

Universidade
Federal de Santa
Catarina

Programa de Pós-
Graduação em
Engenharia
Ambiental

www.ppgea.posgrad.ufsc.br/

Campus
Universitário
UFSC/CTC.
Trindade.
Florianópolis- SC

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dr^a María Ángeles Lobo Recio

Coorientador: Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli

Florianópolis, 2014

POTENCIAL DA CASCA DE CAMARÃO PARA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS
COM DRENAGEM ÁCIDA MINERAL VISANDO SEU REUSO SECUNDÁRIO NÃO POTÁVEL
Dámaris Núñez Gómez

POTENCIAL DA CASCA DE CAMARÃO PARA
REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS
COM DRENAGEM ÁCIDA MINERAL VISANDO
SEU REUSO SECUNDÁRIO NÃO POTÁVEL

Dámaris Núñez Gómez

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dr^a
María Ángeles Lobo
Recio

Coorientador: Prof. Dr.
Flávio Rubens Lapolli



Dámaris Núñez Gómez

**POTENCIAL DA CASCA DE CAMARÃO PARA REMEDIAÇÃO
DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM DRENAGEM ÁCIDA
MINERAL VISANDO SEU REUSO SECUNDÁRIO NÃO
POTÁVEL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. María Ángeles Lobo Recio

Coorientador: Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli

Florianópolis

2014

Núñez Gómez, Dámaris

POTENCIAL DA CASCA DE CAMARÃO PARA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM DRENAGEM ÁCIDA MINERAL VISANDO SEU REUSO SECUNDÁRIO NÃO POTÁVEL / Dámaris Núñez Gómez ; orientadora, Maria Ângela Lobo Recio ; coorientador, Flávio Rubens Lapolli. - Florianópolis, SC, 2014.

151 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Inclui referências

1. Engenharia Ambiental. 2. Drenagem ácida mineral (DAM). 3. Quitina. 4. Adsorção e precipitação. 5. Planejamento fatorial. I. Lobo Recio, Maria Ângela. II. Rubens Lapolli, Flávio. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Aos meus pais, Juana e Pedro,
e minha irmã, Eleazara.

Dámaris Núñez Gómez

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Florianópolis, 07 de março de 2014.

Prof. Dr. William Gerson Matias.
Coordenador do Curso

Prof^ª. Dr^ª. María Ángeles Lobo Recio
Orientadora

Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli
Coorientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. William Gerson Matias
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^ª. Dr^ª. Maria Eliza Nagel Hassemer
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Claus Troger Pich
Universidade Federal de Santa Catarina

Ningún experimento es tan tonto
que no merezca la pena intentarlo.
Walther Gerlach (1889-1979)
Físico alemán

AGRADECIMENTOS

A minha família, Juana Gómez, Pedro Núñez, Eleazara Núñez, Javier Diciena, Vicenta Gómez, Pedro Lozano e Dolores Martínez, porque nem os quase 9.000 km de distância impediram de eu sentir intensamente seu amor, força e apoio incondicional, e porque, sem vocês, nunca teria subido naquele avião, “*¡Os quiero perlicas!*”.

A família Ribas, da qual estou orgulhosa de fazer parte.

A minha família hispano-brasileira, Núñez-Will, pelo carinho e motivação.

A minha orientadora, a Prof^a María Ángeles Lobo Recio, pela confiança, inestimável orientação e dedicação durante os dois anos desta pesquisa, reforçando o carinho e afinidade que fizeram me sentir em casa, em família.

Ao meu coorientador, o Prof. Flávio Rubens Lapolli, por suas contribuições e orientações, mas também por me dar a oportunidade de iniciar esta etapa.

Aos Professores William Gerson Matias, Maria Eliza Nagel Hassemer e Claus Troger Pich pela sua participação e colaboração no aperfeiçoamento do trabalho.

À padaria Rainha do Pão de Queijo na Trindade, pelo seu delicioso pão de queijo e seu tempo em guardar garrafas de água sem as quais não poderia ter coletado as amostras.

À Cristina Costa, sem a qual não teria sido possível realizar os ensaios toxicológicos.

À Alcione Almeida, pela sua inestimável ajuda que me permitiu entrar no mundo da estatística.

Aos colegas do LARA, em especial à Carol Rodrigues e Fernanda Caldeira por sua ajuda e paciência linguística.

À Marina Machado, Cristina Lalau, Ana Letícia Rossetto e Marla Munjovo, por todos os bons momentos vividos.

Ao Julian Alfonso Sanabria e Leonardo Mejia Rincón, foi com vocês que conheci o misterioso e carismático universo da UFSC.

Ao Eduardo Hermes Silva e Davis Anderson Moreno, pela sua amizade, seu amparo, aceitação e muita, mas muita mesmo, paciência durante todo o percurso que possibilitaram viver intensamente este desafio comigo.

E, por fim, a Ivan da Silva Ribas, porque esta dissertação também é sua.

RESUMO

A drenagem ácida mineral (DAM) é um dos mais graves problemas da mineração em termos mundiais, com elevado impacto negativo sobre os cursos hídricos e a vida aquática. As principais características da DAM são baixos pH e elevadas concentrações de sulfatos e diferentes íons metálicos (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Al, Cr, Mn, Mg, etc.), muitos dos quais são tóxicos para os ecossistemas e, em última instância, para a saúde e qualidade de vida humana. O objetivo deste trabalho foi estudar o potencial da casca de camarão *in natura* para remoção de metais e ácidos presentes nas águas impactadas por DAM, visando obter, após tratamento, uma água dentro dos padrões legais exigidos que possibilite seu reuso para fins secundários não potáveis. As águas objeto da pesquisa foram provenientes do Manancial da Língua do Dragão (MLD), em Siderópolis-SC, e do rio Sangão (RS) ao passar pela cidade de Criciúma-SC, ambas com pH na faixa de 3 e elevados teores de Al, Fe, Mn e SO_4^{2-} . Foram realizados ensaios preliminares comparativos de substratos em regime de batelada visando avaliar a influência do pH, da relação quantidade de substrato/volume de água, do tempo de contato e da velocidade de agitação na remediação das águas. Os resultados mostraram que a elevação do pH das amostras e a remoção de íons metálicos foram maiores com casca de camarão do que com quitina comercial. Em contraste, a concentração de sulfato não apresentou modificações após os tratamentos, indicando que, nas condições testadas, a quitina não é um agente adequado para a remoção deste contaminante. No intuito de identificar os parâmetros ideais do experimento, assim como o grau de influência/dependência das variáveis estabelecidas, foi efetuado um planejamento fatorial para água RS tratada com corpo de camarão por meio do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Em termos de eficiência na remoção das espécies poluentes, foi possível determinar as melhores condições experimentais em 188 rpm e $8,975 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de casca de camarão. Os estudos cinéticos revelaram que o modelo de pseudo-segunda ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais, confirmando que o controle do mecanismo de velocidade é a adsorção química. Como esperado, os maiores valores de velocidade inicial de adsorção corresponderam a Fe e Al, que são os metais mais abundantes na água objeto de tratamento. Foram efetuados experimentos em fluxo contínuo descendente em escala laboratorial da água RS através de uma coluna preenchida com casca do corpo de camarão. Nas condições analisadas, o padrão para reutilização da água pode ser assegurado até $t \sim 60$ min (água de classe III) e $t \sim 300$ minutos (padrão de lançamento de efluentes). As capacidades de adsorção de Fe, Al e Mn calculadas pelas curvas de ruptura resultaram em 10,41; 32,62 e 5,56 mg por grama de casca do corpo de camarão, respectivamente, valores em consonância ou mais altos que os encontrados na literatura para outros adsorventes. O estudo por MEV parece confirmar a presença sobre a superfície da casca de camarão saturada de material microcristalino e de material amorfo, em acordo com a

existência de mecanismos sucessivos de adsorção e precipitação. Realizaram-se também ensaios de toxicologia aguda com *Daphnia magna* como organismo-teste, com o objetivo de confirmar o potencial do efluente após tratamento com casca de camarão para fins secundários não potáveis. Os ensaios toxicológicos da amostra pós-tratamento com casca de camarão não apresentaram efeitos tóxicos nos organismos-teste. Este fato confirma a adequação, tanto em termos de pH quanto das concentrações residuais de metais na água tratada, para seu reaproveitamento para fins secundários não potáveis. Como conclusão final, cabe destacar o caráter sustentável do tratamento proposto, com o qual se tem conseguido transformar uma água altamente tóxica em um efluente apto para ser utilizado como água de reuso para fins secundários não potáveis por meio de uma tecnologia de baixo custo, dando um valor agregado a um resíduo inicialmente sem valor, a casca de camarão.

Palavras chave: Drenagem ácida mineral (DAM), Casca de camarão, Planejamento fatorial, Adsorção e precipitação, Fluxo contínuo, Toxicidade.

ABSTRACT

The acid mine drainage (AMD) is one of the most serious problems of mining on an international level, with high negative impacts on hydric courses and water life. The main characteristics of AMD are low pH and high sulfate and different metals ions (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Al, Cr, Mn, Mg, etc.) concentration, many of which demonstrate toxics for the ecosystems, and, in last case, to the health and quality of human life. This way, the objective of this dissertation is to study the potential of the shrimp shell *in natura* for removal of metals and acids present in mine impacted waters (MIW), aiming to obtain, after treatment, water within legal standards that enable its reuse for secondary non-potable purposes. The waters studied for this research came from “Língua do Dragão” manatial in Siderópolis – SC, and from the river Sangão (RS) which both pass by the city Criciúma – SC, both with pH around 3, and high levels of Al, Fe, Mn and SO_4^{2-} . Preliminary trials were performed using the shell of the body (SB) and the shell of the head (SH), as well as commercial chitin (CC) with 70% of purity for comparative effects in batches to analyze the influence of the pH in the relation quantity of substratum/ water volume, the time of contact and the agitation velocity in the remediation of waters. The results show that the elevation of the pH of the samples was higher with the shrimp shells rather than with the commercial chitin. Oppositely, the concentration of sulfate did not present modifications after treatments, indicating that, in the tested conditions, chitin is not an adequate agent for the removal of this contaminant. In order to identify ideal parameters for the experiment, as well as, the degree of influence/dependency of the established variables, a factorial approach for water RS, treated with shells from shrimps bodies was made, by design compost central rotational (DCCR). In terms of efficiency in the removal of pollutant specimens, it was possible to determine how the best experimental conditions 188 rpm and $8,975\text{g L}^{-1}$ of shrimp shells. The kinetic studies revealed that the model of pseudo second order provided the best adjustments of experimental data, confirming that the control of the velocity mechanism is the chemical adsorption. As expected, the higher values of initial velocity of adsorption corresponded to Fe and Al, the most abundant metals in the water object of treatment. Experiments in continue descendent flow in laboratorial scale of water RS were made by a column filled with shells of shrimps bodies. In the conditions analyzed, the standard for reuse of water can be reassured until $t = 60\text{min}$ (class III water) and $t_{300\text{minutes}}$ (standard for effluent launching). The capacities of adsorption of Fe, Al and Mn calculated through the rupture curves result in 10,41; 32,62 and 5,56mg per gram of shrimp body shells, respectively, values in consonance or higher them found in literature for other adsorptions. The study by MEV seems to confirm the presence of microcrystalline and amorphous material over the surface of saturated shrimp shells, in agreement to the existence of successive mechanisms of adsorption and precipitation. Studies of acute toxicology with *Daphna magna* as test organism were also performed with the goal of confirming the potential of effluent after treatment with shrimp

shells for secondary non-potable uses. The toxicological studies of the samples after treatment with shrimp shells did not present toxic effect on the test organisms. This fact confirms the suitability, not only in terms of pH, but also the residual concentrations of metals in the treated water, for its reuse for secondary purposes. As a final conclusion, the sustainable character of the proposed treatment can be pointed out, with which it has been possible to transform an extremely toxic water in an effluent capable of being used as reuse water for secondary non-potable purposes by a cheap technology, giving an earned value to a residue initially without value, the shrimp shell.

Key-Words: Mine acid drainage (MAD), shrimp shell, Factorial approach, Adsorption and Precipitation, Continuous flow, Toxicology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matriz energética brasileira 2010	30
Figura 2 - Localização e abrangência da Bacia Carbonífera de Santa Catarina	32
Figura 3 - Bioacumulação de metais através da cadeia trófica.....	39
Figura 4- Tratamento convencional de neutralização com cal de DAM.....	44
Figura 5 - Diagrama de fluxo do tratamento DAM por HDS.....	45
Figura 6- Estrutura esquemática das lagoas aeróbias artificiais	47
Figura 7 - Estrutura esquemática das lagoas anaeróbias de fluxo horizontal (a) e vertical (b).....	47
Figura 8 - Estrutura esquemática do tratamento combinado DAC e lagoa	49
Figura 9 - Estrutura esquemática da disposição dos substratos e direção do fluxo no SAPS	49
Figura 10 - Estrutura parcial do biopolímero quitina	51
Figura 11 - Estruturas polimórficas da quitina na natureza.....	51
Figura 12 - Processo de adsorção e absorção	55
Figura 13 - Breakthrough curve (Curva de ruptura).....	60
Figura 14 - Curva de ruptura típica em experimentos em coluna	61
Figura 15 - Fluxograma metodológico da pesquisa	65
Figura 16 - Materiais bioadsorventes utilizados nos ensaios	67
Figura 17 - Localização do Manancial Língua do Dragão, Siderópolis/SC.....	68
Figura 18 - Localização do rio Sangão, Criciúma/SC.....	68
Figura 19 - Pontos amostrais no Manancial Língua do Dragão (esquerda) e rio Sangão (direita)	69
Figura 20 - Imagem do Piloto de bancada da técnica proposta de EFS em colunas preenchidas com casca de camarão	75
Figura 21 - Detalhe da parte superior da bureta	75
Figura 22 - Detalhe da parte inferior da bureta	75
Figura 23 - Concentração final em águas MLD de ferro (a), alumínio (b) e manganês (c) após 24 e 48h de tratamento a 100 rpm com 10	

g·L ⁻¹ dos substratos CB (cabeça camarão), CR (corpo camarão) e QT (quitina comercial), e variações de pH (d) nas mesmas e no controle (amostra sem substrato).....	82
Figura 24 - Concentração final em águas RS de ferro (a), alumínio (b) e manganês (c) após 24 e 48h de tratamento a 100 rpm com 10 g·L ⁻¹ dos substratos CB (cabeça camarão), CR (corpo camarão) e QT (quitina comercial), e variações de pH (d) nas mesmas e no controle (amostra sem substrato).....	83
Figura 25 - Concentração final de ferro em MLD (a) e RS (b) após 48h de tratamento com 10 g·L ⁻¹ dos substratos CR (corpo camarão) e QT (quitina comercial) a diferentes agitações	85
Figura 26 - Concentração final de alumínio em MLD (a) e RS (b) após 48h de tratamento com 10 g·L ⁻¹ dos substratos CR (corpo camarão) e QT (quitina comercial) a diferentes agitações.	85
Figura 27 - Concentração final de manganês em MLD (a) e RS (b) após 48h de tratamento com 10 g·L ⁻¹ dos substratos CR (corpo camarão) e QT (quitina comercial) a diferentes agitações	86
Figura 28 - Variação de pH em MLD (a) e RS (b) após 48h de tratamento com 10 g·L ⁻¹ dos substratos CR (corpo camarão) e QT (quitina comercial) a diferentes agitações	86
Figura 29 - Distribuição dos resíduos para a remoção do Al.....	94
Figura 30 - Distribuição dos resíduos para a remoção do Fe.....	94
Figura 31 - Distribuição dos resíduos para a remoção do Mn.....	95
Figura 32 - Distribuição dos resíduos para a remoção do Co.....	95
Figura 33 - Distribuição dos resíduos para a remoção do Ni.....	95
Figura 34 - Superfície de resposta (esquerda) e curva de contorno (direita) para a remoção de Al	97
Figura 35 - Superfície de resposta (esquerda) e curva de contorno (direita) para a remoção de Fe	97
Figura 36 - Superfície de resposta (esquerda) e curva de contorno (direita) para a remoção de Mn.....	97
Figura 37 - Superfície de resposta (esquerda) e curva de contorno (direita) para a remoção de Co.....	97

Figura 38 - Superfície de resposta (esquerda) e curva de contorno (direita) para a remoção de Ni	98
Figura 39 - Variação da concentração de Al, Fe, Mn, Co e Ni em função do tempo de contato biopolímero/água,	100
Figura 40 - Detalhe da variação da concentração de Al, Fe, Mn, Co e Ni nos primeiros 480 minutos de contato biopolímero/água.....	101
Figura 41 - Variação da [Fe] em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em função do tempo de contato água/biopolímero e pH da amostra.....	103
Figura 42 - Variação da [Al] em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em função do tempo de contato água/biopolímero e pH da amostra.....	103
Figura 43 - Variação da [Mn] em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em função do tempo de contato água/biopolímero e pH da amostra.....	104
Figura 44 - Variação da [Co] e [Ni], em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, em função do tempo de contato água/biopolímero e pH da amostra	104
Figura 45 - Cinéticas de Pseudo-primeira ordem para Fe (a), Al (b), Mn (c), Co (d) e Ni (e)	107
Figura 46 - Cinéticas de Pseudo-segunda ordem para Fe (a), Al (b), Mn (c), Co (d) e Ni (e)	108
Figura 47 - Cinéticas de Difusão Intrapartícula para Fe (a), Al (b), Mn (c), Co (d) e Ni (e)	108
Figura 48 - Equação de Elovich para Fe (a), Al (b), Mn (c), Co (d) e Ni (e)	110
Figura 49 - Detalhe da coluna e da formação de uma película na superfície da casca de camarão	114
Figura 50 - Coluna no início do experimento. Observam-se diferentes colorações na casca de camarão por causa da presença de hidróxidos de Fe	115
Figura 51 - Concentração relativa do Fe, Al, Mn, Co e Ni em função do tempo no efluente da coluna preenchida com casca de camarão em fluxo contínuo descendente. C_t : Concentração de metal no efluente no tempo t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); C_0 : Concentração inicial do metal no afluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).....	116

Figura 52 - Curva de ruptura para o Ferro (a), Alumínio (b), Manganês (c), Cobalto (d) e Níquel (e)	118
Figura 53 - Casca de camarão inicial (esquerda) e casca de camarão saturada (direita)	121
Figura 54 - Microscopia Eletrônica de Varredura da casca de camarão pura (magnificações 250x); em detalhe, os acúmulos irregulares superficiais (esquerda) e a superfície da casca de camarão (direita) (magnificações 5000x)	122
Figura 55 - Microscopia Eletrônica de Varredura da casca de camarão saturada (magnificações 250x); em detalhe, as incrustações superficiais na superfície da casca de camarão (magnificações 5000x)	123
Figura 56 - Diluições em duplicata dos testes de toxicidade aguda realizados no LABTOX-UFSC	125
Figura 57 - Fator de Diluição (FD) da água bruta do rio Sangão e dos controles positivos de cada espécie metálica monitorada.....	126

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Impactos ambientais produzidos pelas minas de carvão	37
Quadro 2- Alguns estudos sobre efeitos toxicológicos de metais em humanos	40
Quadro 3 - Sistemas de controle da drenagem ácida de mina (DAM)	42
Quadro 4 - pH de precipitação os íons metálicos	43
Quadro 5 - Vantagens e desvantagens do método convencional com CaO.....	45
Quadro 6 - Áreas de emprego da quitina e derivados	52
Quadro 7 - Enquadramento legal dos padrões hídricos.....	61
Quadro 8 - Certificado de análise da quitina fornecida pela empresa Polymar	66
Quadro 9 - Localização dos pontos amostrais.....	67
Quadro 10 - Elementos metálicos monitorados por colorimetria.....	70
Quadro 11 - Quadro Matriz de dados do DCCRQuadro	71
Quadro 12 - Níveis das variáveis utilizadas para o DCCR.....	72
Quadro 13 - Parâmetros operacionais utilizados	76
Quadro 14 - Concentrações de metais e pH nas amostras do rio Sangão pré- e pós-tratamento utilizadas nos testes toxicológicos	77
Quadro 15 - Caracterização de cátions do corpo da casca de camarão (CR) e quitina comercial (QT) por ICP-MS.....	78
Quadro 16 - Caracterização inicial por ICP-MS das águas usadas nos ensaios e comparação com os valores legais máximos	79
Quadro 17 - Variação do pH das amostras após tratamento com os substratos.....	80
Quadro 18 - Matriz de resultados de planejamento fatorial 2 ² para remediação da água do rio Sangão por meio de tratamento com casca de camarão <i>in natura</i>	88
Quadro 19 - Efeitos estimados para a variável de remoção de Fe....	90
Quadro 20 - Efeitos estimados para a variável de remoção de Mn ..	90
Quadro 21 - Efeitos estimados para a variável de remoção de Al....	90
Quadro 22 - Efeitos estimados para a variável de remoção de Ni....	91

Quadro 23 - Efeitos estimados para a variável de remoção de Co ..	91
Quadro 24 - Análise de variância para a variável de remoção de Al	92
Quadro 25 - Análise de variância para a variável de remoção de Co	92
Quadro 26 - Análise de variância para a variável de remoção de Ni	92
Quadro 27 - Análise de variância para a variável de remoção de Fe	93
Quadro 28 - Análise de variância para a variável de remoção de Mn	93
Quadro 29 - Valores críticos ideais de máxima eficiência do processo de remoção do Al, Fe, Mn, Co e Ni.....	99
Quadro 30 - Concentrações das espécies metálicas para t=90 e t=2160 minutos.....	101
Quadro 31 - Parâmetros cinéticos característicos e coeficientes de correlação	112
Quadro 32 - Efluente da coluna em fluxo contínuo em função dos padrões legais mínimos	115
Quadro 33 - Parâmetros calculados para o experimento de adsorção em coluna de fluxo contínuo descendente (TDH = 5 min).....	120
Quadro 34 - Reagentes para os controles positivos dos metais e pH	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sínteses de pesquisas com quitina e quitosana para adsorção de cátions metálicos.....	54
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DAM	- Drenagem Ácida Mineral
SC	- Santa Catarina
MME	- Ministério de Minas e Energia
DNPM	- Departamento Nacional de Produção Mineral
AMESC	- Associação dos Municípios do Extremo Sul Catarinense
AMUREL	- Associação dos Municípios da Região de Laguna
AMREC	- Associação dos Municípios da Região Carbonífera
CETEM	- Centro Tecnológico Mineral
UFSC	- Universidade Federal de Santa Catarina
EPAGRI	- Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural
DNA	- Ácido desoxirribonucleico
OMS	- Organização Mundial da Saúde
IARC	- International Agency for Research on Cancer
HDS	- High Density Sludge
FAD	- Flotação por Ar Dissolvido
SL	- Sedimentação Lamelar
DAC	- Dreno Anóxico Calcário
OD	- Oxigênio Dissolvido
SAPS	- Sistemas de Produção Sucessiva de Alcalinidade
PRB	- Barreiras Reativas Permeáveis
CONAMA	- Conselho Nacional de Meio Ambiente
CNRH	- Conselho Nacional de Recursos Hídricos
FATMA	- Fundação de Meio Ambiente
DCC	- Delineamento Composto Central
DCCR	- Delineamento Composto Central Rotacional
QT	- Quitina Comercial
CB	- Cabeça de Camarão
CR	- Casca de camarão relativa ao corpo
MLD	- Manancial Língua do Dragão
RS	- Rio Sangão
TDH	- Tempo de Detenção Hidráulica
EFS	- Técnica de Extração em Fase Sólida
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
DIN	- Deutsches Institut Normung
CE	- Concentração Efetiva
FD	- Fator de Diluição

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
2	OBJETIVOS	29
2.1	OBJETIVO GERAL.....	29
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3	JUSTIFICATIVA.....	31
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	37
4.1	DRENAGEM ÁCIDA MINERAL (DAM).....	37
4.1.1	Problemática.....	37
4.1.2	Geração.....	38
4.1.3	Riscos toxicológicos.....	41
4.1.4	Tratamentos convencionais da DAM	42
4.2	BIOPOLÍMEROS	51
4.2.1	Generalidades da quitina	51
4.2.2	Potencialidades da quitina e seus derivados	53
4.2.3	Processo de sorção.....	56
4.3	MARCO LEGISLATIVO APLICÁVEL	62
4.4	PLANEJAMENTO FATORIAL EXPERIMENTAL	63
4.4.1	Delineamento composto central rotacional (DCCR)	64
5	METODOLOGIA	65
5.1	ENSAIOS PRELIMINARES COMPARATIVOS.....	67
5.1.1	Materiais bioadsorventes (Quitina)	67
5.1.2	Pontos amostrais da água impactada	68
5.1.3	Experimentos de remediação de poluentes.....	70
5.2	PLANEJAMENTO FATORIAL EXPERIMENTAL	71
5.3	ESTUDOS CINÉTICOS DE SORÇÃO.....	73

5.3.1	Modelos cinéticos estudados	74
5.4	ENSAIOS EM FLUXO CONTÍNUO DESCENDENTE.....	75
5.5	TESTES TOXICOLÓGICOS PRÉ E PÓS- TRATAMENTO COM CASCA DE CAMARÃO.....	77
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
6.1	ENSAIOS PRELIMINARES COMPARATIVOS	79
6.1.1	Materiais bioadsorventes (Quitina).....	79
6.1.2	Caracterização inicial das águas impactadas	80
6.1.3	Efeito no pH da concentração e grau de pureza dos substratos	81
6.1.4	Efeito do tempo de contato substrato/água e da agitação na remoção de poluentes	82
6.2	PLANEJAMENTO FATORIAL EXPERIMENTAL	88
6.2.1	Planejamento fatorial para remediação de água impactada com DAM com casca de camarão <i>in natura</i>	88
6.2.2	Análise estatística para a remoção de Al, Fe, Mn, Co e Ni.....	90
6.3	ESTUDOS CINÉTICOS DE SORÇÃO	100
6.4	ENSAIOS EM FLUXO CONTÍNUO DESCENDENTE.....	114
6.4.1	Ensaio em fluxo contínuo a escala laboratorial.....	114
6.4.2	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	121
6.5	TESTES TOXICOLÓGICOS PRÉ E PÓS- TRATAMENTO COM CASCA DE CAMARÃO.....	124
7	CONCLUSÕES.....	129
8	RECOMENDAÇÕES.....	133
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	135

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, houve uma crescente conscientização, em termos globais, sobre o uso racional dos recursos naturais e o desenvolvimento de tecnologias menos impactantes ao ambiente. O modelo atual de “desenvolvimento sustentável” tem gerado uma série de discussões multidisciplinares entre pesquisadores, acadêmicos e sociedade pela dificuldade em se estabelecer um equilíbrio entre o crescimento econômico e populacional sem comprometer o ambiente natural. Dentre os recursos naturais, os corpos hídricos sofrem a maior carga de impactos antrópicos devido a sua primordial participação nos processos econômicos e biológicos que estruturam a sociedade.

