras 9.11 e 9.12 permitem apresentar as seguintes considerações:

- Sem a adição de oleato de sódio a remoção foi de 81,12%, proporcionando uma turbidez residual média de 94,00 NTU. Quando da adição de concentrações crescentes em oleato de sódio (50 e 75 e 100 mg.L^{-1}) para as mesmas condições da taxa de reciclo (40%) a remoção da turbidez variou entre os percentuais de 98,09% e 98,69%. Tais resultados demonstram o efeito positivo que o coletor exerce sobre a flotação, agindo como agente hidrofobizante. Concentrações maiores de oleato não alteraram significativamente a turbidez residual do efluente;

- Analisando o efeito da taxa de reciclo, observa-se uma maior eficiência de remoção dos precipitados a partir da taxa de reciclo 30%, o que demonstra a necessidade de se ter uma quantidade mínima de ar (microbolhas) em função da quantidade de material a ser flotado;
- As condições experimentais com a utilização de taxas de reciclo de 40% e concentrações em 75 ppm de oleato de sódio foram aquelas que permitiram um maior equilíbrio entre o consumo dos reagentes e eficiência do processo de remoção dos metais Fe, Mn e Zn.

9.4 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO PARA O TRATAMENTO DA DAM

A partir dos resultados apresentados e discutidos na seção 9.4.2 procurou-se obter ajustes no processo de neutralização + FAD em escala de bancada. A tabela 9.11 apresenta a média dos resultados obtidos com relação ao estudo da faixa ideal de pH ideal para uma à maior eficiência no processo de remoção dos metais presentes na DAM.

Tabela 9.11- Percentuais de remoção em função da variação do pH.

| pH | Remoção (%) | | | | |
|-----|-------------|-------|-------|-------------------------------|--------|
| | Fe | Mn | Zn | SO ₄ ⁻² | Acidez |
| 7,5 | 98,96 | 61,67 | 96,20 | 22,29 | 98,78 |
| 7,8 | 99,40 | 78,33 | 98,10 | 24,02 | 99,13 |
| 8,2 | 99,65 | 86,36 | 98,45 | 23,24 | 99,56 |
| 8,5 | 99,87 | 89,39 | 98,73 | 23,83 | 99,84 |
| 8,8 | 99,93 | 92,57 | 98,88 | 25,33 | 99,92 |

Os resultados apresentados acima na tabela 9.11 e ilustrado por meio da figura 9.13 representam a variação dos percentuais em remoção dos principais metais contaminantes presentes na drenagem ácida de mina em função da variação do pH.

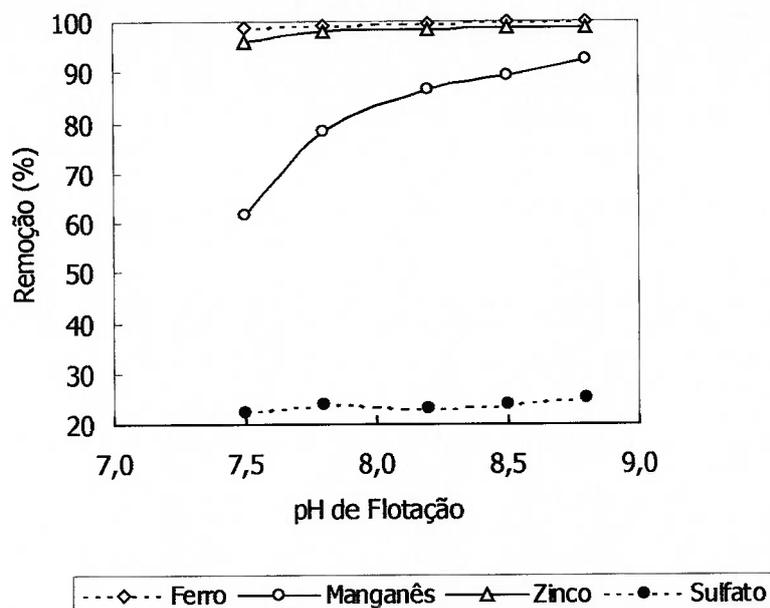


Figura 9.13- Variação do percentual de remoção em função do pH.

Esses resultados demonstram que, na faixa de pH entre 8,5 e 8,8 para todos os parâmetros analisados, salvo para a concentração em sulfatos, o método de tratamento proposto apresentou elevados índices de remoção dos contaminantes originalmente presentes na drenagem ácida de mina. Os percentuais alcançados de remoção do Zn e do Fe ficaram entre 98 e 99% e do Mn em torno de 92% em pH igual a 8,8. Após dos resultados positivos obtidos tanto em escala de bancada, quanto em fluxo contínuo, buscou-se dimensionar um sistema de tratamento em escala piloto. De acordo com as vazões médias da drenagem ácida gerada na localidade em estudo, foi projetada unidade piloto com uma capacidade de tratamento de $5 \text{ m}^3 \cdot \text{H}^{-1}$ que será apresentada e discutida na seção seguinte.

9.5 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO EM ESCALA PILOTO

O fluxograma ilustrado abaixo na figura 9.12 representa a unidade piloto proposta.

Essa unidade encontra-se implantada na área correspondente às instalações de estocagem e carregamento de carvão mineral beneficiado pertencente à Carbonífera Metropolitana. Conforme descrito no capítulo 8 – Procedimentos Experimentais, o

sistema de tratamento em escala piloto é constituído por três unidades principais: preparação e dosagem dos reagentes, equalização e flotação.

