

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PRÓ-REITORIA ACADÊMICA – PROACAD
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

MATEUS DE MELLO

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL ADSORVENTE
UTILIZANDO FINOS DE CARVÃO PARA REMOÇÃO
DE FERRO DE EFLUENTES DE MINERAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Michael Peterson
Coorientadora: Prof. Dra. Maria Alice Prado Cechinel

**CRICIÚMA
2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

M527d Mello, Mateus de.

Desenvolvimento de material adsorvente utilizando finos de carvão para remoção de ferro de efluentes de mineração / Mateus de Mello. - 2020.

113 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2020.

Orientação: Michael Peterson.

Coorientação: Maria Alice Prado Cechinel.

1. Drenagem ácida de minas. 2. Indústria mineral. 3. Ensaios de adsorção de ferro. 4. Efluentes e resíduos de mineração. 5. Finos de carvão. 6. Adsorção. I. Título.

CDD 23. ed. 628.16832

Bibliotecária Elisângela Just Steiner – CRB 14/1576

Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Mateus de Mello

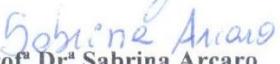
Desenvolvimento de material adsorvente utilizando finos de carvão para remoção de ferro de efluentes de mineração.

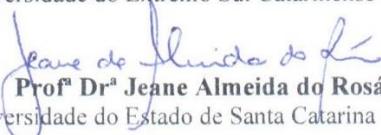
Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre (a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 28 de junho de 2019.

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Elidio Angioletto
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Profª Drª Sabrina Arcaro
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Profª Drª Jeane Almeida do Rosário
Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC

Dedico este trabalho à minha
família, namorada e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, sempre presente e apoiando incondicionalmente em todos os momentos.

À minha namorada Janaina pela compreensão e apoio durante toda a elaboração deste trabalho.

À minha colega de profissão e de curso Angélica Ferronato, que contribuiu de forma essencial para a realização e conclusão deste trabalho.

À empresa Carbonífera Catarinense LTDA. por apoiar a realização deste trabalho e fornecer os materiais necessários para a pesquisa.

Aos demais colegas de curso e amigos que direta ou indiretamente participaram da realização do presente trabalho.

Aos meus orientadores, Michael Peterson e Maria Alice Prado Cechinel, presentes durante toda a realização deste trabalho e solícitos para quaisquer questionamentos e dúvidas.

A todos os envolvidos no Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais-PPGCEM da UNESC, pela oportunidade de realizar este mestrado.

Agradeço a Deus todo poderoso por conceder força e inteligência para conclusão deste curso e deste trabalho, fundamental para obter êxito nos muitos desafios que ocorreram durante esta trajetória.

E por fim, agradeço a todos que, embora não citados neste agradecimento, contribuíram de alguma forma para a conclusão deste trabalho.

“A persistência é o caminho do
êxito...”

(Charles Chaplin)

RESUMO

As indústrias que mais contribuem para a contaminação ambiental são as do setor de mineração e metalurgia, pois apresentam uma considerável geração de efluentes e resíduos, podendo contaminar recursos hídricos, solos e atmosfera. Um dos problemas mais importantes relacionado à extração mineral é a drenagem ácida de minas (DAM), definida como o resultado da exposição de minerais sulfetados, destacando-se a pirita (FeS_2), aos agentes do intemperismo, que resultam em água com baixos valores de pH e alta concentração de metais dissolvidos, como o manganês e ferro, e que comprometem a qualidade de recursos hídricos e o meio ambiente. O presente estudo teve como objetivo avaliar a capacidade de remoção de íons ferrosos de efluente de mineração utilizando-se um subproduto da própria indústria de mineração, os finos de carvão, como adsorvente. Foram realizados ensaios de caracterização das camadas de carvão Bonito e Barro Branco, para melhor compreensão das propriedades do mesmo, bem como tratamentos térmicos e químicos nos finos de carvão, visando a melhoria da capacidade de adsorção. Dentre os principais resultados obtidos, estão o aumento da área superficial das amostras com tratamentos térmicos, bem como a presença de grupos carboxílicos que facilitam o processo de adsorção. As amostras brutas apresentaram boa capacidade de troca catiônica, na ordem de 36,17 meq/100g da amostra BO, sendo o melhor resultado obtido. O pH_{pcz} apresentou valores de 4,48 e 4,89 para as amostras BB e BO, respectivamente, apresentando variações semelhantes para as amostras após os tratamentos térmicos e químicos. Os finos de carvão da camada BO obtiveram uma taxa de adsorção $q = 187,6 \text{ mg/g}$, modificado termicamente a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que os finos de carvão da camada BB obtiveram uma taxa de adsorção $q = 93,3 \text{ mg/g}$, em seu estado natural, e observou-se também que o processo de adsorção dos íons de ferro é mais intenso no início do contato entre a solução e a amostra sólida, com uma redução da concentração inicial de ferro de 33 % para amostra BB *in natura* e 55 % para a amostra BO $200 \text{ }^\circ\text{C}$ nas primeiras 3 h. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem representou melhor os dados experimentais para as amostras, apresentando bons coeficientes de correlação linear.

Palavras Chave: Adsorção; Finos de Carvão; Drenagem Ácida de Minas.

ABSTRACT

The industries that contribute the most to the environmental contamination are those of the mining and metallurgy sector, because they present a considerable generation of effluents and residues, being able to contaminate water resources, soils and atmosphere. One of the most important problems related to mineral extraction is acid mine drainage (DAM), defined as the result of the exposure of sulfide minerals, especially pyrite (FeS_2), weathering agents, which results in water with low values pH and high concentration of dissolved metals, such as manganese and iron, which compromise the quality of water resources and the environment. The present study had as objective to evaluate the capacity of removal of ferrous ions from the mining effluent using a by-product from the mining industry itself, the coal fines, as adsorbent. Characterization tests were carried out on the Bonito and Barro Branco coal layers for a better understanding of the properties of the coal layers, as well as thermal and chemical treatments on the coal fines, aiming to improve the adsorption capacity. Among the main results obtained are the increase of the surface area of the samples with thermal treatments, as well as the presence of carboxylic groups that facilitate the adsorption process. The crude samples presented good cation exchange capacity, in the order of 36.17 meq / 100 g of the BO sample, and the best result was obtained. The pH_{pcz} presented values of 4,48 and 4,89 for the samples BB and BO, respectively, presenting similar variations for the samples after the thermal and chemical treatments. The coal fines of the BO layer obtained an adsorption rate $q = 187.6 \text{ mg/g}$, thermally modified at $200 \text{ }^\circ\text{C}$, while the BB layer charcoal fines obtained an adsorption rate $q = 93.3 \text{ mg/g}$, in its natural state, and it was also observed that the iron ion adsorption process is more intense at the beginning of the contact between the solution and the solid sample, with a reduction of the initial iron concentration of 33 % for BB sample in natura and 55 % for the sample BO $200 \text{ }^\circ\text{C}$ in the first 3 h. The kinetic model of pseudo-second order represented better the experimental data for the samples, presenting good coefficients of linear correlation.

Keywords: Adsorption; Coal Fines; Acid Drainage of Mines.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aspectos das atividades de mineração e processamento relativos aos vários compartimentos ambientais	30
Figura 2 - Tetraedro da Drenagem ácida de mina	31
Figura 3 - Lago impactado com a drenagem ácida de minas	32
Figura 4 - Estoque de finos de carvão em pátio industrial	43
Figura 5 - Fluxograma do processo produtivo na unidade de beneficiamento de carvão mineral.....	46
Figura 6 - Fluxograma dos procedimentos.....	49
Figura 7 – Fluxograma de ensaios de caracterização dos finos de carvão	51
Figura 8 - Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varredura	57
Figura 9 – Difratoograma de raios X obtido para a amostra BB <i>in natura</i>	59
Figura 10 – Difratoograma de raios X obtido para a amostra BO <i>in natura</i>	60
Figura 11 – Espectro FTIR para a amostra BB <i>in natura</i>	61
Figura 12 – Espectro FTIR para a amostra BO <i>in natura</i>	61
Figura 13 – Modelos de Isotermas de Adsorção	64
Figura 14 – Isotermas de Adsorção da amostra BO <i>in natura</i>	65
Figura 15 – Isotermas de Adsorção da amostra BB <i>in natura</i>	66
Figura 16 – Isotermas de Adsorção da amostra BB tratado com H ₃ PO ₄	67
Figura 17 - Curva de pH de ponto de carga zero (pH _{PCZ}) para BB <i>in natura</i>	68
Figura 18 - Curva de pH de ponto de carga zero (pH _{PCZ}) para BO <i>in natura</i>	69
Figura 19 – Curva de calibração do Ferro.....	72
Figura 20 – Perfil cinético de adsorção de íons de ferro usando finos de carvão BO 200 °C e BB <i>in natura</i> : C _{i,Fe} = 284,60 mg/L, C _{finos} = 1 g/L, T = 22 ± 1°C, pH _{inicial} = 2,22.....	76
Figura 21 – Ajuste cinético de adsorção para a amostra BB <i>in natura</i> .	78
Figura 22 – Ajuste cinético de adsorção obtido para BO a 200 °C	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros legais de potabilidade e emissão de efluentes líquidos.....	35
Tabela 2 - Diferenças entre Fisissorção e Quimissorção.....	38
Tabela 3 - Sistemas de adsorção-dessorção para a análise de poluentes	38
Tabela 4 - Comparativo da produção de carvão ROM e carvão beneficiado da camada Bonito com a geração de finos no mês de janeiro de 2018.....	44
Tabela 5 - Propostas de utilizações dos finos de carvão.....	45
Fonte: Do Autor, 2019	51
Tabela 6 – Bandas e grupos associados de FTIR	62
Tabela 7 – Área superficial específica obtida para as amostras de finos de carvão BB e BO.....	63
Tabela 8 – pH de ponto de carga zero (pH_{pcz}) para as amostras de finos de carvão BB e BO.....	70
Tabela 9 – Capacidade de Troca Catiônica das amostras BB e BO <i>in natura</i>	70
Tabela 10 – Capacidades de adsorção de ferro (q) obtidas usando finos de carvão BO e BB <i>in natura</i> e tratados físico-química e termicamente: $C_{\text{i,Fe}} = 284,60 \text{ mg/L}$, $C_{\text{finos}} = 1 \text{ g/L}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 2,22$, $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$, $t = 24 \text{ h}$	73
Tabela 11 – Teste F e T para amostras BO entre tratamento com CaCl_2 e 200°C	74
Tabela 12 – Teste F e T para BB entre natural e com tratamento com CaCl_2	75
Tabela 13 – Teste F e T para BB entre natural e com tratamento com 200°C	75
Tabela 14 – Adsorção de Fe utilizando diferentes adsorventes.....	77
Tabela 15 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de íons de ferro pelos finos de carvão BB <i>in natura</i> e BO 200°C : $C_{\text{i,Fe}} = 284,60 \text{ mg/L}$, $C_{\text{finos}} = 1 \text{ g/L}$, $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 2,22$	80

LISTA DE ABREVIATURAS

BB – Fino de carvão da camada Barro Branco

BO – Fino de carvão da camada Bonito

DAM – Drenagem Ácida de Minas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 OBJETIVOS	27
2.1 OBJETIVO GERAL	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	29
3.1 INDÚSTRIA DE MINERAÇÃO	29
3.2 DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS (DAM).....	30
3.2.1 Aspectos toxicológicos associados à DAM	34
3.2.2 Problemas relacionados à DAM e à atividade mineradora na região sul catarinense	36
3.3 ADSORÇÃO	37
3.3.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção	39
3.3.2 Modelos cinéticos de adsorção	40
3.4 FINOS DE CARVÃO	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1 COLETA E PREPARAÇÃO DOS FINOS DE CARVÃO.....	49
4.1 MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS NOS FINOS DE CARVÃO ..	50
4.1.1 Modificações química de superfície dos finos de carvão	50
4.1.2 Modificações térmicas de superfície dos finos de carvão	50
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FINOS DE CARVÃO	51
4.2.1 Difração De Raios-X (DRX)	51
4.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)	52
4.2.3 Área Superficial Específica Por Adsorção de Nitrogênio (Isotermas BET)	52
4.2.4 Ponto De Carga Zero (pH_{PCZ})	53
4.2.5 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	54
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS	54
4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE FERRO UTILIZANDO OS FINOS DE CARVÃO BRUTOS E TRATADOS	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1 CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DOS FINOS DE CARVÃO <i>IN NATURA</i>	57
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FINOS DE CARVÃO APÓS TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO E TÉRMICO.....	60
5.2.1 Espectroscopia De Infravermelhos Com Transformadas De Fourier (FTIR)	60

5.2.3 Área superficial específica por adsorção de nitrogênio (Isotermas BET)	63
5.2.4 Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}).....	68
5.2.5 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	70
5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE FERRO PRESENTE EM EFLUENTE DE MINERAÇÃO	71
5.3.2 Cinética de Adsorção	76
6 CONCLUSÕES	81
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
REFERÊNCIAS	85
APÊNDICES.....	97

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação mundial com a conservação e o uso racional de recursos naturais, visando a diminuição dos impactos ambientais causados pela industrialização, busca alternativas que possam atingir um equilíbrio entre demandas ambientais e econômicas, ou seja, entre o uso sustentável do meio ambiente e o desenvolvimento da sociedade (RIZZO, 2004 apud LEMOS, 2015).

Segundo Rubio (2002 apud RABELLO, 2006), as indústrias de maior responsabilidade pela contaminação ambiental são as do setor de mineração e metalurgia, pois apresentam uma considerável geração de efluentes e resíduos que contém elementos com toxicidade variada, podendo contaminar recursos hídricos, solos e atmosfera. A atividade de mineração gera grandes quantidades de resíduos e acarreta impactos ambientais que vêm sendo debatidos ao longo dos anos.

A atividade de produção de carvão mineral no Brasil tem sua maior concentração na região sul do país, tendo uma grande importância econômica e na geração de empregos. Em termos de faturamento, Santa Catarina possui o maior índice do sul brasileiro, seguido pelo estado do Rio Grande do Sul e Paraná. Em relação à utilização do carvão mineral extraído, a maior parte se destina à geração de energia elétrica, sendo o restante utilizado como combustível industrial (ARAÚJO, 2012 apud MACHADO, 2013).

Um dos problemas mais importantes relacionado à extração mineral é a drenagem ácida de minas (DAM), definida como o resultado da exposição de minerais sulfetados, destacando-se a pirita (FeS_2), aos agentes do intemperismo, como o ar atmosférico e a água. Estes sulfetos oxidam-se formando sulfatos hidratados, que resultam em água com baixos valores de pH e alta concentração de metais dissolvidos, como o manganês, zinco e ferro, e que comprometem a qualidade de recursos hídricos e ultrapassam os valores determinados pela legislação ambiental (RABELLO, 2006).

O Ministério Público Federal da região de Santa Catarina moveu ações que visam a busca e o desenvolvimento de métodos para controle e poluição da atividade mineradora como, por exemplo, a apresentação de projetos de recuperação ambiental para a região, contemplando depósitos de rejeitos, áreas mineradas a céu aberto e minas abandonadas (RABELLO, 2006).

A drenagem ácida de minas (DAM) além de prejudicial aos aspectos ambientais anteriormente mencionados, também impacta no

processo produtivo das empresas mineradoras. Este efluente oriundo do interior das minas passa por um tratamento nas estações de tratamentos de efluentes (ETE) e parte dele é direcionado ao descarte ou à reutilização no beneficiamento do carvão. Porém, por vezes o tratamento quando realizado de forma não adequada acaba gerando efluentes ainda com a presença de metais pesados, com pH alterado, dentre outros fatores. Quando encaminhado para descarte, este efluente pode encontrar-se fora dos padrões ambientais estabelecidos. Esse efluente se reutilizado no processo de beneficiamento, pode acarretar desgaste prematuro de equipamentos, quebra de componentes, contaminação de outras águas utilizadas no processo, desgaste em tubulações e peças de utilização, dentre outros vários fatores, sendo necessário realizar ações para readequar os parâmetros deste efluente.

Neste contexto, o presente estudo visa avaliar a capacidade de remoção de ferro de efluente de mineração utilizando-se um subproduto da própria indústria de mineração, os finos de carvão, como adsorvente, caracterizando o material utilizado por meio de ensaios físico-químicos e avaliando influência de tratamentos térmicos e químicos na capacidade de remoção de contaminantes.

Entende-se que a proposta de utilização dos finos de carvão no desenvolvimento de um material capaz de remover íons de ferro dos efluentes gerados pela atividade mineradora é bastante interessante do ponto de vista ambiental, uma vez que utiliza um subproduto da indústria de mineração para recuperação de efluentes desta mesma atividade. O potencial do material desenvolvido a partir dos finos para a remoção de íons de ferro de águas oferece boas perspectivas para contribuir em soluções os problemas ambientais da referida área industrial, haja vista a quantidade gerada deste efluente e os potenciais de poluição e degradação que se fazem presentes historicamente, desde que se remete ao início da atividade de mineração de carvão, que vem interferindo tanto nos processos produtivos quanto na qualidade e manutenção do meio ambiente ao longo dos anos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um material adsorvente para remoção de íons de ferro de efluentes provenientes da atividade mineradora utilizando os finos de carvão.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar as principais características físico-químicas dos finos de carvão provenientes do processamento do carvão mineral e que estão relacionadas ao processo adsorção;
- Avaliar a capacidade de remoção de ferro presente no efluente de mineração em sistema batelada utilizando os finos de carvão brutos como adsorventes;
- Avaliar a influência de tratamentos químicos e térmicos aplicados aos os finos de carvão brutos na capacidade de remoção de íons de ferro presentes no efluente de mineração em sistema batelada;
- Estudar o comportamento cinético de adsorção dos íons de ferro presentes no efluente de mineração em sistema batelada através dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 INDÚSTRIA DE MINERAÇÃO

O carvão mineral é um combustível fóssil sólido, formado a partir da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares que por ação de pressão e temperatura em ambiente sem contato com o ar, em decorrência de soterramento e atividade orogênica, se solidificam, perdem oxigênio e hidrogênio e se enriquecem em carbono, num processo chamado de carbonificação. Quanto maiores forem a pressão e a temperatura a que a camada de matéria vegetal for submetida, maior será o grau de carbonificação atingido, ou rank, e maior a qualidade do carvão (BORBA, 2001).

A qualidade do carvão é definida, dentre outros métodos, pelo estágio de desenvolvimento do mineral que evolui conforme a seguinte ordem crescente de qualidade: turfa, sapropelit, linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso e antracito, sendo este o último estágio e, portanto, o de melhor qualidade (FARIA, 2016).

O carvão mineral é a fonte energética mais utilizada para geração de energia elétrica no mundo, respondendo por 41% da produção total. Sua participação na produção global de energia primária, que considera outros usos além da produção de energia elétrica, é de 26% (ANEEL, 2018).