Neste contexto, a DAM ou drenagem ácida mineral é um dos mais importantes problemas da mineração em nível mundial, com elevado potencial de impacto negativo sobre os cursos hídricos e vida aquática. No Brasil, a problemática da DAM é muito sobressalente nas regiões produtoras de carvão, localizadas majoritariamente no sul do país, nos estados de Rio Grande do Sul e Santa Catarina.

As principais características da DAM são baixos valores de pH e elevadas concentrações de sulfatos e diferentes íons metálicos (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Al, Cr, Mn, Mg, etc.), bem como As, em concentrações e composições dependentes das condições geológicas específicas da área. Muitos destes metais se demonstram tóxicos ou potencialmente tóxicos para os ecossistemas terrestres, aquáticos e, em última instância, para a saúde e qualidade de vida humana.

Uma vez gerada a DAM, é difícil seu controle e remediação, porque ela apresenta efeitos em longo prazo e/ou de forma permanente, com impactos tanto nas águas superficiais (quali e quantitativamente) quanto nas águas subterrâneas em consequência da migração dos lixiviados tóxicos. Existem vários métodos fisioquímicos para o tratamento de DAM. Estes sistemas, conhecidos como sistemas de tratamento convencionais ou tradicionais, envolvem neutralização e precipitação dos íons metálicos pela adição de substâncias alcalinas, entretanto, com a desvantagem de elevados custos causados pela grande produção de lodos, pelas específicas necessidades de manipulação e disposição destes e pela elevada quantidade de reagentes necessários para manter o pH acima de 6,5. De igual modo, os tratamentos convencionais podem se mostrar ineficazes na remoção de sulfatos e na recuperação dos íons metálicos para sua “recomercialização”.

Frente a este cenário, nos últimos anos vêm sendo pesquisados e desenvolvidos outros métodos de tratamento para a neutralização da

DAM com diminuição dos sulfatos e potencial recuperação dos íons metálicos. Os custos de funcionamento, manutenção e operacionalização desses tratamentos pretendem ser reduzidos, o que permite sua aplicação por longos períodos de tempo, ainda após o término da vida útil da exploração mineira.

Dentre os sistemas avançados de tratamento da DAM, a utilização de biomateriais/biopolímeros como adsorventes de íons metálicos está obtendo consideráveis resultados e impactos positivos.

Por outro lado, o aumento da demanda de água e o declínio da sua qualidade têm forçado, de forma inevitável, a busca por fontes alternativas; dentre elas, o reuso de águas para usos menos nobres que o consumo humano vem se mostrando uma possibilidade com significativos resultados na conservação dos mananciais, e economicamente viável no contexto socioeconômico atual.

Um tratamento de águas poluídas por DAMs, que resulte em uma água com qualidade e padrões mínimos exigidos para seu reuso-reciclo em usos secundários não potáveis de atividades agrícolas, industriais e/ou urbanas (limpeza de ruas, pátios, irrigação de áreas verdes, etc.), poderá reduzir a demanda e pressão sobre os mananciais de água e garantir o abastecimento das populações de forma quanti e qualitativa.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

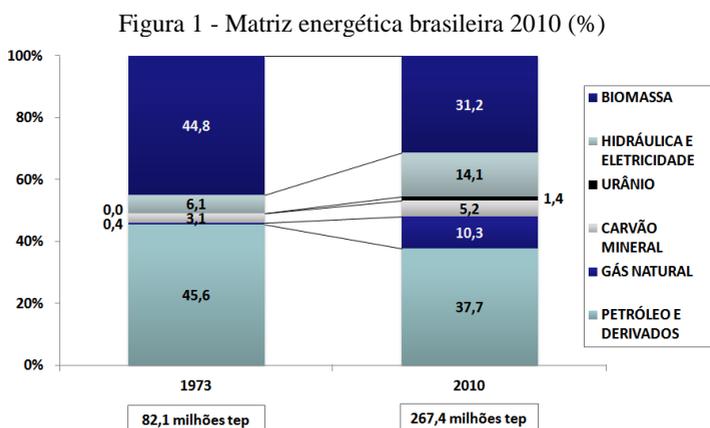
Estudar o potencial da casca de camarão *in natura* como biomaterial para remoção de metais e ácidos presentes nas águas impactadas com drenagem ácida mineral, visando obter, após tratamento, uma água dentro dos padrões legais exigidos que possibilite seu reuso para fins secundários não potáveis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar qualitativamente e quantitativamente os metais e a acidez presentes em amostras de água do rio Sangão (Criciúma-SC) e do manancial da Língua do Dragão (Siderópolis-SC), ambas fortemente impactadas por DAM, na zona sul do Estado de Santa Catarina;
- Obter quitina bruta usando casca de camarão, com objetivo de comparar sua efetividade no tratamento das águas poluídas com a da quitina comercial de maior grau de pureza;
- Encontrar as melhores condições físico-químicas de remoção da acidez e dos metais via adsorção no biomaterial, por meio de parâmetros experimentais, tais como quantidade de biopolímero, tempo de contato, temperatura, pH e agitação mediante métodos estatísticos;
- Efetuar ensaios em regime de batelada para determinar os parâmetros cinéticos de adsorção que regem os processos de remoção dos metais dissolvidos nas águas via biopolímero;
- Efetuar ensaios de remoção dos metais e ácidos das águas em regime de fluxo contínuo em escala laboratorial, através de passagem por uma coluna de leito fixo com biopolímero empacotado;
- Avaliar a toxicidade das amostras (antes e após o tratamento) por meio de ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia magna* como organismo teste;
- Analisar e enquadrar as águas resultantes do tratamento com base no marco legislativo aplicável, para determinar os tipos de reuso possíveis e as condições de descarte.

3 JUSTIFICATIVA

A matriz energética brasileira apresenta uma especial dinâmica desde os anos 70, tanto que, de 1973 até 2010, a oferta mundial de energia foi apenas duplicada. No Brasil, houve um incremento da oferta energética em torno de 336%, representando 2% da energia mundial. Neste contexto, ainda que as fontes renováveis representem uma porcentagem importante (45,3%), observa-se o aumento de outras fontes não renováveis, dentre elas, o carvão mineral, que passou de 3,1% na década dos 70 para 5,2% em 2010 (**Figura 1**).



Fonte: Balanço de energético Nacional 2011 (ano base 2010). Ministério de Minas e Energia.

Apesar de ser um combustível poluente, o carvão continua desempenhando um importante papel como fonte de energia no cenário mundial por conta de vários fatores, como a disponibilidade de enormes reservas geograficamente espalhadas; o desenvolvimento incipiente de tecnologias limpas de carvão (*clean coal technologies*); e o baixo investimento para sua extração, cerca de 5 e 4 vezes inferior ao necessário para extração de gás natural e petróleo, respectivamente.

A quantificação das reservas de carvão é baseada em critérios geológicos, de mineração e econômicos. No Brasil, os critérios de quantificação são definidos pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), que divulga os dados estatísticos de reservas medidas, indicadas e inferidas. Na última versão do documento da Matriz Energética Brasileira 2030, foram indicadas as reservas aproveitáveis deste recurso localizadas na região Sul, nos estados do Rio Grande do

Sul, Paraná e Santa Catarina (MME, 2007) (MME, 2007) . Neste último, as reservas estão circunscritas à região sul do Estado.

O Sul do Estado de Santa Catarina ocupa uma área de 9.049 km² (9,8% da área total do Estado) e compreende 42 municípios divididos em três microrregiões: Associação dos Municípios do Extremo Sul Catarinense (AMESC); Associação dos Municípios da Região de Laguna (AMUREL); Associação dos Municípios da Região Carbonífera (AMREC). Na região carbonífera, o carvão foi a principal fonte impulsionadora do desenvolvimento das cidades, induzindo a evolução dos quadros positivos e/ou negativos de natureza econômica, social e ambiental nos municípios que a compõem.

O carvão, como fonte de energia, começou a ser consolidado em meados do século XVIII, com a Revolução Industrial (AMREC, 1999; ZIMMERMANN et al., 2001). Em Santa Catarina, o interesse pela exploração do carvão mineral começou em 1884, com a conclusão da estrada de ferro Dona Teresa Cristina. Com esse evento, estabeleceu-se uma ligação estratégica entre a Vila Estação das Minas (mais tarde emancipada para Cidade de Lauro Müller) e o porto de Imbituba. No ano seguinte, começaram efetivamente as extrações de carvão (CITADINI-ZANETTE, 2002), e a região sul de Santa Catarina passou então a ser denominada de “Bacia Carbonífera de Santa Catarina”. Atualmente, esta região apresenta uma extensão total de 1.850 km².

Ela está situada entre os paralelos 28°48'25” e 28°23'54” e os meridianos 49°33'38” e 49°15'11”, e abrange os municípios de Orleães, Lauro Müller, Criciúma, Siderópolis, Treviso, Urussanga, Forquilha, Içara, Maracajá e Araranguá (**Figura 2**).

limitações, pelo rio São Bento (ESTUDOS AMBIENTAIS LTDA., 1995).

Como em todas as atividades extrativistas, na atualidade convive-se com a dualidade entre aspectos socioeconômicos (positivos) e ambientais (negativos). A exploração de carvão é, por um lado, fonte de emprego e recursos para a população, e, por outro lado, um fator poluente (DALOTTO, 2000).

Na extração do carvão mineral, as etapas que contribuem para a degradação ambiental envolvem a lavra, o beneficiamento, a disposição dos rejeitos e o transporte do carvão (CITADINI-ZANETTE, 2002).

Um problema bastante constante e de difícil solução, segundo Strapoc et al. (2008) é a drenagem ácida mineral, que consiste na combinação de carvão, água e oxigênio formando o ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou nítrico (HNO_3), responsável por danos à vegetação e à vida aquática, sendo comum encontrar rios com baixa qualidade de água a jusante de zonas de lavras. Além do problema da poluição dos recursos hídricos, a mineração coloca em risco também sua disponibilidade, uma vez que utiliza enormes quantidades de água para remover impurezas contidas no carvão.

Convém mencionar que as características observadas em Santa Catarina não são exclusivas deste Estado. Sabe-se que a mineração é uma das atividades humanas que mais contribuem para a alteração da superfície terrestre, afetando tanto o ambiente interno, a área minerada, como o externo, provocando expressivos impactos sobre a água, o ar, o solo, o subsolo e a paisagem como um todo (PAGANI et al., 2007).

Por outro lado, o Estado de Santa Catarina é um grande produtor de camarão, cuja casca, rica em quitina, é muitas vezes descartada sem nenhum uso.

A história catarinense do camarão cultivado começou em 1984, quando a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) iniciou suas pesquisas de reprodução e cultivo do camarão-rosa (espécie nativa). Os resultados obtidos nos cultivos foram insatisfatórios e os empreendimentos foram se enfraquecendo, a produção caindo até que, finalmente, deixaram de existir.

Em 1998, após o fechamento de vários empreendimentos, a UFSC e a EPAGRI introduziram no estado a espécie *Litopenaeus vannamei* (camarão-branco-do-pacífico), que havia apresentado ótimas taxas de sobrevivência, conversão alimentar e crescimento nos cultivos do Nordeste. Este alto desempenho do *L. vannamei* viabilizou a reativação dos antigos empreendimentos e possibilitou novas instalações de cultivo no Estado (SOUZA FILHO et al., 2003).

Desta forma, a produção catarinense passou rapidamente de 50 toneladas em 1998, para 3.251 toneladas de camarão no ano de 2003, o que representou 3,6% da produção total brasileira de camarão de cultivo. Nesse ano, o setor estadual demonstrou um crescimento de 97% quando comparado ao ano anterior (produção de 1.650 toneladas), e cresceu em torno de 188% até o ano de 2001 (ROCHA & RODRIGUES, 2003).

Assim, o projeto proposto está direcionado a paliar os efeitos da poluição de água e solo originada pela extração do carvão no sul do Estado de Santa Catarina, utilizando, para isso, quitina obtida da casca de camarão. Este é um material de dejetos do processamento do camarão e Santa Catarina é um grande produtor. O projeto pretende contribuir dessa maneira para o desenvolvimento sustentável da região.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 DRENAGEM ÁCIDA MINERAL (DAM)

4.1.1 Problemática

O carvão mineral é um combustível fóssil sólido, formado pela matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares. Por ação de pressão e temperatura em ambiente sem contato com o ar, em decorrência de soterramento e atividade orogênica, os restos vegetais, ao longo do tempo geológico, solidificam-se, perdem oxigênio e hidrogênio e se enriquecem em carbono por meio de um processo denominado carbonificação. Quanto mais intensas a pressão e a temperatura às quais a camada de matéria vegetal for submetida e quanto mais tempo durar o processo, mais alto será o grau de carbonificação e, conseqüentemente, maior a qualidade do carvão (ROGÉRIO, 2006).

Como mencionado anteriormente, a atividade mineradora e seus processos (método de lavra, beneficiamento, transporte, uso e transformação) intensificados nos últimos anos pela expansão da economia nacional, proporcionaram um complexo dinamismo econômico, produziram marcas profundas nos ecossistemas regionais e, também, baixos índices de qualidade de vida e de qualidade ambiental na região sul de Santa Catarina (Milioli, 1999) (MILIOLI, 1999).

O estudo e a descrição dos processos de mineração do carvão têm sido objeto de atenção por parte da comunidade científica e outras instituições tanto pelo seu alcance quanto pela magnitude dos impactos que ocasiona (**Quadro 1**). Dentre os impactos ambientais, o mais grave deles é a poluição dos mananciais hídricos das regiões próximas às jazidas onde o mineral é explorado (ORTIZ et al., 2002). Neste sentido, os efluentes de mineração são definidos por inúmeros autores como a “drenagem ácida” (doravante denominada DAM) com pH entre 2 e 4, grande quantidade de sólidos suspensos e alto conteúdo em sulfato e metais dissolvidos (Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Pb, etc.) (MORIN, et al., 2001; NORDSTROM & ALPERS, 1999; MILLS, 1995).

Assim, quando estes efluentes chegam ao solo, acabam com a cobertura vegetal e, quando são misturados com um corpo receptor, produzem alterações tais que acabam com as formas de vida aquática. Os rios contaminados com efluentes ácidos de mineração constituem sistemas ambientalmente complexos que requerem etapas de tratamento

químicas, físicas e biológicas para sua remediação (DAUBERT & BRENNAN, 2007).

Quadro 1 - Impactos ambientais produzidos pelas minas de carvão

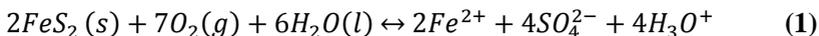
ATMOSFÉRICOS	<ul style="list-style-type: none"> • Emissão de partículas sólidas em suspensão; • Emissão de gases; • Contaminação acústica pelo trânsito de veículos e/ou operação da mina.
PAISAGÍSTICOS	<ul style="list-style-type: none"> • Modificações das formas naturais do terreno e/ou aumento das pendentes; • Modificação e/ou destruição da cobertura vegetal.
HIDROLÓGICOS	<ul style="list-style-type: none"> • Modificação dos cursos hídricos; • Modificação/impacto no balanço hídrico entre a infiltração e escoamento causados pela modificação do solo e vegetação, o que aumenta a capacidade erosiva; • Contaminação das águas subterrâneas e superficiais.
FAUNÍSTICOS E FLORÍSTICOS	<ul style="list-style-type: none"> • Impactos sobre as comunidades florísticas e faunísticas apor conta da eliminação/alteração dos habitats, ruptura das cadeias tróficas e introdução de substâncias tóxicas.
EDAFOLÓGICOS	<ul style="list-style-type: none"> • Eliminação/modificação profunda do solo para a exploração.

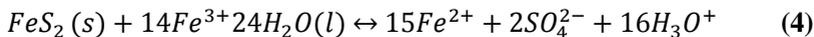
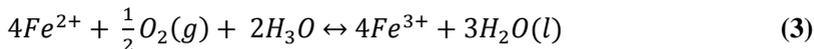
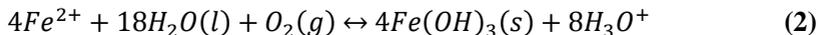
Fonte: Adaptada de Pérez Macías (1996) citado por Garcia et al. (2001).

4.1.2 Geração

Em 1999, Nordstrom & Alpers descreveram o processo de oxidação da pirita (FeS_2) como o principal responsável pela formação de águas ácidas. Esta oxidação é favorecida nas áreas mineras pela facilidade com a que o ar entra em contato com os sulfetos presentes nas rochas e o incremento da superfície de contato das partículas devido à exposição própria da atividade.

Destarte, a pirita é oxidada e dissociada quando exposta ao ar e à água, liberando Fe^{2+} em solução (**Equação 1**), que pode ser rapidamente oxidado a Fe^{3+} e precipitado na forma de hidróxidos (**Equação 2**). Depois de iniciada a reação 1, é desencadeada-se um ciclo onde o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} (**Equação 3**) e, subsequentemente, reduzido pela pirita (**Equação 4**), liberando Fe^{2+} e acidez adicional (ORTIZ et al., 2002; NORDSTROM et al., 1999; USEPA, 2000; SKOUSEN et al., 1998).





Cineticamente, a oxidação da pirita (**Equação 1**) no início é um processo lento que, quando o pH do meio é ainda relativamente alto, acaba com o ferro liberado precipitado como hidróxido (**Equação 2**). Progressivamente, a capacidade neutralizadora do meio vai diminuindo, deixando de formar hidróxidos e aumentando a atividade do Fe^{3+} , em valores de pH próximos a 3,5. Neste pH, a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} se acelera (**Equação 3**) em várias ordens de magnitude pela ação bacteriana (e.i. *Thiobacillus ferrooxidans* e *Thiobacillus denitrificans*) (RUBIO, 1998) e cobra importância a oxidação da pirita pelo Fe^{3+} (**Equação 4**) a pH ácido. (López Pamo, 2002) (LÓPEZ PAMO, 2002)

Cabe destacar que a geoquímica das águas ácidas de mina é um fenômeno complexo pela diversidade de processos químicos, físicos e biológicos interferentes. Nordstrom & Alpers (1999) identificaram os processos que efetivamente, e de forma comprovada, contribuem na geoquímica das águas ácidas, tais como a oxidação da pirita; oxidação de outros sulfetos; oxidação do ferro dissolvido e outros metais; a capacidade neutralizadora das águas bicarbonatadas; disponibilidade de água líquida ou em forma de vapor; variações climáticas; temperatura; ação catalítica bacteriana; absorção bacteriana de metais, dentre outras.

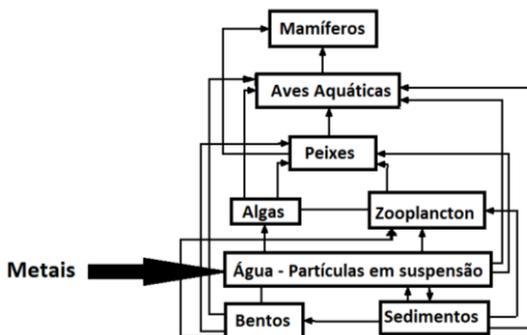
Destarte, Rubio et al. (2009) distinguiram dois tipos de DAM ocorrentes na Bacia Carbonífera Catarinense, a DAM fresca e DAM bruta ou carregada. A primeira ocorre principalmente em zonas de fluxo corrente de água, onde o material piroso (FeS_2) e a água mantêm contato por um curto período de tempo, enquanto o segundo tipo é característico de regiões ativas de mineração, onde a DAM mantêm contato longo com o rejeito, dissolvendo os metais, baixando o pH e aumentando a acidez do efluente.

Pode-se afirmar, portanto, que a mineração de carvão, além de promover a exposição de grandes áreas por meio dos processos de lavra, gera uma quantidade de rejeitos depositados em pilhas ou barragens próximas às áreas mineradas. Estes depósitos, ricos em sulfetos, podem tornar-se fontes geradoras de drenagem ácida com elevados níveis de

metais. Como consequência, os lixiviados podem atingir rios e arroios, promovendo uma ampla dispersão dos contaminantes em solução e na forma particulada (SALOMONS, 1995).

Os cursos d'água que recebem descargas de drenagem ácida apresentam, geralmente, valores de pH na faixa entre 1,5 e 4,0. Pela sua vez, a elevada acidez do efluente promove a dissolução de As e muitos metais, tais como Fe, Al, Zn, Cu, Cd, Ni e Pb, presentes em outros minerais. Uma vez no ambiente aquático, esses metais podem permanecer em solução como íons livres ou na forma de complexos. A captação destes metais na água pelos organismos vivos acontece, principalmente, na forma de cátions livres, através da superfície respiratória ou atravessando diretamente as membranas das plantas e das bactérias (bioacumulação). Muitos metais são transferidos via cadeia alimentar na forma orgânica (bioamplificação), já outros são incorporados pelos animais bentônicos por meio da ingestão de sedimentos (**Figura 3**). (HODSON, 1988).

Figura 3 - Bioacumulação de metais através da cadeia trófica



Fonte: HODSON (1988).

Os íons metálicos, embora sejam necessários para atividades de uma grande variedade de enzimas e para manutenção estrutural de proteínas, são protegidos no interior das proteínas, pois, dessa forma, circundados e isolados, a célula está protegida do efeito tóxico desses metais. Ao contrário, quando livres ou fracamente ligados à superfície das proteínas, DNA, lipídeos ou outras biomoléculas, os íons metálicos são tóxicos mesmo quando encontrados em baixos níveis. (GALARIS et al., 2002).

4.1.3 Riscos toxicológicos

O estudo dos metais vem sendo uma prioridade na esfera mundial, já que muitos deles são tóxicos para os seres humanos. Chumbo, cádmio e arsênio são aqueles que apresentam maiores riscos ambientais em razão de seu uso intenso, sua toxicidade e ampla distribuição. Além desses, alumínio, cobre, manganês, zinco, cromo e cobalto também podem representar risco ao ambiente. (NOALE, 2007).

A toxicidade de um composto qualquer, incluindo os metais, está diretamente relacionada à dose, ao tempo de exposição, à forma física e química dos elementos, à via de administração e de absorção. (PARACELUSUS, 1564; OMS, 1998). A *International Agency for Research on Cancer* – IARC e autores como Grossi (1993; 2001) classificam as substâncias em relação à toxicidade que apresentam, sendo para os metais em estudo:

- Alumínio, cobalto, cobre, ferro, manganês e zinco constituintes de micronutrientes e considerados pouco tóxicos, porém, em concentrações elevadas, são tóxicos (Grupo I);
- Arsênio e níquel apresentam probabilidade de riscos de câncer (Grupo II);
- Chumbo, cádmio e mercúrio apresentam um caráter tóxico significativo (Grupo III).

A diferença entre os compostos orgânicos tóxicos e os metais é que estes últimos não são degradáveis, facilitando sua acumulação nos componentes abióticos e bióticos do ambiente, podendo, portanto, manifestar sua toxicidade. (BAIRD, 2002). Tautocronicamente, a maioria dos metais pode sofrer acumulação na biota, desde as plantas aquáticas e os invertebrados, até os peixes e os mamíferos, sabendo que, quanto maior é o nível trófico do organismo, maior a concentração do metal. AZEVEDO et al., (2003), podendo apresentar efeitos tóxicos sérios para a saúde humana (**Quadro 2**).

Quadro 2- Alguns estudos sobre efeitos toxicológicos de metais em humanos

METAL	EFEITO	REFERÊNCIA
Chumbo	Distúrbios no sistema nervoso, anemia e síntese reduzida de hemoglobina, problema cardiovascular, alterações no metabolismo ósseo, na função renal e na reprodução.	Burger et al. (2005); White et al. (2007)

Continua

METAL	EFEITO	REFERÊNCIA
Níquel	Irritação gastrointestinal, reação cutânea adversa e concentrações elevadas de níquel em tecidos têm sido associadas com quadros clínicos de infarto de miocárdio, toxemia e câncer.	Cronin et al. (1980); OMS (1998)
Manganês	Interfere na atuação do ferro na produção da hemoglobina do sangue. Em doses altas, pode causar apatia, irritabilidade, dores de cabeça, insônia e fraqueza nas pernas.	Nascimento et al. (2002).
Cobre	Erosão no epitélio gastrointestinal associado à necrose centrilobular do fígado e necrose tubular dos rins, anemia, doença de Wilson.	Barceloux (1999); Araya et al. (2005); Brewer (2008).
Alumínio	Doença de tipo neurotóxicas, como neurodegeneração, encefalopatia, demência dialítica, doença de Alzheimer e alterações neurocomportamentais.	Corain et al. (1996); Zatta et al. (1998); Klein (2005); Meyer-Baron et al. (2007).
Mercúrio	Bioamplificação, resultando em síndromes neurológicas em adultos que se alimentam de peixe exposto ao metilmercúrio; acumulação no fígado e nos rins; efeitos imunotóxicos e teratogênese.	Warfvinge et al. (2000); Fant et al. (2001); Gundacker et al. (2006).
Ferro	Quando a ingestão de Fe é 5 a 10 vezes maior do que a necessária, pode causar lesões no pâncreas com aparecimento de diabetes, incidência de carcinoma hepático e pigmentação na pele.	Lima et al. (2004); Pereira (2010).
Cádmio	Considerado como elemento etiológico para vários processos patológicos no home (ex. tumores testiculares, disfunção renal, hipertensão, arteriosclerose, doenças crônicas e envelhecimento). Substitui bioquimicamente o zinco, resultando tóxico.	Salado et al. (1987); OMS (1998).
Cobalto	O Co é considerado um micronutriente essencial e sua função está relacionada à composição da vitamina B12, porém não existem dados sobre efeitos adversos à saúde.	-
Arsênico	Tóxico e possivelmente carcinogênico.	OMS (1998)
Zinco	Elemento essencial, porém fitotóxico em níveis elevados.	OMS (1998)

Fonte: Adaptada de Castro et al. (2007).