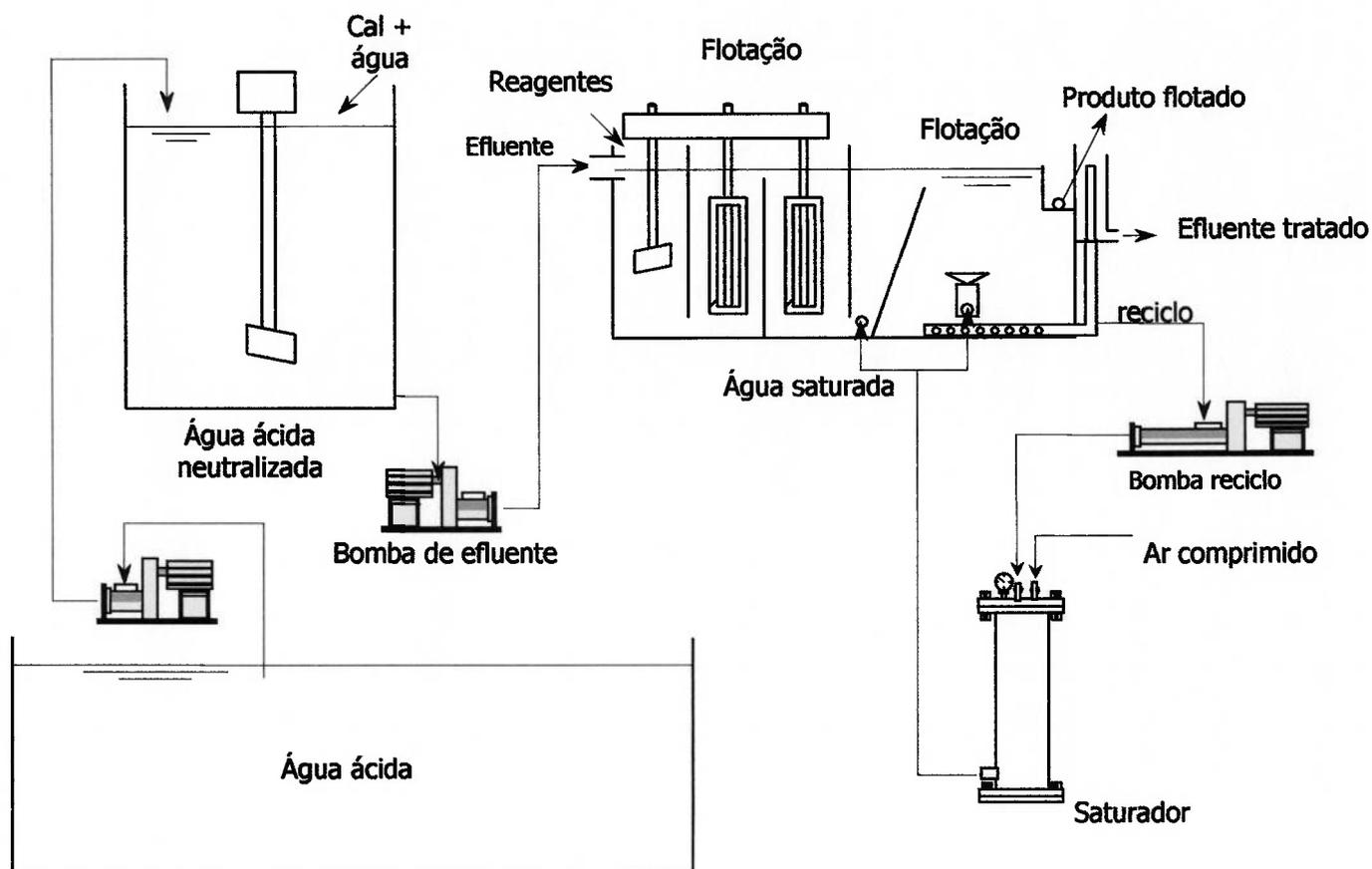


Figura 9.14- Fluxograma proposto para o tratamento com FAD (testes contínuos).
Fonte: Sistema FAD – IPAT/AQUAFLOT.

Na tabela 9.12 estão apresentados os valores médios dos resultados obtidos durante um período de um ano de acompanhamento do processo de implantação e funcionamento da estação em escala piloto. O regime de operação variou em função da quantidade de efluentes gerados e armazenados nos tanques de captação. Nas condições normais de precipitação pluviométrica a estação de tratamento operou com dois turnos de oito horas, perfazendo um total de 16 horas diárias. Nos períodos de

estiagem, o efluente gerado foi armazenado em um sistema de tanques de decantação.

Tabela 9.12- Resultados dos ensaios de tratamento de efluentes em escala piloto.

| Parâmetros analisados | Limites máximos de lançamento (*) | Efluente antes do tratamento | Efluente após o tratamento | Remoção (%) |
|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------|
| pH | 6 a 9 | 2,80 | 8,80 | ----- |
| Acidez total (mg/L) | (**) | 603,00 | ND | ~ 100,00 |
| Fe Total (mg/L) | 15,0 | 69,00 | 1,50 | 97,83 |
| Manganês (mg/L) | 1,00 | 7,40 | 0,55 | 92,57 |
| Zinco (mg/L) | 1,00 | 1,60 | 0,04 | 97,50 |
| Cobre (mg/L) | 1,00 | 0,16 | ND | ~ 100,00 |
| Sulfatos (mg/L) | (**) | 850,00 | 717,50 | 15,59 |
| Temperatura (° C) | Inferior a 40 | 22,00 | 21,00 | ----- |
| Turbidez (NTU) | (***) | 485,00 | 9,36 | 98,00 |

(*) Valores máximos permitidos para lançamento de efluentes segundo a Legislação Ambiental no Estado de Santa Catarina, Decreto Estadual 14.250/1981;

(**) Parâmetros não legislados para o lançamento de efluentes;

(***) Limites estabelecidos para a ausência de sólidos sedimentáveis e em 1,0 mL.L⁻¹ para testes de uma hora em Cone Imhoff.

Os resultados obtidos demonstraram a eficiência do processo de tratamento proposto e confirmaram os resultados alcançados em escala de bancada. Os elevados percentuais de remoção de metais pesados, tais como ferro, manganês e zinco, proporcionaram a adequação do processo aos limites máximos estabelecidos pela legislação ambiental, conforme pode ser observada na tabela acima. Mesmo para o cobre, presente em mais baixas concentrações, foi possível removê-lo por meio do sistema neutralização + FAD, deixando-os em concentrações abaixo do limite de detecção do aparelho de espectroscopia de absorção atômica.

A remoção da acidez e a correção do pH foram dois outros parâmetros indicativos da melhoria das condições gerais proporcionados ao efluente submetido ao tratamento. No entanto especial atenção tem que ser tomada em função dos valores médios

obtidos para o pH (~ 8,8), devido a sua proximidade com o limite superior estabelecido para o lançamento de efluente, pH igual a 9. Por outro lado, da mesma forma que nos ensaios em escala de laboratório a etapa de neutralização utilizando CaO não foi adequado para a remoção de sulfatos. Mesmo não sendo legislado no que diz respeito ao lançamento de efluentes líquidos, a presença de íons sulfato contribuem para efeitos ambientais negativos, tais como o aumento da salinidade do solo, no caso de sua presença em águas de irrigação, bem como pode proporcionar outros efeitos indesejáveis tais como sabor, odor e limitar o desenvolvimento de espécies vegetais. Dessa forma, sugere-se a continuidade dos estudos visando à remoção de sulfatos via adição de BaO, seguindo as diretrizes técnicas apresentadas na seção 9.3.2.