O carvão mineral presente na região sul do Brasil difere-se do carvão extraído no restante do país pela sua qualidade que, mesmo sendo baixa quando comparada aos padrões mundiais, é melhor do que no restante do país. O carvão da região sul brasileira e em algumas regiões do estado de São Paulo é, em sua maioria, do tipo sub-betuminoso e betuminoso, enquanto no restante do país predominam as reservas de carvão do tipo linhito e sub-betuminoso (FARIA, 2016).

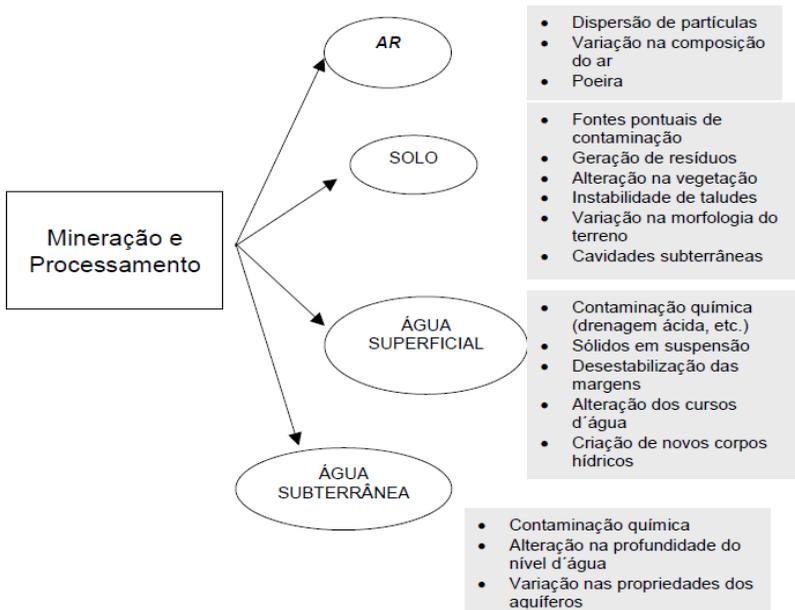
Segundo dados da SIGECAM (2017), a média de carvão produzida no ano de 2017 em Santa Catarina foi de 206.429,13 toneladas/mês, obtendo um total anual de 2.477.149,53 toneladas. O principal destino deste carvão beneficiado é para energia elétrica, sendo o restante subprodutos destinados à coqueria, cerâmica e siderurgia.

Embora a produção de carvão seja um setor econômico muito importante para a região sul catarinense, ela pode causar danos ambientais como a redução de grandes áreas de florestas, erosão do solo, redução da biodiversidade, carregamento de resíduos, transporte de

contaminantes, incluindo tóxicos e/ou radioativos, e o assoreamento dos cursos d'água (LIMA; CURI, 2002 apud MACHADO, 2013).

Na região carbonífera do estado de Santa Catarina, a poluição hídrica relacionada à contaminação de corpos hídricos superficiais e subterrâneos causada pelas drenagens ácidas é, provavelmente, o impacto ambiental mais significativo das operações de mineração de carvão (FARFAN et al., 2004 apud UBALDO, 2008). A Figura 1 lista alguns impactos ambientais provocados pela atividade de mineração e seus processamentos.

Figura 1 - Aspectos das atividades de mineração e processamento relativos aos vários compartimentos ambientais



Fonte: Melo, 2015

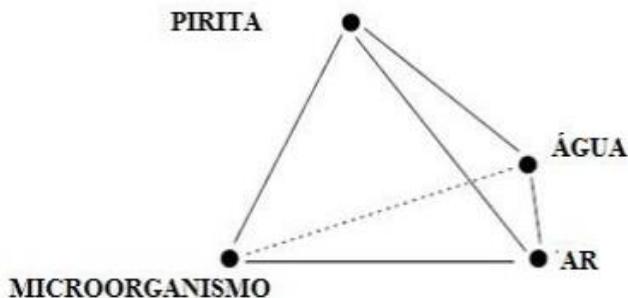
3.2 DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS (DAM)

Drenagem ácida de minas (DAM) é um dos problemas ambientais mais sérios enfrentados pelo setor carbonífero. Resulta de reações químicas de sulfetos metálicos na presença de ar e água e, embora esse processo ocorra naturalmente, a mineração é responsável

por aumentar a quantidade de sulfetos expostos à atmosfera e, assim, intensificar a geração da DAM (MENEZES et al., 2004 apud LEMOS, 2015).

Segundo Bandeira e Mendes (2009 apud MACHADO, 2013), alguns fatores são necessários para a formação da drenagem ácida de minas, dentre eles a presença de pirita, água, ar e microrganismos, conforme tetraedro da DAM apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Tetraedro da Drenagem ácida de mina



Fonte: Machado, 2013

Os efluentes oriundos da mineração podem ser gerados em depósitos de rejeitos de minas, pátios de armazenamento de minério beneficiado e em lavras a céu aberto e subterrâneas. Pelo fato da mineralogia e de outros fatores que influenciam diretamente na DAM variarem de acordo com o local da mina, prever o seu potencial poluidor, suas características químicas e a viabilidade das ações que devem ser tomadas para reduzir ou remediar o seu impacto são difíceis (BLOWES et al., 2003).

As águas contaminadas pela DAM normalmente representam um risco adicional para o ambiente, pois, na maioria das vezes, podem conter concentrações elevadas de metais como ferro, alumínio e manganês e metalóides como o arsênio, que geralmente representa uma maior preocupação (JOHNSON; HALLBERG, 2005 apud ANGIOLETTO et al., 2016).

Segundo Vaz (2003), os rejeitos piritosos quando abandonados comprometem áreas superiores a 5.000 hectares e a lixiviação das pilhas de rejeitos contribui para a acidificação do solo e das águas superficiais. O rebaixamento do lençol d'água em minas superficiais e subterrâneas

tem efeito semelhante, uma vez que expõe a penetração de oxigênio em áreas que inicialmente se encontravam inundadas (RITCHIE, 1994).

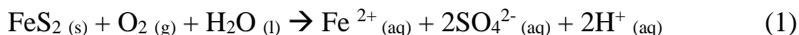
A oxidação de sulfetos não é a única condição necessária à formação de drenagem ácida de minas. Uma característica desse processo oxidativo é a catálise realizada por microrganismos que atuam principalmente quando o pH da água atinge valores inferiores a 3,5. Existem vários materiais compostos de sulfeto que podem gerar efluentes da DAM, dentre eles a pirita e marcassita, ambos os bissulfetos de ferro (FeS_2) (MELLO; DIAS; CORREA, 2003). O sulfeto presente nesses materiais sofre oxidação, forma íons sulfato e libera prótons no meio. O efluente, por apresentar características ácidas, age como agente lixiviante, sendo capaz de dissolver metais provenientes do solo ou rochas e, assim, acaba potencializando o problema ambiental (JOHNSON; HALLBERG, 2005). Em alguns casos, com a aeração das águas ácidas, os locais por onde elas escorrem tornam-se coloridos por um marrom avermelhado, conforme apresentado na Figura 3, resultado da oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} , que forma um precipitado avermelhado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (CASAGRANDE, 2016).

Figura 3 - Lago impactado com a drenagem ácida de minas

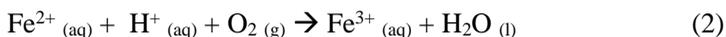


Fonte: Casagrande, 2016

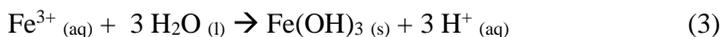
Durante o processo de geração da drenagem ácida de minas, algumas reações químicas ocorrem, porém a DAM gerada terá características que dependem da natureza da mina. Para um melhor entendimento do mecanismo de geração da DAM, serão apresentadas as reações que ocorrem com a pirita (AKCIL e KOLDAS, 2006 apud LEMOS, 2015). A primeira etapa do processo é a oxidação do mineral, conforme Equação 1.



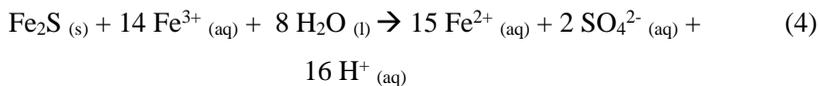
A segunda etapa do processo ocorre em ambientes oxidantes, ou seja, depende de fatores como concentrações de O_2 , pH e atividade bacteriana, e ela é representada pela oxidação do íon ferroso (Equação 2).



A terceira etapa é representada pela formação do precipitado hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), cuja etapa é responsável pela redução da quantidade de Fe^{3+} na solução e elevação da acidez do meio, conforme Equação 3.



Os íons Fe^{3+} que ainda estão presentes na solução após a formação do hidróxido de ferro podem ainda oxidar a pirita, através da reação apresentada na Equação 4:



A velocidade da reação de oxidação direta da pirita pelo oxigênio depende da concentração de oxigênio no meio, da temperatura e da superfície da pirita exposta ao oxigênio. A oxidação da pirita pode ocorrer também pela presença do íon férrico (Fe^{3+}) em solução. Esse processo também é denominado oxidação indireta, sendo uma reação rápida desde que exista íon férrico em concentração suficiente para que ele ocorra. A velocidade da oxidação decresce e passa a ser dependente

de sua velocidade de produção à medida que esse íon presente no sistema é consumido (ANGIOLETTO et al., 2016).

Os microrganismos *Acidithiobacillus ferrooxidans* podem acelerar a produção de íon férrico em relação aos sistemas puramente abióticos. Entretanto, esse efeito só é observado para baixos valores de pH (NORDSTROM, 1982).

De acordo com Hutchinson e Ellison (1992 apud ANGIOLETTO et al., 2016), a drenagem ácida de minas ocorre quando as seguintes condições são satisfeitas simultaneamente:

- a) O resíduo contém sulfetos em quantidade suficiente para reagir química e biologicamente, gerando ácido em volume e velocidade maior que a capacidade de neutralização (da DAM) dos álcalis presentes no meio;
- b) As propriedades físicas dos resíduos são tais que permitem a infiltração de água e de oxigênio em quantidade suficiente para promover a ocorrência de reações químicas e biológicas;
- c) O clima é úmido o bastante para que a água da chuva se infiltre e percole o resíduo e/ou o resíduo esteja localizado em uma área exposta à passagem de águas que realizam o transporte ao meio ambiente.

3.2.1 Aspectos toxicológicos associados à DAM

Os recursos hídricos são impactados diretamente pela drenagem ácida de minas, tanto na integridade da fauna como também por alterações na qualidade da água. Um dos parâmetros físico-químicos afetados mais importantes do ponto de vista ambiental é o pH e a sua importância se deve à interferência direta em balanços de CO₂, processos bioquímicos, solubilidade de sais, dentre outros (SCHNEIDER, 2006).

Outro parâmetro que costuma ser alterado pela presença da DAM é a concentração de metais em suspensão e dissolvidos na água. Com base na avaliação do risco à saúde humana, a portaria do Ministério da Saúde nº 518/2004 (BRASIL, 2004) estabelece os parâmetros e teores máximos para águas destinadas a ingestão humana, no qual deve analisados alguns metais, como o Cu, As, Cd, Fe, Hg, Cr, Pb, Zn, Al, Mn e Ni (SCHNEIDER, 2006). A Tabela 1 apresenta os parâmetros legais de potabilidade e de emissão de efluentes líquidos do ponto de vista do Ministério da Saúde, do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Tabela 1 – Parâmetros legais de potabilidade e emissão de efluentes líquidos

PARÂMETRO	Portaria MS nº 518/04 (VMP*) ^(a)	CONAMA nº 357/05 ^(b)
Cor aparente (uH)	< 15	-
Turbidez (UT)	< 5	-
pH	6,5 – 9,5	5,0 – 9,0
Dureza (mg/L)	< 500	-
Arsênio (VMP mg/L)	< 0,01	< 0,5
Chumbo (VMP mg/L)	< 0,01	< 0,5
Cloretos (mg/L)	< 250	-
Cromo (VMP mg/L)	< 0,05	< 0,5
Cobre (VMP mg/L)	< 2,0	< 1,0
Cianeto (VMP mg/L)	< 0,07	< 0,2
Fenóis (mg/L C ₆ H ₅ OH)	< 0,01	< 0,5
Ferro solúvel (mg/L)	< 0,3	< 15,0
Manganês solúvel (mg/L)	< 0,10	< 1,0
Mercurio (mg/L)	< 0,001	< 0,01
Sólidos Totais (mg/L)	< 1000	-

Fonte: Schneider, 2006, adaptado. VMP – valor máximo permitido; ^(a) Padrões de aceitação para consumo humano (BRASIL, 2004); ^(b) Limites de emissão industrial (CONAMA, 2005)

Metais como níquel (Ni), chumbo (Pb), arsênio (As), mercúrio (Hg), zinco (Zn), cádmio (Cd) e cromo (Cr) requerem um maior controle e monitoramento devido a sua elevada toxicidade. Segundo trabalhos desenvolvidos na Bacia Carbonífera de Santa Catarina pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 1999), pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM/DNPM, 1984), e por Alexandre e Krebs (1995), concentrações de metais pesados podem estar disponíveis na cadeia alimentar, podendo acarretar em problemas e doenças que afetam diretamente os seres humanos.

A drenagem ácida pode causar impactos no meio ambiente, tendo como consequências a alteração das características dos recursos hídricos, redução do pH, aumento da dureza total, redução da

alcalinidade natural, acréscimo de quantidades indesejáveis de manganês, ferro, zinco, alumínio e sulfatos e, eventualmente, outros metais pesados que poderão ser mobilizados e solubilizados nas drenagens (CYBIS 1987, apud RABELLO, 2006). Os recursos hídricos afetados por drenagem ácida não podem ser utilizados para fins industriais, recreação ou irrigação, podendo dissipar toda a vida aquática próxima à região onde ocorre, representando um sério problema ambiental.

3.2.2 Problemas relacionados à DAM e à atividade mineradora na região sul catarinense

Como já apresentado anteriormente, a geração de drenagem ácida de minas compromete a qualidade dos solos e dos recursos hídricos e essa situação pode ser observada nas regiões próximas às atividades de mineração de carvão em Santa Catarina. Devido a isto, existe uma extrema necessidade da adequação de novas tecnologias voltadas a minimizar os danos no meio ambiente, principalmente no que tange ao desenvolvimento sustentável (MENEZES et al., 2004).

A região sul de Santa Catarina por ter grande percentual de sua atividade econômica advinda da mineração de carvão, pode ser classificada como de alto potencial poluidor (SCHNEIDER, 2006). Segundo Alexandre e Krebs (1995), na bacia carbonífera do Sul de Santa Catarina estão cadastrados cerca de 786 Km de rios atingidos por DAM, envolvendo as bacias dos Rios Araranguá, Tubarão e Urussanga. A contaminação dos recursos hídricos é devida a 134 áreas mineradas a céu aberto, perfazendo 2.924 há, 115 área com depósitos de rejeitos perfazendo 2.734 ha e 77 lagoas ácidas perfazendo 58 há.

Segundo Carola (2010), a exploração de carvão na região gera prejuízos a flora e vegetação, bem como afeta seriamente matas ciliares com a acidez das águas, ocasionando danos a agricultura devido a contaminação dos produtos, e por consequência constitui uma séria ameaça a saúde pública.

Diversas técnicas são sugeridas na literatura para tratamento de efluentes de DAM. A escolha do processo de tratamento de águas ácidas deve ser economicamente viável, simples e eficiente, considerando que seu custo é sempre incluído como uma variável no processo de produção. Além do tratamento final dos efluentes de DAM, também é fundamental o desenvolvimento de técnicas voltadas à minimização e prevenção de sua ocorrência (SANTOS, 2014).

O tratamento deste efluente pode ser feito através de processos que incluam técnicas eletroquímicas, neutralização, oxirredução, precipitação química, processos de troca iônica e carvão ativado. (VOLESKY; NAJA 2009)

3.3 ADSORÇÃO

A adsorção apresenta importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental (GURGEL, 2007). O termo adsorção tem como definição, a capacidade que certos materiais têm de reter moléculas na sua superfície, sendo esta retenção de forma mais reversível ou menos reversível (VOLESKY; NAJA, 2009). Adsorvato ou adsorbato é a espécie que se acumula na interface do material. Já o adsorvente ou adsorbente é a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula (RUTHVEN, 1984).

A técnica de adsorção é amplamente utilizada pelo setor industrial, como em refinarias de petróleo, mineração e no tratamento de águas residuárias, como para a remoção de cor, sabor e odor, e purificação de óleos, águas e efluentes do processo (RUTHVEN, 1984).

De acordo com a classe de interação entre as moléculas do meio fluido e do sólido, é possível diferenciar o fenômeno da adsorção baseando-se na natureza das forças que as unem, classificando-as em adsorção física e química. A adsorção física ou fisissorção é reversível, ocorre rapidamente e em baixas temperaturas, sendo invariavelmente exotérmicas (RUTHVEN, 1984).

Neste tipo de adsorção, a interação entre moléculas é fraca, baseadas nas ligações de Van der Waals. No processo de adsorção química ou quimissorção, ocorre a ligação química, de natureza iônica ou covalente, entre a molécula do meio e o sólido, que a torna muito reativa (FOGLER, 2002). Esta adsorção pode ser irreversível e as temperaturas deste processo são altas. A Tabela 2 apresenta as principais diferenças entre os processos de adsorção de acordo com a natureza das forças que a unem.

Tabela 2 - Diferenças entre Fisissorção e Quimissorção

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção	Calor de adsorção na ordem de entalpias de reação
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamadas	Somente monocamada
As moléculas adsorvidas não sofrem dissociação	Pode ocorrer dissociação das moléculas
Ocorre a baixas temperaturas	Ocorre a altas temperaturas
Não precisa de ativação, é rápida e reversível	Precisa de ativação e pode ser irreversível
Não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização do adsorvato	Há transferência de elétrons, levando a formação de ligação química

Fonte: Adaptado de Ruthven, 1984

A escolha do adsorvente deverá ser avaliada em alguns aspectos, como a facilidade de obtenção do material, seu custo e também a eficácia na remoção do composto desejado (CECHINEL, 2017). Existem inúmeros adsorventes comercializados para a remoção de contaminantes em água, tais como carvão ativado, argila, sílica gel e alumina. A Tabela 3 relaciona alguns desses principais adsorventes, suas características e aplicações industriais.

Tabela 3 - Sistemas de adsorção-dessorção para a análise de poluentes

Adsorvente	Principais características	Aplicações
Carvão ativado	a) Características adsorptivas; b) Estabilidade física e química excelente; c) Facilidade de produção a partir de materiais facilmente disponíveis.	a) Tratamentos de água e ar; b) Resíduos industriais; c) Indústria farmacêutica; d) Adsorção de gases; Tratamento de efluentes.
Sílica	a) Estável a altas pressões; b) Facilmente modificada; c) Comercialmente disponível em grande variedade de partículas, formas e tamanho de poros.	a) Secagem de ar e gases industriais; d) Proteção de componentes eletroeletrônicos; c) Armazenagem e proteção de alimentos; d) Protetor contra corrosão de peças e componentes metálicos.
Alumina ativada	a) Estabilidade a fases móveis com pH acima de 12; b) Boa resistência mecânica; c) Resistência química; d) Alta porosidade.	a) Dessecante utilizado para tratamento de água; b) Catalisador em gás natural e operações de refino; c) Remoção de arsênio, fluoreto e selênio.