4.1.4 Tratamentos convencionais da DAM

Conforme exposto, as reações de geração de DAM podem ser chamadas de *autocatalíticas*, porque apresentam um difícil controle. No

entanto, existem métodos para seu controle, gerenciamento dos elementos poluentes, minimização do impacto, redução de custos, multas, manuseio e transporte/depósito de resíduos, conhecidos como métodos primários ou de prevenção, secundários ou de contenção e terciários ou de remediação, mostrados de forma sintética no **Quadro 3**.

Quadro 3 - Sistemas de controle da drenagem ácida de mina (DAM)

MÉTODO	OBJETIVO	TÉCNICAS
PRIMÁRIO OU PREVENÇÃO	Deter/reduzir a velocidade de geração de ácido, com o impedimento de contato entre os sulfetos e a água e ar, ou modificação de outros parâmetros do sistema (pH, etc.)	<ul style="list-style-type: none"> • Barreira (Remoção/isolamento de sulfetos; exclusão do oxigênio; disposição de rejeitos no mar, exclusão da água, etc.); • Químico (Controle de pH); • Bacteriológico (Controle e inibição da atividade bacteriana)
SECUNDÁRIO OU CONTENÇÃO	Ajudar na prevenção e redução da migração de DAM ao ambiente. Usados fundamentalmente para a remoção de íons metálicos.	<ul style="list-style-type: none"> • Desvio da água superficial; • Intercepção de águas subterrâneas; • Redução da infiltração.
TERCIÁRIO OU REMEDIAÇÃO	Coletar e tratar a DAM	<ul style="list-style-type: none"> • Sistemas ativos; • Sistemas passivos.

Fonte: Adaptado de Escobar (2008).

De forma lógica, cabe pensar que os métodos de prevenção são preferíveis aos outros, por mitigar e/ou diminuir os impactos na fonte, manifestados pelo desenvolvimento de pesquisas nos últimos anos, mostrando-se efetivos, como, por exemplo, a aplicação de cinzas pesadas resultantes da queima de carvão mineral como cobertura seca em rejeitos piritosos (GALATTOY et al., 2007). No entanto, a situação atual na Bacia Carbonífera catarinense de forma geral mostra a existência de um elevado número de cursos d'água já comprometidos pela DAM. Eles são, neste ponto, ineficientes à aplicação de métodos preventivos, demandando a aplicação dos métodos terciários ou de remediação, no intuito de retificar/mitigar os impactos do DAM já originados. Estes métodos de remediação podem ser sistemas ativos ou passivos.

Os sistemas de tratamento ativos ou convencionais consistem na agregação de substâncias alcalinas, que neutralizem os compostos ácidos, e permitem a formação de precipitados, requerendo, portanto, três processos diferentes (ROBINSON-LORA & BRENNAN, 2009):

- Adição de um agente de neutralização da acidez;
- Redução do teor em sulfato;
- Remoção dos metais dissolvidos.

A variedade de substâncias alcalinas que pode ser empregada é bastante ampla, como cal viva (CaO), carbonato de sódio, soda cáustica, amoníaco, peróxido de cálcio, etc. Dentre todos, a cal viva é a mais amplamente usada. Ela, na presença de água, forma e dissocia o hidróxido de cálcio (**Equação 5 e 6**). A dissolução do hidróxido de cálcio aumenta o pH do médio aquoso e propicia a precipitação dos metais em forma de hidróxido (**Equação 7**) (SALAZAR et al., 2003).



*Onde Me^{2+} é a espécie divalente do metal considerado

A precipitação dos metais não é imediata; uma vez adicionada à solução alcalina, deve-se exceder o nível umbral específico para cada metal (**Quadro 4**), já que a formação do precipitado depende da constante do produto de solubilidade e, portanto, do pH do meio aquoso. (DIZ, 1997)

Quadro 4 - pH de precipitação os íons metálicos

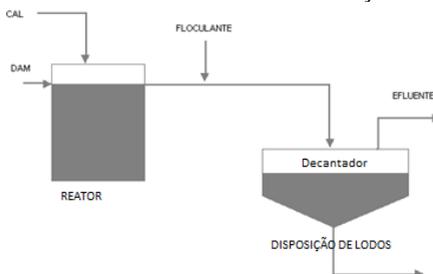
HIDRÓXIDO	pH
Fe ³⁺	3
Al ³⁺	5 – 9
Ni ²⁺	8
Fe ²⁺	8 – 9
Zn ²⁺	9

Fonte: Elaborado pelo autor.

Desta forma, nas estações de tratamento convencional, a DAM é neutralizado em um tanque de mistura, pela adição controlada de CaO para atingir o pH almejado (**Figura 4**). Após, o lodo entra em contato com um floculante na base de polímero diluído e alimenta um decantador para separação das fases sólida e líquida. O lodo é coletado

na parte inferior do decantador e bombeado para sua disposição e transporte. O líquido clarificado pode ser normalmente liberado em um corpo receptor, ainda que, às vezes, este processo seja complementado com um filtro de areia para diminuição dos sólidos suspensos (VILLACHICAY et al., 2005).

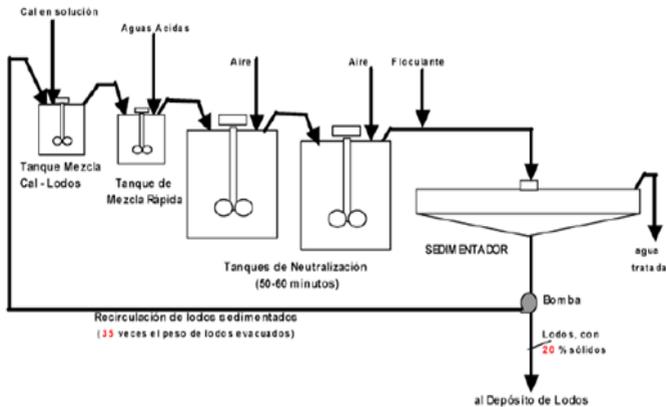
Figura 4- Tratamento convencional de neutralização com cal de DAM



Fonte: Villachicay et al. (2005)

De acordo com as características locais, a complexidade do processo e a concentração de metais na saída, o conteúdo de sólidos no lodo pode variar em teores de 1% a 30%. Assim, Villachica et al. (2005) destacam novos enfoques para esta tecnologia, desenvolvidos no Canadá, e conhecida como Lodos de Alta Densidade – HDS (*High Density Sludge*) que, atualmente, pode ser considerado como o processo padrão mais empregado no âmbito industrial na América Latina para o tratamento da DAM. A diferença do método tradicional é que o HDS contata o lodo recirculado com lodos para neutralizar, pelo que reduz o consumo de água e otimiza sua recuperação e recirculação (**Figura 5**). (VILLACHICAY et al., 2005).

Figura 5 - Diagrama de fluxo do tratamento DAM por HDS



Fonte: Villachicay et al. (2005)

No Brasil, nas cidades de Charqueadas/RS, Siderópolis/SC e na cooperativa Cooperminas de Santa Catarina, foram aplicados tratamentos ativos convencionais, com base na precipitação química dos metais, como hidróxidos ($Me(OH)_x$), pela neutralização do efluente, seguida pela agregação dos precipitados através de mecanismos de floculação e separação sólido-líquido por flotação por ar dissolvido (FAD) ou sedimentação lamelar (SL) com resultados apropriados. (RUBIO et al., 2009).

Porém, e ainda que o uso da cal para o tratamento DAM tenha sido durante muito tempo o método padrão de tratamento por ser simples e eficaz, ele apresenta vantagens e desvantagens sob a perspectiva ambiental (**Quadro 5**).

Quadro 5 - Vantagens e desvantagens do método convencional com CaO

DESVANTAGENS	VANTAGENS
<ul style="list-style-type: none"> • Grande volume de lodo; • Lodos produzidos após tratamento são ricos em metais e com grande quantidade de água; • Tratamento especial dos lodos, com elevados custos de tratamento e para sua disposição; • Alta demanda energética dos métodos para redução da água nos lodos (custos econômicos e impactos secundários); 	<ul style="list-style-type: none"> • Eficiência da tecnologia comprovada; • Eficaz para o tratamento das águas muito ácidas; • Independência do processo das variações de temperatura ambiental (dia/noite e/ou estacionais); • Adaptabilidade do processo a mudanças na qualidade da água ou quantidade; • Estações e funcionamento simples;

Continua

Conclusão

DESVANTAGENS	VANTAGENS
<ul style="list-style-type: none"> • Necessidade de grandes áreas para disposição dos lodos; • Lodo resultante quimicamente complexo e instável. 	<ul style="list-style-type: none"> • Água resultante de boa qualidade.

Assim, os métodos de tratamento convencionais acabam apresentando custos elevados pela grande quantidade de reagentes e demanda energética necessária. Por isto, em muitos casos, eles não podem ser mantidos depois de finalizada a vida útil da mina, embora o problema das águas ácidas possa perdurar durante centenas de anos. (YOUNGER, 1997).

Frente esta situação, os métodos de tratamento passivos apresentaram-se como uma ótima alternativa com base nos bons resultados comprovados na neutralização do pH e eliminação de metais dissolvidos, e nos requerimentos energéticos e de manutenção escassos. O seu baixo custo pode ser assumido durante longos períodos de tempo mesmo que a exploração feche. (LÓPEZ PAMO, 2002).

Os processos físicos, químicos e biológicos que acontecem nos banhados (*wetlands*) constituem as bases dos métodos passivos, em que certas características para a eliminação dos metais e neutralização do pH são modificadas de forma favorável. Os métodos mais destacados são apresentados a seguir, e podem ser encontrados em funcionamento de forma individual ou combinada:

- *Lagoas aeróbias artificiais*

Nas lagoas aeróbias são reproduzidos os fenômenos e processos das lagoas naturais. Elas criam um ambiente apropriado para o desenvolvimento de plantas (*Thipha*, *Equisetum*, etc.) selecionadas em função da variedade e concentração de metais presentes no afluente a ser tratado (PIRAMID Consortium, 2003), comunidades de organismos (algas, protozoos e bactérias), e musgos (*Shagnum*), os quais participam na depuração da água.

As lagoas abrangem grandes superfícies e apresentam uma lâmina superficial de água que alaga o substrato, onde se desenvolve a biomassa vegetal. O fluxo da água na lagoa deve permitir atingir o tempo de retenção necessário para que aconteçam os lentos processos de depuração (**Figura 6**). (USEPA, 2000).

Entre os inúmeros processos que acontecem dentro das lagoas aeróbias artificiais cabe destacar a filtração da matéria orgânica em

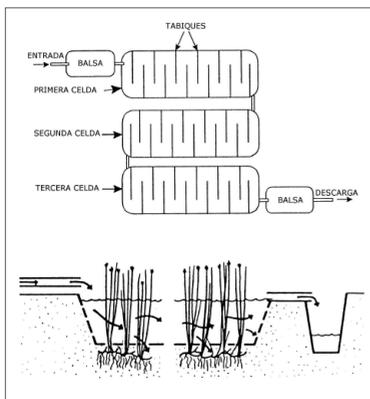
suspensão, a adsorção dos metais e troca iônica nos materiais do substrato, a bioacumulação de metais nas raízes e partes emergentes das plantas, além da precipitação de óxidos e hidróxidos metálicos por meio de reações de oxidação e hidrólise (KNIGHT-PIESOLD, 2002).

- *Lagoas anaeróbias*

Nas lagoas anaeróbias, a altura da lâmina de água deve ser superior a 30 cm para favorecer as condições anóxicas necessárias para o correto funcionamento. Esta lâmina cobrirá o substrato permeável, formado na sua maioria por material orgânico (turba, esterco, composto, etc.) que se encontra misturado ou disposto sob uma camada de calcário. A finalidade do substrato orgânico é eliminar o oxigênio dissolvido, reduzir Fe^{3+} a Fe^{2+} e gerar alcalinidade mediante processos químicos ou intervenção de microrganismos. Sobre o conjunto do substrato se desenvolve a vegetação emergente característica das lagoas, a qual ajuda na estabilização do substrato, além de aportar matéria orgânica adicional. (USEPA, 2000).

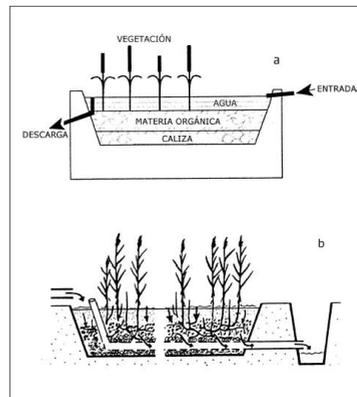
Dependendo da forma de circulação da água, estas lagoas podem ser classificadas como de fluxo horizontal ou superficial e de fluxo vertical ou subsuperficial (**Figura 7**). Nestas últimas é assegurada uma maior reatividade do afluyente com o substrato. (USEPA, 2000).

Figura 6- Estrutura esquemática das lagoas aeróbias artificiais



Fonte: USEPA (2000)

Figura 7 - Estrutura esquemática das lagoas anaeróbias de fluxo horizontal (a) e vertical (b)



Fonte: USEPA (2000)

- *Dreno anóxico calcário (DAC)*

O DAC consiste em uma valeta cheia de cascalho de calcário ou outro material calcário, fechada no teto por uma camada de terra argilosa ou uma geomembrana impermeável. A valeta instala-se a 1-2 m de profundidade para manutenção das condições anóxicas. A DAM flui no interior da valeta, provocando a dissolução calcária, que gera alcalinidade ($\text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$), e eleva o pH da água (**Figura 8**). A única finalidade de uma DAC é a conversão de águas com acidez em águas com excesso de alcalinidade. (USEPA, 2000).

Os fatores que afetam a dissolução do calcário na água são o pH e a pressão parcial de dióxido de carbono (pCO_2). Ambos os fatores encontram-se inter-relacionados, já que o aumento da pCO_2 provocará a diminuição do pH, sendo a dissolução do calcário maior em pH ácidos. Portanto, ao se tratar de um sistema fechado, será incrementada a pCO_2 , e o pH ácido da DAM favorecerá a dissolução do calcário, aportando uma alcalinidade ao sistema acima dos níveis previsíveis se o sistema for aberto. Devido às condições anaeróbias do sistema, evita-se a precipitação de óxidos e hidróxidos e, deste modo, o recobrimento do cascalho de calcário, mantendo-se sua eficácia como fonte geradora de alcalinidade. (MOREIRAY et al., 2003).

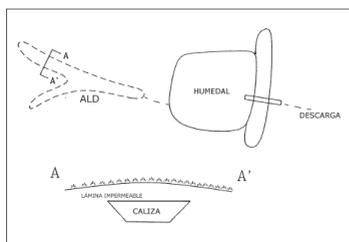
Os sistemas DAC são apropriados para tratar DAM com escasso oxigênio dissolvido ($\text{OD} < 2\text{mg L}^{-1}$) e conteúdos de Fe^{3+} e Al^{3+} inferiores a 1 mg L^{-1} . Essas concentrações limites para o oxigênio e o Fe^{3+} encontram-se unicamente em águas da atividade mineira subterrânea antes da sua circulação pela superfície. A existência de Fe^{3+} e Al^{3+} acima deste limites poderia inutilizar o sistema pelo recobrimento do cascalho de calcário e diminuição da porosidade, devido aos precipitados. (KNIGHT-PIESOLD, 2002).

- *Sistemas de produção sucessiva de alcalinidade (SAPS)*

Os SAPS foram desenvolvidos por Kepler & McCleary (1994) no intuito de solucionar o problema da grande superfície necessária nas lagoas anaeróbias e de precipitação dos hidróxidos de Fe e Al nos sistemas DAC. Um SAPS (ou lagoa anaeróbia de fluxo vertical) pode ser considerado como um sistema de tratamento integrado de lagoa orgânica e DAC, buscando objetivos combinados, como a redução de sulfato e retenção metálica (objetivo da lagoa orgânica) e o incremento da alcalinidade (objetivo DAC).

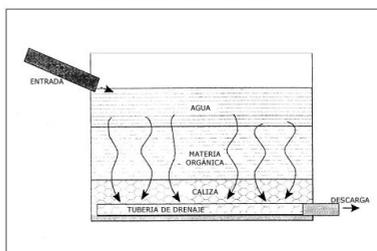
Os SAPS consistem em um tanque onde, no seu interior, serão depositados dois substratos, material alcalino e compostos orgânicos, submersos 1 e 3 metros respectivamente no afluente, que é drenado pela parte inferior por meio de tubulações (**Figura 9**). O substrato interior é pedra calcária (0,5 a 1 m de espessura) e serve para neutralizar o pH do efluente. Por outra parte, a capa superior de material orgânico (0,1 a 0,5 m de espessura) eliminará o oxigênio dissolvido da água, reduzindo o sulfato e transformando Fe^{3+} em Fe^{2+} , evitando assim a precipitação do hidróxido Fe^{3+} sob a camada de pedra calcária. (KEPLER & MCCLEARY, 1994).

Figura 8 - Estrutura esquemática do tratamento combinado DAC e lagoa



Fonte: USEPA (2000)

Figura 9 - Estrutura esquemática da disposição dos substratos e direção do fluxo no SAPS



Fonte: USEPA (2000)

Estes sistemas estão desenhados para tratar águas ácidas com concentrações de Fe^{3+} e Al^{3+} superiores a 1mg/L, porém, concentrações mais elevadas de Al poderiam formar um precipitado na pedra calcária e nas tubulações, alterando o rendimento do sistema no seu conjunto (WATZLAF et al., 2000).

- *Barreiras reativas permeáveis (PRB)*

Caso a DAM se manifeste no fluxo subterrâneo, o dispositivo de tratamento passivo deverá se configurar como uma barreira permeável e reativa disposta perpendicularmente na direção do fluxo, reduzindo a quantidade de sólidos dissolvidos (sulfatos e metais principalmente) e incrementando o pH. (GIBERT, 2002).

Sua construção consiste em uma valeta transversal ao fluxo, a qual se encontra cheia com diversos tipos de materiais reativos (calcário, matéria orgânica, limaduras de Fe, etc.). Assim, os processos depuradores no interior das PRB são a redução bacteriana dos sulfatos, a

retenção dos metais precipitando, como sulfetos, e o incremento do pH, principalmente pela dissolução da pedra calcária. (USEPA, 2000). Este tipo de tratamento passivo é, sem dúvidas, o menos experimentado e pesquisado, embora os resultados preliminares existentes sejam aceitáveis para o tratamento da DAM.

4.2 BIOPOLÍMEROS

Geralmente, e como supracitado, os custos do tratamento convencional dos efluentes da mineração são elevados dada a grande quantidade de agentes precipitantes necessária para tal fim e a demanda energética e operacional do tratamento.

Em contraste, os biopolímeros são substâncias de ocorrência natural, abundantes, renováveis, não são tóxicos e possuem baixo custo. Por estas características, alguns biopolímeros, tanto os naturais quanto os modificados, são interessantes agentes adequados na remediação de água em grandes quantidades, dadas as suas características e aplicabilidades, tais como (VELAZQUEZ, 2006):

- Coagulante primário para águas residuais de alta turbidez e alta alcalinidade.
- Floculante para remoção de partículas coloidais sólidas e óleos de peixe.
- Captura de metais e pesticidas em soluções aquosas.

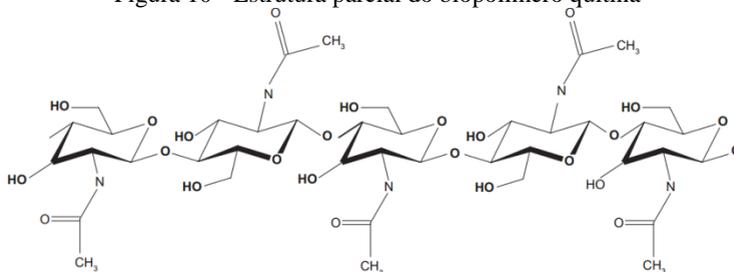
Dentre os polímeros naturais existentes destaca-se a quitina, disponível em grande quantidade no processamento da indústria pesqueira. (SPINELLI, 2001).

4.2.1 Generalidades da quitina

A quitina é um polissacarídeo nitrogenado, de origem natural, branco, duro e cristalino. Foi isolado pela primeira vez por Braconnot em 1811 a partir de fungos superiores e, pela sua origem, foi denominado “*fungina*”. (BRANCONNOT, 1811). O nome de quitina (do grego *tunic*, envoltura) deve-se a Odier, que, em 1823, isolou-a usando escaravelhos em soluções ácidas. (ODIER, 1823).

Quimicamente, trata-se de um polímero de alto peso molecular, composto por unidades de N-acetil-2-amino-2-desoxi-D-glicose unidas entre elas por enlaces glicosídicos β (1 \rightarrow 4) formando uma cadeia linear com algumas das unidades monoméricas desacetiladas (**Figura 10**).

Figura 10 - Estrutura parcial do biopolímero quitina

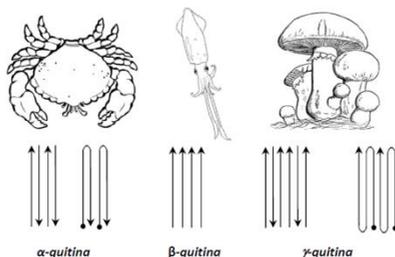


Fonte: BORGOGNONI et al. 2006.

Encontra-se amplamente distribuída na natureza e, depois da celulose (matéria base do papel), é o segundo polissacarídeo em abundância. Sua principal fonte são os exoesqueletos de muitos crustáceos e moluscos, as asas de insetos artrópodes, as paredes celulares de fungos, dentre outras (DUTTAY et al., 2002).

Estudos de difração por raios X identificaram três formas polimórficas de quitina na natureza, denominadas como *alfa* (α), *beta* (β) e *gamma* (γ) quitina. Estas formas polimórficas diferem tanto pela sua disposição na região cristalina (empacotamento, disposição ou ordenamento, e nas polaridades das cadeias adjacentes dentro das celas cristalinas) quanto na sua origem biológica, como mostrado na **Figura 11**. A α - e β -quitina representam as formas mais estudadas, enquanto para a γ -quitina existem poucos dados publicados na bibliografia pela natureza inusual deste tipo de forma polimórfica. (JANGY et al., 2004).

Figura 11 - Estruturas polimórficas da quitina na natureza e exemplos de cada um (As setas representam a disposição das cadeias poliméricas)



Fonte: ONARY et al., 2004.

4.2.2 Potencialidades da quitina e seus derivados

Apesar de a quitina ter sido descoberta há séculos, seu estudo e aplicação só se intensificaram por volta de 1970, quando se observou o grande potencial de aplicação que apresentavam tanto a quitina como a quitosana. (KNORR, 1991; HONG, 1996).

A quitina só foi produzida industrialmente pela primeira vez em 1971 no Japão. E, em 1986, o Japão já possuía quinze indústrias produzindo quitina e quitosana em escala comercial. (HIRANO, 1989).

Atualmente, estes polissacarídeos têm se destacado consideravelmente nas pesquisas e aplicações, sendo até mesmo considerados um dos materiais de maior potencial para o futuro próximo. Esta afirmação vem sendo tomada com base na grande versatilidade de aplicações encontradas para estes biopolímeros e muitos de seus derivados (**Quadro 6**).

Quadro 6 - Áreas de emprego da quitina e derivados

ÁREA	EMPREGO
Biomédica	Biomembranas artificiais Sutura cirúrgica
Farmacêutica	Liberção controlada de drogas Agente cicatrizante Aditivo de medicamentos Controle de colesterol Lente de contato
Cosmética	Umectante Fungicida Bactericida
Indústria Alimentos	Aditivos alimentares Nutrição animal Embalagem biodegradável para alimentos
Biotecnologia	Imobilização de enzimas e de células Separação de proteínas Cromatografia Agente antibactericida
Indústria têxtil e de papel	Tratamento de superfície Filmes para a indústria fotográfica

Fonte: Adaptada de Kumar (2000); Teng et al. (2001) e Jaafari et al. (2001).

Com base em pesquisas pretéritas, pode-se afirmar que a quitina é um excelente adsorvente de íons metálicos, especialmente em condições fortemente ácidas, sendo capaz de remover elementos como alumínio, arsênio, cromo, cobre, ferro, manganês, níquel e zinco de soluções

aquosas (MCAFEE et al., 2001; FRANCO et al., 2004; VIJAYARAGHAVAN et al., 2005) e tem sido utilizada com sucesso no tratamento de água de poço (LOBO-RECIO et al., 2013; TARPANI, 2012), no tratamento de efluente têxtil (SIMIONATO et al., 2006), no tratamento de efluentes de mineração (DAUBERT et al., 2007; ROBINSON-LORA et al., 2009; GAMAGE et al., 2007) e de diversas áreas da indústria alimentícia, formulações farmacêuticas e cosméticas. (GILDBERG et al., 2001; PETER, 1995). Porém, como pode ser apreciado na **Tabela 1**, a quitosana, um derivado desacetilado da quitina, tem sido muito mais utilizada, apesar de seu maior custo.