Complementarmente aos procedimentos visando a otimização do processo de tratamento proposto, foram analisados outros parâmetros, tais como demanda química e bioquímica de oxigênio, respectivamente DQO e DBO₅, oxigênio dissolvido (OD) e óleos e graxas. Essa etapa consistiu no que poderia ser chamado de “polimento” final do processo de tratamento, tendo em vista já terem sido atingidos os objetivos de remoção dos principais poluentes responsáveis pela maior parte dos impactos ambientais, tais como a concentração em metais pesados e acidez. A tabela 9.13 apresenta os resultados obtidos para esses parâmetros.

Tabela 9.13- Resultados dos ensaios em escala piloto.

| Parâmetros Analisados | Limite legal (*) | Efluente original | Efluente tratado |
|---|------------------|-------------------|------------------|
| pH | 6 à 9 | 3,0 | 8,0 |
| DQO (mg.L ⁻¹) | (**) | 11 | 25 |
| DBO ₅ (mg.L ⁻¹) | 60 | 1 | 3 |
| Oxigênio Dissolvido (mg.L ⁻¹) | (**) | 4,3 | 7,6 |
| Óleos e graxas (mg/L) | 30 | 35 | 5 |

(*) Valores máximos permitidos segundo a Legislação Ambiental de Santa Catarina;

(**) Não exigido para o lançamento de efluentes.

Os resultados apresentados na tabela acima permitem concluir que também para esses parâmetros de controle ambiental, foi possível manter o efluente dentro dos

padrões de lançamento. Dessa forma, as características finais do efluente tratamento permitem vislumbrar a aplicação em escala industrial do método proposto para o tratamento da drenagem ácida de mina.

10 CONCLUSÕES

A partir dos resultados experimentais obtidos no âmbito deste trabalho, é possível concluir:

- 1 O efluente de DAM contemplado neste estudo apresenta pH acentuadamente ácido (entre 2,8 e 3,0) e também contém metais pesados (Fe, Mn, Zn) acima dos limites permitidos pela legislação ambiental estadual. A alta concentração em sulfatos, embora significativa, não sofre limitação de caráter legal até o presente no que se refere ao lançamento de efluentes industriais.
- 2 O método proposto de tratamento da drenagem ácida de mina (DAM) por meio da neutralização associada à flotação por ar dissolvido (FAD) mostrou ser factível, com elevados índices de remoção dos íons de metais pesados, tais como ferro, manganês e zinco, ficando esses elementos dentro dos limites de lançamento de efluentes estabelecidos pela Fundação do Meio Ambiente (FATMA). Também outros indicadores puderam ser ajustados às condições de controle da qualidade ambiental, a exemplo da acidez, pH, sólidos totais e turbidez.
- 3 As condições experimentais ideais determinadas em escala de laboratório para a remoção dos metais por meio de FAD foram as de utilização do coletor (oleato de sódio) em concentrações de 75 mg.L^{-1} , taxas de reciclo de 40%, adotando faixa de pH entre 8,5 e 8,8. Tais condições foram aquelas que permitiram um maior equilíbrio entre o consumo dos reagentes e a eficiência de remoção dos metais.
- 4 Após 1.792 horas de operação, a planta piloto tratou 8.960 m^3 de efluente ácido, apresentando percentuais de remoção para o Fe, Mn e Zn respectivamente de 97,83%, 92,57% e 97,50%. Foram gastos 211,46 kg de oleato de sódio o que correspondeu a um consumo médio de $0,023 \text{ kg.m}^{-3}$ de efluente.
- 5 Com relação às substâncias alcalinas utilizadas para a neutralização do efluente (NaOH, CaO e BaO), todas proporcionaram elevados índices de precipitação dos metais contidos na DAM. Na operação da planta piloto, o

CaO foi selecionado em função do seu baixo custo unitário (R\$/kg 0,55), bem como devido à sua maior disponibilidade e condições de fornecimento em nível regional. Tais características tornam-se fundamentais devido a necessidade de tratamento de volumes elevados de efluente. O consumo médio desse reagente foi de $0,233 \text{ kg.m}^{-3}$ de efluente neutralizado, tendo sido utilizados 1998 kg de CaO para o tratamento de 8960 m^3 da drenagem ácida de mina.

- 6 Somente com a utilização de BaO foi possível precipitar e remover os ânions sulfato (SO_4^{2-}) presentes no efluente, através da precipitação do sulfato de bário (BaSO_4) e flotação desse precipitado, sendo tais ensaios realizados em escala de bancada. Para a sua utilização em uma escala piloto ou industrial deverá ser levado em consideração o custo mais elevado desse reagente comparativamente ao de outras substâncias alcalinas (CaO, NaOH), bem como a necessidade de um controle rigoroso com relação à concentração residual de bário na solução.
- 7 Por utilizar oleato de sódio (surfactante e nutriente) na remoção dos metais por FAD, a aplicação desse processo necessita de controle sobre a demanda bioquímica e química de oxigênio, oxigênio dissolvido, concentração residual de óleos e graxas. Durante 672 horas de operação da unidade piloto, após sistemático monitoramento, tais parâmetros se adequaram aos limites de lançamento.
- 8 Os resultados dos ensaios de adsorção dos íons metálicos na interface turfa/solução corroboraram os pressupostos estabelecidos pela teoria *Hard/Soft* de Pearson: grupos polares de caráter *hard* (tais como COO^- , OH^- e COOH) existentes na interface turfa/solução interagiram com ferro e zinco, removendo-os da solução. Todavia, os mecanismos inerentes à adsorção do manganês na interface turfa/solução ainda precisam ser estudados e melhor interpretados à luz dessa teoria.
- 9 Em meio aquoso, a turfa estudada apresenta valores médios de capacidade de troca catiônica em torno de $66,87 \text{ cmol/kg}$. O seu estágio de degradação de acordo com o índice de humificação situa-se na faixa H6-H7. Esses resultados correspondem a estágios intermediários entre os solos minerais e

aqueles fortemente húmicos. A turfa apresentou também uma grande variação em termos de estrutura e constituição, podendo ser verificada inclusive a presença de remanescentes celulósicos, teor de cinzas de 6,7% e matéria volátil elevada (60,58%).