Fonte: Adaptado de Armelin, 2011

É comum a utilização de carvão ativado como adsorvente em processos de remoção de íons metálicos. No entanto, seu uso está sendo reduzido devido ao alto custo associado e devido a sua regeneração dificultada em aplicações em larga escala. Esses fatores têm motivado a pesquisa de materiais de baixo custo como alternativa para uso em larga escala (GUPTA et al., 2011).

Inseridos neste contexto, dentre estes materiais pode-se destacar a utilização de biomassa de pinhão na remoção de metais como cromo (Cr^{3+}), cádmio (Cd^{2+}), cobre (Cu^{2+}), e zinco (Zn^{2+}) de soluções aquosas (NACKE, 2014); a utilização da casca da semente de castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) como biossorvente na remoção de íons metálicos cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), cobre (Cu) e Zinco (Zn) de águas contaminadas, como alternativa aos métodos convencionais de tratamento existentes (CASARIN, 2014); o uso de resíduos sólidos de processamento de raízes de mandioca como adsorventes naturais na remoção de íons metálicos de corpos hídricos contaminados, dentre eles Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} (SCHWANTES, 2013), dentre outros materiais de origem vegetal, subprodutos ou resíduos industriais.

3.3.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção

O desempenho da adsorção de um metal por um determinado adsorvente é função de alguns fatores, tais como o pH, a temperatura, a concentração da solução metálica, a presença de outros íons, a área superficial, a seletividade e a massa de adsorvente. Sendo assim, a natureza físico-química do adsorvente é fator determinante (DOMINGUES, 2005).

A adsorção é um processo que ocorre na superfície do material e, partindo desta afirmação, a intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica do material (SEKAR et al., 2004 apud NASCIMENTO, 2014). A polaridade do adsorvato também é uma característica com grande influência, uma vez que conforme a polaridade, a espécie terá mais afinidade para adsorvente ou para o solvente (DOMINGUES, 2005). Os grupos polares, tais como aminas, hidroxilas e carboxílicos, tem afinidade por íons metálicos e promovem uma melhor interação entre a superfície do adsorvente e o metal (NGAH; HANAFIAH, 2008).

A influência da temperatura nos processos de adsorção afeta, em especial, a constante de velocidade da adsorção. Caso ocorra uma

elevação de temperatura, poderá acarretar o aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004).

Por fim, a importância do pH da solução no processo de adsorção está relacionada às cargas do adsorvato e do adsorvente. Para que haja uma maior interação eletrostática e não ocorra o fenômeno de repulsão, é importante que as cargas do adsorvato e do adsorvente sejam opostas (TOLEDO et al., 2005 apud NASCIMENTO, 2014).

O processo de adsorção também pode ocorrer por outros mecanismos, tais como a troca iônica, definida como uma reação de troca reversível de íons entre a fase sólida (trocador iônico) e a fase líquida (solução aquosa) (RIANI, 2008). A troca iônica pode ser realizada sob condições de equilíbrio, isto é, um certo volume de solução é contatado com uma certa quantidade de resina e agitado por um tempo suficiente até que o equilíbrio seja atingido (HABASHI, 1993). Esse processo é bastante aplicado em tratamentos de efluentes, que consiste na remoção de íons indesejáveis, que são substituídos por uma quantidade equivalente de espécies iônicas que apresentam um menor potencial de perigo, presentes em uma matriz sólida insolúvel (HABASHI, 1993 apud RIANI, 2008).

Outro mecanismo de remoção de poluentes que pode ocorrer concomitantemente ao processo de adsorção é a precipitação ou microprecipitação. Uma aplicação deste mecanismo é, juntamente com os de adsorção/dessorção, o controle da concentração de espécies metálicas na solução do solo, geralmente associado a solos alcalinos e calcários, com concentrações relativamente altas de metais pesados além de condições que favoreçam a baixa solubilidade desses metais ou sítios de adsorção específica (MOREIRA, 2004).

Uma das dificuldades envolvendo experimentos de adsorção está em se distinguir o que é adsorção química da precipitação. Algumas vezes existem formas de fazer tal distinção, porém a formação de uma nova fase sólida durante o processo de adsorção não é reconhecida (BRÜMMER et al.; 1983 apud MOREIRA, 2004).

3.3.2 Modelos cinéticos de adsorção

Os processos de adsorção envolvem um adsorvente em fase sólida e uma fase aquosa contendo as espécies a serem adsorvidas diluídas em si (VILAR; BOTELHO; BOAVENTURA, 2006). Devido à maior afinidade do adsorvente para as espécies em solução, estas são

atraídas e adsorvidas ao sólido por diferentes mecanismos. No entanto, esse processo ocorre até o equilíbrio entre os poluentes presentes no sólido e a sua concentração em solução. A identificação da quantidade de soluto adsorvido por um sólido pode ser realizada através de um balanço de massa do adsorbato, utilizando-se a absorvância medida e os dados obtidos através da curva de calibração obtida inicialmente conforme Equação 5.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{W} \quad (5)$$

sendo q_e a quantidade de soluto adsorvido no adsorvente (mg/g), C_0 a concentração de adsorbato inicial (mg/L), C_{eq} a concentração de equilíbrio do adsorbato (mg/L), V o volume da solução (L) e W a massa de adsorvente (g).

O entendimento das cinéticas de adsorção pode auxiliar na determinação da viabilidade do uso do material como adsorvente e, por este motivo, deve ser considerada nos estudos de adsorção para sistemas sólidos-líquidos. Zawani, Luqman e Thomas (2009) citam que o conhecimento da taxa de adsorção é importante para a concepção do adsorvente e para a remoção do contaminante.

Seader, Henley e Roper (2011 apud CECHINEL, 2013) citam que o processo de adsorção de metais sobre adsorventes porosos pode ocorrer seguindo as etapas descritas a seguir:

1. Transporte de solutos pelo fluxo (convecção) e de dispersão através de interstícios do leito de adsorção;
2. Transporte externo de solutos (interfase) a partir do fluxo de massa para o perímetro exterior da partícula do adsorvente por meio de uma fina película ou camada limite;
3. Transporte interno de soluto (interfase) por difusão em inativos poros completos de fluido das partículas do adsorvente;
4. Difusão superficial ao longo da superfície interna da partícula porosa adsorvente.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, descrito por Lagergren (1898), é largamente usado em estudos de adsorção envolvendo sistemas sólido-líquidos e é baseado na capacidade de adsorção do sólido (Equação 6).

$$q_t = q_{eq} [1 - \exp(-K_1 t)] \quad (6)$$

onde q_t = quantidade de íons metálicos adsorvidos na fase sólida (mg/g) em tempos diferentes; q_{eq} = quantidade de íons metálicos adsorvidos no equilíbrio (mg/g), k_1 = constante do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e t = tempo (min).

Um dos problemas encontrados na equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren é que, em muitos casos, o modelo não se ajusta bem a toda a faixa de tempo de contato, sendo aplicado, geralmente, apenas à fase inicial dos processos de adsorção (CHIOU e LI 2002).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é dado pela Equação 7 e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato.

$$q_t = \frac{q_{eq}^2 K_2 t}{1 + K_2 q_{eq} t} \quad (7)$$

sendo k_2 = constante do modelo cinético de pseudo-segunda ordem (g/mg.min).

3.4 FINOS DE CARVÃO

Os finos de carvão são subprodutos gerados durante o beneficiamento do carvão mineral, mais precisamente nos lavadores de carvão, e representados pela fração passante na peneira de 0,6 mm obtida na etapa de desaguamento do concentrado de carvão produzido em jigues tipo Baum, Harz ou Batac. Os finos são beneficiados nestes lavadores através de uma sequência de etapas que incluem mesas vibratórias, peneiras de 0,59 e 0,147 mm, espirais concentradoras, ciclones autógenos e células de flotação convencionais (CAMPOS; CHAVES, 2002).

O principal uso dos finos de carvão, atualmente, é como combustível para termoelétricas, indústria cerâmica e na fabricação de coque para fundição, sendo este último, a aplicação considerada mais nobre (CAMPOS; CHAVES, 2002). A Figura 4 apresenta um estoque de finos de carvão em pátio industrial.

Figura 4 - Estoque de finos de carvão em pátio industrial



Fonte: Do autor, 2018

Os finos de carvão referentes a este estudo são armazenados em boxes para depois serem transportados. Conforme dados fornecidos pela empresa, a produção total de finos no mês de janeiro de 2018 foi de 3.824,31 toneladas, num total de produção de 21 dias úteis, representando uma média de 182,11 toneladas/dia. Comparado com a produção de carvão *ROM* (*Run of Mine*) da referida data, os finos representaram um total de 4,49 % da produção. Comparado agora com a produção de carvão já beneficiado, os finos representaram um total de 17,46 % da produção.

A Tabela 4 representa um comparativo do mês de janeiro entre a produção de carvão ROM e a de carvão beneficiado da camada Bonito com a geração de finos.

Tabela 4 - Comparativo da produção de carvão ROM e carvão beneficiado da camada Bonito com a geração de finos no mês de janeiro de 2018

Tipo de carvão	Produção (ton)	Produção finos (ton)	% de finos em relação aos tipos de carvão
Run of Mine (ROM)	85.185,00	3.824,31	4,49 %
Beneficiado (CE)	21.908,00		17,46 %

Fonte: Do Autor, 2018

A Figura 5 apresenta o fluxograma do processo produtivo na unidade de beneficiamento de carvão mineral, que é objeto deste estudo. O processo tem início com o transporte de carvão, conduzido por uma correia transportadora desde o interior de um silo de armazenamento de carvão bruto até o conjunto de britadores e peneiramento para ser triturado. Após a trituração, o carvão é submetido a um duplo tratamento através de concentração gravimétrica, primeiro por jigagem e depois por meio denso, e neste processo ocorre a separação de carvão puro dos rejeitos, obtendo o rejeito piritoso grosso e o rejeito fino (finos de carvão). O carvão puro, de granulometria fina, ainda sofre um processo de classificação e deslamagem. Independente da granulometria, todo o material beneficiado é lançado em peneiras desaguadoras (CARBONÍFERA CATARINENSE, 2018).

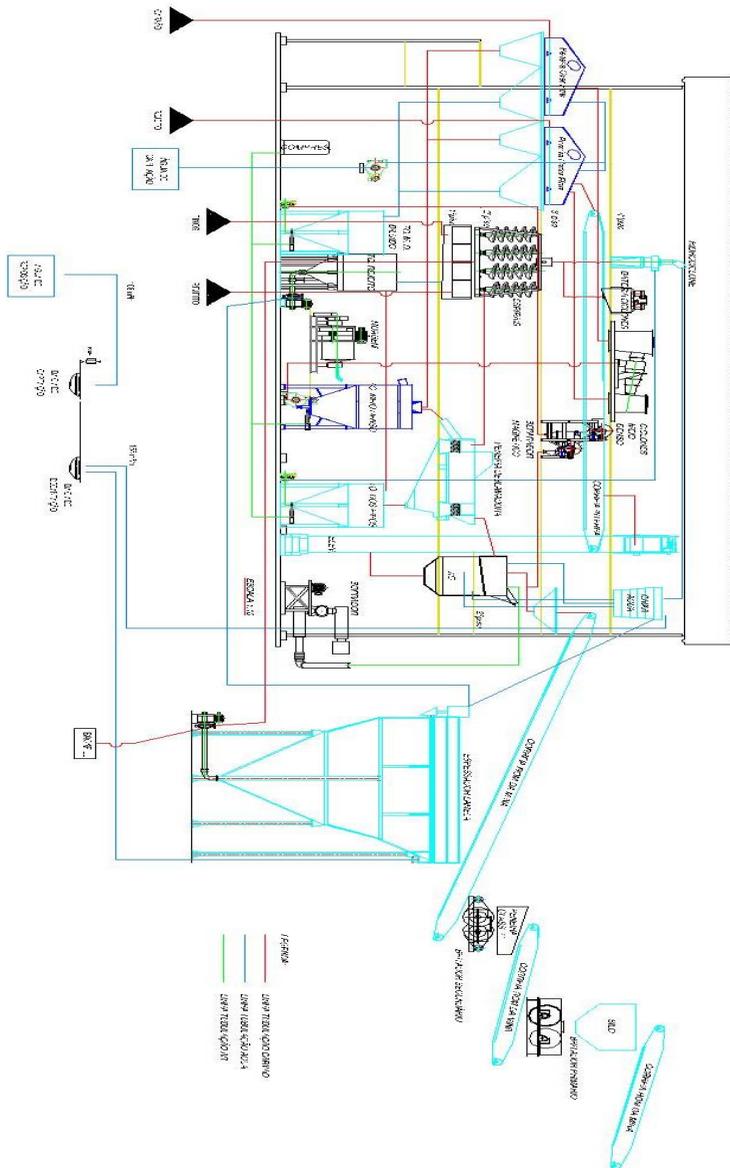
Os finos de carvão vêm sendo objeto de estudos para os mais variados tipos de aplicações. Segundo León (1985), alternativas de uso de finos de carvão vem sendo propostas ao longo dos anos, conforme é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Propostas de utilizações dos finos de carvão

CONVERSÃO/PROCESSO	PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO CARVÃO
Combustão não convencional (queima direta)	Finos 80% menores que 74 µm suspensos em água e teor de cinzas menor que 20%
Injeção em altos fornos	Finos naturais e concentrados de flotação e teor de cinzas menor que 15%.
Elemento de carga na pelletização de minérios de ferro	CE 4500 moído e adicionado na concentração 2%
Carboquímica/Liquefação, Hidropirólise rápida	Finos naturais ou algomerados
Remoção de metais solúveis presente em efluentes	Finos naturais ou algomerados em misturas CaCl ₂
Drenagem ácida/Adsorção de ácidos	Carvão mineral ativado
Coqueificação não convencional	Finos de carvão não coqueificáveis misturados com finos coqueificáveis
Segregação de minérios sulfetados de cobre	Finos naturais ou aglomerados em malhas -35 +80

Fonte: Adaptado de León, 1985

Figura 5 - Fluxograma do processo produtivo na unidade de beneficiamento de carvão mineral

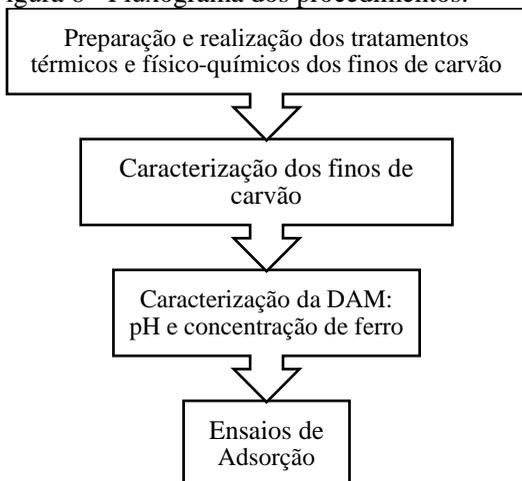


O contexto apresentado no referencial teórico ressalta a importância da realização desta pesquisa, com a utilização dos finos de carvão como adsorvente de íons de ferro proveniente dos efluentes gerados pela própria atividade mineradora. É evidente a preocupação atual existente com o meio ambiente para a garantia de um futuro sustentável, sendo uma pauta que fomenta discussões de longas datas. Embora a DAM tenha destaque, a poluição hídrica também pode ser causada pelas atividades mineradoras nas operações de mineração, beneficiamento e rebeneficiamento de carvão (ALEXANDRE; KREBS, 1995).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada neste projeto de pesquisa seguiu o fluxograma metodológico de procedimentos apresentado a Figura 6.

Figura 6 - Fluxograma dos procedimentos.



Fonte: Autor, 2019

4.1 COLETA E PREPARAÇÃO DOS FINOS DE CARVÃO

As unidades mineradoras de onde foram extraídas as amostras de finos de carvão localizam-se na cidade de Lauro Müller, estado de Santa Catarina. A empresa conta com duas unidades de extração de carvão, bem como duas unidades de beneficiamento, sendo que cada unidade extrai carvões com tipologias distintas. As camadas mineradas de onde foram extraídas as amostras de finos de carvão do presente trabalho são as camadas Bonito e Barro branco.

Os finos de carvão foram obtidos após o processo de separação gravimétrica nas unidades de beneficiamento. Os finos de carvão são depositados em boxes de concreto para armazenamento e posterior carregamento. As amostras foram coletadas diretamente destes boxes logo após a sua produção, sendo o procedimento de coleta executado da mesma forma para os dois tipos de amostras.

As partículas coletadas foram, então, lavadas com água da torneira e em seguida com água destilada para remoção de excesso de

impurezas. Em seguida, as partículas foram colocadas em estufa por 24 horas a 100 °C para a remoção da umidade do material. Após a secagem, foi selecionada a granulometria do material, sendo escolhido o tamanho de partícula entre 10 e 20 *mesh*. O carvão bruto e lavado oriundo das minas Barro Branco e Bonito serão, a partir deste momento, denominado como carvão BB bruto e carvão BO bruto, respectivamente.

Foram testadas diferentes metodologias de tratamento da superfície dos finos de carvão, visando a melhoria da capacidade de adsorção dos íons metálicos presentes no efluente da mineração.

4.1 MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS NOS FINOS DE CARVÃO

4.1.1 Modificações química de superfície dos finos de carvão

O tratamento químico da superfície dos finos de carvão foi baseado em metodologia descrita por Cechinel (2017). Soluções de 0,2 M de ácido nítrico (HNO_3), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), além de soluções salinas 0,2 M de cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), foram preparadas, separadamente, a partir da sua diluição/dissolução em 4 L de água destilada.

Os finos de carvão BB e carvão BO brutos foram colocados em contato com cada uma das soluções, sob agitação constante durante 3 h, com uma concentração de carvão de 10 g/L. Este procedimento foi repetido mais uma vez. Posteriormente, o carvão foi enxaguado várias vezes com água destilada até a água atingir um pH de aproximadamente 4 e, em seguida, o material foi seco em estufa a 100 °C e posteriormente armazenados até o uso. A massa de carvão obtida foi pesada antes e após cada um dos tratamentos.

4.1.2 Modificações térmicas de superfície dos finos de carvão

Para obtenção dos finos de carvão termicamente modificados, amostras de carvão BB e carvão BO brutas de aproximadamente 30 g foram colocadas em placa refratária e aquecidas em forno mufla microprocessado (QUIMIS – Q318M) sob duas faixas de temperatura durante 120 min, à taxa de aquecimento de 10 °C/min.