O mecanismo da remoção de metais dissolvidos pela quitina tem sido atribuído a processos de adsorção física a valores baixos de pH e à precipitação de hidróxidos metálicos insolúveis a valores de pH superiores a 6 (seis).

Além disso, o carbonato de cálcio que acompanha a quitina procedente de casca de crustáceos apresenta a vantagem adicional de ser capaz de elevar a alcalinidade do efluente sem necessidade de adicionar cal, visto que as cascas de crustáceos (inclusive os camarões) são formadas por 13-42% de quitina, 30-40% de proteínas e 30-50% de carbonato de cálcio, além de pigmentos e lipídeos em pequena quantidade. (SYNOWIECKIY et al., 2003). Finalmente, a quitina é muito adequada para uso em sistemas que operam em contínuo, dada sua natureza sólida, porosidade adequada e não tendência a se encher em meio aquoso. (ROBINSON-LORA et al., 2009).

Tabela 1 - Sínteses de pesquisas com quitina e quitosana para adsorção de cátions metálicos

Material	Cátion metálico	Referência
Nanopartículas de quitosana magnética/Fe ₃ O ₄	Cu ²⁺	CHANG e CHEN, 2005
Nanopartículas de quitosana magnética/Fe ₃ O ₄	Co ²⁺	CHANG et al, 2006
Quitosana 'cross linked'/Epicloridrina	Cu ²⁺ ; Zn ²⁺ ; Pb ²⁺	CHEN et al, 2008
Partículas de quitosana (camarão)	Cu ²⁺	CHU, 2002
Quitosana/pectina	Pb ²⁺ ; Hg ²⁺ ; Cd ²⁺	DEBBAUDT et al, 2004
Quitosana 'cross linked'/éter N,N'-dialil dibenzo 18-crown-6 crown	Pd ²⁺ ; Ag ⁺	DING et al, 2006
Carapaça de caranguejo	Cd ²⁺	EVANS et al, 2002
Quitosana/alginato	Cu ²⁺ ; Co ²⁺ ; Cd ²⁺	GOTOH et al, 2004
Quitosana (asas de moscas domésticas)	Fe ³⁺ ; Cu ²⁺ ; Pb ²⁺ ; Zn ²⁺ ; Ni ²⁺ ; Mn ²⁺	GYLIENE et al, 2002
Quitosana (fungos)	Cu ²⁺	HU et al, 2004
Flocos de quitosana (lagosta)	Cu ²⁺ ; Ni ²⁺ ; Zn ²⁺	JUANG e SHAO, 2002
Quitosana/2[-bis-(piridilmetil) aminometil] 4-metil-6-formil-fenol	Cu ²⁺	JUSTI et al, 2004
Quitosana/N-(3,4-dihidroxibenzil)	Cu ²⁺ ; Cd ²⁺ ; Ni ²⁺ ; Zn ²⁺	KLUG et al, 1998
Resina de quitosana-tripolifosfato	Cu ²⁺	LEE et al, 2001
Cápsulas de hidrogéis quitosana/celulose	Cu ²⁺	LI e BAI, 2005
Quitosana/anidrido succínico	Cu ²⁺	LIMA e AIROLDI, 2003
Quitosana	Cu ²⁺	LIMA e AIROLDI, 2004
Quitosana/ <i>u</i> -N,O-succinada	Cu ²⁺	LIMA et al, 2006 ^a
Quitosana/celulose	Cu ²⁺	LIU e BAI, 2005
Quitosana	Cu ²⁺	MONTEIRO Jr. e AIROLDI, 1999a
Partículas de quitosana	Pb ²⁺	MONTEIRO Jr. e AIROLDI, 1999b
Quitosana 'cross linked'/Epicloridrina; quitosana 'cross linked'/gluteraldeído; quitosana 'cross linked'/éter diglicidil	Cu ²⁺ ; Fe ²⁺ ; Fe ³⁺	NG et al, 2003
Cápsulas de quitosana/álcool polivinílico	Cu ²⁺	NGAH et al, 2002
Quitosana (bicho-da-seda)	Pb ²⁺ ; Ni ²⁺ ; Cu ²⁺ ; Fe ²⁺	NGAH et al, 2005
Carapaça de caranguejo	Ni ²⁺	NGAH et al, 2004
Nanopartículas de quitosana	Pb ²⁺	PAULINO et al, 2007
Quitosana/Ácido 3-nitro-4-amino benzóico	Mo ⁶⁺	PAULINO et al, 2008
Partículas de quitosana (caranguejo)	Cu ²⁺ ; Cr ⁶⁺	PRADHAN et al, 2005
Flocos e cápsulas de quitosana 'cross linked'/xantada	Cr ⁶⁺	QI e XU, 2004
Quitosana	Al ³⁺	SABARUDIN et al, 2007
Partículas de quitosana	Hg ²⁺	SAG e AKTAY, 2002
Sal quaternário de quitosana	Cr ⁶⁺	SANKARAMAKRISHNAN et al, 2006
Quitosana/N,O-carboximetil quitosana	Cu ²⁺	SEPTHUM et al, 2007
Quitosana 'cross linked'/Diisocianato-hexano	Cu ²⁺ ; Zn ²⁺ ; Pb ²⁺ ; Mn ²⁺ ; Cd ²⁺ ; Hg ²⁺	SHAFAEI et al, 2007
Cápsulas de quitosana/álcool polivinílico	Cu ²⁺ ; Ni ²⁺	SPINELLI et al, 2004
		SUN e WANG, 2006
		TRIMUKHEN et al, 2007
		TRIMUKHEN e VARMA, 2008
		VALENTINI et al, 2000

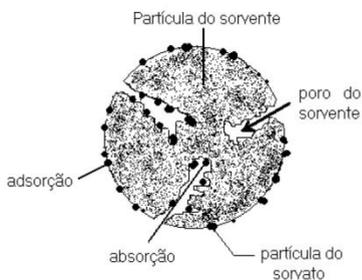
Fonte: Chaves (2009)

4.2.3 Processo de sorção

O termo sorção é uma expressão genérica utilizada para definir um processo no qual um componente move-se de uma fase para se acumular em outra, geralmente, para casos em que a segunda fase é sólida. (GRACIANO, 2004). A sorção abrange os processos de adsorção e absorção.

A diferença fundamental entre esses dois processos é que na adsorção o sorvato é retido (adsorvido) na superfície externa do material sorvente, e no processo de absorção o sorvato é retido na estrutura interna do material sorvente (**Figura 12**).

Figura 12 - Processo de adsorção e absorção



Fonte: MONTANHER et al. (2007)

As moléculas e íons podem se ligar ao sólido sorvente de forma física ou química. Na sorção física (também chamada de fisiossorção) há uma interação de van der Waals (interação de dispersão ou interação de dipolo-dipolo, por exemplo) entre o sorvato e o sorvente. As interações de Van der Waals são de longo alcance, mas fracas.

Na sorção química (também chamada de quimiossorção) as moléculas ou íons unem-se ao sorvente por ligações químicas (usualmente covalentes) e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número máximo de coordenação. (ATKINS et al., 2004). Igualmente, o processo inverso à sorção, ou seja, a liberação do sorvato retido no material sorvente é denominado dessorção (ATKINS et al., 2004). No caso dos processos em que o sorvato se encontra em fase líquida, a dessorção pode ser promovida com o uso de uma solução extratora apropriada, de pH e força iônica adequados para recuperar o sorvato retido.

- *Cinética do processo de sorção*

O conhecimento da cinética do processo de sorção é importante, pois fornece informações valiosas quanto ao mecanismo desse processo, além de indicar a velocidade de sorção que, no processo de tratamento de um efluente, irá determinar o tempo de residência do sorvato na interface solução/material sorvente. Portanto, é importante ser capaz de prever a velocidade com que um sorvato é removido da solução, de modo a desenvolver e dimensionar sistemas de sorção apropriados para a remediação de efluentes. (MCKAY et al., 1999). Neste sentido, assume-se que o processo de sorção acontece através da sucessão de passos (MONTANHER et al., 2007; XIANGLIANG et al., 2005), onde a transferência para o filme e retenção no sítio ativo não são considerados limitantes, uma vez que o processo de agitação é suficiente para evitar um gradiente de concentração na solução, e a retenção nos sítios ativos é vista como um mecanismo praticamente instantâneo. Portanto, a difusão externa e a difusão intrapartícula são consideradas os passos controladores do processo de sorção. (MONTANHER et al., 2007).

Vários modelos matemáticos têm sido testados para analisar a cinética do processo de sorção na quitina e seus derivados; entre eles, os mais utilizados e os que melhor se adéquam aos dados experimentais são os modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergren, de pseudo-segunda ordem de Ho e Mckay, de difusão intrapartícula e a Equação de Elovich. (TSENG et al., 2001).

A expressão do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren foi a primeira equação a ser utilizada para a adsorção de líquidos em sólidos, estando baseada na capacidade de sorção do sólido sorvente (**Equação 8**):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Nesta expressão, q_e e q_t são as quantidades de sorvato retidas (mg) por grama do sorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem. Integrando para as condições limites, $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, a equação pode ser rearranjada na forma linearizada (**Equação 9**):

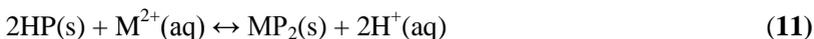
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (9)$$

Esse modelo considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material sorvente. A aplicabilidade do modelo de pseudo-primeira ordem é verificada quando da representação gráfica de $\log (q_e - q_t)$ versus t é obtida uma reta. (MCKAY et al., 1999).

Por outra parte, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem de Ho e Mckay é baseado na sorção em fase sólida e assume que o processo é de sorção química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o sorvente e sorvato, conforme exemplificado nas Equações químicas 10 e 11:



Ou



Onde, P^- e HP são sítios ativos polares presentes no material sorvente e M^{2+} são íons metálicos divalentes. A lei de velocidade para as reações é expressa como (**Equações 12 e 13**):

$$\frac{dP_t}{dt} = k(P_e - P_t)^2 \quad (12)$$

Ou

$$\frac{dHP_t}{dt} = k(HP_e - HP_t)^2 \quad (13)$$

Nestas expressões, P_t e HP_t correspondem ao número de sítios ativos ocupados no sorvente no tempo t e P_e e HP_e ao número de sítios ativos disponíveis no sorvente no equilíbrio. Assumindo que a capacidade de sorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados no sorvente, a lei de velocidade pode ser reescrita como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

Nesta equação, k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem. Rearranjando a expressão (**Equação 14**) obtém-se a **Equação 15**:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (15)$$

Integrando para as condições limites, $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, a equação acima pode ser reescrita na forma linearizada (**Equação 16**):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (16)$$

E a velocidade de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) pode então ser calculada pela **Equação 17**:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (17)$$

A aplicabilidade do modelo cinético de pseudo-segunda ordem será verdadeira se o gráfico t/q_t versus t for linear (MCKAY et al., 1999).

Caso os modelos acima não forneçam um mecanismo definitivo, o modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris pode ser testado. (WU et al., 2001). Neste modelo, a etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência de um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo. (HO & MCKAY, 1999). Neste caso, a adsorção seria dada pela **Equação 18**.

$$q_t = k_{in} t^{1/2} + C \quad (18)$$

Onde K_{in} é a taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) e C a constante relacionada com a espessura da camada de difusão (mg g^{-1}). A aplicabilidade do modelo cinético de difusão intrapartícula será verdadeira se o gráfico q_t versus $t^{1/2}$ for linear. (MCKAY et al., 1999).

Outro modelo aplicado para processos de adsorção é a equação de Elovich. A equação de Elovich é aplicada para cinéticas de quimiossorção e tem sido aplicada com sucesso em processos de cinética de adsorção lenta. (WEBER & MORRIS, 1963). A equação de Elovich é válida para sistemas nos quais a superfície do adsorvente é heterogênea (**Equação 19**)

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha (-\beta q_t) \quad (19)$$

Integrando a equação nas condições $q_t = 0$ em $t=0$ e $q_t = q_t$ para $t=t$, origina-se:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \text{Ln}(t + t_0) - \frac{1}{\beta} \text{Ln}(t_0) \quad (20)$$

Onde α é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), β é uma constante relacionada ao grau de cobertura e à energia de ativação envolvida no processo de quimiossorção (g mg^{-1}) e $t_0 = \frac{1}{\alpha\beta}$. Se t for muito maior que t_0 , a equação cinética pode ser simplificada como:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \text{Ln}(\alpha\beta) - \frac{1}{\beta} \text{Ln}(t) \quad (21)$$

- *Processos de sorção em colunas de leito fixo em escala laboratorial*

Muitos dos estudos de sorção, especialmente aqueles envolvendo biomassas, são conduzidos em sistema de batelada, no qual uma quantidade fixa do sorvente é mantida em contato com um volume fixo da solução do sorvato, sob agitação mecânica, por um determinado tempo. Este sistema é apropriado para caracterizar e entender melhor o processo de sorção; no entanto, tendo em vista uma aplicação prática, não é o mais viável em termos de custo e operação, pois possui problemas, tais como a dificuldade de separar a biomassa depois da sorção e a perda de massa durante a separação causada pelo pequeno tamanho das partículas.

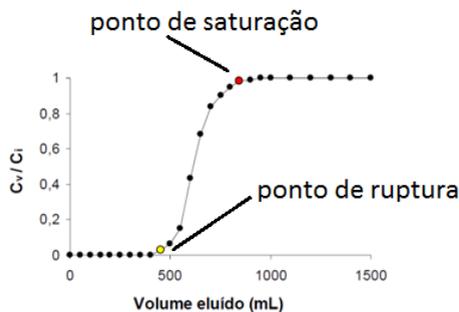
Um processo mais viável é a utilização de um sistema de coluna de leito fixo, em que o material sorvente é empacotado em uma coluna e recebe o fluxo de efluente contendo os íons metálicos. Esse sistema permite a repetição de ciclos sorção/dessorção e, portanto, facilita a reutilização do sorvente. (GUIRARDELLOY et al., 2006).

A dinâmica de transferência de massa de sorvatos da fase fluida para o sorvente, usando sistema de colunas de leito fixo, pode ser obtida das curvas de ruptura (*breakthrough curves*). Estas curvas são obtidas fazendo-se passar o fluido que contém o sorvato através da coluna empacotada com o sorvente selecionado e monitorando-se a concentração de saída do sorvato ao longo do tempo. Uma curva de ruptura é traçada em termos da variação da concentração relativa C_v/C_i , isto é, da variação da razão entre a concentração de saída do sorvato C_v (mg L^{-1}) e a concentração de entrada do sorvato C_i (mg L^{-1}) em função

do tempo ou do volume eluído. (GUIRARDELLO et al., 2006; CHEN et al., 2003).

A **Figura 13** mostra uma curva de ruptura típica. Nessa curva observa-se que todo o sorvato é retido no sorvente até o ponto de ruptura. O ponto de ruptura é definido como o ponto da curva onde a concentração do sorvato no efluente que deixa a coluna é aproximadamente 3 - 5% da concentração do sorvato no influente. A partir desse ponto, a concentração do sorvato no efluente cresce gradativamente até o ponto de saturação, no qual a concentração do efluente é igual à do influente. (CHENY et al., 2003).

Figura 13 - Breakthrough curve (Curva de ruptura)



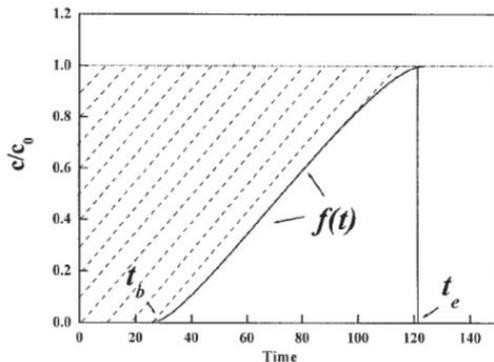
Fonte: CHENY et al. (2003)

Os pontos de ruptura e saturação são dependentes da geometria da coluna, dos dados de equilíbrio do sistema considerado e das condições operacionais, tais como: vazão, altura do leito e concentração do sorvato no influente (BORBA, 2006). Assim, com base nos dados experimentais, pode ser calculada a quantidade máxima adsorvida de cada espécie monitorada pelo biopolímero (**Equação 22**). (ZHOU et al., 2004; TARPANI, 2012; FOLZKE, 2013).

$$q = \frac{(t_e - \int_{t_b}^{t_e} f(t) dt) Q C_o}{w} \quad (22)$$

Onde q é o fluxo ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$), C_o a concentração de metal no afluente ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), w a massa seca do biopolímero (g), $(t_e - \int_{t_b}^{t_e} f(t) dt) Q C_o$ a área tracejada (**Figura 14**), t_b o tempo de avanço e t_e o tempo de saturação, ambos em minutos.

Figura 14 - Curva de ruptura típica em experimentos em coluna



Fonte: ZHOU et al., 2004

A análise das curvas de ruptura e outros dados coletados durante os testes com as colunas em escala laboratorial servirão como base para a implantação de colunas em escala industrial.

4.3 MARCO LEGISLATIVO APLICÁVEL

Embora no Brasil não exista uma legislação específica que regulamente os efluentes da mineração e os corpos de água receptores destes, existem diversas normativas legais para os recursos hídricos, mostradas de forma tabular no **Quadro 7**. Elas estabelecem padrões de concentrações mínimo-máximas de diferentes compostos, no intuito de diminuir os riscos para o meio ambiente e a saúde humana.

Quadro 7 - Enquadramento legal dos padrões hídricos

NORMA		ABRANGÊNCIA / DESCRIÇÃO
Resolução 430, de 13 de maio de 2011	CONAMA	Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.
Resolução 396, de 3 de abril de 2008	CONAMA	Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas, e dá outras providências.
Resolução 54 de 28 de novembro de 2005	CNRH	Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reuso direto não potável de água, e dá outras providências.

Continua

Conclusão

NORMA		ABRANGÊNCIA / DESCRIÇÃO
Resolução 357, de 17 de março de 2005	CONAMA	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
Portaria 17/2002	FATMA	Estabelece os Limites Máximos de Toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens, e dá outras providências.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4 PLANEJAMENTO FATORIAL EXPERIMENTAL

O processo de remoção de acidez e metais da DAM por quitina e/ou casca de camarão deve depender de várias variáveis, principalmente quantidade relativa de biomaterial, tempo de contato sorvato/sorvente, pH e velocidade de agitação.

Como uma estratégia de otimização alternativa ao método de tentativa e erro para encontrar os parâmetros ideais de remediação, utiliza-se o planejamento fatorial, que é mais eficiente quando se trata de otimizações envolvendo diferentes variáveis e suas interações. Essa estratégia permite que várias variáveis ou fatores em diferentes níveis sejam analisados simultaneamente, minimizando o número de tratamentos a serem realizados simultaneamente em um experimento. Além de permitir a visualização do efeito de cada fator sobre uma variável resposta (ou variável dependente), o planejamento fatorial possibilita visualizar o efeito sinérgico da interação desses fatores sobre a variável resposta (BRITO et al., 2002; KAPS & LAMBERSON, 2004; TOLEDO, 2009).

O primeiro passo para a otimização utilizando planejamento fatorial consiste na identificação dos fatores, ou variáveis independentes, que interferem em um processo, ou seja, os fatores responsáveis pela maior variação das variáveis de resposta em estudo. Em seguida, determinam-se os níveis dos tratamentos que serão realizados (RODRIGUES & IEMA, 2005). Após a seleção das variáveis que têm influência nas respostas, passa-se aos delineamentos mais detalhados, que permitirão a otimização, como os delineamentos compostos centrais (DCC).

4.4.1 Delineamento composto central rotacional (DCCR)

Os delineamentos compostos centrais (DCCs) são delineamentos fatoriais simétricos (todos os pontos são equidistantes do ponto central) e de segunda ordem, que possuem características interessantes para a busca de um ponto que dê a resposta ótima: i) um número menor de tratamentos em relação aos fatoriais completos, e ii) o fato de poderem ser realizados sequencialmente, de forma a caminhar no sentido da otimização do sistema. Podem ser do tipo ortogonal ou rotacional. (MATEUS et al., 2001).

O delineamento composto central rotacional (DCCR) é constituído de uma parte fatorial 2^k , uma parte axial (nos níveis $-\alpha$ e $+\alpha$) e pontos centrais. O valor de α define se o delineamento será do tipo ortogonal ou rotacional. (MATEUS et al., 2001).

Os pontos centrais melhoram as estimativas dos efeitos quadráticos e possibilitam graus de liberdade adicionais para o erro. Além disso, os pontos centrais permitem informação extra quanto ao centro da região experimental, onde os melhores valores resposta estão frequentemente localizados. (MATEUS et al., 2001).

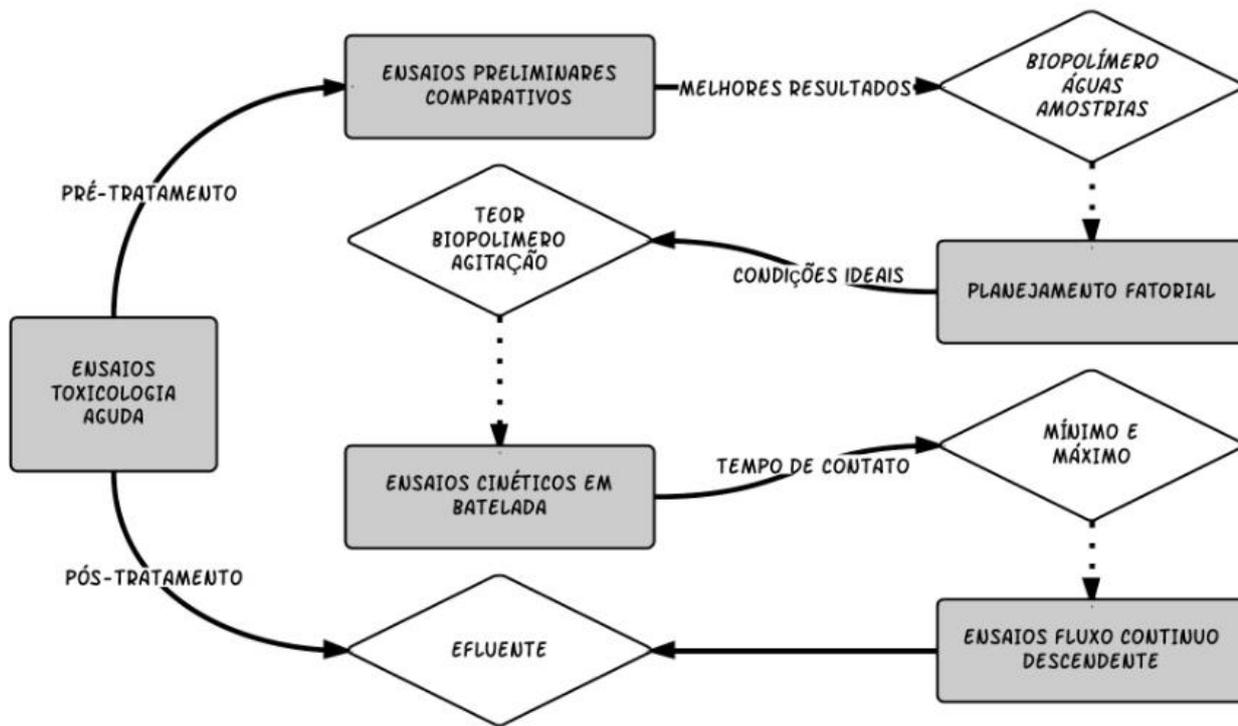
Os resultados são analisados plotando-se em gráficos de superfície de resposta ou contorno, que permitem a visualização do ponto em que a combinação das variáveis leva à melhor resposta. (RODRIGUES & IEMMA, 2005; GONG & CHEN, 1997).

5 METODOLOGIA

Esta pesquisa foi planejada de forma objetiva, apresentando um total de 5 (cinco) etapas diferenciadas, inter-relacionadas e interdependentes, sendo que os resultados de uma etapa foram os dados iniciais da seguinte, conforme apresenta a **Figura 15**.

A metodologia empregada em cada uma das etapas desenvolvidas é apresentada a seguir, destacando-se que muitos dos processos foram padronizados durante todos os ensaios, tais como coleta de amostras, monitoramento de espécies metálicas por colorimetria e monitoramento de ânions por cromatografia iônica dentre outros.

Figura 15 - Fluxograma metodológico da pesquisa



Fonte: Elaborado pela autora

5.1 ENSAIOS PRELIMINARES COMPARATIVOS

5.1.1 Materiais bioadsorventes (Quitina)

Para os ensaios comparativos de substrato utilizou-se quitina comercial (QT) com 70% de grau de pureza e casca de camarão, diferenciando entre corpo (CR) e cabeça (CB) por poderem apresentar diferente concentração de CaCO_3 e quantidade de matéria orgânica associada. O primeiro substrato (QT) (**Figura 16**) refere-se à quitina em flocos quimicamente tratada de uso comercial, fornecida pela empresa Polymar Ciência e Nutrição S.A., com sede em Fortaleza/CE e com certificado de análise especificado na **Quadro 8**.