- 10 Durante os ensaios de adsorção dos metais em turfa, o pH praticamente permaneceu o mesmo (em torno de 2,7) ou em alguns casos houve uma ligeira diminuição (em torno de 1,7). Dessa forma, a aplicação da turfa para a remoção dos metais contidos na drenagem ácida de mina (DAM) deve ser seguida por uma etapa de correção do pH.
- 11 A seletividade encontrada nos experimentos de adsorção com turfa, para as condições de pH em torno de 3,0 e tempo de equilíbrio de 180 minutos, obedeceu à seguinte seqüência de afinidade: $\text{Fe}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} \gg \text{Mn}^{2+}$.
- 12 Os resultados experimentais permitiram vislumbrar a possibilidade de aplicação de uma etapa preliminar de sorção em leito ou coluna de turfa para a remoção do Fe contido em concentrações elevadas na DAM, seguida das etapas da neutralização e flotação por ar dissolvido. Os resultados obtidos na remoção do Fe ficaram em torno de 98%. Entretanto, os baixos índices de remoção do Mn^{+2} e Zn^{+2} (< 50%) inviabilizam o uso da turfa para a remoção desses metais contidos na DAM.
- 13 Comparando-se as técnicas neutralização/FAD *versus* adsorção em turfa/neutralização conclui-se que existe uma superioridade da primeira em relação à segunda. Os resultados experimentais obtidos geraram um pedido de patente para o processo desenvolvido. A aplicação dessa técnica em escala industrial, certamente, deverá contribuir para a reversão da degradação ambiental e a melhoria dos recursos hídricos regionais.

11 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD-ELFATTAH, A. WADA, K. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 32, p. 271-283, 1981.
- ACKMAN, T.E.; KLEINMANN, R.L.P. **In-Line Aeration and Treatment of Acid Mine Drainage**. Bureau of Mines, United States Department of the Interior, Report of Investigations (RI) 8868, 9p. 1984.
- ALEXANDRE, N. Z. Diagnóstico Ambiental da Região Carbonífera de Santa Catarina: Degradação dos Recursos Naturais. **Revista de Tecnologia e Ambiente**, Criciúma, v.5, n.2, p. 35-50, 1999.
- ALEXANDRE, N. Z.; KREBS, A.S.J. Discussão da aplicação do método do IQI na avaliação da qualidade das águas da região carbonífera de Santa Catarina. **Revista Tecnologia e Ambiente**, Criciúma, SC, v. 2, p. 31-52, 1996.
- AMARAL, S.E.; LEINZ, V. **Geologia Geral**. São Paulo: Ed. Nacional, 1989. 389 p.
- ANDRADE, W.O. **Estudo das potencialidades das turfas de Jacarepaguá como material concentrador de íons metálicos e algumas de suas características geoquímicas**. 1986. 141 f. Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1986.
- APPELO, C.A.J.; POSTMA, D. **Geochemistry and groundwater pollution**. Rotterdam: Balkema, 1996. 536 p.
- ATKINS, P.W. **Físico-Química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos. 1999. 3 v. p. 123-341.
- ATKINS, P.W.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2001. 914 p.
- BAILEY, S.E. et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, n.11, p.2469-2479, 1999.
- BASOLO, F.; JOHNSON, R.C. **Coordination Chemistry**. Toronto: John Wiley, 1964. 227p.
- BÉCHARD, G. et al. Microbial treatment of acid mine drainage at Halifax International Airport. In: SUDBURY'95 CONFERENCE ON MINING AND THE ENVIRONMENT, Sudbury, 1995. **Proceedings**, Sudbury, v.2, p. 545-554, 1995.
- BENKE, S. G. **Tratamento de soluções de cromo (III) por flotação por ar dissolvido**. 1987. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1987.
- BENNET, G. F. The removal of oil from wastewater by flotation: a review. **Critical Reviews in Environmental Control**, Boca Raton, v. 18, n.3, p. 189-253, 1988.
- BRADBURY, J.; BAEYENS, B. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonita. Part II: modeling. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 27, p. 223-248, 1997.

- BRATBY, J.; MARAIS, G. V. R. Dissolved air (pressure) flotation – an evaluation of inter-relationships between process variables and their optimization for design. **Water Research**, Cape Town, v.1, n.2, p. 57-69, 1975.
- BRATBY, J.; MARAIS, G.V.R. Flotation. In: PURCHAS, D. B. (Ed.). **Solid/liquid separation equipment scale-up**, Croydon: Upland Press, 1977, p. 155-198.
- CARUCCIO, F. T.; GEIDEL, G. Acid mine drainage; the laboratory and fields settings. **American Society for Surface Mining and Reclamation**, Knoxville, 1996. 58 p.
- CARUCIO, F. An evaluation of factors affecting acid mine drainage production and the groundwater interactions in selected areas of Western Pennsylvania. In: SYMPOSIUM ON COAL MINE DRAINAGE RESEARCH, Monroeville, 1968. **Proceedings**. Monroeville, 1968. p.107-152.
- CETEM. Centro de Tecnologia Mineral; CANMET. Canada Centre for Mineral and Energy Technology. **Projeto Conceitual para a Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense**. 3 v. 194 p. 2000.
- CHANDER, S.; MOHAN, D. Single Component and Multi-Component Adsorption of Metal Ions by Activated Carbons. **Colloids and Surfaces**. v. 177, p. 183-196, 2001.
- CHANEY, R.L; HUNDERMANN, P.T. Use of peat moss columns to remove cadmium for wastewaters. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, v. 51, n.1, p. 17-21, 1979.
- CHUNG, Y; CHOI, Y; KANG, H.S. A demonstration scaling-up of dissolved air flotation. **Water Research**, v. 34, n.3, p. 817-824, 2000.
- CHURCHILL, R.J.; TACCHI, K. J. A critical analysis of flotation performance. **Water**, v. 74, n. 178, p. 290-299, 1977.
- CLARKE, L.B. **Applications for coal-use residues**. London: IEACR, 1992. 406p.
- CORSEUIL, H.X. **Carvão Ativado: Uma Nova Tecnologia no Tratamento da Drenagem Ácida de Minas de Carvão**. 1994. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.
- COTTON, F.A.; WILKINSON, G. **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1978. 602 p.
- COUILLARD, D. Appropriate wastewater management technologies using peat. **Journal of Environmental Systems**, v.21, n.1, p.1-20, 1992.
- COUILLARD, D. The use of peat in wastewater treatment. A review. **Water Resources Research**, v.28, n.6, p.1261-1274, 1994.
- CRAVOTTA, C.A. Geochemical evaluation of acidic groundwater at a reclaimed surface coal mine in western Pennsylvania. In: MEETING OF THE AMERICAN SOCIETY OF SURFACE MINING AND RECLAMATION, Durango, 1991. **Proceedings**. Durango, 1991. p. 43-68.