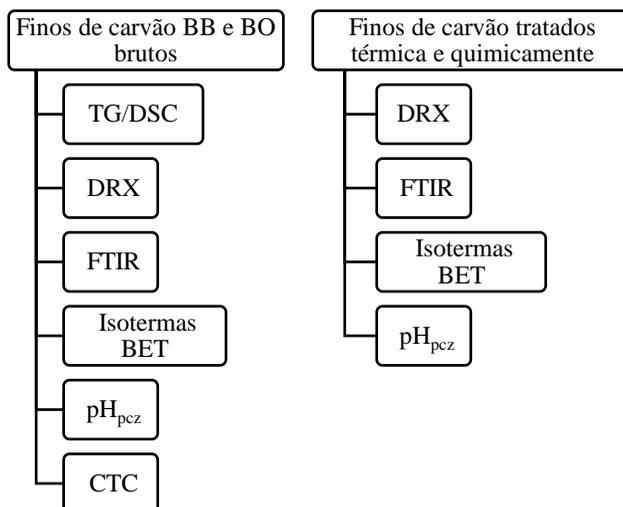
As temperaturas utilizadas neste ensaio foram determinadas através dos resultados obtidos com o ensaio termogravimétrico, realizado com as amostras brutas e que será descrito mais

detalhadamente a seguir. A curva resultante deste ensaio, também chamada de termograma, fornece informações para a identificação de fases ou para o estudo de processos de reação (INSTITUTO PEDRO NUNES, 2018).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FINOS DE CARVÃO

Os finos de carvão foram caracterizados físico, química e morfologicamente para melhor entendimento dos mecanismos de adsorção através de diferentes técnicas, conforme apresentado no fluxograma de ensaios de caracterização (Figura 7).

Figura 7 – Fluxograma de ensaios de caracterização dos finos de carvão



Fonte: Do Autor, 2019

Os procedimentos metodológicos de caracterização do material serão detalhados a seguir.

4.2.1 Difração De Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X (DRX) consiste na determinação precisa de estruturas cristalinas e amorfas, na visualização direta de imperfeições de planos atômicos, na quantificação em tempo real da dinâmica de fenômenos de transformações de fases, crescimento de

cristais, geração de defeitos, processos e mecanismos de precipitação e difusão, entre outros (LFM, 2018).

Para a análise mineralógica, utilizou-se um difratômetro de raios-X (Shimadzu XRD-6000), goniômetro de 2 teta e radiação $k\text{-}\alpha$ com tubo de cobre de comprimento de onda (λ) de 1,5406 Å. Uma etapa de 2 °/min e uma faixa de medição de 10 a 80 ° com 25 kV de tensão e 25 mA de corrente elétrica foram utilizados neste ensaio. Esta caracterização foi feita para as amostras de carvão BB e BO brutas e tratadas quimicamente.

4.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

A espectrofotometria no infravermelho apresenta-se como uma poderosa ferramenta na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos puros e tem sido usada devido à confiabilidade nos dados gerados em relação à caracterização, identificação e quantificação da estrutura da amostra analisada.

O aparelho de FTIR se destaca por sua constituição, seu funcionamento e sua forma de análise em amostras orgânicas. A técnica utiliza pouca quantidade de amostra e apresenta rapidez na aquisição dos espectros fornecendo informações essencialmente qualitativas.

As amostras para o ensaio de FTIR foram preparadas por prensagem no formato de pastilha com uma proporção aproximada de 95 % de brometo de potássio (KBr) e 5 % da amostra a ser analisada. (SOUZA *et.al*, 2012)

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de FTIR (Shimadzu IRPrestige-21) e a análise foi realizada por transmitância, com uma velocidade de 0,2 cm/s e uma resolução de 4 cm^{-1} com um intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . Este ensaio foi realizado para todas as amostras obtidas com os tratamentos químicos e térmicos, bem como com as amostras de finos de carvão brutas.

4.2.3 Área Superficial Específica Por Adsorção de Nitrogênio (Isotermas BET)

A determinação da área Superficial Específica por Isotermas Brunauer, Emmett e Taller (BET) é o procedimento mais utilizado para a determinação da área superficial específica total de uma amostra, realizando também a determinação do volume de poros e distribuição de

meso e microporos. Nesse método, o gás nitrogênio passa sobre a amostra resfriada à temperatura do nitrogênio líquido (77 K), sob pressões de até 2 atm e pressões relativas (P/P_0) inferiores a 0,3. O N_2 adsorvido fisicamente em cada pressão produz uma alteração na composição de saída, registrada por um detector de condutividade térmica, ligado a um registrador potenciométrico. Ao aquecer a amostra, pela perda de contato do N_2 líquido com a célula de amostragem, o N_2 é desorvido. A área dos picos é proporcional à massa de N_2 desorvida. A partir do volume de N_2 obtido no ensaio e utilizando a equação de BET, determina-se o volume de nitrogênio necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada e, conseqüentemente, sua área superficial específica.

4.2.4 Ponto De Carga Zero (pH_{PCZ})

A teoria do ponto de carga zero se baseia no valor do pH que é requerido para que a carga líquida da superfície do adsorvente seja nula (pH_{pcz}). Quando $pH < pH_{pcz}$, a carga superficial é positiva, sendo favorecida a adsorção de ânions. Caso contrário, quando $pH > pH_{pcz}$, será favorecida a adsorção de cátions (APEEL; MA; RHUEL, 2003). O objetivo deste ensaio foi definir o pH do ponto de carga zero, que é definido como sendo o pH no qual o balanço de cargas negativas e positivas é nulo na superfície do adsorvente, utilizando metodologia proposta por Babic et al. (1999).

O ensaio para determinação do pH_{pcz} foi realizado para todas as amostras (brutas e tratadas). Para isso, preparou-se, previamente, uma solução de NaCl (0,01 M) com água destilada, a qual apresentou um pH de aproximadamente 5,5. Após o preparo, a solução foi dividida em pequenas quantidades e o valor do pH foi ajustado no intervalo entre 2 e 12 com soluções de HCl (37 %, Neon) e NaOH (> 97 %, Neon) de diferentes concentrações.

As soluções com diferentes pHs foram, então, colocadas em Erlenmeyers de 125 mL (em duplicata), onde 50 mL de solução foram colocados em contato com aproximadamente 0,15 g das amostras de carvão. Os Erlenmeyers foram dispostos em mesa agitadora orbital (NOVATECNICA NT 145) a 150 rpm durante 24 horas. Após o tempo decorrido, cada amostra sólida foi filtrada e a solução teve o seu pH final novamente mensurado.

4.2.5 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Foi realizado na amostra o ensaio para determinar a capacidade de troca catiônica (CTC) da amostra, que representa um fenômeno de extrema importância na natureza, quando partículas apresentam cargas elétricas negativas e/ou positivas, sendo que as diferenças entre essas cargas induzem à retenção de cátions ou ânions.

Neste ensaio, as amostras *in natura* (aproximadamente 12 g) foram passadas em malha 200 *mesh* e secas durante 12 h em estufa a 110 °C, aproximadamente. Em duplicata, pesou-se exatamente 5,000 g da amostra diretamente em um Erlenmeyer. Foram adicionados 100 mL de uma solução de Cloreto de Bário 0,1 N e a mistura foi mantida sob agitação em agitador magnético durante 6 h, sendo filtrada após este tempo. Os cátions de cálcio, sódio, magnésio e potássio foram, então, determinados por espectroscopia de absorção atômica em chama.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS

O efluente utilizado neste trabalho foi coletado na mesma mineradora fornecedora dos finos de carvão e é resultante do processo de tratamento da estação de tratamento de efluentes (ETE) presente na mineradora, ou seja, corresponde ao efluente após tratamento convencional já existente. Como o objetivo desta pesquisa é desenvolver um material adsorvente utilizando os finos de carvão e avaliando que dentre os íons metálicos presentes nos efluentes de mineração o ferro é o que se apresenta em maior concentração, no processo de caracterização físico-química do efluente objetivou-se identificar, apenas, a concentração de ferro dissolvido presente no efluente e o seu pH, que é um parâmetro significativo no processo de adsorção.

O pH foi mensurado utilizando pHmetro digital de bancada (AZ 86505). A concentração de ferro no efluente foi quantificada colorimetricamente por Espectroscopia de UV/VIS (Shimadzu UV-1800) com comprimento de onda em 510 nm, de acordo com o método 3500-Fe B – 1,10-fenantrolina (APHA/AWWA/WEF, 2012). Para a análise de ferro, foram utilizados os reagentes 1,10-fenantrolina, ácido ascórbico e solução de ácido acético.

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE FERRO UTILIZANDO OS FINOS DE CARVÃO BRUTOS E TRATADOS

A capacidade de adsorção de ferro obtida com os diferentes finos de carvão previamente preparados foi mensurada em ensaios realizados igualmente para todas as amostras, denominados pontos de equilíbrio. Neste ensaio, 0,05 g da amostra de finos de carvão foram colocados em Erlenmeyer em contato com 50 mL do efluente da mineradora. Em seguida, os frascos foram colocados em agitação em mesa agitadora orbital a 150 rpm por 24 horas a temperatura ambiente. Os ensaios foram realizados em duplicatas para cada amostra. Após o tempo decorrido, as amostras foram filtradas e a concentração residual de ferro na fase líquida foi quantificada de acordo com o método colorimétrico descrito no item 4.3, bem como o pH final da solução. Os resultados de capacidade de adsorção de ferro obtidos com todas as amostras foram comparados e analisados estatisticamente e os materiais com melhores desempenhos foram utilizados na etapa posterior de ensaios cinéticos.

Os ensaios cinéticos de adsorção de ferro foram realizados apenas com as amostras de finos de carvão selecionadas no ensaio anterior. Para isso, aproximadamente 0,05 g da amostra de finos de carvão foram colocados em contato com 50 mL do efluente de mineração em Erlenmeyers de 125 mL, sob agitação constante a 150 rpm. Cada Erlenmeyer ficou em agitação, a temperatura ambiente, por um período de tempo, que variou entre 2,5 min e 24 horas. Ao atingir o tempo estipulado, os finos de carvão foram filtrados e a concentração residual de ferro na fase líquida foi quantificada de acordo com o método colorimétrico. Aos dados cinéticos obtidos foram aplicados para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem utilizando ajuste não linear.

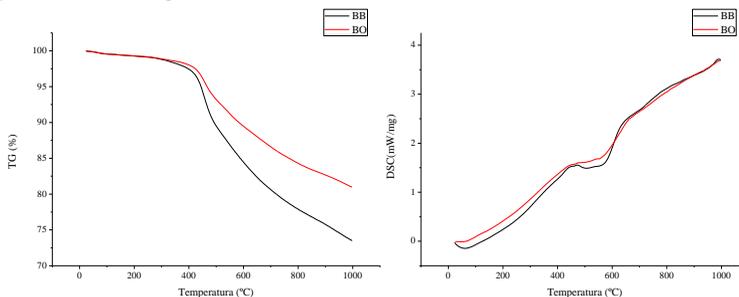
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DOS FINOS DE CARVÃO *IN NATURA*

Os finos de carvão obtidos das jazidas de Bonito e Barro branco, na sua forma *in natura*, foram caracterizados e modificados térmica e físico-quimicamente, resultando num total de 18 amostras. As análises de termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas unicamente com as amostras *in natura*, uma vez que as informações obtidas nesses ensaios foram necessárias para o planejamento dos demais ensaios de modificação na superfície do material. As amostras obtidas da jazida de Bonito e Barro branco serão, a partir deste momento, designadas por amostra BO e amostra BB, seguida da indicação do tratamento de superfície a ela submetido.

A Figura 8 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de termogravimetria (TG) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para as amostras de BB e BO *in natura*.

Figura 8 - Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varredura



Fonte: Do Autor, 2019

A termogravimetria permite, mediante a utilização de uma balança de alta precisão, relacionar as variações de massa com a temperatura ou com o tempo à medida que a amostra a ser analisada é submetida a um programa de temperatura e atmosfera controlada. Estas variações são consequência das modificações químicas e estruturais dos materiais. É possível observar a perda de massa para ambas as amostras com o aumento da temperatura. A amostra BB *in natura* teve uma

redução de massa de 26,5 % até o final do aquecimento enquanto a amostra BO *in natura* apresentou uma redução de massa de 19,0 %, ou seja, a amostra de BO apresentou uma menor perda de massa com o incremento da temperatura, o que pode ser decorrente da composição de carvão de alta cinza, extremamente interestratificado com silito carbonoso, o que empobrece a sua qualidade (GARAVAGLIA; BILÉSSIMO; GOMES, 2011; BORBA, 2001).

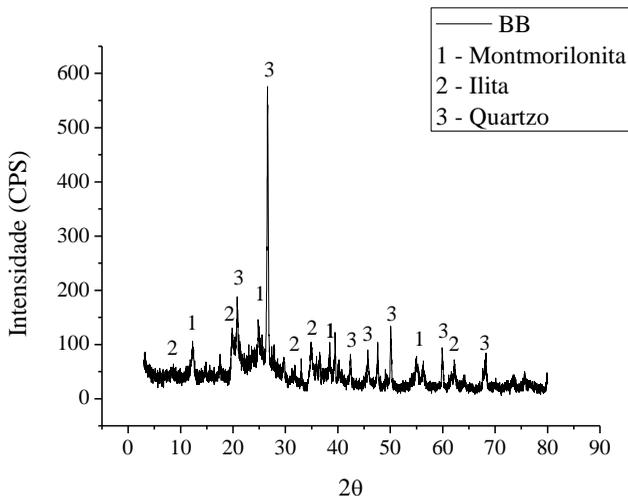
Observando a curva de perda de massa, percebe-se que até aproximadamente 400 °C ocorreu uma perda gradual de massa da amostra, que se intensifica acima desta temperatura para ambas as amostras.

Com base nos dados da curva de TG, determinou-se as temperaturas dos ensaios de modificação térmica das amostras de BB e BO em 200 °C e 400 °C, visto que para essas temperaturas não foram registradas perdas significativas de massa, não há registro de mudanças de fases e os gastos energéticos com aquecimento também são menores.

Para o ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) em, aproximadamente, 573 °C ocorre um pico endotérmico na curva de DSC para ambas as amostras. Esse resultado é decorrente da transição de fase do quartzo α - β para ambas as amostras (SIRDESAI et al., 2019). Da mesma forma, entre 500 e 600 °C é observado um significativo pico endotérmico em decorrência da desidroxilação da montmorilonita ($\text{Na}_{0,3}\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e da illita ($\text{K}_{0,7}\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$).

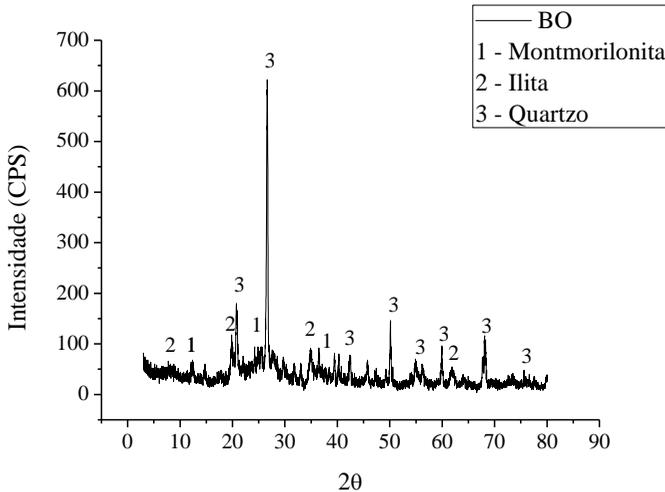
As Figuras 9 e 10 apresentam os difratogramas de raios X para as amostras BB e BO *in natura*.

Figura 9 – Difratoograma de raios X obtido para a amostra BB *in natura*



Fonte: Do Autor, 2019

Para ambas as amostras, BB e BO *in natura* foram identificadas as fases cristalinas do montmorilonita ($\text{Na}_{0,3}\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - JCPDS 13-0135), ilita ($\text{K}_{0,7}\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ - JCPDS 29-1496) e quartzo (SiO_2 - JCPDS 46-1045), as quais já haviam sido identificadas no ensaio de DSC, em decorrência dos picos endotérmicos.

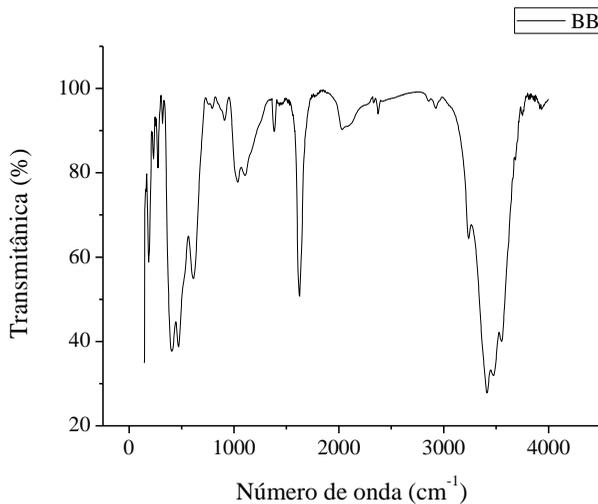
Figura 10 – Difratograma de raios X obtido para a amostra BO *in natura*

Fonte: Do Autor, 2019

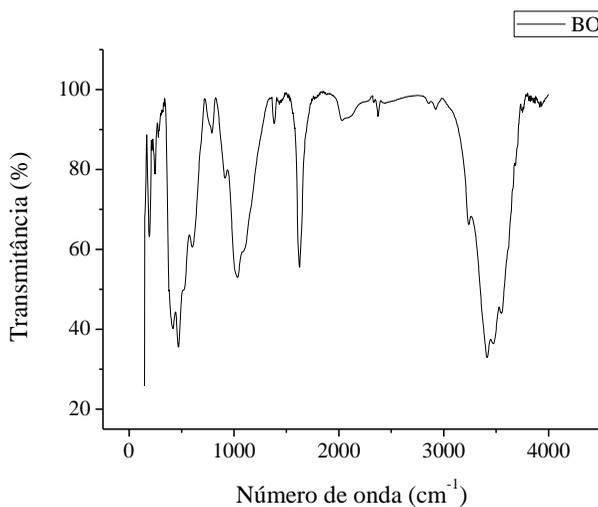
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FINOS DE CARVÃO APÓS TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO E TÉRMICO

5.2.1 Espectroscopia De Infravermelhos Com Transformadas De Fourier (FTIR)

O ensaio de FTIR foi realizado para todas as amostras a fim de verificar se os tratamentos realizados nas amostras modificam ou alteram os grupos funcionais presentes nas amostras *in natura*. Os espectros obtidos para as amostras *in natura* estão apresentados nas Figuras 11 e 12. Os espectros de FTIR para todas as amostras obtidas neste estudo são apresentados no APÊNDICE A.

Figura 11 – Espectro FTIR para a amostra BB *in natura*

Fonte: Do Autor, 2019

Figura 12 – Espectro FTIR para a amostra BO *in natura*

Fonte: Do Autor, 2019

Nos espectros apresentados, observa-se a presença de bandas de transmitância na faixa entre 3070 a 3320 cm⁻¹, que representam a

presença de grupos NH associado às amidas. Observa-se também, na faixa entre 3610 a 3640 cm^{-1} , a presença de OH livre com uma banda mais fina. Importante destacar que, devido às amostras apresentarem gráficos com extrema semelhança, as bandas encontradas são equivalentes, apresentando os mesmos intervalos de faixas e grupos funcionais encontrados.