Quadro 8 - Certificado de análise da quitina fornecida pela empresa Polymar

TESTE	ESPECIFICAÇÃO	RESULTADOS
Origem	Carapaças de crustáceo	De Acordo
Identificação	Conforme prescrito	De Acordo
Aparência	Flocos de cor creme e odor característico	De Acordo
Densidade Aparente	Informativo	0,35g/mL
Perda por dessecação	10,0 % máx	6,7%
Cinzas totais	Conforme prescrito	9,8 %
pH	7,0 – 9,0	8,0
Grau de Acetilação	Max 60 %	61%

Fonte: Polymar Ciência e Nutrição S.A

Por outro lado, da casca de camarão separou-se a parte do corpo (CR) e as cabeças (CB) (**Figura 16**). Ambos os substratos foram lavados com água corrente de forma meticulosa, para eliminar restos de matéria orgânica e outros materiais grosseiros, e secados em estufa por 72 horas, a 100° C nas primeiras 48 horas, e a 50°C nas últimas 24h. Após esse processo, o CR e a CB foram pulverizados em liquidificador e peneirados para promover maior homogeneidade e superfície de contato. Todos os substratos foram mantidos em dessecador de vidro até seu uso para evitar a absorção de umidade.

Figura 16 - Materiais bioadsorventes utilizados nos ensaios



Fonte: Elaborado pelo autor

Posteriormente e visando conhecer a composição inicial em espécies metálicas dos substratos, QT e CR foram caracterizados por Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), marca Perkin Elmer, modelo Nexlon 300D, Shelton USA, com introdução da amostra por nebulizador pneumático. Essa caracterização foi realizada na Central de Análise do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

5.1.2 Pontos amostrais da água impactada

As amostras para realização dos ensaios comparativos de águas foram obtidas de dois locais diferentes da Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá (Região Hidrográfica 10: “Extremo Sul Catarinense”), situada dentro da região Carbonífera Catarinense no sul do Estado de Santa Catarina, sendo estas: Manancial Língua do Dragão (MLD) e rio Sangão (RS) (**Quadro 9** e **Figuras 17** e **18**).

Quadro 9 - Localização dos pontos amostrais

	MLD (Siderópolis/SC)	RS (Criciúma/SC)
Localização (GPS)	28.35.678 S	28.41.023 S
	49.27.641 W	49.24.893 W

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 17 - Localização do Manancial Língua do Dragão, Siderópolis/SC



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18 - Localização do rio Sangão, Criciúma/SC



Fonte: Elaborado pelo autor.

O primeiro deles, (MLD), corresponde a um manancial subterrâneo localizado na periferia da cidade de Siderópolis/SC, impactado pela grande quantidade de pirita exposta na zona antes da sua emanção superficial causada pelo processo conhecido como inversão do perfil edáfico, decorrente de antigas atividades de extração de carvão mineral a céu aberto. O rio Sangão (RS), pelo contrário, é um curso hídrico superficial impactado com os efluentes ácidos da mineração, dentre outros efluentes industriais e urbanos, durante sua passagem pela cidade de Criciúma/SC (**Figura 19**).

Figura 19 - Pontos amostrais no Manancial Língua do Dragão (esquerda) e rio Sangão (direita)



Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras foram coletadas em pontos de fácil acesso, em garrafas de polipropileno de 5L de capacidade (não estéreis), transportadas e mantidas a temperatura constante de 4°C, e caracterizadas no mesmo dia da coleta em termos de pH (pHmetro ThermoFisher, Scientiphic Orion 3Stars), ânions (Cromatografia iônica, Dionex ICS-1000) e espécies metálicas e metaloides (ICP-MS, Perkin Elmer, Nexlon 300D).

5.1.3 Experimentos de remediação de poluentes

Foram efetuados diferentes ensaios em regime de batelada visando avaliar a influência do pH, da relação quantidade de substrato/volume de água, do tempo de contato e da velocidade de agitação na remediação das águas.

O efeito da quantidade e grau de pureza dos substratos (teor em CaCO_3) no pH foi determinado mediante o contato de 50 mL de água dos locais amostrais (MLD e RS), com diferentes teores dos substratos CB, CR e QT (5 e 10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Estas quantidades foram determinadas com base na literatura e em função das altas concentrações de algumas espécies, como o Fe (HAEKE et al., 1991; BENGELLA & BENIASSA, 2002; ZHOU et al., 2004; VIJAYARAGHAVAN et al., 2005; DAUBERT & BRENNAN, 2007; ROBINSON-LORA & BRENNAN, 2009). Para o controle de qualidade, os ensaios foram realizados em duplicata e com brancos (amostras líquidas sem substratos). As soluções foram tratadas por 24 horas à temperatura ambiente ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) e sem agitação.

O efeito do tempo de contato substrato/água e da agitação das amostras determinou-se pelo contato de 1,5 g de substrato (CB, CR e QT) com 150 mL das amostras ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) em erlenmeyers de polipropileno, sob agitação (100, 150 e 200 rpm) e temperatura ($22 \pm 1^\circ\text{C}$) controladas. Um frasco sem substrato serviu como controle em cada uma das condições testadas. Após o período de incubação de cada um dos ensaios (24 e 48 horas), as amostras foram filtradas com membranas de acetato de celulose de porosidade $0,45 \mu\text{m}$ e, posteriormente, foi medido o pH final e as concentrações totais de metais para cada uma das soluções. Todos os testes foram efetuados em duplicata e em banho termostático (Dubnoff 252), usando erlenmeyers de polipropileno de 250 mL de capacidade total, não estéreis, tampados com filme plástico para evitar entrada de impurezas ambientais e/ou água do banho termostático. Esta metodologia foi baseada em Vijayaraghavan et al., (2005) com algumas modificações.

As concentrações dos íons metálicos foram determinadas mediante espectroscopia VIS em um espectrofotômetro HACH DR/4000U. Os reagentes utilizados para a quantificação das espécies analisadas foram provenientes de kits para espectrofotometria visível da marca HACH®. As espécies analisadas no espectrofotômetro e as faixas de detecção de cada método utilizado estão apresentadas no **Quadro 10**.

Quadro 10 - Elementos metálicos monitorados por colorimetria

ELEMENTO	MÉTODO DE DETECÇÃO	ESPÉCIE MEDIDA	FAIXA DETECÇÃO	SENSIBILIDADE
Alumínio	Aluminum Method	Al^{3+}	0 a $0,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$0,001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Ferro	1,10 Phenanthroline Method	Fe total	0 a $3,00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Manganês	Periodate Oxidation Method	Mn total	0,1 a $20,00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$0,001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Cobalto	{ 1-(2-Pyridylazo)-2Naphthol (PAN) Method	Co total	0 a $2,00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Níquel	{ 1-(2-Pyridylazo)-2Naphthol (PAN) Method	Ni total	0 a $1,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$0,001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Fonte: Hexis científica.

5.2 PLANEJAMENTO FATORIAL EXPERIMENTAL

O Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) consiste na seleção de um número fixo de níveis para cada um dos fatores ou

variáveis e a execução de experimentos com todas as combinações possíveis.

Destarte, com base nos resultados dos ensaios preliminares comparativos, foi realizado o DCCR para duas variáveis (2^2), com a agitação e teor de casca de camarão¹, como as variáveis independentes, e a concentração final das espécies metálicas Al, Fe, Mn, Co e Ni, como variáveis dependentes (respostas). O tempo de contato não foi considerado como variável independente porque seu tempo ideal será identificado experimentalmente nos ensaios cinéticos efetuados com a quantidade de casca de camarão e velocidade de agitação ideais determinadas neste ensaio de planejamento fatorial.

No experimento utilizaram-se os pontos fatoriais (+1 e -1) que indicam o nível máximo e mínimo a testar de cada uma das variáveis, o ponto central (0) e os pontos axiais (+1,414 e -1,414), calculados pela **Equação 23**, onde α é a distância dos pontos axiais e n é o número de variáveis independentes ($n=2$). Desta forma, foram realizados doze ensaios seguindo a matriz apresentada na **Quadro 11**. Os pontos centrais foram repetidos quatro vezes no intuito de estimar o erro experimental. Os níveis das variáveis foram definidos com base nos resultados dos ensaios preliminares comparativos conforme mostra a **Quadro 12**.

$$\alpha = (2^n)^{1/4} \quad (23)$$

Quadro 11 - Matriz de dados do DCCR

ENSAIO	TEOR CASCA CAMARÃO (X_1)	AGITAÇÃO (X_2)
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	0	0
9	-1,414	0
10	0	-1,414
11	+1,414	0
12	0	+1,414

Fonte: Elaborado pelo autor.

¹ Doravante, e com base nos resultados dos experimentos preliminares, a denominação “casca de camarão” faz referência unicamente ao corpo do camarão (CR).

Quadro 12 - Níveis das variáveis utilizadas para o DCCR

VARIÁVEL	(-1,414)	(-1)	0	(+1)	(+1,414)
Teor casca camarão (g L ⁻¹)	1,2	4	7	10	12,8
Agitação (rpm)	48,5	0	50	250	251,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os ensaios foram efetuados em banho termostático (Dubnoff 252) e, nos casos de agitações mais precisas e fora da capacidade do banho (pontos axiais -1,414 e +1,414), com agitador magnético Dist, usando 100 mL das amostras líquidas em erlenmeyers de polipropileno de 250 mL de capacidade total, não estéreis, tampados com filme plástico para evitar entrada de impurezas ambientais e/ou água do banho termostático.

Todos os ensaios foram realizados com um tempo de contato água/biopolímero de 48 horas e temperatura controlada (22° C ±1). Para a filtração das amostras, empregaram-se membranas de acetato de celulose com porosidade de 0,45 µm. Utilizou-se um branco (amostra líquida sem biopolímero) visando monitorar possíveis alterações intrínsecas às condições testadas.

A concentração final de espécies metálicas foi monitorada por Espectrometria VIS (DR/4000U) mediante a utilização de kits colorimétricos da marca HACH® (**Quadro 10**). O pH (pHmetro ThermoFisher, Scientiphic Orion 3Stars) também foi monitorado durante todo o processo.

Posteriormente, os resultados obtidos experimentalmente foram submetidos a uma análise estatística pelo software STATISTICA® 7 StatSoft, sendo utilizada uma análise de variância (ANOVA) para estimar os parâmetros estatísticos e avaliar a predição ou não do modelo matemático.

5.3 ESTUDOS CINÉTICOS DE SORÇÃO

A cinética de adsorção dos metais na água do rio Sangão em casca de camarão *in natura* foi realizada com base nos resultados indicados pelo planejamento fatorial DCCR (2²), com uma velocidade de agitação de 188 rpm e 8,975 g de casca de camarão por litro de água.

Para os experimentos cinéticos foram colocados 50 mL da amostra em contato com 0,4487 g de biopolímero (8,975 g · L⁻¹), em erlenmeyers individuais de polipropileno (250 mL de capacidade máxima), não estéreis, tampados com filme plástico. Previamente,

foram definidos intervalos temporais para o monitoramento do processo, totalizando 16 ensaios realizados em duplicata, com uma duração total de 2880 minutos. Os ensaios foram efetuados em banho termostático (Dubnoff 252) com agitação (188 rpm) e temperatura ($22^{\circ}\text{C} \pm 1$) controladas. Para a filtração das amostras empregaram-se membranas de acetato de celulose com porosidade de $0,45\ \mu\text{m}$. Durante todo o experimento, utilizou-se um branco (amostra líquida sem biopolímero) visando monitorar possíveis alterações intrínsecas às condições testadas.

A concentração final de espécies metálicas foi monitorada por Espectrometria VIS (DR/4000U) mediante a utilização de kits colorimétricos da marca HACH® (**Quadro 10**). O pH (pHmetro ThermoFisher, Scientiphic Orion 3Stars) também foi monitorado durante todo o processo.

5.3.1 Modelos cinéticos estudados

Segundo Lazaridis et al. (2003), a questão principal, quando se procura um mecanismo cinético de sorção apropriado, é selecionar um modelo matemático que, além de se ajustar aos dados com exatidão, seja, também, consistente e razoável com o mecanismo proposto.

Pela grande quantidade de modelos existentes, utilizou-se como guia geral os critérios de seleção para sorção de contaminantes em sistemas aquosos propostos por Ho et al. (2000). Deve-se destacar que esta proposta foi empregada unicamente como guia orientadora já que nem todos os modelos descritos pelos autores foram utilizados na análise dos dados. Da mesma forma, é necessário ressaltar que a natureza da interação íon metálico-adsorvente pode ser diferente em função do tipo de adsorvente utilizado (CHEUNG et al., 2003).

Desta forma, para identificar o mecanismo cinético que rege o processo, examinaram-se os modelos *de pseudo-primeira ordem*, *pseudo-segunda ordem*, *difusão intrapartícula* e a *Equação de Elovich*, que permitiram analisar a conveniência com os dados experimentais da cinética de sorção para o Fe, Al, Mn, Co e Ni na casca de camarão.

Os parâmetros cinéticos foram obtidos por formas linearizadas dos modelos (**Equações 9, 16, 18, 21**) e sua validade determinada pelo coeficiente de correlação (R^2). (BENAVENTE, 2011; SEPTUM, 2007).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Eq. 9: Equação linearizada de pseudo-primeira ordem}$$

Onde k_1 é a constante de adsorção de primeira ordem (min^{-1}), q_e e q_t são as quantidades adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq. 16: Equação linearizada de pseudo-segunda ordem}$$

Onde k_2 é a constante de adsorção de segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e e q_t são as quantidades adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente.

$$q_t = k_{in} t^{1/2} + C \quad \text{Eq. 18: Equação linearizada de difusão intrapartícula}$$

Onde K_{in} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), C é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}) e q_t é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) no tempo t (min)

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \text{Eq. 21: Equação de Elovich}$$

Onde β é a constante de dessorção (g mg^{-1}), α é taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e q_t é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) no tempo t (min)

5.4 ENSAIOS EM FLUXO CONTÍNUO DESCENDENTE

Os experimentos de fluxo contínuo foram desenhados com base na Técnica de Extração em Fase Sólida (EFS), que consiste na alimentação, em fluxo descendente, de uma coluna preenchida com o material adsorvente com uma solução contendo os íons que se deseja remover (FOLZKE, 2013). Os ensaios de filtração em escala laboratorial em coluna foram realizados em buretas de vidro de 80,00 cm de altura e 1,20 cm de diâmetro interno.

Foram desenvolvidos dois experimentos consecutivos. O primeiro com $\text{TDH}_1=30$ minutos, por se tratar do tempo máximo em que a adsorção é predominante e, o segundo, com $\text{TDH}_2=5$ minutos por ser o tempo mínimo no qual se observaram efeitos significativos de remoção das espécies metálicas. Os Tempos de Detenção Hidráulica (TDH) foram estabelecidos com base nos resultados cinéticos.

Ambas as buretas foram preenchidas com 10,88 gr. de casca de camarão pré-tratada, seguindo a metodologia descrita por Camel (2003),

e utilizada com sucesso por Folzke (2013) para remediação de íons de Al em quitosana. A alimentação do sistema em fluxo constante descendente foi controlada com a utilização de uma bomba peristáltica MILAN, modelo BP600/1 (**Figura 20**), conectada na parte superior da bureta e esta selada ao vácuo (**Figura 21**) e com mangueira ascendente no mesmo nível na saída da coluna (**Figura 22**). O **Quadro 13** mostra outros parâmetros operacionais utilizados nos ensaios em coluna.

Figura 20 - Imagem do Piloto de bancada da técnica proposta de EFS em colunas preenchidas com casca de camarão



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 21 - Detalhe da parte superior da bureta



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22 - Detalhe da parte inferior da bureta



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quadro 13 - Parâmetros operacionais utilizados

	COLUNA 1	COLUNA 2
Fluxo (mL min ⁻¹)	0,6	10
Tempo de Detenção Hidráulica (min)	30	5
Volume de casca de camarão (cm ³)	50	50
Altura de casca de camarão (cm)	44,21	44,21
Massa de casca de camarão (g)	10,88	10,88

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em intervalos de tempo predeterminados foram coletadas alíquotas na saída das colunas para o monitoramento de Fe, Al, Co e Ni por Espectrometria VIS (DR/4000U), com a utilização de kits colorimétricos da marca HACH® (**Quadro 10**). O pH (pHmetro ThermoFisher, Scientiphic Orion 3Stars) também foi monitorado durante todo o processo.

A duração dos experimentos foi determinada pela saturação da casca de camarão, quando as concentrações finais (saída da coluna) foram iguais às concentrações iniciais (entrada na coluna).

Estudos morfológicos de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da casca de camarão antes de seu uso e após saturação foram realizados no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) utilizando um MEV, marca JOEL, modelo JSM-6390LV.

5.5 TESTES TOXICOLÓGICOS PRÉ E PÓS-TRATAMENTO COM CASCA DE CAMARÃO

No intuito de avaliar a toxicidade do efluente antes e após o tratamento com a casca de camarão (**Quadro 14**), realizaram-se testes de toxicidade aguda com *Daphnia Magna* como organismo-teste. A alíquota do efluente pré- tratamento foi coletada em garrafas de vidro de 50 mL de capacidade não estéreis, preenchendo sua capacidade completamente, evitando a acumulação de oxigênio nas garrafas, o que poderia modificar a composição das águas pela oxidação da mesma. A temperatura controlada de 4 °C foi mantida durante todo o tempo prévio à realização dos ensaios. A alíquota do efluente pós-tratamento foi coletada nos primeiros 300 minutos de funcionamento do sistema em contínuo.

De forma complementar, realizaram-se ensaios toxicológicos cujos controles positivos com concentrações de Fe, Al, Mn e Co eram

iguais aos da água bruta sem tratar. Soluções de Ni não puderam ser preparadas por falta do reagente específico.

Quadro 14 - Concentrações de metais e pH nas amostras do rio Sangão pré- e pós-tratamento utilizadas nos testes toxicológicos

	PRÉ-TRATAMENTO COM CASCA DE CAMARÃO	PÓS-TRATAMENTO COM CASCA DE CAMARÃO
pH	2,07	7,19
Alumínio (mg·L ⁻¹)	35,92	0,04
Cobalto (mg·L ⁻¹)	0,07844	0,02
Ferro (mg·L ⁻¹)	56,3	0,12
Manganês (mg·L ⁻¹)	2,72	0,4
Níquel (mg·L ⁻¹)	0,11715	0,032

Fonte: Elaborado pelo autor.

Estes ensaios toxicológicos foram realizados no Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

A metodologia do cultivo do organismo-teste *D. magna* Straus, 1820 (Cladocera, Crustacea), foi baseada na NBR 12.713 (ABNT, 2004), ISO 6341 (ISSO, 2012) e DIN 38412-11 (DIN, 1982). Já a metodologia do teste de toxicidade aguda utilizando *D. magna* como organismo-teste foi realizada de acordo com a NBR 12.713 (ABNT, 2004).

As amostras foram testadas com base na exposição de neonatos, no controle e em diferentes diluições das suspensões, por um período de 48 horas. Os testes foram realizados em duplicata, com a exposição de um total de 20 organismos-teste por diluição (duas réplicas de 10 organismos), mantidos à temperatura de 20 a 22°C, sem alimentação ou iluminação. A primeira observação de imobilidade/mortalidade realizou-se após 24 horas do início do teste. Após o tempo de prova (48 horas) foi observado o número de indivíduos imóveis por suspensão (concentração) testada.

Com estes dados, concluiu-se a porcentagem de imobilidade por concentração das suspensões, definindo assim a Concentração Efetiva que afeta 50% da população dos organismos (CE₅₀) e observando o fator de diluição (FD). O fator de diluição é representado pela diluição do teste que não causa imobilidade dos organismos. A CE₅₀ foi calculada pelos métodos estatísticos Trimmed Spearman-Kärber Method. (HAMILTON et al., 1977).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ENSAIOS PRELIMINARES COMPARATIVOS

Apresentam-se, neste item, os resultados dos testes preliminares realizados no início da pesquisa no intuito de identificar as condições ideais dos experimentos, assim como de assentar as bases para as fases posteriores das amostras de água contaminada com DAM, dos biopolímeros testados e sua interação potencial para remoção dos poluentes.

6.1.1 Materiais bioadsorventes (Quitina)

Os substratos apresentaram grande variedade de espécies catiônicas constituintes (**Quadro 15**), em que deve ser destacada a elevada concentração de Ca em ambas as amostras. Neste caso, o Ca determinado pode se encontrar nos substratos na forma de CaCO_3 , pelo que a maior concentração de Ca na casca de camarão *in natura* (CR) indicaria o maior potencial de neutralização das amostras se comparada com a QT.

Quadro 15 - Caracterização de cátions do corpo da casca de camarão (CR) e quitina comercial (QT) por ICP-MS

METAL	CASCA CAMARÃO (CR)	QUITINA COMERCIAL (QT)
Na (ppm)	835,44	147,46
Mg (ppm)	3857,83	277,29
Al (ppm)	6,80	345,31
K (ppm)	1674,28	88,55
Ca (ppm)	44611,42	26556,74
Ti (ppm)	80,98	79,03
Cr (ppm)	0,55	0,56
Mn (ppm)	100,86	130,78
Fe (ppm)	43,12	207,10
Ni (ppm)	0,31	1,72
Cu (ppm)	9,50	0,97
Zn (ppm)	22,32	9,55
Sr (ppm)	1219,25	456,30
Ba (ppm)	232,97	55,06
Pb (ppm)	ND	1,51
La (ppm)	ND	0,81
Ce (ppm)	ND	1,61
Pr (ppm)	ND	0,24

Continua

METAL	CASCA CAMARÃO (CR)	QUITINA COMERCIAL (QT)
Nd (ppm)	ND	0,84
Sm (ppm)	ND	0,15
Gd (ppm)	ND	0,14
Dy (ppm)	ND	0,10
Th (ppm)	ND	0,40

ND: Não detectado

Fonte: Elaborado pelo autor.

6.1.2 Caracterização inicial das águas impactadas

Os dados analíticos das amostras permitem visualizar que, apesar do alto grau de contaminação de ambas por DAM, a água de origem subterrânea (MLD) está mais poluída que a água de origem superficial (RS). Com base na caracterização inicial das amostras, determinou-se que Al, Fe e Mn seriam as espécies catiônicas monitoradas nos ensaios preliminares de remoção com quitina, por se encontrar muito acima dos níveis de risco conforme estabelecido na legislação (**Quadro 16**). Cobalto e níquel foram também monitorados em ensaios posteriores. Os ânions foram também monitorados por cromatografia iônica, especialmente o sulfato, dado seu elevado teor nas águas objeto de estudo.

Quadro 16 - Caracterização inicial por ICP-MS das águas usadas nos ensaios e comparação com os valores legais máximos

	MLD	RS	Resolução CONAMA 430/2011 ^a	Resolução CONAMA 357/2005 ^b
pH	2,82	3,04	5 - 9	6 - 9
Arsênico (mg·L⁻¹)	0,00273	0,00246	0,5	0,033
Alumínio (mg·L⁻¹)	75,6	35,92	NC ^c	0,2
Cádmio (mg·L⁻¹)	0,0015	0,00144	0,2	0,01
Chumbo (mg·L⁻¹)	0,00048	0,00282	0,5	0,033
Cobalto (mg·L⁻¹)	0,34536	0,07844	NC ^c	0,2
Cobre (mg·L⁻¹)	0,00009	0,01372	1	0,05
Ferro (mg·L⁻¹)	514,58	56,3	15	5
Manganês (mg·L⁻¹)	29,36	2,72	1	0,5
Níquel (mg·L⁻¹)	0,4372	0,11715	2	0,025
Acetato (mg·L⁻¹)	2,021	2,258	NC ^c	NC ^c

Continua

Conclusão

	MLD	RS	Resolução CONAMA 430/2011 ^a	Resolução CONAMA 357/2005 ^b
Cloreto (mg·L⁻¹)	13,862	13,918	NC ^c	250
Fosfato (mg·L⁻¹)	1,352	0,281	NC ^c	NC ^c
Nitrato (mg·L⁻¹)	0,287	1,448	NC ^c	10
Sulfato (mg·L⁻¹)	2685,925	617,26	NC ^c	250

^a Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes.

^b Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento (Classe III e IV).

^c NC = Não Considerado.

Fonte: Elaborado pelo autor.

6.1.3 Efeito no pH da concentração e grau de pureza dos substratos

Os resultados obtidos na elevação do pH das amostras após contato com diferentes quantidades de substrato se encontram na **Quadro 17**.

Quadro 17 - Variação do pH das amostras após tratamento com os substratos

Amostra	pH Inicial	5 g L ⁻¹			10 g L ⁻¹		
		CB	CR	QT	CB	CR	QT
MLD	2,88	4,63	4,46	3,45	6,83	6,63	4,75
RS	3,04	7,12	7,21	5,35	7,81	7,93	6,19

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os incrementos de pH observados nas amostras estão em conformidade com a literatura. (HAEKE et al., 1991; BENGELLA & BENIASSA, 2002; ZHOU et al., 2004; VIJAYARAGHAVAN et al., 2005; DAUBERT & BRENNAN, 2007; ROBINSON-LORA & BRENNAN, 2009). Os resultados mostram que, nos casos estudados, a elevação do pH das amostras foi maior com casca de camarão do que com quitina comercial, demonstrando, portanto, que a casca de camarão (CB e CR) é mais efetiva para a neutralização da acidez das amostras que a quitina comercial, em consequência, provavelmente, de seu maior teor de CaCO₃.

Com base nos resultados, determinou-se a utilização de 10 g de substrato L⁻¹ de amostra para os subsequentes ensaios por fornecer maior elevação do pH, considerando a potencial sinergia dos processos de remoção de Al, Mn e Fe via adsorção em quitina e via precipitação

como hidróxidos, assim como a eficiência e aprimoramento do tratamento de águas impactadas por DAM.