- CROCKETT, J.; MUNDISOV, M. Potable water treatment by dissolved air flotation/filtration. In: L.O. Kolarik; A. J. Priesley (Ed.). **Modern Techniques in Water and Wastewater Treatment**. Melbourne, 1995. 177 p.
- D'ÁVILA, J.S.; MATOS, C.M.; CAVALCANTI, M.R. Heavy metals removal from wastewater by using activated peat. **Water Science and Technology**, v. 26, p. 2309-2312, 1992.
- D'ÁVILA J.S. Turfa: um recurso natural para novos produtos, In: ANAIS DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA, RIO DE JANEIRO: **Anais...** Rio de Janeiro: ASB, p.7-32, 1988.
- DEMOPOULOS, G.P. Effluent treatment by crystallization. In: M.A. SANCHEZ; VEGARA, F. and CASTRO, S.H. (Eds.), **Clean Technology for the mining industry**. Conception: University of Conception, Chile, 1996. p. 1-11.
- DERJAGUIN, B. V.; DUKHIN, S.S. ; RULEV, N. N. Kinetic theory of flotation of small particles. **Surface and Colloid Science**, v.13, p.71-114, 1984.
- DOWN, C.G.; STOCKS, J. **Environmental Impact of Mining**. London: Applied Science Publishers, 1977. 371 p.
- DUGAN, P.R. Prevention of formation of acid drainage from high-sulphur coal refuse by inhibition of iron and sulphur oxidizing microorganism. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 29, p. 41-48, 1987.
- EDZWALD, J. K. Algae, bubbles, coagulants, and dissolved air flotation. **Water Science Technology**, v. 27, p. 67-81, 1993.
- EDZWALD, J. K. Principles and applications of dissolved air flotation. **Water Science Technology**, v. 31, p. 1-23, 1995.
- EMBRAPA. **Manual de métodos de análise do solo**. Rio de Janeiro, 1979. 179 p.
- EVANGELOU, V.P. Potential microencapsulation of pyrite by artificial inducement of FePO₄ coatings. In: International Land Reclamation and Acid Mine Drainage Conference and the Third International Conference on the Abatement of Acid Drainage, Pittsburgh, 1994. **Proceedings**. Pittsburgh, Bureau of Mines, Publ. SP 06A-94, v.2, p 96-103.
- EVANGELOU, V.P., VALDIVIERE, M. e CHAPPEL, M. Remediation of Acid Drainage Through Surface Coating of Iron Sulfides. In: Dias, L.E. e Melo, J.W.V. (Editores). **Recuperação de Áreas Degradadas**. Viçosa, U.F.V., 1998, p.69-86.
- FÁVERE, V. T. **Adsorção de íons Cu (II), Cd (II), Ni (II), Pb (II) e Zn (II) pelo biopolímero quitina, quitosana e pelas quitosanas modificadas**. 1994. 168 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1994.
- FERGUSON, J.E. **The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects**. Oxford, Pergamon Press, 1991. 190 p.
- FERGUSON, K.; ERICSON, P.M. Will it generate AMD? An overview of methods to predict acid mine drainage. In: ENVIRONMENT CANADA - ACID MINE DRAINAGE SEMINAR/WORKSHOP. **Proceedings**. Halifax, 1987. p. 215-244.

- FÉRIS, L. A. **Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD**. 2001. 173 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia- Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.
- FÉRIS, L.A. **Remoção íons Cu, Zn e Ni por sorção-flotação de um rejeito do beneficiamento do carvão – processo FPS**. 1998. p. 116. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre., 1998.
- FILION, M.P.; FERGUSON, K. Acid Mine Drainage Research in Canada. In: **Proceedings of the 1989 ANNUAL GENERAL MEETING OF BIOMINET – Ottawa. Proceedings**. Ottawa, 1989. p. 28-44.
- FINCH, J. A., DOBBY, G.S. **Column Flotation**. Pergamon Press, Oxford, 1990, p. 48-54.
- FRANCO, E.P.C. **Comportamento do Ferro e do Alumínio em Solução Aquosa – Diagramas de Equilíbrio**. Lisboa: Instituto de Investigação Científica Tropical, Ministério da Educação, 1989. 175 p.
- FUERSTENAU, M.C.; PALMER, B.R. Anionic flotation of oxides and silicates. In: FUERSTENAU, D.W. (Ed.). **Flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume**, AIME, New York, 1976, p. 148-196.
- FURLAN, L.; FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M. C. M. The adsorption of calcium ions by graft copolymer of acrylic acid on biopolymer chitin. **Polymer**, 1996. v. 37, p. 843-846.
- GABALLAH, I. et al. Decontamination of synthetic solutions containing copper ions using modified barks. In: **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 28, p. 13-23, 1997.
- GABALLAH, I.; KILBERTUS, G. Elimination of As, Hg and Zn from synthetic solutions and industrial effluents using modified bark. In: MISRA, M. (Ed.). **Separation Processes: heavy metals, ions and minerals**. TMS, p. 15-25, 1995.
- GARRELS, M. R.; CHRIST, C. L. **Solutions, Minerals, and Equilibria**. Freeman, Cooper and Company (Eds. 1965). 449 p.
- GAUDIN, A.M. **Flotation**. New York: McGraw-Hill, 1957. 573 p.
- GAZEA, B. et al. Anoxic limestone drains for the treatment of acid mine drainage. In: CICCUCU, R., (Ed.), **Environmental issues and waste management in energy and mineral production**. Cagliari: DIGITA, 1996. v. 2, p. 729-737.
- GAZEA, B., ADAM, K. e KONTOPOULOS, A. A Review of Passive Systems for the Treatment of Acid Mine Drainage. **Minerals Engineering**. V.9, p 23-42, 1996.
- GAZEA, B.; ADAM, K.; KONTOPOULOS, A. A Review of Passive Systems for the Treatment of Acid Mine Drainage. **Minerals Engineering**. v. 9, n.1, p. 23-42, 1996.
- GOCHIN, R. J.; SOLARI, J. The role of hydrofobicity in dissolved air flotation. **Water Research**, v. 17, n. 06, p. 651-657, 1983.