Observou-se também que nas bandas entre 1420 a 1300-1200 cm^{-1} estão presentes grupos carboxílicos. Cechinel (2013) cita a importância da existência de quantidade superior de grupos carboxílicos para um material adsorvente, pois em situações onde o mecanismo de troca iônica é predominante, o processo de remoção de íons metálicos pode ser facilitado.

As bandas encontradas nas amostras, bem como, seus grupos associados estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Bandas e grupos associados de FTIR

BB e BO Natural		
Bandas	Grupos Associados	Observações
<720	$(\text{CH}_2)_n$	Deformação angular de cadeia
770-735	Anel Aromático	Deformação angular de 4 H adjacentes
790-840	$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$	C-H fora do plano
1040-1060	S=O (Sulfóxido)	Banda deslocada de 10 a 20 cm^{-1} para frequência mais baixa por conjugação
1420 a 1300-1200	C-O de ác. Carboxílicos	Duas bandas de deformação axial
1600, 1580, 1500, 1450	C=C de aromáticos	Vibrações de núcleos aromáticos
2275-2250	N=C=O (isocianatos)	Banda de forte intensidade
2850-2960	C-H alifáticos	Carbonos primários e secundários (CH_3 , CH_2)
3070-3320	N-H	NH associado em amidas
3400-3500	N-H	NH_2 livre em amidas
3610-3640	O-H (Livre)	Banda fina, mais forte quando medida em solução diluída

Fonte: Do Autor, 2019.

Com relação às amostras tratadas físico-química e termicamente, foi possível perceber que os espectros para todas as amostras mantêm os principais picos já identificados. Mesmo não sendo significativas foram observadas variações, principalmente, nas bandas de transmitância na

faixa entre 250 a 750 cm^{-1} , associados aos grupamentos $(\text{CH}_2)_n$ e anel aromático para as amostras de BO tratada com $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ e BB e BO tratadas com $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

5.2.3 Área superficial específica por adsorção de nitrogênio (Isotermas BET)

A área superficial específica de cada amostra estudada neste trabalho é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 – Área superficial específica obtida para as amostras de finos de carvão BB e BO.

	Área superficial (m^2/g)	
	BB	BO
Bruta	1,4	1,9
H_3PO_4	1,0	1,2
H_2SO_4	1,3	1,6
HNO_3	1,3	0,9
CHCOOH	2,8	3,3
NaCl	1,4	1,6
CaCl	2,8	5,9
200 °C	1,5	2,1
400 °C	32,3	50,2

Fonte: Do Autor, 2019

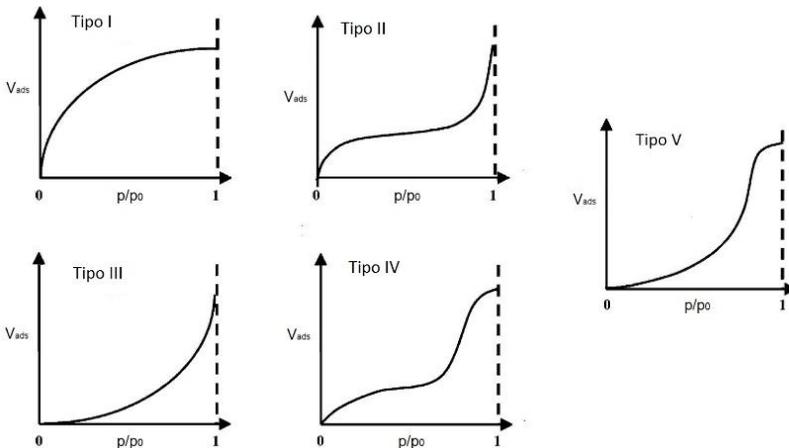
Observa-se que os tratamentos químicos efetuados tiveram influência significativa na área superficial das amostras. Para a amostra da camada BB, o aumento mais significativo foi obtido com o tratamento com cloreto de cálcio, resultando em um aumento de 1,4 m^2/g em relação a amostra bruta. Já para a amostra BO, o aumento mais significativo foi também com o tratamento feito com cloreto de cálcio, porém obtendo valor maior, de 4,0 m^2/g .

Com relação ao tratamento térmico, observaram-se comportamentos distintos com os tratamentos aplicados em 200 °C e 400 °C. Para a amostra BB a 200 °C, a diferença obtida foi de 0,1 m^2/g demonstrando pouca influência na área superficial. Para a amostra BO, a diferença obtida foi de 0,2 m^2/g , também demonstrando pouca influência

na área superficial. O tratamento das amostras a 400 °C foi o que demonstrou maiores diferenças entre os valores das áreas superficiais. Para a amostra BB, a diferença encontrada foi de 30,9 m²/g, e para a amostra BO a diferença encontrada foi a de maior valor dentre todos os resultados obtidos, apresentando um aumento de 48,3 m²/g. Isto se deve ao fato da amostra da camada BO apresentar alto teor de cinza e de argila (GARAVAGLIA; BILÉSSIMO; GOMES, 2011), a qual desidroxila durante a queima, gerando um aumento da área superficial, conforme observado na Tabela 8.

A isoterma de adsorção é fundamental para obter informações sobre a estrutura porosa da amostra dos finos de carvão. Ela representa a relação entre a quantidade molar de gás adsorvida ou desorvida por um sólido a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. Brunauer et al. (1940), sugeriu inicialmente os formatos da isoterma, representados por cinco modelos, apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Modelos de Isotermas de Adsorção



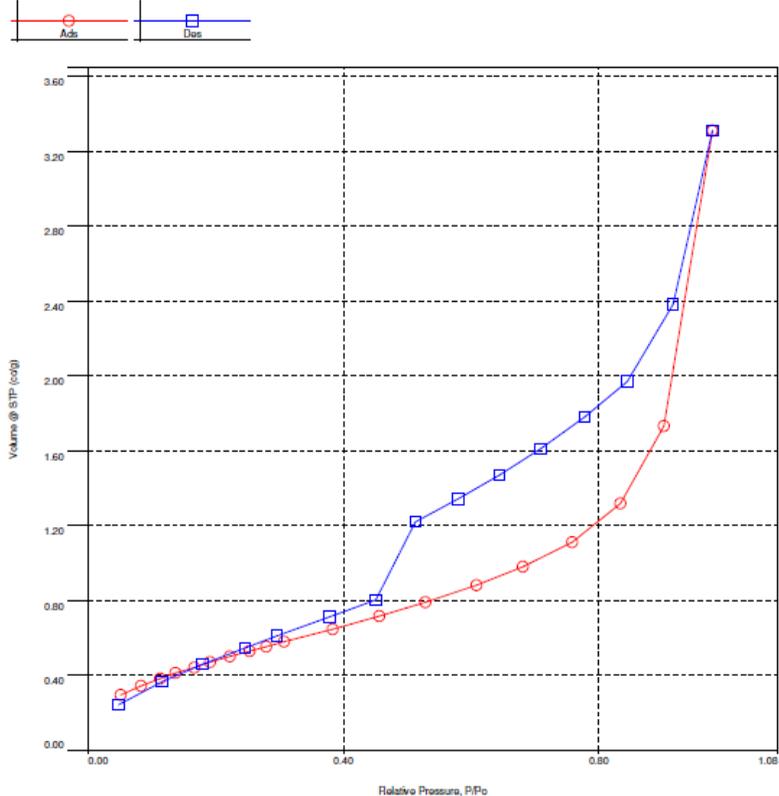
Fonte: Adaptado de BRUNAUER, et. al. (1940).

As isotermas de BET obtidas neste ensaio estão apresentadas nas Figuras 14, 15, e 16.

As amostras de isotermas para BO se apresentaram extremamente semelhantes entre si. Conforme apresenta a Figura 14, a amostra BO *in*

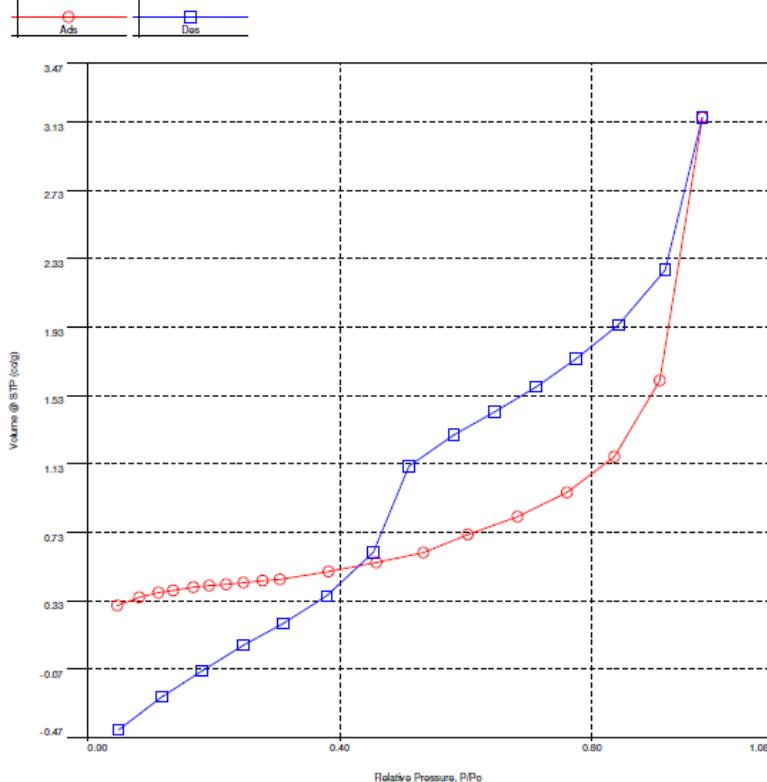
natura é classificada, conforme proposição de Brunauer et al. (1940), como tipo III.

Figura 14 – Isotermas de Adsorção da amostra BO *in natura*



Fonte: Do Autor, 2019

Da mesma forma, as amostras BB apresentaram isotermas extremamente semelhantes entre si, sendo classificadas conforme proposição de Brunauer et al. (1940) como tipo III, conforme se observa na Figura 15 para a amostra BB *in natura*.

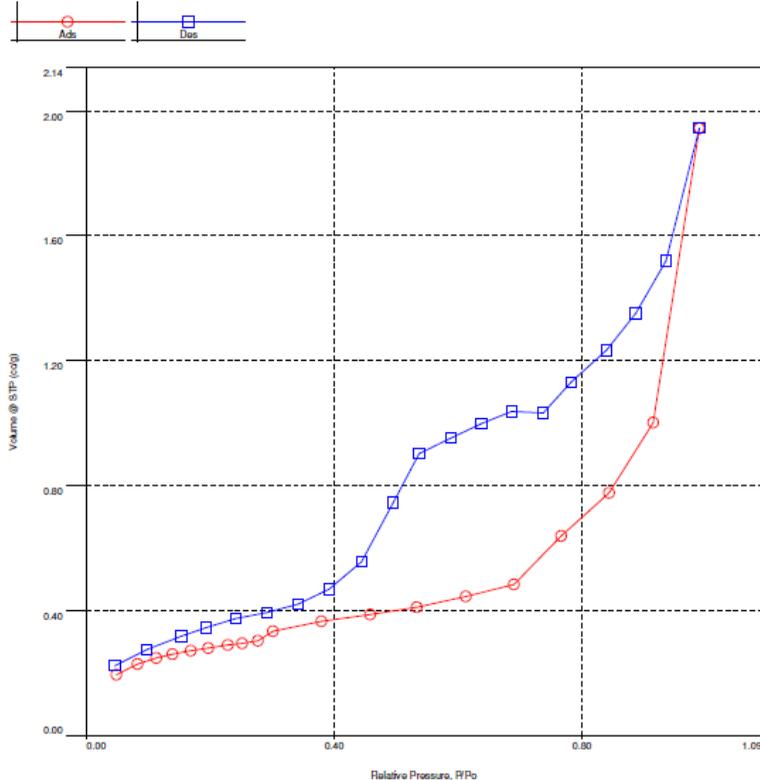
Figura 15 – Isotermas de Adsorção da amostra BB *in natura*

Fonte: Do Autor, 2019

A amostra BB, ilustrada na Figura 16, pode ser classificada conforme proposição de Brunauer et al. (1940) como tipo II.

AMGARTEN (2006) descreve as isotermas do tipo II como características de adsorbentes não porosos ou macroporosos. Se o ponto de inflexão da isoterma é bem nítido, pode-se obter no início da parte quase linear o valor do ponto B, que fornece a capacidade da monocamada, isto é, a quantidade de adsorbato necessária para cobrir a superfície com uma monocamada completa. Neste ponto começa a formação da multicamada. O mesmo autor descreve também que as isotermas tipo III originam-se sob condições nas quais as moléculas de gás têm maior afinidade umas pelas outras do que pela superfície do adsorbente.

Figura 16 – Isotermas de Adsorção da amostra BB tratado com H_3PO_4



Fonte: Do Autor, 2019

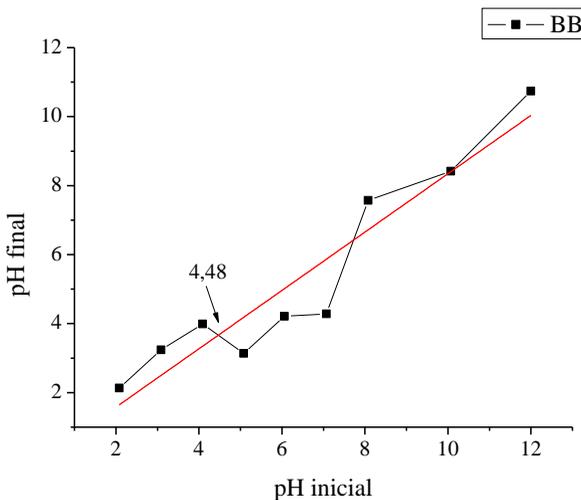
As isotermas tipos II e III são resultados de adsorventes com extensa variação de tamanho de poros, que permite ao adsorvente avançar de uma adsorção monocamada para uma multicamada de forma contínua, seguida de condensação capilar. (CECHINEL, 2013).

Foi possível observar que não houve um padrão entre as curvas de adsorção e dessorção. Conforme descrito por CECHINEL (2013) isto pode ocorrer devido a diferença dos processos de evaporação do gás dentro dos poros e de condensação, pois quando esta acontece dentro dos poros, pode ocorrer a pressões menores, sendo que dentro dos poros as forças de atração são maiores devido a proximidade entre as moléculas.

5.2.4 Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

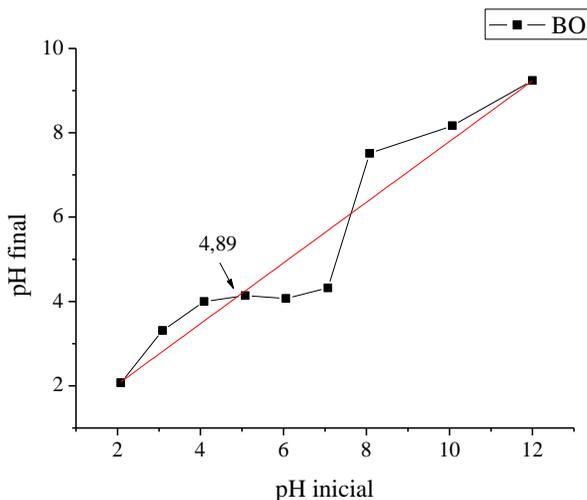
O pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) representa o valor de pH no qual a superfície do sólido apresenta carga elétrica nula (HONORATO et al, 2015). Para a sua determinação, uma curva onde são mostrados os valores obtidos experimentalmente e uma reta comparativa de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ e pH_{final} foi plotada e o valor onde as curvas se interceptam representa o pH_{PCZ} . As Figuras 17 e 18 apresenta as curvas de para a determinação do pH_{PCZ} para as amostras BB e BO *in natura*, com R^2 de, aproximadamente, 0,89 e 0,90, respectivamente. As curvas construídas para as demais amostras são apresentadas no APÊNDICE B.

Figura 17 - Curva de pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para BB *in natura*



Fonte: Do Autor, 2019

Figura 18 - Curva de pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para BO *in natura*



Fonte: Do Autor, 2019

A adsorção de íons de ferro, caso desse estudo, será favorecida a um $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, enquanto a adsorção de ânions é favorecida a um $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ (CECHINEL, 2013).

A Tabela 8 apresenta os valores obtidos no ensaio pH_{PCZ} para as amostras *in natura* e submetidas aos tratamentos térmicos e físico-químicos.

Os valores obtidos para as amostras de finos de carvão da camada Barro branco mostram que o pH_{PCZ} experimental variou entre 4,48 e 5,39, enquanto para as amostras Bonito a variação foi entre 4,89 e 5,30. Como em geral os efluentes de mineração apresentam pH abaixo de 3,0, ou seja, inferior ao pH_{PCZ} , as amostras apresentarão predominância de carga superficial positiva, não favorecendo a adsorção do ponto de vista da atração e troca eletrostática. Este resultado indica que a ligação adsorvente-cátion pode ser realizada por outros tipos de mecanismos adsorptivos, como quelação, complexação, coordenação, fisiosorção ou microprecipitação.

Tabela 8 – pH de ponto de carga zero (pH_{pcz}) para as amostras de finos de carvão BB e BO

	BB	BO
Natural	4,48	4,89
HNO ₃	5,39	5,09
H ₂ SO ₄	5,09	5,09
H ₃ PO ₄	5,09	5,29
CH ₃ CO ₂ H	5,19	5,29
NaCl	5,09	5,19
CaCl ₂ .2H ₂ O	5,09	5,29
200 °C	5,10	5,30
400 °C	5,10	5,20

Fonte: Do Autor, 2019

5.2.5 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A Tabela 9 apresenta os valores obtidos após o ensaio de capacidade de troca catiônica (CTC) para as amostras de carvão *in natura* das camadas Bonito e Barro Branco.

Tabela 9 – Capacidade de Troca Catiônica das amostras BB e BO *in natura*

Íons	BB	BO
	Concentração (meq/100g)	
Na ⁺	17,69	16,86
K ⁺	1,32	1,58
Mg ²⁺	1,09	2,70
Ca ²⁺	10,35	15,03
Total	30,46	36,17

Fonte: Do Autor, 2019

É possível observar que os valores obtidos para as duas amostras são semelhantes, apresentando proporções de cátions trocáveis também na mesma ordem. A amostra BB *in natura* apresentou CTC de 30,46 meq/100g, sendo 58,1 % relacionados aos íons de sódio trocável, com

17,69 meq/100g. Para a amostra BO *in natura* a CTC foi de 36,17 meq/100g, com 46,6 % representados por íons de sódio trocáveis. A maior presença de sódio trocável se deve à presença de montmorilonita ($\text{Na}_{0,3}\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a qual foi observada para as amostras da camada BO e BB *in natura* no ensaio de DRX.