6.1.4 Efeito do tempo de contato substrato/água e da agitação na remoção de poluentes

No segundo experimento, as amostras de água foram postas em contato com os substratos (10 g L^{-1}) e agitadas a 100 rpm durante 24 e 48 horas, no intuito de determinar o impacto do tempo de contato no processo de remoção de espécies metálicas e neutralização da acidez das águas. Os resultados estão representados nas **Figuras 23 e 24**. Como esperado, em todos os casos, o pH das amostras aumentou após os tratamentos, sendo que, depois de 48 h, apresentou valores ligeiramente superiores com respeito aos valores depois de 24h de agitação, mantendo-se na mesma faixa que no experimento anterior (**Figuras 23d e 24d**).

Na remoção de espécies metálicas, as águas dos pontos amostrais apresentaram comportamentos diferentes para os substratos em função da sua composição inicial e características próprias (teor de espécies metálicas, presença de matéria orgânica, material suspenso, etc.). Para MLD (**Figura 23**), após 24h, obteve-se uma remoção de Fe entorno de 80% para os três substratos, remoção de Al $>86\%$ com CB e QT e $\sim 60\%$ para CR, já a remoção Mn manteve-se na faixa do 30% com CB e CR. Estes percentuais de remoção melhoraram significativamente após 48h de tratamento, atingindo valores $>92\%$ para Fe, 99% para Al e 52% para Mn.

Cabe destacar que, em 48h, o substrato CR apresentou as melhores remoções, sendo que a concentração final de Fe ($14,58 \text{ mg L}^{-1}$) atingiu os padrões legais estabelecidos na Resolução CONAMA 430/2011 para emissão de efluentes (15 mg L^{-1}), e que a concentração residual do Al ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) permite caracterizar o efluente com respeito a este parâmetro como de Classe III, segundo a Resolução CONAMA 357/2005 ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$). Em relação ao pH, as amostras tratadas com CR foram as que maior incremento apresentaram em 48h, estabilizando-se em valores próximos à neutralidade (**Figura 23d**).

Já em RS, os percentuais de remoção após 24h foram de 95% para Fe com QT, 96% para Al e 71% para Mn, ambos com CB, aumentando para 97% Fe, 99% Al e 80% Mn após 48h (**Figura 24**). Neste caso, após 48h, com os três substratos atingiram-se os níveis estabelecidos na legislação para Fe, Al e Mn, tanto de emissão de efluentes, quanto para classificação como Classe III. A QT mostrou as

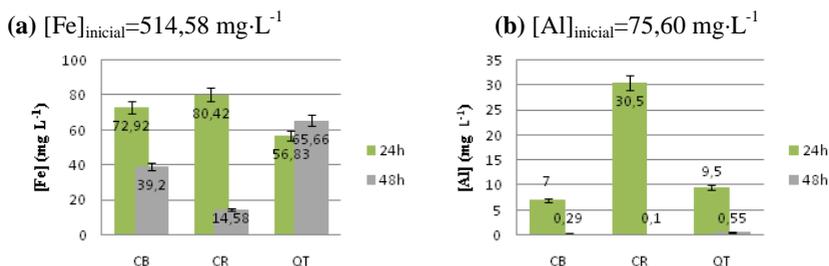
maiores taxas de remoção para Al e Fe, sendo que, para Mn, foi a CB, seguida pelo CR. Estes melhores resultados de remoção são atribuídos ao menor grau de contaminação das águas do rio Sangão com respeito às águas do manancial da Língua do Dragão.

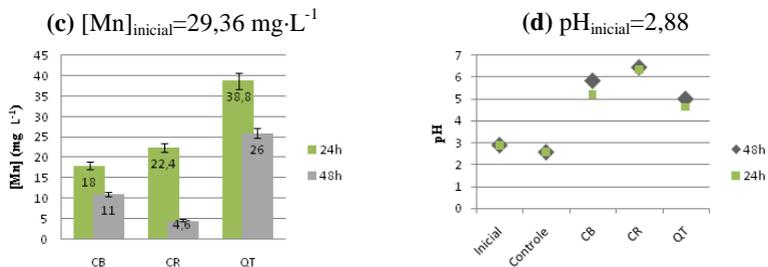
Em contraste, a concentração de sulfato não apresentou modificações após os tratamentos (2.685,92 mg L⁻¹ para MLD e 617,26 mg L⁻¹ para RS), indicando que a quitina, nas condições testadas, não é um agente adequado para a remoção deste contaminante.

Por outra parte, após 48h de contato com as águas, a CB transformou-se, em todos os casos, em um substrato gelatinoso, possivelmente pela presença de matéria orgânica, que limitou a remoção de metais e neutralização da acidez das amostras. Com base nos resultados, determinou-se 48h como o tempo apropriado para o tratamento e a utilização como substratos de CR e QT para os subsequentes ensaios, descartando a CB pela modificação na sua natureza sólida inicial, que poderia interferir no adequado funcionamento de sistemas que operam em contínuo.

A menor remoção em geral de metais pela quitina comercial confirmou a influência nos processos de neutralização de acidez e precipitação de cátions da dissolução do CaCO₃ presente na casca de camarão.

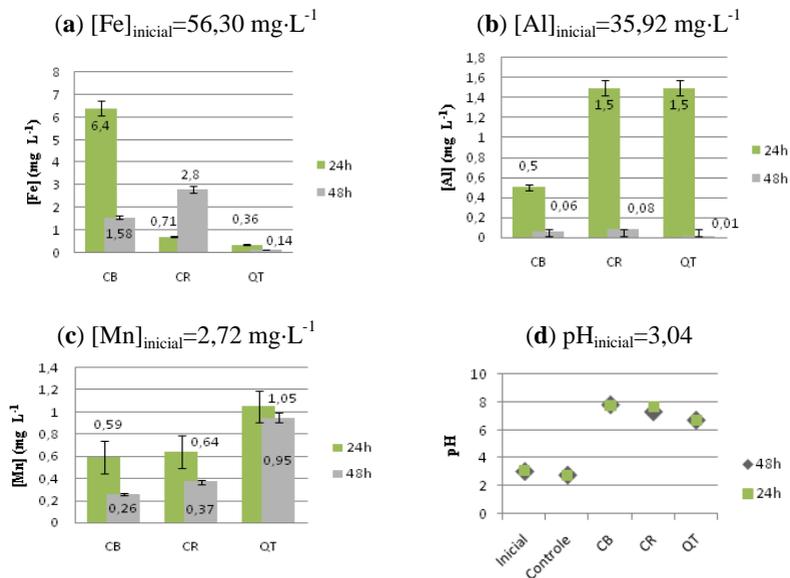
Figura 23 - Concentração final em águas MLD de ferro (a), alumínio (b) e manganês (c) após 24 e 48h de tratamento a 100 rpm com 10 g·L⁻¹ dos substratos CB (cabeça camarão), CR (corpo camarão) e QT (quitina comercial), e variações de pH (d) nas mesmas e no controle (amostra sem substrato). As barras de erro representam o desvio padrão





Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 24 - Concentração final em águas RS de ferro (a), alumínio (b) e manganês (c) após 24 e 48h de tratamento a 100 rpm com $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dos substratos CB (cabeça camarão), CR (corpo camarão) e QT (quitina comercial), e variações de pH (d) nas mesmas e no controle (amostra sem substrato). As barras de erro representam o desvio padrão

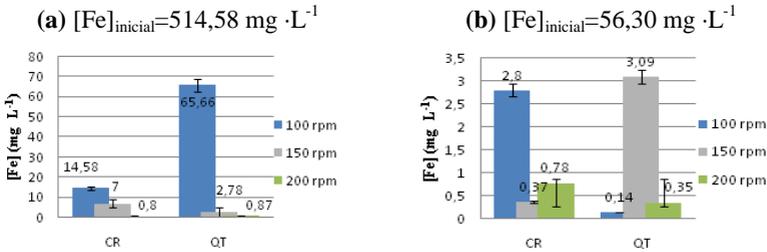


Fonte: Elaborado pelo autor.

Com objetivo de determinar a influência da agitação no processo de remoção, novos ensaios foram efetuados com CR e QT, mantendo as amostras com diferentes agitações (150 e 200 rpm) durante 48h. Estes experimentos indicaram a sinergia positiva da agitação mecânica contínua no tratamento global em termos de eficácia de remoção de espécies metálicas. Para as amostra MLD e RS com 200 rpm, obtiveram-se as melhores taxas de remoção de Fe (>97%) (**Figura 25**) e Al (>99%) (**Figura 26**) quando comparadas com os ensaios a 100 e 150 rpm. Os resultados se enquadram em ambos os casos dentro dos padrões legais pertinentes, destacando a remoção total do Al em RS após 48h de tratamento com QT.

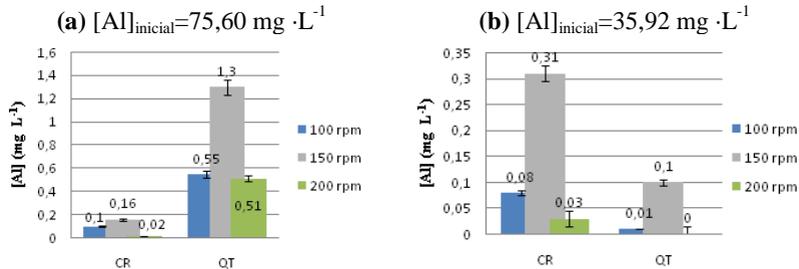
Pelo contrário, o Mn, para os pontos amostrais, mostrou uma tendência variável e disposição ao aumento quando tratado com QT a 200 rpm, resultando em concentrações finais superiores às iniciais (**Figura 27**). De acordo com nossos dados analíticos (**Tabela 23**) e com a bibliografia (ROBINSON-LORA & BRENNAN, 2010 e 2011), a quitina apresenta Mn, em diferentes teores, na sua composição inicial, porque a própria existência do Mn como constituinte dos substratos (**Tabela 23**) acarretaria sua posterior liberação ao meio durante o tratamento. Parece que quando a agitação é mais vigorosa, a estrutura da quitina comercial rompe-se e o Mn nela contido é liberado ao meio. Por outra parte, Robinson-Lora e Brennan (2009) testaram a adsorção de Mn em substratos derivados de quitina em quantidade de $5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, não observando remoção do Mn para $\text{pH} > 5$, porém quantificando a capacidade máxima de adsorção do polímero em $0,165\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $\text{pH} 5,4$ e $0,981\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $\text{pH} 8,7$. De acordo com isto, é possível que o CR tenha adsorvido ~93% do Mn da amostra RS por apresentar o pH mais elevado, 7,37 (**Figura 27b**).

Figura 25 - Concentração final de ferro em MLD (a) e RS (b) após 48h de tratamento com $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dos substratos CR (corpo camarão) e QT (quitina comercial) a diferentes agitações. As barras de erro representam o desvio padrão



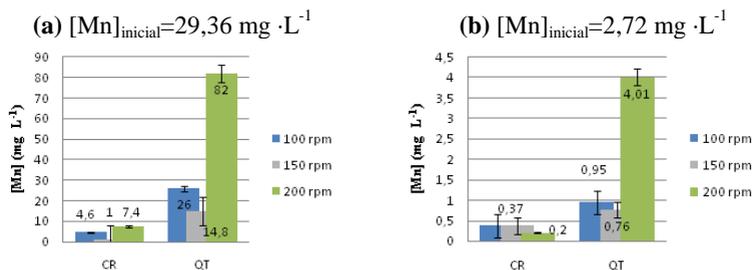
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26 - Concentração final de alumínio em MLD (a) e RS (b) após 48h de tratamento com $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dos substratos CR (corpo camarão) e QT (quitina comercial) a diferentes agitações. As barras de erro representam o desvio padrão



Fonte: Elaborado pelo autor.

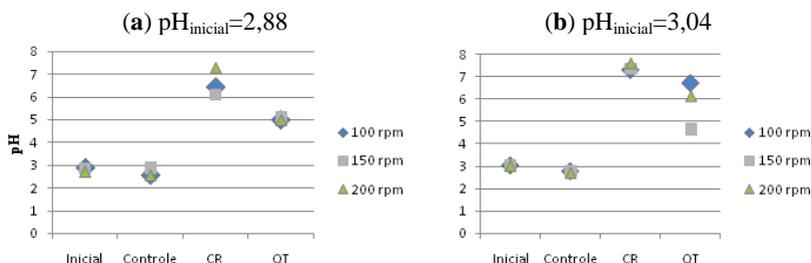
Figura 27 - Concentração final de manganês em MLD (a) e RS (b) após 48h de tratamento com $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dos substratos CR (corpo camarão) e QT (quitina comercial) a diferentes agitações. As barras de erro representam o desvio padrão



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com respeito ao pH, os resultados confirmaram um maior incremento do pH nas amostras tratadas com casca de camarão (CR) do que nas tratadas com quitina comercial (QT) decorrente, além da remoção do alumínio (ácido de Lewis), do CaCO_3 constituinte da casca de camarão, o qual contribui para elevar a alcalinidade das amostras, em maior grau quanto maior a agitação. O maior pH final nos ensaios foi de 7,27 nas amostras com pH inicial de 2,72 (MLD), e de 7,37 em amostras com pH inicial de 3,04 (RS). Nos controles (amostras sem substrato), o pH final foi muito próximo ao pH inicial (**Figura 28**).

Figura 28 - Variação de pH em MLD (a) e RS (b) após 48h de tratamento com $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dos substratos CR (corpo camarão) e QT (quitina comercial) a diferentes agitações



Fonte: Elaborado pelo autor.

Destes estudos preliminares, pode-se deduzir que, em geral, o substrato mais eficiente na remoção de íons metálicos de águas poluídas por DAM é o corpo da casca de camarão (CR), o qual foi utilizado nos ensaios seguintes.

6.2 PLANEJAMENTO FATORIAL EXPERIMENTAL

Apresentam-se os resultados do planejamento fatorial experimental adotado com base nos resultados dos ensaios preliminares comparativos para a remediação de Al, Fe, Mn, Co e Ni da água do rio Sangão por meio do tratamento com casca de camarão (CR) *in natura*. O intuito foi identificar os parâmetros ideais do experimento, assim como o grau de influência/dependência das variáveis estabelecidas e validação do modelo adotado.

6.2.1 Planejamento fatorial para remediação de água impactada com DAM com casca de camarão *in natura*

Várias das condições ensaiadas apresentaram remoção total (100%) de espécies, sendo que, menos para o Mn, as outras espécies metálicas apresentaram percentuais de remoção elevados, confirmando a validação do planejamento fatorial para a remediação da água do rio Sangão impactada com DAM por meio do tratamento com casca de camarão *in natura* (**Quadro 18**).

Quadro 18 - Matriz de resultados de planejamento fatorial 2^2 para remediação da água do rio Sangão por meio de tratamento com casca de camarão *in natura*

	VARIÁVEIS INDEPENDENTES		VALORES VARIÁVEIS		VARIÁVEIS DEPENDENTES (% REMOÇÃO)					
	X ₁ *	X ₂ **	X ₁ (g L ⁻¹)	X ₂ (rpm)	pH	Al	Fe	Mn	Co	Ni
Ensaio 1	-1	-1	4	50	6,1	100,00	87,23	6,67	54,55	72,07
Ensaio 2	1	-1	10	50	7,31	98,93	99,79	46,67	100,00	80,45
Ensaio 3	-1	1	4	250	6,9	96,00	95,96	66,67	100,00	38,55
Ensaio 4	1	1	10	250	7,15	98,67	99,36	33,33	100,00	72,07
Ensaio 5	0	0	7	150	7,18	92,00	99,36	33,33	90,91	84,36
Ensaio 6	0	0	7	150	7,28	92,00	99,57	33,33	90,91	84,92
Ensaio 7	0	0	7	150	7,56	93,33	99,79	60,00	90,91	82,68
Ensaio 8	0	0	7	150	7,57	94,67	99,57	73,33	100,00	83,80
Ensaio 9	-1,4142	0	1,2	150	3,79	29,33	97,45	-20,00	63,64	59,22
Ensaio 10	0	-1,4142	7	48,5	7,29	100,00	87,02	33,33	100,00	55,31
Ensaio 11	1,4142	0	12,8	150	7,21	93,33	99,79	86,67	81,82	81,56
Ensaio 12	0	1,4142	7	251,5	7,46	100,00	99,79	66,67	100,00	60,89

* Teor casca camarão

** Agitação

Fonte: Elaborado pelo autor

6.2.2 Análise estatística para a remoção de Al, Fe, Mn, Co e Ni

Para que os efeitos calculados sejam estatisticamente significativos, o valor de p deve ser menor que 0,05 ao nível de significância de 95%. Assim, usando esta estimativa, verificou-se que as variáveis testadas, quando analisadas individualmente, apresentam comportamentos diferenciados para cada espécie em particular. Neste sentido, enquanto a remoção de Fe (**Quadro 19**) e Mn (**Quadro 20**) mostrou uma única variável com influência significativa ($p < 0,05$), as remoções de Al (**Quadro 21**) e Ni (**Quadro 22**) apresentaram duas, e unicamente o Co (**Quadro 23**) evidencia três variáveis significativas, sendo uma delas a interação entre a agitação e o teor de biopolímero, ambas na forma linear. De forma a facilitar a visualização, nas tabelas em que são apresentados os efeitos estimados, encontram-se destacadas, em cada um dos casos, aquelas variáveis significativas ($p < 0,05$).

Em seguida, usando as variáveis significativas, efetuou-se a análise de variância, ANOVA, onde se constatou que, para remoção do Al (**Quadro 24**), do Co (**Quadro 25**) e do Ni (**Quadro 26**), o $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$. Portanto, a análise da ANOVA em relação à remoção destas espécies demonstrou que o modelo previsto é válido no intervalo de confiança de 95% sem falta de ajuste dentro da faixa avaliada, resultado em excelente reprodução das amostras experimentais.

Já para a remoção do Fe (**Quadro 27**) e do Mn (**Quadro 28**), o modelo precisou de ajustes. Assim, para confirmar que $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, o intervalo de confiança foi de 90% para a remoção do Fe e unicamente de 75% para a do Mn.

Quadro 19 - Efeitos estimados para a variável de remoção de Fe

	COEFICIENTE	EFEITO	ERRO PADRÃO	t(2)	p
Agitação (L)	Q ₁	7,0143	2,583	2,714	0,034
Agitação (Q)	Q ₁₂	-8,883	3,730	-2,382	0,054
Teor casca camarão ((L)	Q ₂	3,566	1,876	1,900	0,106
Teor casca camarão (Q)	Q ₂₂	-0,210	1,432	-0,147	0,887
Agitação Vs Teor casca camarão	Q ₁ vs Q ₂	-4,574	3,180	-1,438	0,200

L: Linear; Q: Quadrático

Fonte: Elaborado pelo autor

Quadro 20 - Efeitos estimados para a variável de remoção de Mn

	COEFICIENTE	EFEITO	ERRO PADRÃO	t(2)	p
Agitação (L)	Q ₁	26,565	18,306	1,451	0,197
Agitação (Q)	Q ₁₂	-9,895	26,428	-0,374	0,720
Teor casca camarão ((L)	Q ₂	37,092	13,297	2,789	0,031
Teor casca camarão (Q)	Q ₂₂	-9,868	10,084	0-979	0,365
Agitação Vs Teor casca camarão	Q ₁ vs Q ₂	-36,667	22,534	-1,627	0,154

L: Linear; Q: Quadrático

Fonte: Elaborado pelo autor

Quadro 21 - Efeitos estimados para a variável de remoção de Al

	COEFICIENTE	EFEITO	ERRO PADRÃO	t(2)	p
Agitação (L)	Q ₁	-1,407	9,084	-0,155	0,882
Agitação (Q)	Q ₁₂	23,275	13,114	1,774	0,126
Teor casca camarão ((L)	Q ₂	21,838	6,598	3,309	0,016
Teor casca camarão (Q)	Q ₂₂	-15,976	5,003	-3,192	0,018
Agitação Vs Teor casca camarão	Q ₁ vs Q ₂	1,866	11,182	0,167	0,872

L: Linear; Q: Quadrático

Fonte: Elaborado pelo autor

Quadro 22 - Efeitos estimados para a variável de remoção de Ni

	COEFICIENTE	EFEITO	ERRO PADRÃO	t(2)	p
Agitação (L)	Q ₁	-11,954	6,975	-1,713	0,137
Agitação (Q)	Q ₁₂	-35,696	10,069	-3,545	0,012
Teor casca camarão ((L)	Q ₂	14,822	5,066	2,925	0,026
Teor casca camarão (Q)	Q ₂₂	-5,828	3,842	-1,517	0,180
Agitação Vs Teor casca camarão	Q ₁ vs Q ₂	12,569	8,585	1,464	0,193

L: Linear; Q: Quadrático

Fonte: Elaborado pelo autor

Quadro 23 - Efeitos estimados para a variável de remoção de Co

	COEFICIENTE	EFEITO	ERRO PADRÃO	t(2)	p
Agitação (L)	Q ₁	14,999	6,596	2,273	0,063
Agitação (Q)	Q ₁₂	5,417	9,522	0,568	0,590
Teor casca camarão (L)	Q ₂	14,038	4,791	2,929	0,026
Teor casca camarão (Q)	Q ₂₂	-11,689	3,633	-3,216	0,018
Agitação Vs Teor casca camarão	Q ₁ vs Q ₂	-22,727	8,119	-2,798	0,031

L: Linear; Q: Quadrático

Fonte: Elaborado pelo autor

Quadro 24 - Análise de variância para a variável de remoção de Al

Parâmetro	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F.		Nível de significância
					Cal	Tab*	
Remoção de Alumínio	Regressão	3467,417	5	693,4834	5,546	4,39	<0,05
	Resíduos	750,248	6	125,0413			
	Total	4217,665	11				

* Valores tabelados (BOX et al., 1978)

Fonte: Elaborado pelo autor

Quadro 25 - Análise de variância para a variável de remoção de Co

Parâmetro	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F.		Nível de significância
					Cal	Tab*	
Remoção de Cobalto	Regressão	2221,489	5	444,2978	6,738	4,39	<0,05
	Resíduos	395,591	6	65,9318			
	Total	2617,080	11				

* Valores tabelados (BOX et al., 1978)

Fonte: Elaborado pelo autor

Quadro 26 - 27 Análise de variância para a variável de remoção de Ni

Parâmetro	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F.		Nível de significância
					Cal	Tab*	
Remoção de Níquel	Regressão	1972,304	5	394,4608	5,35	4,39	<0,05
	Resíduos	442,311	6	73,7185			
	Total	2414,615	11				

* Valores tabelados (BOX et al., 1978)

Fonte: Elaborado pelo autor

Quadro 27 - Análise de variância para a variável de remoção de Fe

Parâmetro	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F		Nível de significância
					Cal	Tab*	
Remoção de Ferro	Regressão	190,9875	5	38,1975	3,77	3,11	<0,10
	Resíduos	60,6952	6	10,1158			
	Total	251,6825	11				

* Valores tabelados (BOX et al., 1978)

Fonte: Elaborado pelo autor

Quadro 28 - Análise de variância para a variável de remoção de Mn

Parâmetro	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F		Nível de significância
					Cal	Tab*	
Remoção de Manganês	Regressão	6864,305	5	1372,861	2,70	1,79	<0,25
	Resíduos	3046,806	6	507,801			
	Total	9911,111	11				

* Valores tabelados (BOX et al., 1978)

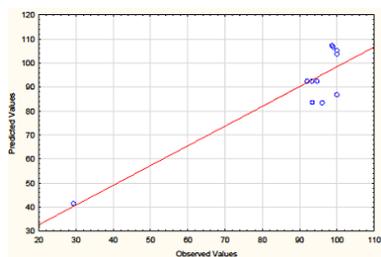
Fonte: Elaborado pelo autor

Por outra parte, o coeficiente de determinação (R^2) fornece a medida da proporção da variação explicada pela equação de regressão em relação à variação das respostas. Normalmente, o R^2 é expresso em termos de porcentagem, ou seja, quanta porcentagem dos resultados pode ser explicada (SARAMAGO E SILVA, 2005).

Neste caso, os valores obtidos para R^2 chegaram perto de 0,8 para remoção de Al (0,8221), de Co (0,8488) e de Ni (0,8168), indicando que aproximadamente 80% das variações na concentração final destes metais podem ser explicados pelo modelo. Para o Fe (0,7588) e Mn (0,6926), obteve-se um R^2 consideravelmente inferior, o que se mostra em concordância com os resultados acima expostos da validação dos modelos por ANOVA para o Fe e Mn. Estes valores podem ser considerados insatisfatórios para obtenção de um modelo válido e útil para fins preditivos.

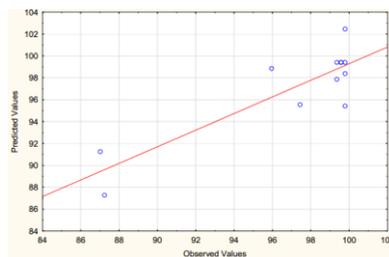
De forma complementar, a validação do modelo também pode ser feita pela observação do gráfico da distribuição dos resíduos para cada caso, ou seja, os valores previstos pelo modelo VS valores observados experimentalmente (**Figuras 29, 30, 31, 32 e 33**). Os valores preditos pelo modelo são representados pela reta, enquanto os valores observados representam-se pelos pontos. Portanto, verifica-se que os valores observados experimentalmente estão relativamente próximos da reta, apresentando desvios positivos e negativos mais ou menos na mesma proporção.