- GOMES, F.J. MINELLI, M.F., ANDRADE, M.C.; GOMES, L.N.L. Utilização de Biosorventes no Tratamento de Efluentes Contendo Metais Pesados. **Metalurgia; Materiais**, v. 51, n. 446, p. 892-895, 1995.
- GRAVELLE, D.V.; LANDREVILLE, A. Caracterisation de la tourbe pour le traitement des eaux uses d'abattoirs. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 58, n.2, p. 235-240, 1980.
- GRIFFITH, S.M.; SCHNITZER, M. The isolation and characterization of stable metal organic complexes from tropical volcanic soils. **Soil Science**, v. 120, n.4, p.126-132, 1975.
- GUSEK, J.J.; WILDERMAN, T. R. New developments in passive treatment of acid rock drainage. In: **Pollution prevention for process engineering**. New York: Engineering Foundation, 1995. p. 29-44.
- HUCK, P. M.; LE CLAIR, B.P. Treatment of base metal mine drainage. In: BELL, J.M. (Ed.), **THE 30TH INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE**, Purdue University, 1975. **Proceedings**. Michigan, 1977. p.1161-1172.
- JUANG, R.; WU, F.C.; TSENG, R.L.; Adsorption removal of cooper using chitosan from simulated rinse solutions containing chelating agents. **Water Research**, v.33, n.10, p. 2403-2409, 1999.
- KELLER II, G.; ANDERSON, R.A. Adsorption. In: ROSSEAU, W.R. (Ed.). **Handbook of Separation Process Technology**. Toronto: Wiley and Sons, 1987.
- KIEHL, E.J. **Fertilizantes orgânicos**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1985, 492 p.
- KITCHNER, J. S.; GOCHIN, R. J. The mechanism of dissolved air flotation for potable water: basic analysis and a proposal. **Water Research**, v. 15, p. 585-590, 1981.
- KLEINMANN, R.L.; CRERAR, D.A.; PACELLI, R.R. Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. **Mining Engineering**, v. 33, p. 300-305, 1981.
- KONTOPOULOS, A. Acid Mine Drainage Control. In: Castro, S.H., VERGARA, F., SANCHEZ, M. (Ed.). **Effluent Treatment in the Mining Industry**. University of Concepción, Chile, p.57-118, 1998.
- KOTZ, J.C.; TREICHEL JR., P. **Química e Reações Químicas**. 3^a ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996. 3 v. p. 429-551.
- KRAUSKOPF, K.B. **Introdução à Geoquímica**. São Paulo: Ed. Polígono, 1972. 2 v. p. 196-214.
- KUAJARA, O. D. P. **Remoção de óleos emulsificados por flotação por ar dissolvido**. 1983. 110 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1983.
- LAMIM, A.P.B. **Caracterização da turfa litorânea e estudo de adsorção cognitiva de Cádmio, Cobre, Chumbo e Zinco**. 1995. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995.
- LAMIM, A.P.B.; LAMIM, S.S.M.; JORDÃO, C.P.; FONTES, M.P.F. Estudo comparativo de diferentes métodos de determinação de carbono orgânico e

- capacidade de troca catiônica em amostras de turfa e vermicomposto. In: ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 6, São João Del Rei, 1992. **Resumos...** São José Del Rei: FUNREI, 1992. p. 32.
- LAMIM, A.P.B.; LAMIM, S.S.M.; MARIA, E.J.; JORDÃO, C.P. Estudo das frações de ácidos húmicos extraídos de vermicompostos de esterco bovino e turfa litorânea, por espectroscopia de IV. In: REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA, 45., 1993. Recife. **Anais...** São Paulo: Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, 1993. p. 550.
- LEAL FILHO, L.S.; CHAVES, A. P.; LUZ, B. A. et al. (Ed.). **Tratamento de Minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002, p. 411-455.
- LEJA, J. **Surface chemistry of froth flotation**. New York: Plenum Press, 1982, 153 p.
- MATIS, K.A. (Ed.). **Flotation Science and Engineering**. New York: Marcel Dekker, 1995. 558 p.
- MCDONALD, D.G.; GRANDT, A.F. **Limestone- lime treatment of acid mine drainage – full scale**, 1981 (USEPA NTIS Report PB81 – 172645).
- MCKAY, G.; PORTER, J.F. Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium and zinc ions onto peat. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 69, p. 309-320, 1997.
- MENEZES, C.T.B. et al. **Desenvolvimento de um Sistema de Tratamento da Drenagem Ácida de Mina**. Criciúma: Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológica – IPAT, Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2001. 184p. (Relatório Técnico).
- MILLAR, E.C.; TURK, L.M.; FOTH, H.D. **Fundamentos de la ciencia del suelo**. México, D.C., Centro Regional de Ayuda Tecnicas, 1975, 164 p.
- NERBITT, C.C., DAVIS, T.E. Removal of Heavy Metals from Metallurgical Effluents by the Simultaneous Precipitation and Flotation of Metal Sulfides Using Column Cells. In: EXTRACTION AND PROCESSING FOR THE TREATMENT AND MINIMIZATION OF WASTES. **The Minerals, Metals and Materials Society**, 1994, p. 331-342.
- NETZER, A.; HUGHES, D.E. Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon. **Water Research**, v. 18, p. 927-933, 1984.
- OCHIAI, E. I. **Química Bioinorgánica, una introducción**. Barcelona: Ed. Reverté, S.A., 1985. 518p.
- ORAVA, D.; HALLAN C. E. ; SWIDER, R. Evaluating Alternative Long-Term Strategies for Treatment of Acid Mine Drainage. In: SUDBURY'95 CONFERENCE ON MINING AND THE ENVIRONMENT, Sudbury, 1995. **Proceedings**. Sudbury, 1995. v.2, p. 505-514.
- PALMER, J.P. Environmental aspects of the reclamation of metalliferous mine sites. **Minerals, Metals and the Environment**. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1992. v.1, p. 467-480.

PARKS, G. A. Adsorption in the Marine Environment. In: RILEY, J. P.; SKIRROW, G. (Ed.). **Chemical Oceanography**. London: Academic Press, 1975. p. 241-308.

PATRIZZI, L. J. **Remoção de ferro, manganês e substâncias húmicas de água para abastecimento, com uso de flotação por ar dissolvido de alta taxa de aplicação e oxidação química**. 2002. 232 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2002.