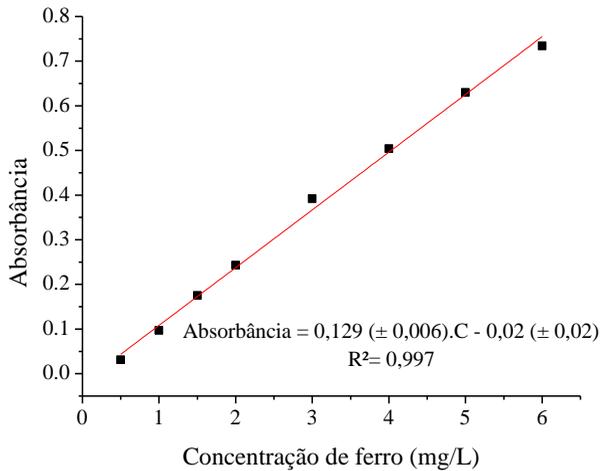
Em comparação à outros adsorventes de origem mineral, os finos de carvão apresentaram CTC, em geral, menor. A argila esmectítica, por exemplo, apresenta CTC na ordem de 150 meq/100g (AGUIAR, 2002). Argilas utilizadas para clarificação de óleos vegetais apresentam um CTC em torno de 88 meq/100g (PATRÍCIO; HOTZA; DE NONI JÚNIOR, 2014), enquanto as zeólitas naturais aplicadas como fertilizantes apresentam CTC na ordem de 140 meq/100g (SOARES, 2010).

No âmbito geral, a amostra de finos de carvão BO *in natura* apresentou capacidade de troca catiônica em torno de 19 % maior que a amostra BB *in natura*.

5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE FERRO PRESENTE EM EFLUENTE DE MINERAÇÃO

Conforme já mencionado neste trabalho, o efluente de mineração utilizado nos ensaios foi coletado após o tratamento na ETE presente na mineradora. Um dos maiores problemas encontrados nesse tratamento está na quantidade de ferro presente mesmo após o tratamento do efluente. Para quantificação do teor de ferro do efluente e das demais amostras, foi construída uma curva de calibração de ferro, relacionando a absorbância de cada amostra com a concentração de ferro, conforme apresentado na Figura 19. As soluções utilizadas para a construção da curva de calibração foram obtidas através da diluição de solução padrão de ferro de 1000 mg/L (Dinâmica).

Figura 19 – Curva de calibração do Ferro



Fonte: Do Autor, 2019

A curva de calibração foi validada, obtendo um desvio padrão relativo ao declive de 2,31 %, que é inferior ao especificado de 5 %. O coeficiente de correlação quadrático foi de 0,997 e o limite de detecção da curva é de 0,237 mg/L.

Identificou-se a concentração de ferro dissolvido presente no efluente de mineração e o seu pH, que é um parâmetro significativo no processo de adsorção. A verificação do pH demonstrou um valor de 2,22, ou seja, considerado uma solução ácida. Com relação à concentração de ferro dissolvido foi obtido um valor de 284,60 mg/L.

A Tabela 10 apresenta os valores de capacidade de remoção de ferro obtida para cada uma das amostras testadas nos ensaios de adsorção, bem como a porcentagem adsorvida.

Tabela 10 – Capacidades de adsorção de ferro (q) obtidas usando finos de carvão BO e BB *in natura* e tratados físico-química e termicamente: $C_{i,Fe} = 284,60$ mg/L, $C_{finos} = 1$ g/L, $pH_{inicial} = 2,22$, $T = 22 \pm 1^{\circ}C$, $t = 24$ h

Amostra	Bonito (BO)			Barro Branco (BB)		
	q (mg/g)	q (mmol/g)	%	q (mg/g)	q (mmol/g)	%
<i>In natura</i>	32,6	0,58	11,5	93,3	1,67	32,8
H ₂ SO ₄	129,3	2,32	45,4	43,2	0,77	15,2
H ₃ PO ₄	95,9	1,72	33,7	64,6	1,16	22,7
HNO ₃	100,3	1,80	35,2	72,7	1,30	25,5
CHCOOH	95,3	1,71	33,5	84	1,50	29,5
NaCl	106	1,90	37,2	29,2	0,52	10,3
CaCl ₂	181,8	3,26	63,9	103,5	1,85	36,4
200 °C	187,6	3,36	65,9	102,8	1,84	36,1
400 °C	174,8	3,13	61,4	109,9	1,97	38,6

Fonte: Do Autor, 2019

Ao analisar os resultados obtidos para as amostras de finos de carvão da camada de Bonito, é possível observar que os tratamentos realizados na amostra tiveram influência positiva na capacidade de adsorção de ferro quando se compara as capacidades de adsorção obtidas com a da amostra *in natura*. Os valores mais significativos foram obtidos para as amostras submetidas aos tratamentos com CaCl₂ e a 200 °C, uma vez que o tratamento térmico a 400 °C, embora tenha apresentado um valor relativamente próximo dos demais, se torna menos vantajoso economicamente com relação aos outros tratamentos (CaCl₂ e a 200 °C). Com relação à 200 °C, deve ser por conta da queima e eliminação de argila, gerando um aumento da área superficial, o que também foi verificado para os resultados das isotermas de BET.

Para as amostras dos finos de carvão da camada Barro Branco, as maiores capacidades de adsorção foram obtidas para as amostras BB 400 °C, BB CaCl₂, BB 200 °C e BB *in natura*, respectivamente. Fazendo a mesma comparação prática, o tratamento térmico a 400 °C se torna menos vantajoso com relação aos outros tratamentos (CaCl₂ e a 200 °C). Além disso, o fato de a amostra bruta apresentar elevada capacidade de troca sem tratamento é considerado um ponto positivo para este material, uma vez que torna possibilidade do uso do

adsorvente bruto uma opção mais viável quando pensado em escala industrial.

Para verificar se há diferença estaticamente significativa entre as quantidades adsorvidas (q) e as concentrações reais (C) para as amostras submetidas ao tratamento térmico a 200 °C e ao tratamento químico com CaCl_2 para BO, foi realizado um teste F seguido do teste T considerando a diferença entre médias iguais a zero, com 95 % de confiança.

De acordo com a Tabela 11, as amostras foram consideradas diferentes para o Teste T das quantidades adsorvidas ($F > F_{\text{crítico}}$) e, iguais para a concentração real ($F < F_{\text{crítico}}$), porém o Teste T revelou que, para ambos os tratamentos, as amostras são consideradas iguais ($\text{Stat } t < t_{\text{crítico}}$). Desta forma, avaliando todos os parâmetros, determinou-se que dentre as amostras obtidas para os finos oriundos da camada de Bonito, o melhor tratamento foi o tratamento térmico a 200 °C. Embora seja necessário um custo energético de aquecimento quando pensado em escala industrial, o impacto deste tratamento foi considerado menor do que o gerado pelo tratamento com CaCl_2 , visto que este exige um consumo considerável de água, o que pode tornar o tratamento menos viável quando comparado ao tratamento a 200 °C.

Tabela 11 – Teste F e T para amostras BO entre tratamento com CaCl_2 e 200 °C

	Teste F			Teste T	
	F	F crítico unicaudal	Stat t	t crítico unicaudal	t crítico bicaudal
C (mg/L)	113,778	161,448	0,467	2,920	4,303
q (mg/g)	1025,143	161,448	-0,539	6,314	12,706

Fonte: Do Autor, 2019

A análise estatística também foi realizada para as amostras BB. Foi observada a existência de diferença entre as capacidades de adsorção e as concentrações reais para as amostras submetidas ao tratamento químico com CaCl_2 e *in natura* para BB, através do teste F seguido do teste T. A Tabela 12 apresenta a diferença entre as amostras ($F > F_{\text{crítico}}$) para as capacidades de adsorção e concentração real para o Teste F, resultado semelhante ao obtido através do Teste T ($\text{Stat } t > t_{\text{crítico}}$). Desta forma, é possível concluir que a diferença entre as capacidades de adsorção entre as amostras de finos BB CaCl_2 e BB *in natura* é significativa.

Tabela 12 – Teste F e T para BB entre natural e com tratamento com CaCl_2

	Teste F			Teste T	
	F	F crítico uni-caudal	Stat t	t crítico uni-caudal	t crítico bi-caudal
c (mg/L)	0,562	0,006	-5,800	2,920	4,303
q (mg/g)	0,556	0,006	6,508	2,920	4,303

Fonte: Do Autor, 2019

Devido à proximidade observada entre os valores para o BB *in natura* e submetido ao tratamento térmico a 200 °C, também foi observada a existência de diferença entre as capacidades de adsorção e as concentrações reais através do teste F seguido do teste T. A Tabela 13 apresenta a diferença entre as amostras ($F > F_{\text{crítico}}$) para as médias de quantidade adsorvida e concentração real para o Teste F. A igualdade entre as amostras foi revelada através do Teste T ($\text{Stat } t < t_{\text{crítico}}$) para a concentração real, porém a diferença foi verificada ($\text{Stat } t > t_{\text{crítico}}$) para o valor de quantidade adsorvida. Ou seja, de acordo com a Tabela 10, as maiores quantidades adsorvidas foram encontradas para as amostras submetidas ao tratamento térmico a 200 °C com relação às amostras *in natura*.

Tabela 13 – Teste F e T para BB entre natural e com tratamento com 200 °C

	Teste F			Teste T	
	F	F crítico uni-caudal	Stat t	t crítico uni-caudal	t crítico bi-caudal
c (mg/L)	0,250	0,006	-6,708	6,314	12,706
q (mg/g)	0,269	0,006	6,689	2,920	4,303

Fonte: Do Autor, 2019

Apesar das diferenças encontradas entre as amostras, a melhor opção, ainda assim, é a amostra BB *in natura* por ter apresentado alto valor de quantidade média adsorvida e, principalmente, por ser a opção mais viável quando pensado em escala industrial, por não gerar custos adicionais de tratamento. Desta forma, os ensaios seguintes foram realizados com as amostras de finos de carvão BO 200 °C e BB *in natura*.

Sendo assim, o percentual de adsorção observado para a amostra BO a 200 °C foi de 65,9 %, enquanto para a amostra BB *in natura* foi de 32,8 %. Feng et al. (2018) através do uso de compósitos magnéticos de Fe₃O₄-quitosana @bentonita (Fe₃O₄-CS@BT) utilizando materiais naturais na capacidade de remoção de metais pesados da drenagem ácida de minas, observaram uma adsorção de 84 % de Fe. Nuñez-Gómez et al. (2018) ao usarem casca de camarão *in natura*, observaram que a capacidade de adsorção do ferro foi de 17,43 mg/g na drenagem ácida de mina e de 3,87 mg/g de manganês, sendo que, a remoção de íons metálicos em fluxo descendente contínuo foi de até 90 % para o Ferro (Tabela 14).

5.3.2 Cinética de Adsorção

Na Figura 20 são apresentados os perfis cinéticos para o processo de adsorção de íons de ferro pelas amostras de finos de carvão BO 200 °C e BB *in natura*.

Figura 20 – Perfil cinético de adsorção de íons de ferro usando finos de carvão BO 200 °C e BB *in natura*: $C_{i,Fe} = 284,60$ mg/L, $C_{finos} = 1$ g/L, $T = 22 \pm 1$ °C, $pH_{inicial} = 2,22$

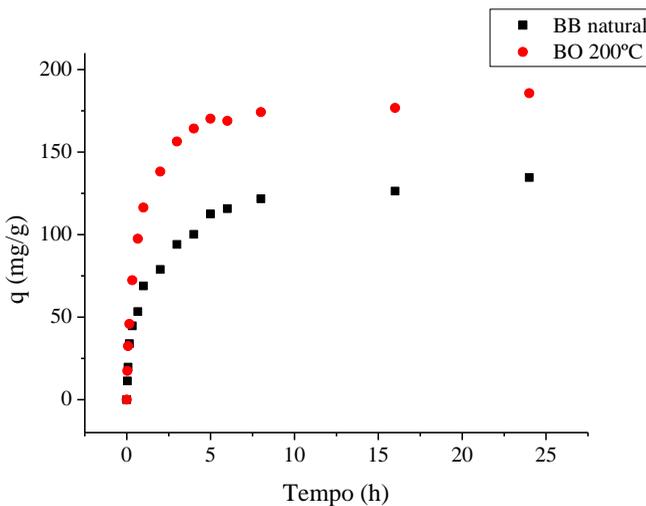


Tabela 14 – Adsorção de Fe utilizando diferentes adsorventes.

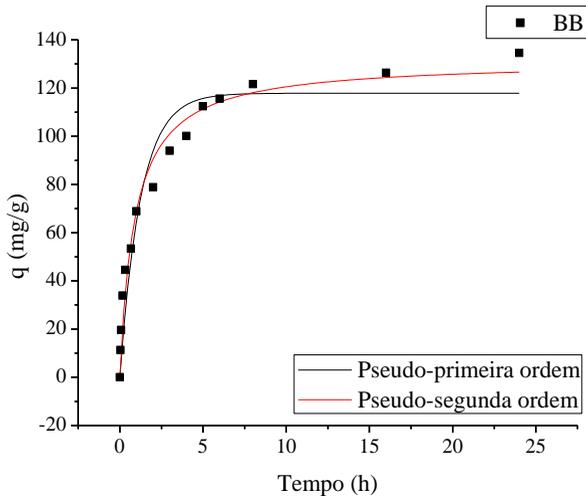
Material Adsorvente	q (mg/g)	Conc. Inicial de Fe (mg/L)	Razão massa/volume (g/L)	Percentual de remoção (%)	Temp. (°C)	pH	Referência
BB natural	93,3	284,6	1	32,8		2,22	Do autor
BO 200 °C	187,6	284,6	1	65,9	200	2,22	Do autor
Compósitos magnéticos de Fe ₃ O ₄ -quitosana @bentonita	16,53	102,9	solução de 60 mL de solução de 50 mg / L DAM com 0,05 g de Fe ₃ O ₄ -S @ BT	84	25	2	FENG et al., 2018
Resíduos agrícolas da aquicultura - casca de camarão (SS) e mexilhão byssus (MB)	–	83,24	11,46 de SS e 54,33 de MB	96	25 ± 2	3,04	GÓMEZ, et al., 2018a
Casca de camarão in natura (SS)	17,43	–	–	90	–	3,49	GÓMEZ, et al., 2018b
De-sulfovibrio marrakechensis - 20 mmol / L de etanol como fonte de carbono	–	–	–	87,64	35	–	ZHAO et al., 2018

Fonte: Do Autor, 2019

Observa-se que o processo de adsorção dos íons de ferro é mais intenso no início do contato entre a solução e a amostra sólida, com uma redução da concentração inicial de ferro de 33 % para amostra BB *in natura* e 55 % para a amostra BO 200 °C nas primeiras 3 h, e após um período de 5 h, a concentração de ferro permaneceu praticamente constante. É possível inferir que a cinética de adsorção, embora seja mais intensa nas primeiras horas de contato, não é imediata e pode ser resultado de uma adsorção não só na superfície mais externa dos finos de carvão, mas também na superfície mais interna do sólido, fazendo com que a adsorção fique gradativamente mais lenta com o tempo (COELHO et al., 2014).

As Figuras 21, 22 apresentam as curvas dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem ajustados aos dados experimentais para as amostras BB *in natura* e BO a 200 °C.

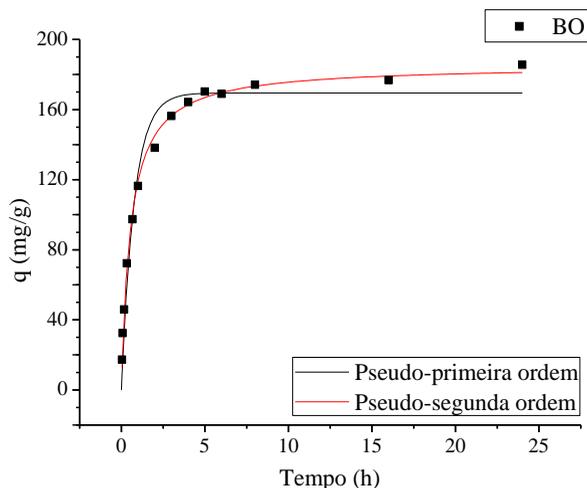
Figura 21 – Ajuste cinético de adsorção para a amostra BB *in natura*



Fonte: Do Autor, 2019

Os parâmetros de adsorção e os coeficientes de correlação dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram obtidos por meio de ajuste não linear e estão listados na Tabela 15. Os coeficientes de correlação obtidos são superiores a 0,9 em ambos modelos cinéticos testados para as duas amostras.

Figura 22 – Ajuste cinético de adsorção obtido para BO a 200 °C



Fonte: Do Autor, 2019

Conforme os resultados obtidos, para a amostra BB *in natura* o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem obtendo um R^2 de 0,974. Para a amostra BO 200°C, assim como a amostra BB o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem, porém obtendo um melhor R^2 com valor de 0,995, concluindo então que ambos possuem um bom coeficiente de correlação linear.

Os parâmetros experimentais q obtiveram valores satisfatórios em relação aos parâmetros q_1 e q_2 dos modelos. Para ambos, os parâmetros q_2 do modelo de pseudo-segunda ordem obtiveram a maior semelhança com os dados de q_{exp} . Para a amostra BB *in natura*, o valor obtido q_2 foi de 131 com variação ± 4 , ficando dentro do intervalo do valor de q_{exp} . de 131. Para a amostra BO 200°C, o valor obtido q_2 foi de 185 com variação ± 2 , ficando também dentro do intervalo do valor de q_{exp} . de 185,6.

Tabela 15 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de íons de ferro pelos finos de carvão BB *in natura* e BO 200 °C: $C_{i,Fe} = 284,60$ mg/L, $C_{finos} = 1$ g/L, $T = 22 \pm 1$ °C, $pH_{inicial} = 2,22$

Amostra BB <i>in natura</i>				
Modelo Pseudo-primeira ordem				
q_{exp} (mg/g)	q_1 (mg/g)	K_1 (1/min)	S_R^2	R^2
134,6	118 ± 5	$0,013 \pm 0,002$	142	0,930
	Modelo Pseudo-segunda ordem			
	q_2 (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	S_R^2	R^2
	131 ± 4	$0,00014 \pm 0,00002$	53	0,974
Amostra BO 200 °C				
Modelo Pseudo-primeira ordem				
q_{exp} (mg/g)	q_1 (mg/g)	K_1 (1/min)	S_R^2	R^2
185,6	169 ± 4	$0,022 \pm 0,002$	122	0,965
	Modelo Pseudo-segunda ordem			
	q_2 (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	S_R^2	R^2
	185 ± 2	$0,00016 \pm 0,00001$	18	0,995

Fonte: Do Autor, 2019

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para a realização do presente trabalho mostraram que as amostras dos finos de carvão após tratamentos químicos e térmicos, removeram íons de ferro do efluente de mineração.