Figura 29 - Distribuição dos resíduos para a remoção do Al



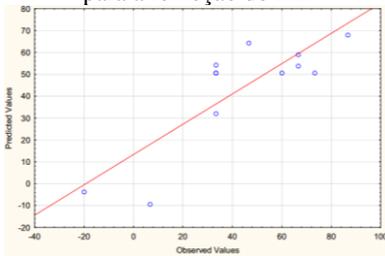
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 30 - Distribuição dos resíduos para a remoção do Fe



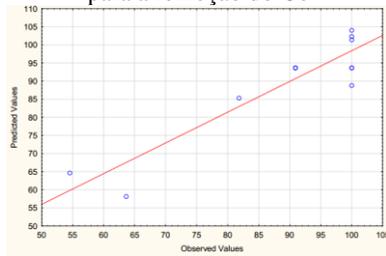
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 31 - Distribuição dos resíduos para a remoção do Mn



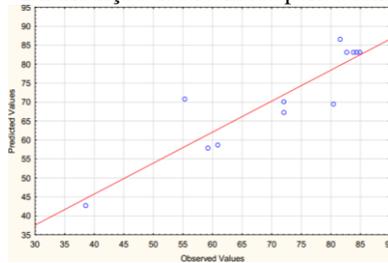
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 32 - Distribuição dos resíduos para a remoção do Co



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 33 - Distribuição dos resíduos para a remoção do Ni



Fonte: Elaborado pelo autor

Os coeficientes lineares, quadráticos e suas interações fazem parte do modelo para compor a superfície de resposta que define as condições mais adequadas para maximizar o rendimento da remoção dos metais estudados na representação gráfica com diferenciação de cores do impacto e/ou sinergias das variáveis independentes sob as variáveis dependentes avaliadas. Estes tipos de gráficos podem ser apresentados em 2D (superfície de resposta) e em 3D (curva de contorno) no intuito de facilitar a visualização e auxiliar na localização de um ponto ótimo.

Assim, observa-se que a remoção de Al (**Figura 34**) foi maior utilizando teores de casca de camarão entre 7 e 12 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e nos intervalos de agitação de 40 a 60 rpm e 240 a 260 rpm. Por outro lado, ela foi pouco significativa (<44%) com baixos teores de casca de camarão independentemente da agitação (cor verde na parte inferior do gráfico), confirmando a relação e dependência do processo do teor de casca de camarão como variável significativa.

A remoção do Fe (**Figura 35**), pelo contrário, apresenta uma maior resposta quando são aplicadas agitações maiores, mostrando uma

faixa central de elevada remoção (entre 96% e 100%) com agitações compreendidas entre 160 rpm e 260 rpm independentemente do teor da casca de camarão. Neste caso deve ser destacado que, por ser um programa computacional estatístico, o porcentual máximo calculado foi >102%. Esse valor que não foi considerado durante a avaliação das melhores condições.

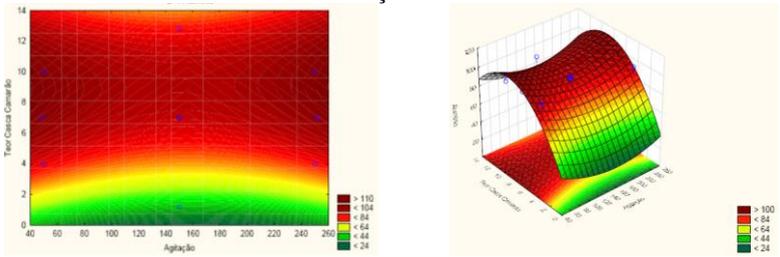
Em contrapartida, a remoção de Mn (**Figura 36**) apresenta melhores resultados (>80%) quando utilizado maior teor de casca de camarão, com uma região transversal descendente até um teor mínimo de 6 g·L⁻¹ de casca de camarão, independentemente da agitação aplicada. Abaixo deste teor mínimo, a remoção não é significativa.

No mesmo sentido, a remoção do Co (**Figura 37**) mostra-se elevada (<92% - >100%) nos pontos laterais da faixa central, ou seja, na região com agitação baixa e teor de casca de camarão elevado e na região com agitações elevadas e baixos teores de casca de camarão, o que confirma a interação significativa entre as duas variáveis conforme supraexposto.

Por último, mas não menos importante, para a remoção de Ni (**Figura 38**), pode-se observar um ponto central de elevada remoção (>80%) com teores do biopolímero entre 8 g L⁻¹ e 13 g ·L⁻¹ e agitações na faixa de 140-180 rpm. Há ainda uma região de remoção mínima (>46% - <6%) abaixo de 6 g ·L⁻¹ de casca de camarão a partir de 140 rpm.

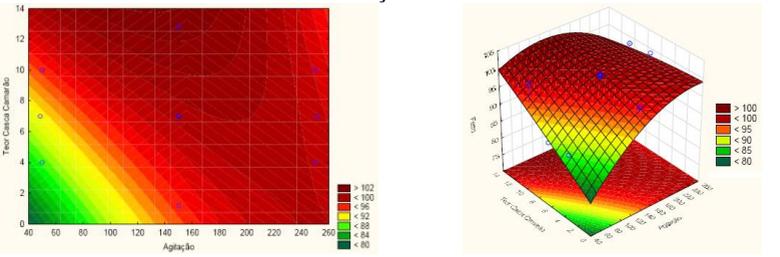
Deve ser destacado que, por se tratar de simulações computacionais estatísticas, os dados podem ser submetidos a extrapolações visando determinar as melhores condições. Isto pode ser verificado para a remoção de Al, em que a superfície de resposta considerou entre 104% e 110% e do Fe com remoção >102% para as condições de rendimento. Nestes casos, foram unicamente considerados os valores até um máximo de 100% de remoção, em concordância com as leis químicas e físicas.

Figura 34 - Superfície de resposta (esquerda) e curva de contorno (direita) para a remoção de Al



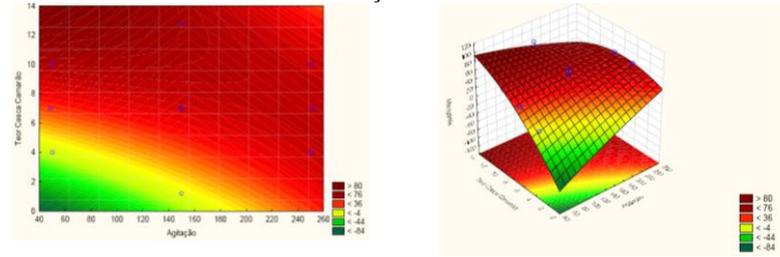
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 35 - Superfície de resposta (esquerda) e curva de contorno (direita) para a remoção de Fe



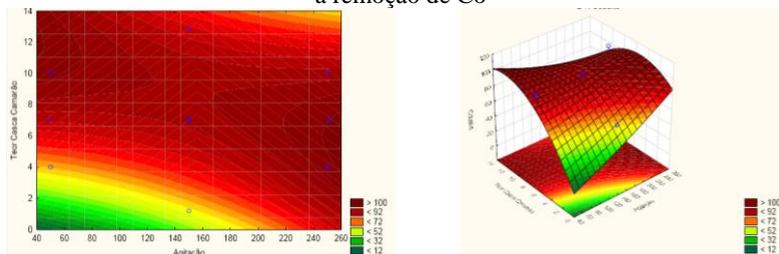
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 36 - Superfície de resposta (esquerda) e curva de contorno (direita) para a remoção de Mn



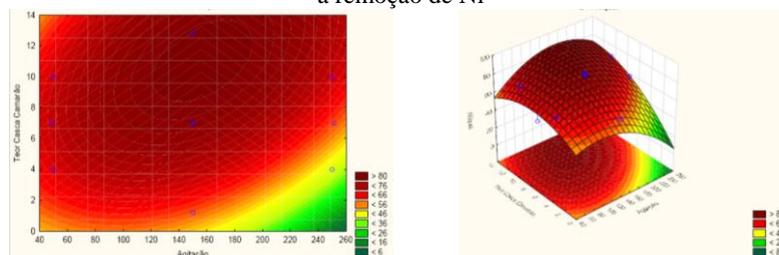
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 37 - Superfície de resposta (esquerda) e curva de contorno (direita) para a remoção de Co



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 38 - Superfície de resposta (esquerda) e curva de contorno (direita) para a remoção de Ni



Fonte: Elaborado pelo autor

Com os resultados para cada uma das espécies metálicas monitoradas, foi possível determinar estatisticamente os valores críticos ideais de máxima eficiência do processo de remoção de forma independente (**Quadro 29**). Confirmou-se, de forma geral, a necessidade de um elevado teor da casca de camarão ($>7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) e agitações na faixa de 150-205 rpm para a remoção elevada dos metais. Este fato indica que experimentos futuros terão melhores resultados nestas condições.

No caso da remoção do Fe, não foi possível determinar estatisticamente o teor ideal de biopolímero, pois, de forma computacional, este valor é extrapolado aquém dos mínimos experimentais testados, possivelmente por causa da influência no processo de remoção do Fe do pH da amostra. Esta variável não foi considerada no ensaio.

Quadro 29 - Valores críticos ideais de máxima eficiência do processo de remoção do Al, Fe, Mn, Co e Ni

METAL	AGITAÇÃO (rpm)	TEOR CASCA DE CAMARÃO (g·L ⁻¹)
Al	150	9,05
Fe	249	-
Mn	237	7,75
Co	146	8,92
Ni	157	11,04

Fonte: Elaborado pelo autor

Por meio desses dados, fica evidente o efeito significativo do teor da casca de camarão no processo de remoção dos metais, possivelmente em virtude tanto do processo de sorção da espécie metálica no biopolímero, quanto da influência da casca no incremento do pH da amostra líquida, potencializando a remoção das espécies via precipitação como hidróxidos.

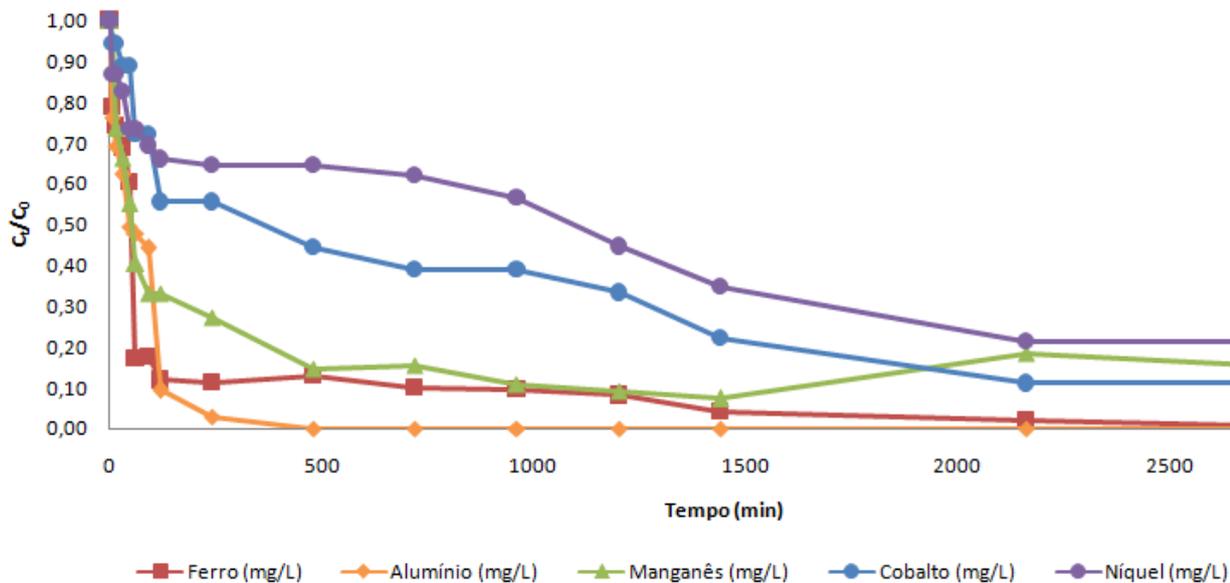
Consequentemente, usando o cálculo da mediana dos valores críticos individuais, foi possível determinar 188 rpm e 8,975 g · L⁻¹ de casca de camarão como as melhores condições, em termos de eficiência na remoção das espécies poluentes para os futuros experimentos e no tratamento da água como um todo.

6.3 ESTUDOS CINÉTICOS DE SORÇÃO

Os resultados dos ensaios cinéticos foram realizados com base nas melhores condições experimentais identificadas no planejamento fatorial completo, DCCR (2²), visando conhecer o tempo ideal de adsorção máxima.

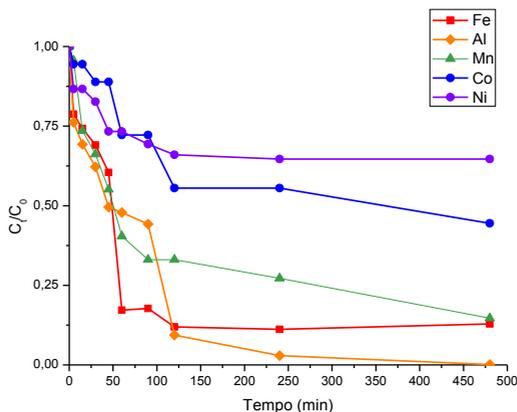
De forma geral, observam-se duas faixas de remoção nos primeiros 30 minutos, a primeira faixa de 40% aproximadamente para o Al, Fe e Mn, e em torno em 20% para o Co e Ni (**Figuras 39 e 40**). Durante este tempo, e com base no pH, prevê-se que a remoção tenha acontecido pela adsorção dos metais no biopolímero como processo dominante. Na segunda faixa, uma remoção de >50% foi obtida após 45 minutos para o Al e para o Mn, 90 minutos para o Fe, e unicamente em 480 minutos e 1200 minutos para o Co e Ni respectivamente.

Figura 39 - Variação da concentração de Al, Fe, Mn, Co e Ni em função do tempo de contato biopolímero/água, onde C_t corresponde à concentração do metal no tempo t e C_0 à concentração inicial para a espécie



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 40 - Detalhe da variação da concentração de Al, Fe, Mn, Co e Ni nos primeiros 480 minutos de contato biopolímero/água, onde C_t corresponde à concentração do metal no tempo t e C_0 à concentração inicial para a espécie



Fonte: Elaborado pelo autor

Do ponto de vista ambiental, e com base legislação pertinente, deve ser destacado que, em $t=90$ min, se atingiram os padrões estabelecidos na Resolução do CONAMA 430/2011², chegando até $t=1200$ min para o cumprimento dos valores dispostos na Resolução CONAMA 375/2005³ (classificação de corpo hídrico de Classe III) para todas as espécies monitoradas à exceção do Ni, conforme mostra a **Quadro 30**. Considera-se, portanto, $t=1200$ minutos como tempo mínimo para que todas as espécies metálicas estudadas se encontrem dentro dos padrões estabelecidos nas normas.

Quadro 30 - Concentrações das espécies metálicas para $t=90$ e $t=2160$ minutos

METAL	$t=90$ min	$t=1200$ min	RES. 430/2011	RES. 375/2005
Al ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	15,9	0	NC	0,2
Fe ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	9,5	4,38	15	5
Mn ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,9	0,25	1	0,5
Co ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,13	0,07	NC	0,2
Ni ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,104	0,067	2	0,025

NC: Não Considerado

Fonte: Elaborado pelo autor

² Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes.

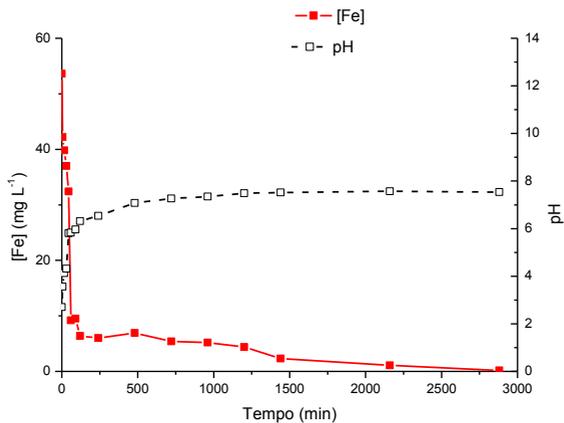
³ Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

Analisando de forma detalhada o comportamento de cada uma das espécies, fica evidente a influência no processo de outros mecanismos, além da adsorção, próprios do processo de sorção, tais como a precipitação, coprecipitação e/ou a coexistência simultânea de vários mecanismos. Isto pode ser constatado observando o gráfico de Concentração VS Tempo quando existem quedas muito bruscas nas concentrações das espécies e o pH da solução está próximo ao pH de precipitação do hidróxido metálico. Por exemplo, passou-se de 32,4 mg Fe·L⁻¹ em t= 45 minutos para 9,21 mg Fe·L⁻¹ em t= 60 min com pH = 5,81 (**Figura 41**) e de 15,9 mg Al·L⁻¹ em t= 90 minutos para 3,37 mg Al·L⁻¹ em t= 120 minutos com pH=6,32 (**Figura 42**). Observando as figuras, deduz-se que ~50% da remoção de Fe e Al acontecem antes da elevação do pH, indicando um mecanismo via adsorção, e os outros ~50% são removidos bruscamente quando o pH da água atinge o valor do pH de precipitação do hidróxido correspondente. É importante lembrar que o pH de precipitação é de pH=3,5 para Fe³⁺ e pH= 8,5 para Fe²⁺; e pH entre 5-9 para Al.

Por outra parte, esta afirmação também pode ser confirmada pela ausência de diminuição brusca na concentração de íons metálicos para o Mn, Co e Ni (**Figura 43 e 44**), dado que o pH no qual estas espécies precipitam é muito mais elevado (entre 9 e 12) que o pH atingido no ensaio (pH<8). Se bem que todas as espécies apresentaram uma diminuição significativa das concentrações no final do ensaio (t=2880 minutos), unicamente o Al obteve uma remoção total após 1200 minutos de contato.

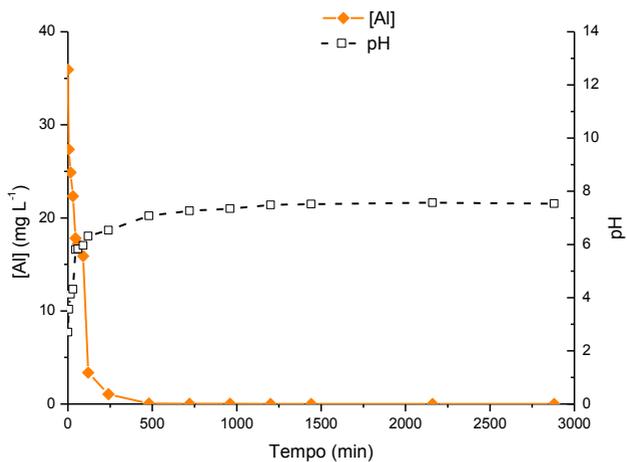
Igualmente, em t=2160 min, o Mn aumentou sua concentração (0,5 mg·L⁻¹) se comparada com o t anterior (0,2 mg·L⁻¹), podendo ser por causa do processo de liberação pelo próprio biopolímero em vez da adsorção, da mesma forma que já aconteceu, e foi observado, nos ensaios iniciais preliminares comparativos.

Figura 41 - Variação da [Fe] em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em função do tempo de contato água/biopolímero e pH da amostra



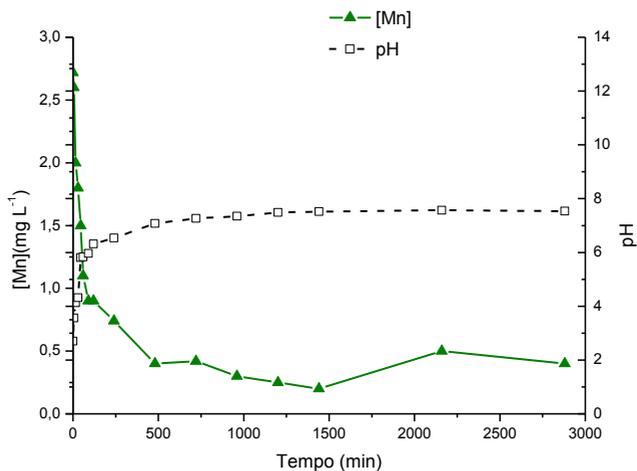
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 42 - Variação da [Al] em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em função do tempo de contato água/biopolímero e pH da amostra



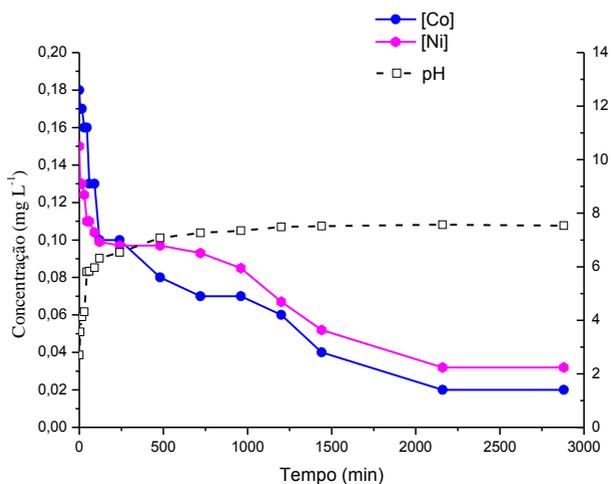
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 43 - Variação da [Mn] em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em função do tempo de contato água/biopolímero e pH da amostra



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 44 - Variação da [Co] e [Ni], em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, em função do tempo de contato água/biopolímero e pH da amostra



Fonte: Elaborado pelo autor

Para verificação do mecanismo cinético que rege o processo de adsorção dos metais pela casca de camarão, os dados cinéticos foram checados pela construção de gráficos lineares de $\log (q_e - q_t)$ versus t , (t/q_t) versus t , q_t versus $t^{1/2}$ e q_t versus $\ln t$ para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e equação de Elovich, respectivamente, representadas nas **Figuras 45, 46, 47 e 48**.

Destaca-se, porém, que, para o Al, Fe e Mn, os modelos cinéticos de adsorção foram aplicados unicamente para os dados obtidos até $t=90$, $t=45$ e $t=480$ minutos respectivamente. Depois desse tempo, acredita-se que outros mecanismos de sorção interferem no processo, como a precipitação causada pelo pH. Ressalta-se que se os dados fossem analisados em conjunto poder-se-ia mascarar a realidade do processo estudado para a casca de camarão.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, ou modelo de Lagergren, descreve reações na interfase partícula-solução expressas pelas **Equações 8 e 9**, em que, para ajustar a equação aos dados experimentais, deve-se conhecer a capacidade de sorção no equilíbrio (q_e). Neste caso, este parâmetro era desconhecido, pois não se efetuaram estudos das isotermas, por se tratar de uma mistura complexa dos contaminantes na água e porque o processo de remediação via casca de camarão deve ser estudado de forma holística.

Assim, estabeleceu-se um valor de q_e de $2,36 \text{ mg Fe} \cdot \text{g}^{-1}$ casca camarão, $2,23 \text{ mg Al} \cdot \text{g}^{-1}$ casca camarão, $0,26 \text{ mg Mn} \cdot \text{g}^{-1}$ casca camarão, $0,018 \text{ mg Co} \cdot \text{g}^{-1}$ casca camarão e $0,013 \text{ mg Ni} \cdot \text{g}^{-1}$ casca camarão para cada uma das espécies estudadas com base nos resultados experimentais. Tais resultados consideraram as concentrações prévias ao ponto de precipitação das espécies metálicas como hidróxidos como as concentrações finais do metal em solução, ou seja, o ponto nos gráficos anterior à queda brusca na concentração da espécie metálica monitorada ($t=45$ minutos para Fe, $t=90$ minutos para Al, $t=480$ minutos para Mn, e $t=2160$ minutos para Co e Ni). Calculou-se q_e segundo a **Equação 24**.

$$q_e = \frac{C_0 - C_{eq}}{w} \quad (24)$$

Onde q_e é a concentração de equilíbrio ($\text{mg metal} \cdot \text{g casca de camarão}^{-1}$), C_0 e C_{eq} as concentrações iniciais e finais do metal em solução (mg L^{-1}), e w a massa da casca de camarão total (g L^{-1}).

Assim sendo, observando as linearizações do $\log (q_e - q_t)$ versus t , representadas na **Figura 45**, considerando estudos pretéritos

(CAMBIUM et al., 2011; MOREIRA DE OLIVEIRA et al., 2012) e o indicado por Bhattachayra e Venkobachar (1984), que estabeleceram que a cinética de adsorção de metais pesados desde uma fase líquida até uma fase sólida (biomateriais) pode ser descrita como uma reação reversível de primeira ordem em que se estabelece um equilíbrio entre ambas as fases (HO et al., 2002; RAO et al., 2007), poder-se-ia esperar que os dados cinéticos descrevessem um Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem.

Porém, observa-se que os dados obtidos não se ajustam corretamente ao modelo, confirmado pelos baixos coeficientes de correlação encontrados (R^2 entre 0,802 e 0,961).