PERRY, A.; KLEINMANN, R. Constructed wetlands for the treatment of acid mine drainage in the United States. In: MANANA, R. (Ed.), **XV World Mining Congress**, Madri, 1992. v. 2, p. 1093-1100.

PESSOA, J. M. N. **Métodos de Neutralização de Águas Ácidas Provenientes da Bacia Carbonífera de Santa Catarina**. 1979. 186 p. Dissertação (mestrado) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1979.

PINFOLD, T.A., Ion Flotation, In: LEMLICH, R. **Adsorptive Bubble Separation Techniques**. Academic Press, 1972, p.53-73.

PITCHEL, J. R.; DICK, W.A. Influence of biological inhibitors on the oxidation of pyretic mine spoil. **Soil Biology and Biochemistry**, n. 23, p. 101-116, 1991.

RASHID, M.A. Adsorption of metals on sedimentary and peat humic. **Chemical Geology**, v. 13, p. 115-123, 1974.

REALI, M. A. P. Concepção e avaliação de um sistema compacto para o tratamento de água utilizando o processo de flotação por ar dissolvido e filtração com taxa declinante. In: XVII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1993, Natal. **Anais do XVII Congresso da ABES**. Natal: Editora da ABES, 1993, v.2, p. 243-264.

REES, A. J.; RODMAN, D. J. ZABEL, T.F. Dissolved air flotation for solid/liquid separation. **Journal of separation and processing technology**, v. 1, nº 3, p. 189-253, 1988.

RITCEY, G.M. Tailings Management: problems and solutions in the mining industry. **Process Metallurgy**. Amsterdam: ELSEVIER, 1989, v. 6, p. 53-145.

RITCEY, G.M.; SLATER, M.J.; LUCAS, B.H. Use of the continuous ion exchange for removal of environmental contaminants from waste stream. **CIM Bulletin**, Quebec, v.1, p. 117-123, 1978.

RIVEROS, P.A. Applications of ion exchangers to the treatment of acid mine drainage, In: SUDBURY'95 - CONFERENCE OF MINING AND ENVIRONMENT. **Proceedings**. Sudbury, 1995, v. 2, p. 250-259.

ROBERTS, A. J.; WEETER, D. W.; BALL, R. O. Dissolved air flotation performance. In: INDUSTRIAL CONFERENCE, 33, 1978. **Proceedings**. Purdue University, v. 1, p. 194-199, 1978.

ROBERTSON, A.; MacG., RÖHRS R.G. Sulphate removal of acid mine drainage water after lime treatment. In: SUDBURY'95 CONFERENCE ON MINING AND THE ENVIRONMENT. **Proceedings**. Sudbury, 1995, v. 2, p. 575-586.

- RODRIGUES, R. T. **Tratamento de águas oleosas de plataformas marítimas por flotação por gás dissolvido**. 1999. 101 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.
- ROHDE, G.M. Contexto ambiental das cinzas de carvão no Brasil. In: II SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL – GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS E CERTIFICAÇÃO AMBIENTAL, 2., Porto Alegre, 2002. **Anais**. Porto Alegre, PUCRS, 2002. p.168-171.
- ROHDE, G.M.; RODRIGUEZ, M.T.R. Diagnóstico ambiental das cinzas de carvão no Baixo Jacuí, RS. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, Porto Alegre, 1996. **Anais**. Porto Alegre, PUCRS, 1996. p.168-171.
- ROSA, J. J. **Tratamento de efluentes oleosos por floculação pneumática em linha e separação por flotação**. 2002. 145 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
- ROSE, S.; CRAWFORD, E. The effects of pH regulation upon the release of sulfate from ferric precipitates formed in acid mine drainage. **Applied Geochemistry**. New York: Elsevier. v.15, p. 27-34, 2000.
- ROY, R.W. et al. **Coal Fly Ash**. A Review of the Literature and Proposed Classification Systems with Emphasis on Environmental Impacts. Illinois State Geological Survey, 1981. (Environmental Geology Notes, 96). 69 p.
- RUBIN, A. J. Removal and use of hydrolysable metals in foam separations. In: LEMLICH, R. **Adsorptive Bubble Separation**. New York: Academic Press, cap.13, p. 199-217, 1972.
- RUBIO, J. Environmental applications of the flotation process. In: CASTRO, S.H.; VERGARA, F.; SANCHEZ, M (Eds). **Efluent Treatment of Mining Industry**. University of Concepción, Chile, 1998. p. 335-364.
- RUBIO, J.; SOUZA, M.L.; SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, v. 15, p. 139-155, 2002.
- SANCHEZ, L.E.; HENNIES, W. T.; MENEZES. C.T.B. Cumulative impacts and environment liabilities in the Santa Catarina coalfield in Southern Brazil, In: International Conference Environment Technology. **Proceedings**. Perth University, 1994. p. 75-84.
- SANTANDER, M. **Separação de óleos emulsificados por flotação não convencional**. 1998. 123 f. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.
- SANTOS, M. D. C. **Estudo dos mecanismos de adsorção em meio ácido dos metais Chumbo e Zinco em uma turfa de Jaconé - RJ**. 1998. 130 f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.
- SANTOS, M.D.C.; MENEZES, C.T.B.; LEAL FILHO, L.S. Uso de Turfa na Remoção de Metais de um Efluente Ácido. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 18., ENCONTRO DO HEMISFÉRIO SUL DE TECNOLOGIA MINERAL, 6., Rio de Janeiro, 2001. **Anais...** Rio de Janeiro, 2001, v.3, p.455-458.

SAWYER, C.N.; McCARTY, P.L.; PARKIN, G.F. **Chemistry for Environmental Engineering**. 4 th ed. New York: McGraw-Hill, 1994. 655 p. (McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering).

SCHMIDT, J. W. et al. Treatment of Acid Mine Water and the Disposal of Lime Neutralization Sludge. In: ENVIRONMENT CANADA - ACID MINE DRAINAGE SEMINAR/WORKSHOP. **Proceedings**. Halifax, 1987. p. 537-534.

SCHMIDT, J. W.; CONN, K. Abatement of Pollution from Mine Waste Waters. In: FIRST ANNUAL MEETING OF THE CANADIAN MINERAL PROCESSORS, Ottawa, 1969. **Proceedings**. Ottawa, 1969. p. 52-74.