Com relação a área superficial, os tratamentos térmicos foram os que apresentaram maior influência na área superficial, sendo o maior valor obtido de 1,9 m²/g para 50,2 m²/g. As amostras também apresentaram grupos funcionais carboxílicos, o que é um fator que favorece o processo de adsorção. Observou-se também que a variação do pH_{pcz} experimental obteve valores de variação semelhantes entre as amostras BO e BB, entre 4,48 e 5,39, e 4,89 e 5,30, respectivamente. Foi possível concluir que, como os efluentes de mineração possuem pH abaixo de 3,0, indica que a ligação adsorvente cátion pode ser realizada por outros tipos de mecanismos, pois a adsorção do ponto de vista da atração e troca eletrostática não é favorecida.

Os finos de carvão da camada BO obtiveram uma taxa de adsorção $q = 187,6$ mg/g, modificado termicamente a 200 °C, enquanto os finos de carvão da camada BB obtiveram uma taxa de adsorção $q = 93,3$ mg/g, em seu estado natural. O tratamento a 400° C para a amostra BB obteve valores superiores em relação a amostra *in natura*, porém se torna menos vantajoso economicamente, inerente a aplicação industrial. A amostra bruta também apresentou elevada capacidade de troca catiônica, justificando a consideração sobre a viabilidade de aplicação da mesma. Observou-se também que o processo de adsorção dos íons de ferro é mais intenso no início do contato entre a solução e a amostra sólida, com uma redução da concentração inicial de ferro de 33 % para amostra BB *in natura* e 55 % para a amostra BO 200 °C nas primeiras 3 h, e após um período de 5 h, a concentração de ferro permaneceu praticamente constante. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que obteve melhor ajuste para adsorção dos íons de ferro, apresentando bons coeficientes de correlação linear, obtendo coeficientes 0,974 e 0,995 para as amostras BB e BO respectivamente.

Observando-se o aspecto geral, pode-se concluir que a utilização dos finos de carvão para a remoção de íons de ferro de efluente de mineração de carvão apresentou boa eficiência, conforme resultados apresentados.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a viabilidade de implantação de uma planta industrial para tratamento de efluentes utilizando os finos de carvão modificados;
- Avaliar outros metais presentes na drenagem ácida de minas;
- Avaliar o processo de dessorção do metal para reuso do adsorvente em diferentes concentrações;
- Realizar ensaios isotérmicos variando a concentração da drenagem ácida de minas por diluição;
- Realizar estudos em sistema contínuo;

REFERÊNCIAS

A.C. Honorato, J.M. Machado, G. Celante, W.G.P. Borges, D.C. Dragunski, J. Caetano, Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais, *Rev. Bras. Eng. Agrícola E Ambient.* 19 (2015) 705–710. doi:<http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n7p705-710> Biossorção.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAESM A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6, p. 1145-1154, nov./dez. 2002.

AMGARTEN, Dione Rodrigues. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso.** 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química da Unicamp, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006. Cap. 1. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtIs000389375.pdf>>. Acesso em: 14 jun. 2019.

ANEEL - AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Fontes Não Renováveis:** Carvão Mineral. 2018. Box 9. Disponível em: <http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par3_cap9.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2018.

ANGIOLETTO, Elídio *et al.* **Ozônio na Recuperação De Solos e Recursos Hídricos contaminados por Mineração.**Criciúma: Unesc, 2016. 247 p. (1).

AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 12, p. 1139-1145, 2006.

ALEXANDRE, N.; KREBS, A. S. J. **Qualidade das águas superficiais do município de Criciúma-SC.** Vol 6, CPRM, 1995, Porto Alegre-RS.

APHA/AWWA/WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Stand. Methods. (2012) 541. doi:ISBN 9780875532356.

APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, p. 77-93, 2003.

ARAÚJO, L.P.O. **Carvão mineral. Departamento Nacional de Produção Mineral- DNPM**. Informativo Mineral. Brasília: DNPM, 2012. V. 32, p. 45-46

ARMELIN, Rodrigo Luis. **Remoção de íons Fosfato de efluentes industriais por Adsorção**. 2011. 59 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011. Cap. 1. Disponível em:
<<http://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2011/MEQ11012.pdf>>. Acesso em: 05 fev. 2019.

B.M. Babic, S.K. Milonjic, M.J. Polovina, B.V. Kaludierovic **Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth** Carbon, 37 (1999), p. 447-481

BANDEIRA, A. P.; MENDES, C. A. B. Simulação de um modelo econômico para redução de cargas de poluentes decorrentes da atividade de mineração em bacias hidrográficas. **REGA**. Porto Alegre, v. 6, n. 2, p. 5-18, jul/dez 2009.

BLOWES, D. W. *et al.* The geochemistry of acid mine drainage. **Treatise on geochemistry**, 2003, n.9, p. 612.

BORBA, Roberto Ferrari. **Carvão Mineral**. 2001. Balanço Mineral Brasileiro. Disponível em: < www.dnpm.gov.br/dnpm/...2001-carvao.../BALANCO_MINERAL_006_2001.pdf >. Acesso em: 05 fev. 2018.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, 21 jun. 2004, nº 518, série E. Disponível em: < http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf >. Acesso em: 27 fev. 2018.

BRÜMMER, G.; TILLER, K. G.; HERMS, V.; CLAYTON, P.M. Adsorption/desorption and/or precipitation-dissolutin process of zinc in soils. **Geoderma**, v. 31, p.337-357, 1983.

BRUNAUER, S. *et al.* **On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases**. Journal of the American Chemical Society, vol. 62. 1940.

CAMPOS, A. R.; CHAVES, A. P. Dessulfuração de Finos de Carvão por Concentrador Centrífugo. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 1., 2002, Recife. **Anais...** . Recife: Ufpe/cetem, 2002. v. 1, p. 343 - 348. Disponível em:
<<http://www.cetem.gov.br/images/congressos/2002/ENTMME2002-8.pdf>>. Acesso em: 04 mar. 2018.

CARBONÍFERA CATARINENSE (Santa Catarina). **Beneficiamento**. 2018. Disponível em:
<<http://www.carboniferacatarinense.com.br/mineracao>>. Acesso em: 25 fev. 2018.

CASAGRANDE, Émilin. **O que é Drenagem Ácida de Mina (DAM):** como é formada a Drenagem Ácida de Mina e quais atividades humanas geram esse processo. 2016. Engenharia Ambiental e Divulgação Científica... Disponível em:
<<http://2engenheiros.com/2016/10/19/drenagem-acida-de-mina-dam/>>. Acesso em: 12 fev. 2018.

CASARIN, Juliana. **Adsorção de íons metálicos utilizando a casca da semente de castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa H.B.K.*) como biossorvente**. 2014. 150 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Agronomia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2014. Cap. 1. Disponível em:
<http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UNIOESTE-1_0a3ac0c55baca398a90922f18b4e634d>. Acesso em: 22 maio 2019.

CECHINEL, Maria Alice Prado. **Aplicação De Processo Adsorativo Na Remoção De Chumbo De Efluentes Petroquímicos Sintéticos**. 2013. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em

Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

CECHINEL, Maria Alice Prado. **Remoção de Íons Metálicos De Efluentes Petroquímicos Sintéticos Usando Macroalgas Marinhas Como Trocadores Catiônicos Naturais**. 2017. 176 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos; Laboratório de Transferência de Massa, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

Chiou MS, Li HY. **Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads**. J Hazard Mater 93:233–248. doi: 10.1016/S0304-3894(02)00030-4, 2002.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: Diário Oficial da República Federativa do Brasil.

CPRM/DNPM. **Projeto Estudo da Vulnerabilidade à Contaminação dos Mananciais Subterrâneos Decorrente da Extração do Carvão Mineral**. Programa Nacional de Prospecção para Carvão, Linhito e Turfa. Anexos - Mapas. DNPM/CPRM, Criciúma, SC, 1984.

CYBIS, L. F. A. **Lixiviação microbiológica aplicada ao controle da poluição na mineração de carvão**. 1987. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, UFRGS, Porto Alegre.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM. **Controle da Poluição Hídrica Decorrente da Atividade de Mineração/Programa de Estudo de Casos – Diagnóstico da Qualidade da Água na Bacia do Rio Araranguá. Relatório Final**. São Paulo: DNPM, 1999, 173p.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005. Disponível em: <<http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12811/2/Texto%20integral.pdf>>. Acesso em: 16 fev. 2018.

FARFAN, J. R. J. Z.; BARBOSA FILHO, O.; de SOUZA, V. P. **Avaliação do potencial de drenagem ácida de rejeitos da indústria mineral**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.

FARIA, Caroline. **Mineração De Carvão no Brasil**. 2016. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/geografia/mineracao-de-carvao-no-brasil/>>. Acesso em: 05 fev. 2018.

FENG, Guorui *et al.* Magnetic natural composite Fe₃O₄-chitosan@bentonite for removal of heavy metals from acid mine drainage. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2018.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas 3 ed.** Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 744 – 756.

G. Ferreira Coelho *et al.* **Uso De Técnicas De Adsorção Utilizando Resíduos Agroindustriais Na Remoção De Contaminantes Em Águas**, J. Agron. Sci. (2014) 291–317.

GARAVAGLIA, L.; BILÉSSIMO, L. D.; GOMES C. J. B. **Avaliação tecnológica para emprego do carvão da camada bonito na geração termelétrica e aproveitamento através de tecnologias limpas**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2011.

GUPTA, V. K. *et al.* A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 891–901, 2011.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)**. 2007. 203 f. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007. Disponível em:

<http://www.tede.ufop.br/tde_arquivos/10/TDE-2008-04-01T12%3A39%3A43Z-195/Publico/diss%20LEANDRO%20VINICIUS%20ALVES%20GURGEL%20%20%20%20%20%20PROT.pdf>. Acesso em: 16 fev. 2018.

HABASHI, F. A textbook of Hidrometallurgy. **Métalurgie Extractive Québec**, Enr. Quebec, Canadá, p. 375-405, 1993.

HUTCHINSON, I. P. G.; ELLISON, R. D. **Mine Waste Management**. Boca Raton, USA: Lewis Publishers, 1992.

INSTITUTO PEDRO NUNES-IPN (Portugal). **Análise Térmica (TG-DSC/DTA)**. 2018. Disponível em:

<<https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/2>>. Acesso em: 10 mar. 2018

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. **Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares**. *Química nova*, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734- 738, 2004. Disponível em:

<<http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n5/a11v27n5.pdf>>. Acesso em: 05 mar. 2018.

JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. Acid mine drainage remediation options: A review. *Science of the total environment*, v. 338, n. 1-2, p. 3-14, mar./2005. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/8050794_Acid_Mine_Drainage_Remediation_Options_A_Review. Acesso em: 29 ago. 2015.

LFM - LABORATÓRIO DE FÍSICA MODERNA (São Paulo). **Técnica de Difração de Raios X**. 2018. Disponível em:

<<https://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/conteudos/difracao-de-raio-x/>>. Acesso em: 10 mar. 2018

Lagergren S (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Handlinger* 24:1–39. LANGMUIR, I. The adsorption of gases on

plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LEMONS, Luis Otávio Silva Pereira. **Tratamento de Drenagem Ácida de Minas**. 2015. 40 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Alfenas, Poço de Caldas, 2015.

Disponível em:

<http://www.unifalmg.edu.br/engenhariaquimica/system/files/imce/TCC_2015_2/TCC - Luis Lemos.pdf>. Acesso em: 12 fev. 2018.

LEÓN, Alexis Bionel Tejedor de. **Estudos de Pelotização e Briquetagem de Finos De Carvão Mineral**. 1985. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia, Metalurgia e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1985. Cap. 1. Disponível em:

<<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/1365?show=full>>. Acesso em: 04 fev. 2018.

LIMA, HM.; CURI, A. Mine Closure Principles. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, ENGENHARIA E AMBIENTAL, 10.; 2002, Ouro Preto, MG. **Anais**. Minas Gerais, 2002.

MACHADO, Luciana Angelita. **Controle da Drenagem Ácida da Mineração pelo Método de Aditivos Alcalinos Com Escória de Aciaria**. 2013. 187 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/96385>>. Acesso em: 07 mar. 2018.

MELO, C.R.; FARACO, M.N.S. **Carvão**. 2015. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015. Disponível em: <<https://pt.slideshare.net/materiaissustentabilidade/carvo-98370001>>. Acesso em: 15 fev. 2018.

MELLO, J.W.V.; DIAS, L.E.; CORREA, M.L.T. **Drenagem ácida: avaliação do potencial de ocorrência, mitigação e revegetação de substratos sulfetados**. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME,

L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S.; ALVAREZ V.V.H. Tópicos em ciência do solo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. v. III, 2003. p. 401-430

MENEZES, C.T.B.; SANTO, E. L.; RUBIO, J. DA ROSA, J. J.; LEAL F. L. S.; GALATO, S. L.; IZIDORO, G. **Tratamento de drenagem ácida de mina: Experiência da Carbonífera Metropolitana.** In: XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Florianópolis, p. 599-608, 2004.

MOREIRA, Cindy Silva. **Adsorção Competitiva de Cádmio, Cobre, Níquel e Zinco em Solos.** 2004. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Escola Superior de Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004. Cap. 1.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Adsorção:** Aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa, 2014. 256 p. Estudos da Pós Graduação.

Disponível em:

<http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnas_cimento.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2018.

NACKE, Herbert. **Remoção de Íons metálicos de soluções aquosas utilizando adsorventes obtidos da biomassa de pinhão manso.** 2014. 200 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Agronomia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2014. Cap. 1. Disponível em: <http://tede.unioeste.br/bitstream/tede/1456/1/Herbert_Nacke_2014>. Acesso em: 17 abr. 2019.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, p. 1168-1176, 2008. Disponível em: <[http:// https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19143339](http://https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19143339)>. Acesso em: 26 fev. 2018.

NORDSTROM, D. K. **Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals in acid Sulphate Weathering,**

D.K. Nordstron, Ed., Soil Sci. Soc. Amer., publ. n. 10, 1982. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/236246755_Aqueous_pyrite_oxidation_and_the_consequent_formation_of_secondary_minerals.

Acesso em: 20 jan. 2018.

NUÑES-GÓMEZ *et al.* Optimization of Fe and Mn Removal from Coal Acid Mine Drainage (AMD) with Waste Biomaterials: Statistical Modeling and Kinetic Study. **Waste and Biomass Valorization**, 2018a.

NUÑES-GÓMEZ *et al.* Adsorption of heavy metals from coal acid mine drainage by shrimp shell waste: isotherm and continuous-flow studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2018b.

PATRÍCIO, J. S.; HOTZA, D.; DE NONI JÚNIOR, A. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. **Cerâmica**, v. 60, p. 171-178, 2014.

RABELLO, Eduardo Gaidzinski. **Estudo De Tratamento De Drenagem Ácida De Mina Proveniente De Um Depósito De Rejeitos Da Mineração De Carvão**. 2006. 82 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2006.

RITCHIE, A. I. M. Sulfide oxidation mechanisms: controls and rates of oxygen transport. In: JAMBOR, J. L.; BLOWES, D. W. (Eds.). **MAC Short Course Handbook**, v. 22, Waterloo, Ontario, 1994, p. 201-246.

RIANI, Josiani Costa. **Utilização de resinas de troca iônica em efluentes de galvanoplastia**. 2008. 121 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Cap. 1. Disponível em:

<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-30092008-151250/publico/Josiane_Costa_Riani.pdf>. Acesso em: 04 jun. 2019.

RIZZO, A. C. L.; LEITE, S. G. F. **Produção de sulfeto em reator do tipo UASB e sua potencial aplicação na remoção de metais pesados de efluentes**. Série Tecnologia Ambiental, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), 2004.

RÚBIO, J.; TESSELE, F. Processos para o Tratamento de Efluentes na Mineração. In: **BENVINDO, A.** Tratamento de Minérios. Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 3a Edição, 2002. Cap. 16, p. 635-697.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes.** New York: J. Wiley, 1984.

SANTOS, Letícia Possoli dos. **Predição de drenagem ácida de mina em áreas impactadas pela mineração de carvão. Estudo de Caso: Área Santa Augusta e Linha Batista- Criciúma/SC.** 2014. 89 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2014. Cap. 1. Disponível em: <<http://repositorio.unesc.net/bitstream/1/4147/1/LET%C3%8DCIA%20POSSOLI%20DOS%20SANTOS.pdf>>. Acesso em: 03 abr. 2019.

SCHNEIDER, Carlos Henrique. **Controle da drenagem ácida de minas na mineração de carvão de Santa Catarina: CASO DA MINA UM II - VERDINHO.** 2006. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/12556>>. Acesso em: 02 mar. 2018.

SCHWANTES, Daniel. **Cinética, equilíbrio e termodinâmica do processo de adsorção de íons metálicos utilizando resíduos da indústria de mandioca como biossorventes.** 2013. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Agronomia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2013. Cap. 1. Disponível em: <http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UNIOESTE-1_999df5ccea38fa0d8ae748833e9cd6>. Acesso em: 08 jun. 2019.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation process principles: chemical and biochemical operations.** 3rd ed. New York: J. Wiley. 2011

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. **Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from**

coconut shell. *Colloid and Interface Science*, v. 279, p. 307-313, 15 nov. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704005612>>. Acesso em: 12 fev. 2018.

SISTEMA DE GESTÃO PARA FORNECIMENTO DE CARVÃO MINERAL. **SIGECAM**, Brasil, 2017.

SOARES, Fernanda Santiago Chaves. **Caracterização e Aplicação de Zeólitas Naturais.** Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2010.

SOUZA, Ana Kely Rufino et al. **TÉCNICA FTIR E SUAS APLICAÇÕES EM AMOSTRAS ORGÂNICAS.** 2012. Disponível em: <<https://anaisonline.uems.br/index.php/enic/article/viewFile/2526/2678>>. Acesso em: 30 set. 2019.

TOLEDO, B. I. et al. **Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry.** *Environmental Science Technology*, v. 39, p. 6246–6250, 9 jul. 2005. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0481169>>. Acesso em: 26 fev. 2018.

UBALDO, M. O.; SOUZA, V. P.; Controle e Mitigação da Drenagem Ácida em Operações de Mineração. In: **Carvão Brasileiro: Tecnologia e Meio Ambiente.** Rio de Janeiro, CETEM/MCT, pp. 129-151, 2008

VAZ, P. A. B. Reparação do dano ambiental- Caso concreto: mineração em Santa Catarina e o meio ambiente. **R. CEJ**, n 22, p. 41-48, jul/set. 2003. Disponível em: <http://www.jf.jus.br/ojs2/index.php/revcej/article/download/563/743>> Acesso em: 17 jan. 2018.

VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Equilibrium and kinetic modelling of Cd(II) biosorption by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste. **Water Research**, v. 40, n. 2, p. 291–302, 2006

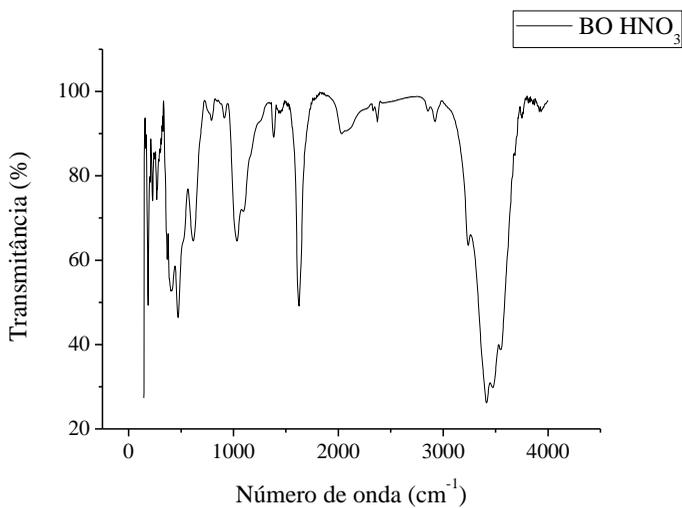
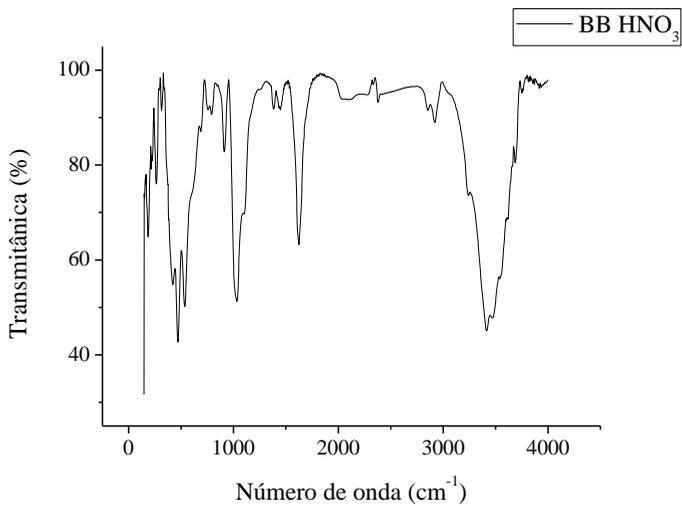
VOLESKY, B.; NAJA, G. Treatment of Metal-Bearing Effluents. In: (Ed.). **Heavy Metals in the Environment**. CRC Press, 2009. (Advances in Industrial and Hazardous Wastes Treatment). ISBN 978-1-4200-7316-4

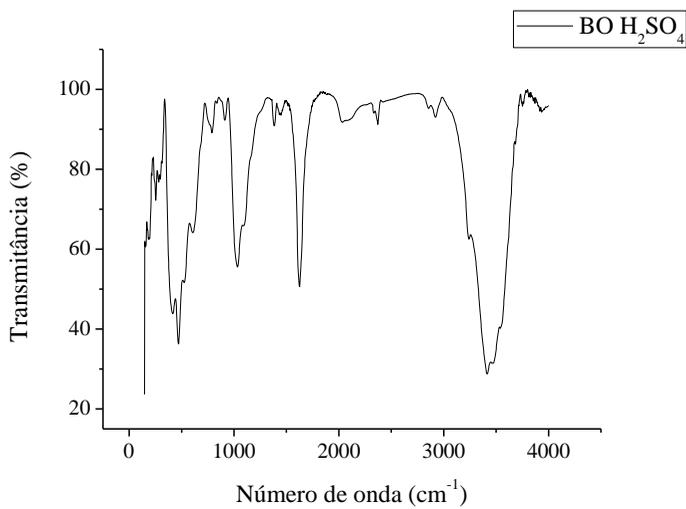
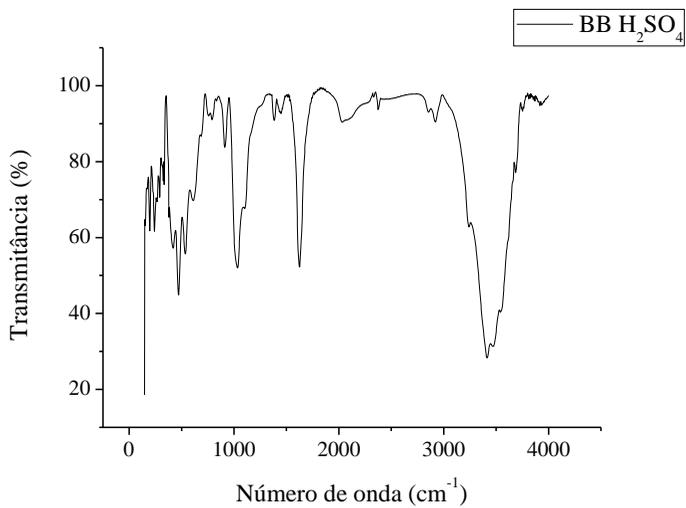
ZAWANI Z.; LUQMAN C. A.; THOMAS S. Y. C. **Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Studies**: Adsorption of Remazol Black 5 on the Palm Kernel Shell Activated Carbon (PKS-AC). European Journal of Scientific Research, vol.37 n°1. 2009.

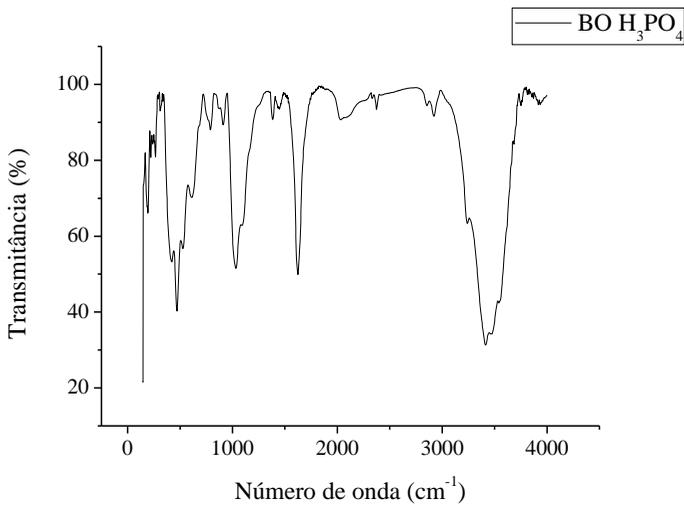
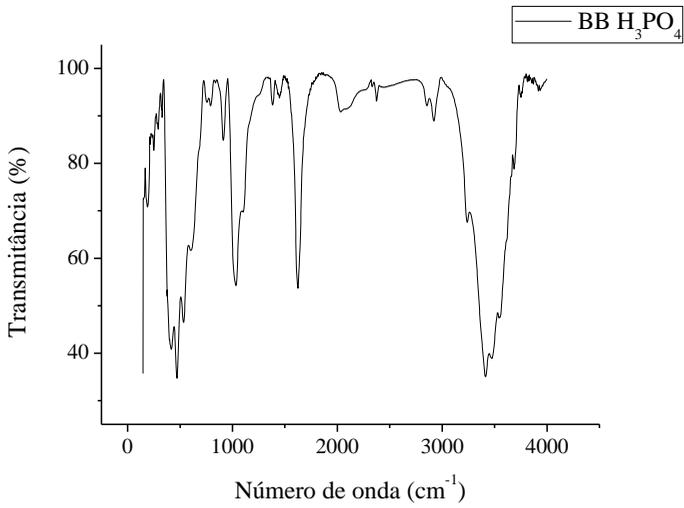
ZHAO, Ying, *et al.* Bioremediation Process and Bioremoval Mechanism of Heavy Metal Ions in Acidic Mine Drainage. **Chem. Res. Chin. Univ.**, 2018, 34 (1), p. 33—38

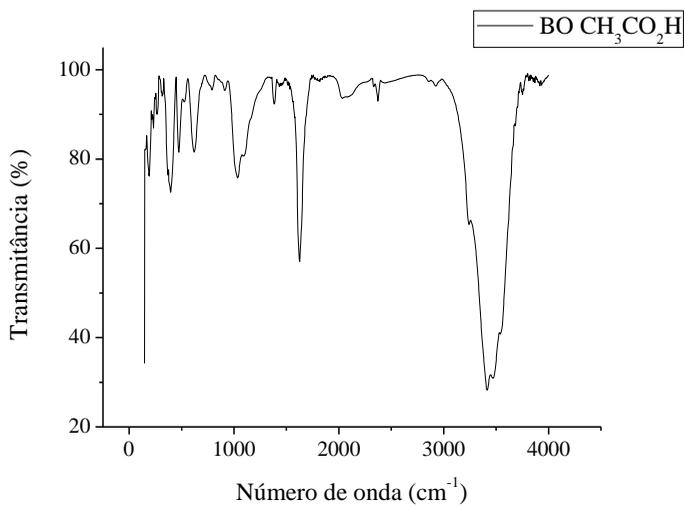
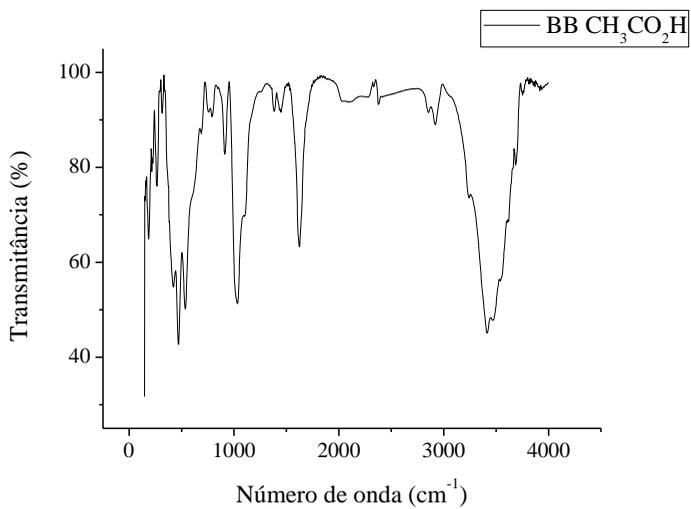
APÊNDICES

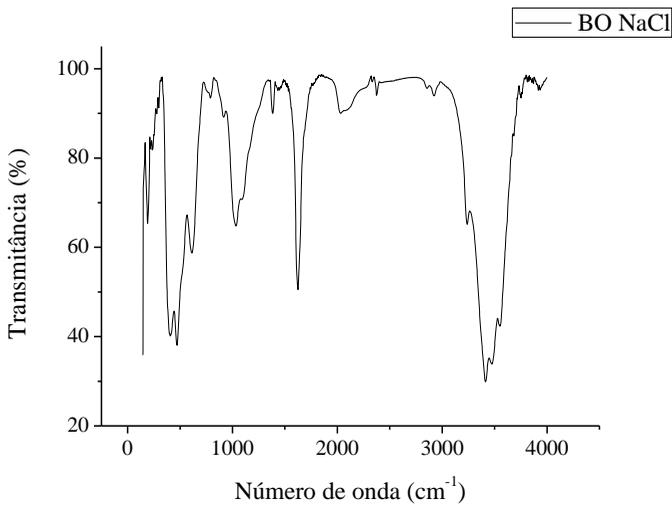
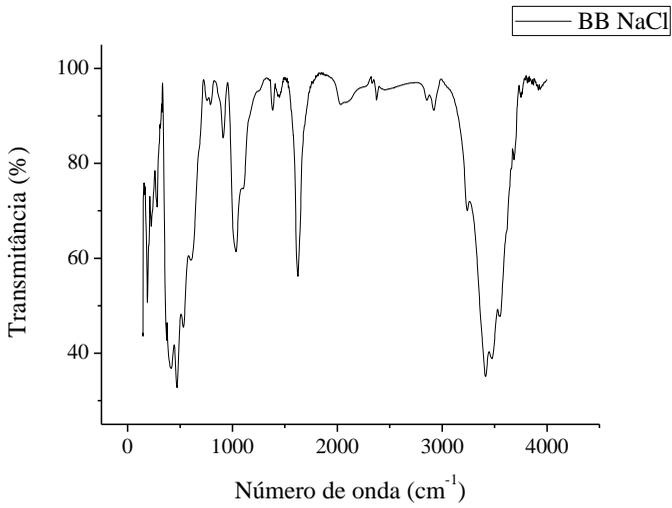
APÊNDICE A – Ensaios de FTIR para as amostras BB e BO tratadas térmica e quimicamente

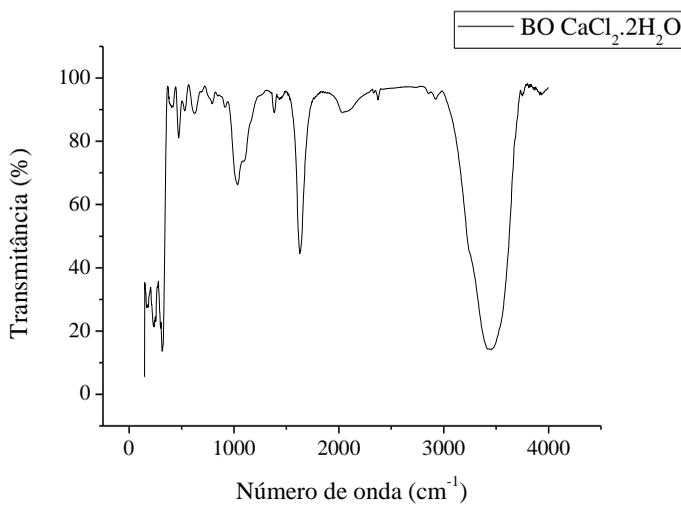
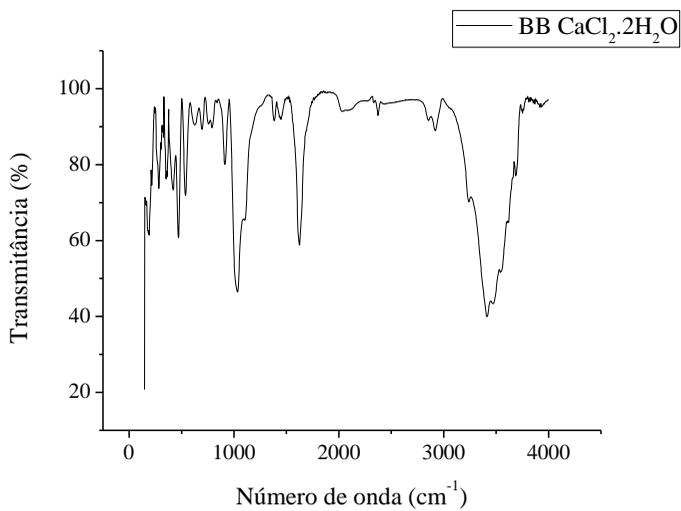


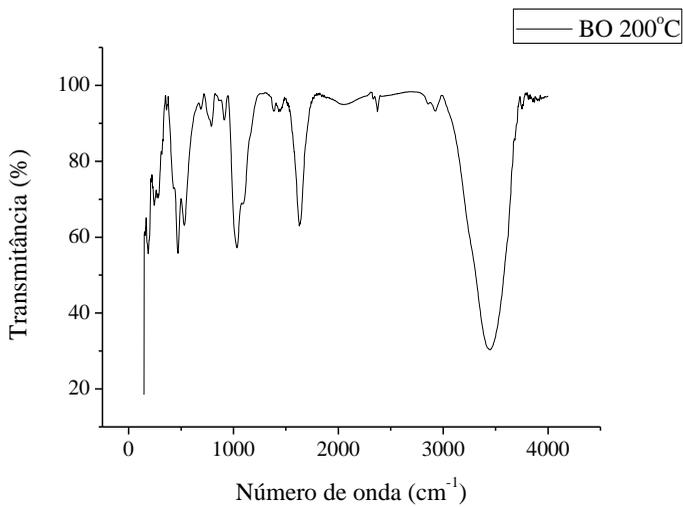
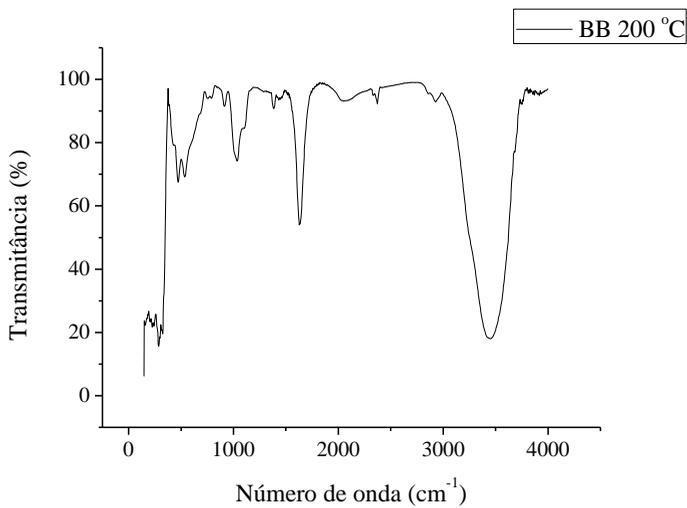


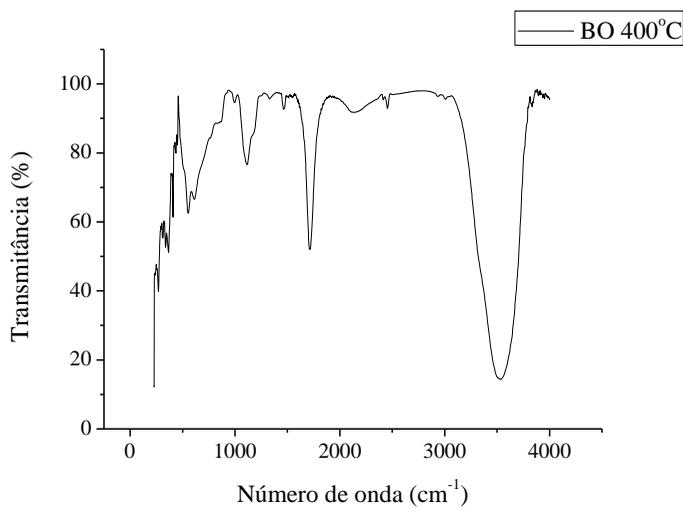
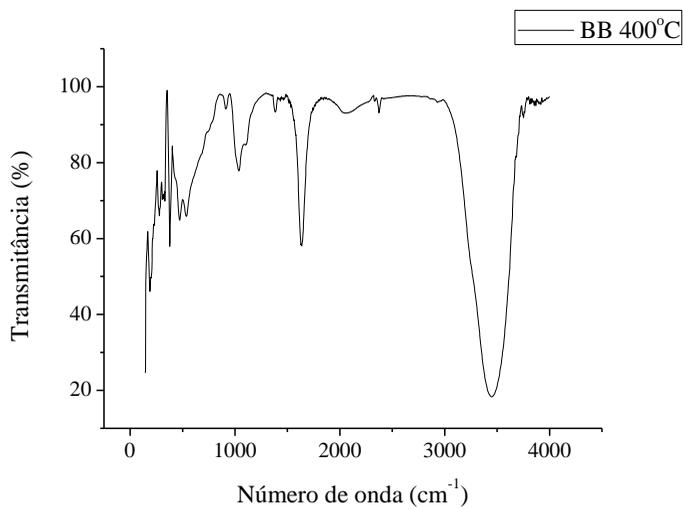












APÊNDICE B – Ponto de carga zero para as amostras BB e BO tratadas térmica e quimicamente