SCHNEIDER, I. A. H. **Tratamento primário de um efluente contendo proteínas de soja por flotação por ar dissolvido e sedimentação**. 1991. 120 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1991.

SCHNITZER, M. Characterization of humic constituents by spectroscopy. **Journal Soil Biochemistry**, v. 2: 60-95, 1971.

SCHNITZER, M.; BARR, M.; HARTENSTEIN, R. Kinetics and characteristics of humic acids from simple phenols. **Soil Biol. Biochem.**, v. 16, p. 371-376, 1984.

SEBBA, E. **Ion Flotation**. Elsevier, Amsterdam, 1962.

SENESI, N.; SPOSITO, G.; MARTIN, J.P. Copper (II) and iron (III) complexation by soil humic acids: An IR and ESR study. **Science Total Environmental**, v. 55, p. 351-362, 1986.

SHAW, D. J. **Introdução à Química de Colóides e de Superfícies**. São Paulo: Ed. Edgard Blücher-EDUSP, 1975. 185 p.

SHAWWA, A. R.; SMITH, D. W. Hydrodynamic characterization in dissolved air flotation (DAF) contact zone. **Water Science Technology**, v. 38, p. 245-252, 1998.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic chemistry**. 6.ed. Oxford: Oxford University Press, 1998, 819 p.

SILVA, M. C. **Remoção de íons cobre por flotação por ar dissolvido**. 1994. 170 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.

SILVERSTEIN, R.N.; BASSER, G.C.; MORRIL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3.ed. São Paulo, Guanabara Dois, 1979 225 p.

SIQUEIRA, R.N.B. **Competição e extração seletiva de íons metálicos associados a ácidos húmicos**. 1988. 82 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1988.

SMITH, R. W. Flotation of algae, bacteria and other microorganisms. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 4, p. 277-299, 1989.

SOARES, E. R. **Cinética da Oxidação de Pirita e Metais Pesados em Sedimentos de Depósitos Carboníferos da Formação Rio Bonito em Candiota-RS**. 1998. 142 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, MG. Viçosa, 1998.

SOLARI SAAVEDRA, J. A. Avanços recentes no tratamento de efluentes por flotação por ar dissolvido. **Engenharia Sanitária**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 3, p. 332-335, 1981.

SOLARI SAAVEDRA, J. **Selective dissolved air flotation of fine mineral particles**. 1980. 292 f. Thesis (Doctor of Philosophy) –Imperial College, Royal School of Mines, University of London, 1980.

SOUZA, V. P. **Formação de Barreiras Geoquímicas para o Abatimento de Drenagens Ácidas de Pilhas de Estéril Piritoso**. 2001. 143 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2001.

SOUZA, V.P. **Drenagem ácida do estéril piritoso de uma mina de urânio de Poços de Caldas: interpretação e implicações ambientais**. 1995. 141 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da USP. São Paulo, 1995.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reaction**. John Wiley, Sons, 1982. 443 p.

STEVENSON, F.J.; GOH, K.M. Infrared spectra of humic acids: elimination of interference due to hygroscopic moisture and spectral changes accompanying heating with KBr. **Soil Science**, v. 117: 34-38, 1974.

STUM, W. (Ed.). **Chemistry of the Solid Water Interface**. Toronto: Wiley-Intercience, 1992. 427 p.

STUM, W; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters**. Toronto: John Wiley and Sons, Inc, (Eds.), 1992. 1022 p.

TAKAHASHI, T.; MIYAHARA, T.; MUCHIZUKI, H. Fundamental study of bubble formation in dissolved air pressure flotation. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.12, n. 4, p. 275-280, 1979.

TEIXEIRA, E.C. et al. A preliminary study of metals in sediments from areas influenced by coal processing and steel industry activities baixo Jacuí region, RS-Brazil. **Environmental Technology**, v. 18, n.6, p.581-592, June 1997.

TEIXEIRA, E.C. et al. Geochemical Speciation Study using Different Sequential Extraction Schemes Applied to a Brazilian Coal. In: INTERNATIONAL CONGRESS ENERGY, Roma, 1992. **Proceedings**. Roma, 1992. p. 139-144.

TESSELE, F.; RUBIO, J. Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation. **Minerals Engineering**, v. 10, n.7, p. 671-679, 1997.

US EPA, 1983. **Design Manual Neutralization of Acid Drainage**. EPA-600/2-83-001.

VIRARAGHAVAN, T.; AYYSWAMI, A. Use of peat in water pollution control: a review. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v.14, p.230-233, 1987.

VRABLICK, E. R. Fundamental principles of dissolved air flotation of industrial wastes. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE. **Proceedings**. Lafayette, Purdue University, 1959, p. 743-779.

WEBER JR, W.J. Adsorption, theory, concepts and models. In: Slejko, F.L. Adsorption Technology New York, Marcel Decker Inc. **Chemical Industries**. New York. v.19, p.1-32, 1985.

WILMOTH, R.C.; HILL, R.D. **Neutralization of High Ferric Iron Acid Mine Drainage**. Washington D.C., Document 14010 ETV 08/70. 28 p.

WILMOTH, R.C.; SCOTT, R.B.; HILL, R.D. Combination Limestone-Lime Treatment of Acid Mine Drainage. In: **FOURTH SYMPOSIUM ON COAL MINE DRAINAGE RESEARCH**, Mellon Institute, Pittsburgh, 1972. **Proceedings**. Monroeville, Bureau of Coal Research. 37p.

YOUNGER, P.L. Passive Treatment of European Mine Waters: the European Commission's "PIRAMID" Project. In: **INTERNATIONAL MINE WATER ASSOCIATION – SYMPOSIUM BRAZIL 2001**, Belo Horizonte, IMWA, 2001. **Proceedings**. 01 CD-ROM.

YUONGER, P.L. Design, construction and initial operation of full-scale compost-based passive systems for treatment of coal mine drainage and spoil leachate in the UK. In: **THE INTERNATIONAL WATER ASSOCIATION SYMPOSIUM ON "MINE WATER AND ENVIRONMENTAL IMPACTS"**, Johannesburg, South Africa, 1998. **Proceedings**. v. 2, p.413-424.

ZABEL, T. Flotation in water treatment. In: MAVROS, P.; MATIS, K.A. (Eds.). **Innovations in Flotation Technology**. Netherles, 1992, p. 431.

ZOUBOULIS, A.I. and MATIS, K.A. Removal of Cadmium from Dilute Solutions by Flotation, **Water Science Technology**, v. 31, p. 315-319, 1995.