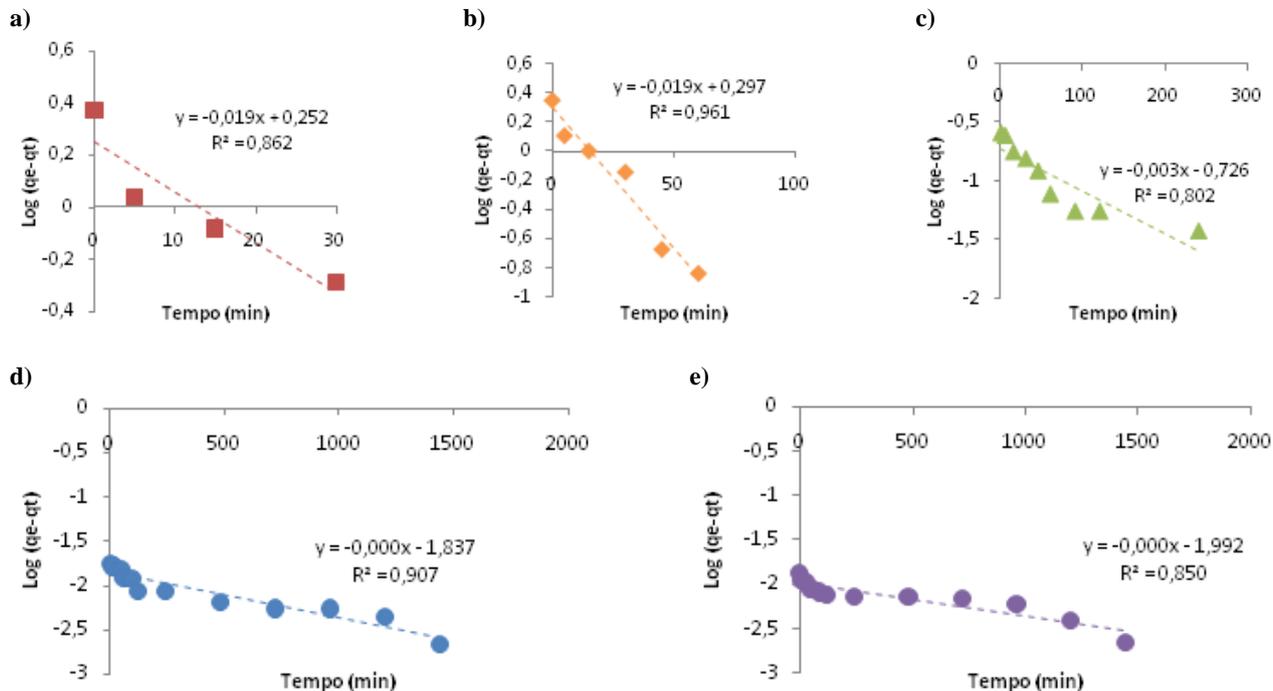
Por outro lado, os processos de adsorção que seguem o modelo de pseudo-segunda ordem apresentam como característica a quimiossorção como etapa limitante (HO & MCKAY, 1999). Pelos resultados encontrados, percebe-se que a melhor correlação para o Fe, Al, Mn e Co foi obtida para este modelo, com coeficientes de correlação R^2 entre 0,951 e 0,975. Com base nas hipóteses sobre as quais o experimento foi formulado, pode-se afirmar que o mecanismo limitante do processo global de adsorção dos metais Fe, Al, Mn e Co em solução pela casca de camarão é a adsorção química, envolvendo forças de valência pelo compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato (HO & MCKAY, 2000). Outros estudos realizados com a quitina e seus derivados para adsorção destes metais obtiveram resultados semelhantes (LOBO-RECIO et al., 2013; TARPANI et al., 2014).

Assim, na **Figura 47** difusão intrapartícula não descreve de forma adequada o sistema pelo baixo valor do R^2 que eles apresentam. Este fato constata a hipótese supracitada, cujo pressuposto é de que o processo de bioadsorção do Fe, Al, Mn e Co na casca de camarão está controlado por reação química e não por difusão.

Já para o Ni, observa-se, pelo contrário, que o coeficiente de correlação mais elevado ($R^2=0,925$) foi obtido para este modelo, o que sugere que a difusão intrapartícula pode ter um papel relevante no processo de sorção do Ni na casca de camarão. Este resultado é coincidente com outros estudos cinéticos do Ni em diferentes bioadsorventes. (VIRARAGHAVAN & DRONAMRAJU, 1993; SHARMA, 1991).

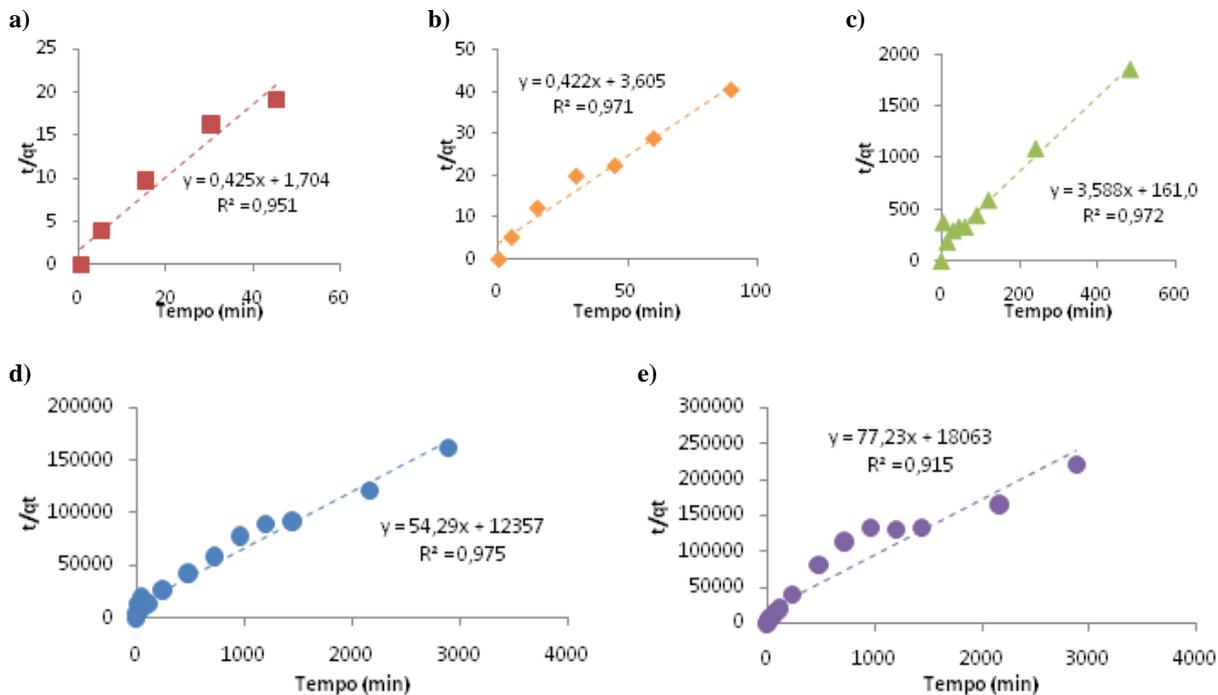
Por fim, a **Figura 48** mostra que o modelo cinético de Elovich não descreve de forma aceitável o sistema, sendo, na sua maioria, o modelo que menor coeficiente de correlação apresenta para todas as espécies estudadas. Ele indica um elevado erro entre os dados experimentais e os valores calculados pelo mesmo.

Figura 45 - Cinéticas de Pseudo-primeira ordem para Fe (a), Al (b), Mn (c), Co (d) e Ni (e)



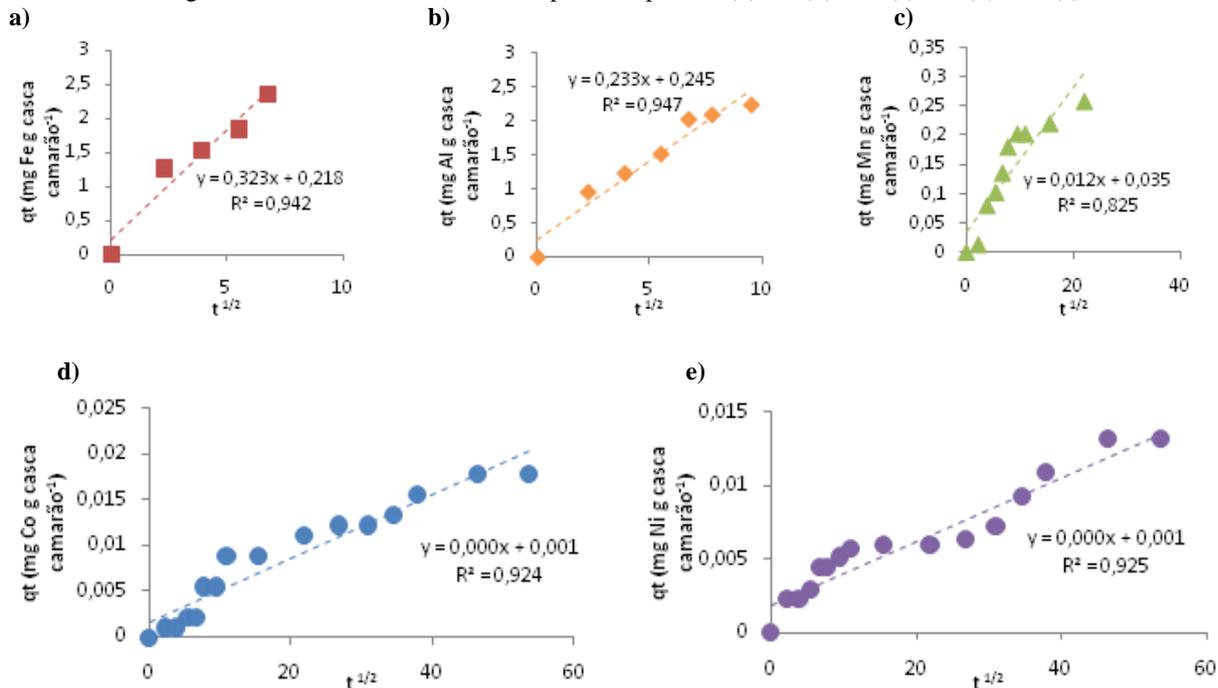
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 46 - Cinéticas de Pseudo-segunda ordem para Fe (a), Al (b), Mn (c), Co (d) e Ni (e)



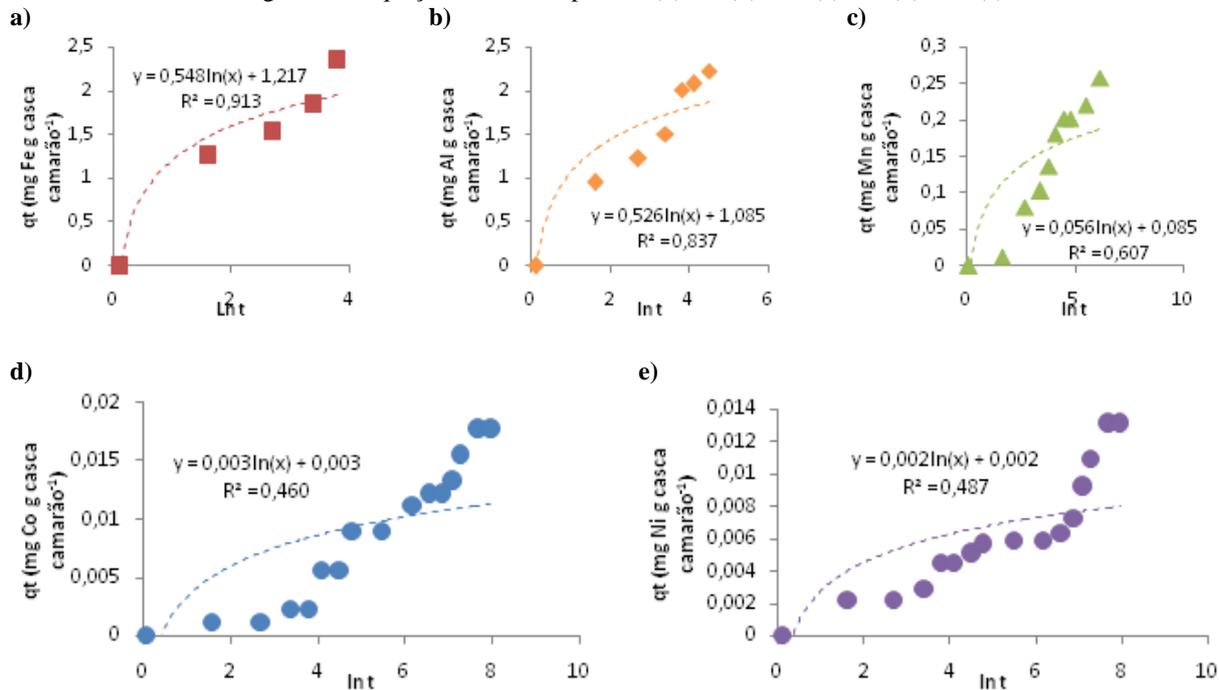
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 47 - Cinéticas de Difusão Intrapartícula para Fe (a), Al (b), Mn (c), Co (d) e Ni (e)



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 48 - Equação de Elovich para Fe (a), Al (b), Mn (c), Co (d) e Ni (e)



Fonte: Elaborado pelo autor

Dentre os parâmetros calculados (**Quadro 31**), merece destaque, para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, a velocidade inicial de adsorção h , em que, nas condições estudadas, observa-se que a concentração inicial dos metais influencia diretamente na velocidade inicial, pois, quanto maiores forem as concentrações dos metais, mais elevada será h . Por isto se prevê que ocupem mais rapidamente os sítios ativos do biopolímero. Como esperado, os maiores valores de h correspondem a Fe e Al, os metais mais abundantes na água objeto de tratamento.

Além disto, observa-se que os valores q_e teóricos (2,36 mg Fe·g⁻¹ casca camarão; 2,23 mg Al·g⁻¹ casca camarão; 0,26 mg Mn·g⁻¹ casca camarão; 0,018 mg Co·g⁻¹ casca camarão e 0,013 mg Ni g⁻¹ casca camarão) e q_e experimental (2,35 mg Fe·g⁻¹ casca camarão; 2,37 mg Al·g⁻¹ casca camarão; 0,278 mg Mn·g⁻¹ casca camarão; 18,42*10⁻³ mg Co·g⁻¹ casca camarão e 0,013 mg Ni·g⁻¹ casca camarão) foram próximos.

Os estudos cinéticos revelaram que a equação de pseudo-segunda ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais, consequentemente confirmando que o controle do mecanismo de velocidade é a adsorção química. O mecanismo indicou que a velocidade de adsorção dos metais pelo adsorvente foi dependente da concentração dos íons no adsorvente e da concentração destes adsorvidos no equilíbrio.

Quadro 31 - Parâmetros cinéticos característicos e coeficientes de correlação

	FERRO	ALUMÍNIO	MANGANÊS	COBALTO	NÍQUEL
PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM					
	$\log(q_e - q_t) = -0,019x + 0x252$	$\log(q_e - q_t) = -0,019x + 0,297$	$\log(q_e - q_t) = -0,003x - 0,726$	$\log(q_e - q_t) = -0,000x - 1,837$	$\log(q_e - q_t) = -0,000x - 1,992$
R ²	0,862	0,961	0,802	0,907	0,850
K ₁ (L min ⁻¹)	0,044	43,757*10-3	6,909*10-3	0	0
q _{e calc.} (mg g ⁻¹)	1,78	1,981	0,188	14,55*10-3	10,186*10-3
PSEUDO-SEGUNDA ORDEM					
	$t/q_t = 0,425x + 1,704$	$t/q_t = 0,422x + 3,605$	$t/q_t = 3,588x + 161,0$	$t/q_t = 54,29x + 12357$	$t/q_t = 77,23x + 18063$
R ²	0,951	0,971	0,972	0,975	0,915
K ₂ [g (mg*min ⁻¹)]	10,59*10-2	49,385*10-3	4,825*10-4	4,39*10-3	0,327
h [mg (g*min ⁻¹)]	0,586	0,277	3,729*10-5	1,49*10-6	5,536*10-5
q _{e calc.} (mg g ⁻¹)	2,353	2,37	0,278	18,42*10-3	0,013
q _{e exp.} (mg g ⁻¹)	2,359	2,227	0,258	0,0178	0,0131
DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA					
	$q_t = 0,323x + 0,218$	$q_t = 0,233x + 0,245$	$q_t = 0,012x + 0,035$	$q_t = 0,000x + 0,001$	$q_t = -0,000x + 0,001$
R ²	0,942	0,947	0,825	0,924	0,925
EQUAÇÃO DE ELOVICH					
	$q_t = 0,548\ln(x) + 1,217$	$q_t = 0,526\ln(x) + 1,085$	$q_t = 0,056\ln(x) + 0,085$	$q_t = 0,003\ln(x) + 0,003$	$q_t = 0,002\ln(x) + 0,002$
R ²	0,913	0,837	0,607	0,460	0,487
α [mg (g*min ⁻¹)]	5,049	4,139	0,255	8,15*10 ⁻³	5,436*10 ⁻³
β (g mg ⁻¹)	1,825	1,901	17,857	333,3	500

Fonte: Elaborado pelo autor

6.4 ENSAIOS EM FLUXO CONTÍNUO DESCENDENTE

Com base nos resultados obtidos pelo estudo cinético em batelada, que rege o processo de sorção dos cátions metálicos na casca de camarão, foram realizados ensaios em fluxo contínuo descendente a escala laboratorial visando conhecer mais detalhadamente o processo e seu comportamento, bem como o potencial de estabelecimento da tecnologia em maior escala. Este item apresenta os resultados dos ensaios.

6.4.1 Ensaios em fluxo contínuo a escala laboratorial

Conforme destacado na metodologia, foram realizados dois ensaios com Tempo de Detenção Hidráulico (TDH) diferentes, escolhidos pelos resultados dos experimentos cinéticos em batelada. O TDH para o primeiro ensaio foi por volta de 30 minutos. A coluna foi então preenchida com 10,88 gramas de casca de camarão com um fluxo de 0,6 mL por minuto (**Quadro 13**).

Inicialmente, esperava-se que o ensaio com TDH=30 min tivesse uma duração aproximada de 5 dias ($t=7200$ minutos) até atingir a saturação da casca de camarão; porém, depois de umas 3 horas ($t=180$ min) do início do experimento, observou-se a aparição de uma película alaranjada na superfície da coluna da casca de camarão (**Figura 49**). Uma hora depois ($t=240$ min), o ensaio teve que ser suspenso, já que a formação desta película na superfície da casca de camarão impossibilitou a sua continuidade porque o fluxo descendente entupiu a coluna. Acredita-se que está película seja formada pela precipitação como hidróxidos das espécies metálicas dissolvidas, já que o maior contato com a casca de camarão na superfície pode ter provocado o aumento do pH nessa faixa (pelo CaCO_3 da casca).

Figura 49 - Detalhe da coluna e da formação de uma película na superfície da casca de camarão



Fonte: Elaborado pelo autor

Com base nestes resultados, outro experimento foi desenhado, desta vez, com TDH=5 minutos e fluxo de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (**Quadro 13**), no intuito de diminuir a influência localizada do CaCO_3 da casca de camarão no pH da amostra, evitando a obstrução da coluna.

Nestas condições, a remoção de Al, Fe e Mn foi total durante os primeiros 360, 540 e 240 minutos respectivamente. A partir desse momento, a remoção foi diminuindo gradativamente até $t=3600$ minutos quando se atingiu a saturação da casca de camarão para todas as espécies estudadas. Já o Co e Ni apresentaram um comportamento diferente. Perceberam-se oscilações da concentração na saída da coluna, mais ou menos pronunciadas, durante todo o ensaio. Chama a atenção um pico de concentração em $t=100$ min se comparado com as leituras no tempo anterior e posterior, possivelmente devido a erros experimentais e/ou analíticos (**Figura 51**).

Durante o ensaio, pôde-se observar como a coluna de casca de camarão ia adquirindo coloração amarelada depois da primeira hora de experimento, aumentando à medida que o volume de água era maior. A coloração iniciava na parte superior da coluna, onde primeiramente a água entrava em contato, até aumentar a coloração para amarelo alaranjado em toda a extensão da coluna ao final do ensaio, quando ocorreu a saturação da quitina ($t=3600$ min) (**Figura 50**). Pressupõe-se que esta coloração amarela deva-se à precipitação e adsorção do Fe existente na amostra.

Figura 50 - Coluna no início do experimento. Observam-se diferentes colorações na casca de camarão por causa da presença de hidróxidos de Fe



Fonte: Elaborado pelo autor

Esse experimento demonstrou que, nas condições analisadas, para um tempo de contato de 5 minutos, o padrão para reutilização da água pode ser assegurado até $t \sim 60$ min e $t \sim 300$ minutos, onde todas as espécies metálicas estudadas e o pH encontram-se abaixo das faixas estabelecidas na Resolução CONAMA 357/2005⁴ e Resolução CONAMA 430/2011⁵ respectivamente (**Quadro 32**).

Quadro 32 - Efluente da coluna em fluxo contínuo em função dos padrões legais mínimos

	t ~ 60min	t ~ 300 minutos	CONAMA 357/2005 (Classe III)	CONAMA 430/2011
pH	8,74	6,56	6-9	5-9
Fe ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0	0,02	5	15
Al ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,025	0,04	0,2	NC
Mn ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0	0,9	0,5	1
Co ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,02	0,02	0,2	NC
Ni ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,02	0,16	0,025	2

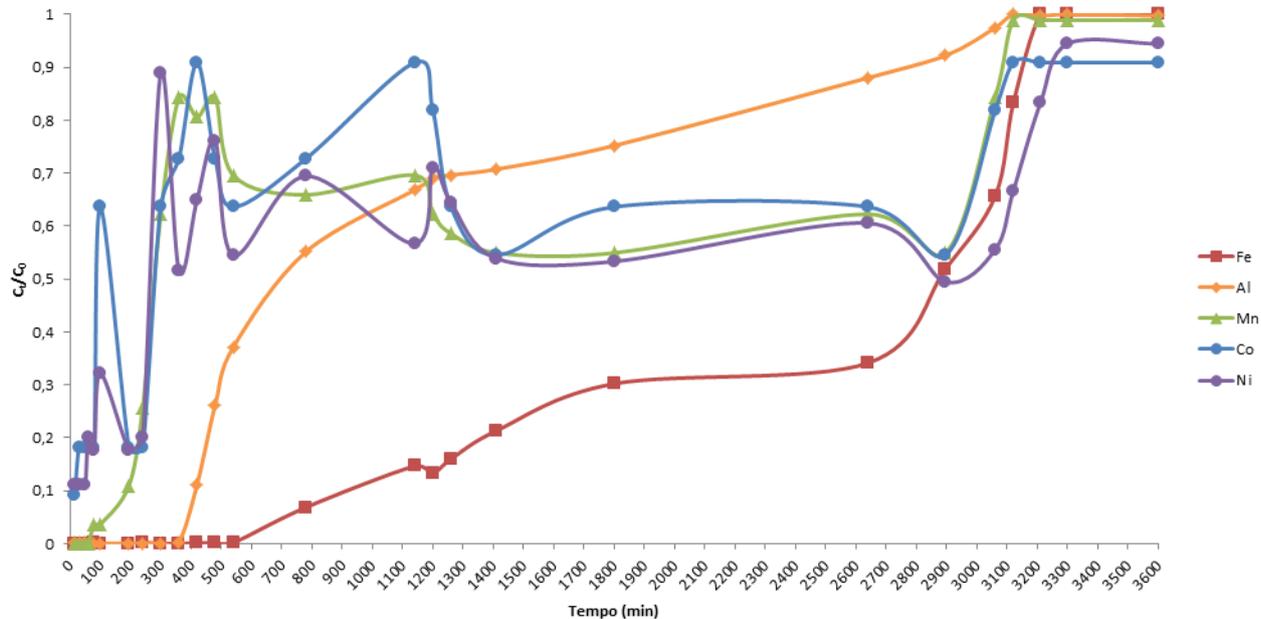
NC: Não considerado

Fonte: Elaborado pelo autor

⁴ Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, e dá outras providências.

⁵ Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

Figura 51 - Concentração relativa do Fe, Al, Mn, Co e Ni em função do tempo no efluente da coluna preenchida com casca de camarão em fluxo contínuo descendente. C_t : Concentração de metal no efluente no tempo t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); C_0 : Concentração inicial do metal no afluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)



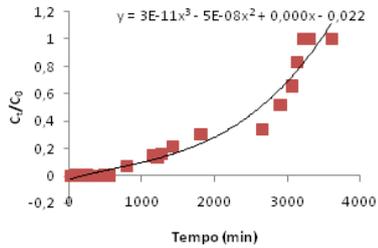
Fonte: Elaborado pelo autor

Pelos dados obtidos experimentalmente, pode-se desenhar a curva de ruptura (*breakthrough curves*) para cada metal monitorado (**Figura 52**).

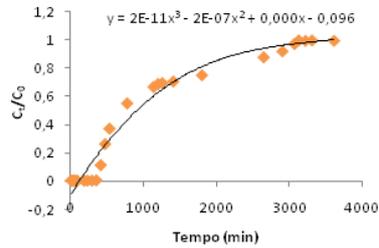
Uma curva de ruptura é traçada em termos da variação da concentração relativa Ct/C_0 , isto é, da variação da razão entre a concentração de saída do sorvato C_t (mg L^{-1}) e a concentração de entrada do sorvato C_0 (mg L^{-1}) em função do tempo ou do volume eluído. (GUIRARDELLO et al., 2006; CHEN et al., 2003). Considerando que os pontos de ruptura e saturação são dependentes da geometria da coluna, dos dados de equilíbrio do sistema considerado e das condições operacionais específicas (vazão, concentração de sorvato no influente, etc.) (BORBA, 2006), foram realizadas curvas de ruptura independentes para cada espécie monitorada.

Figura 52 - Curva de ruptura para o Ferro (a), Alumínio (b), Manganês (c), Cobalto (d) e Níquel (e)

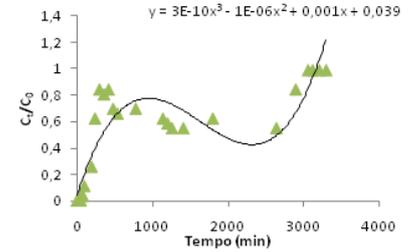
a)



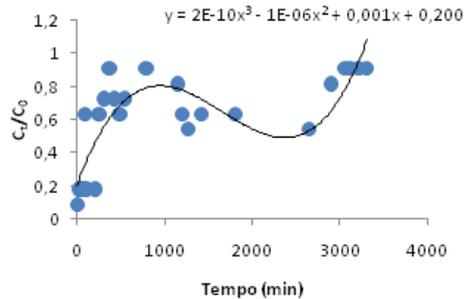
b)



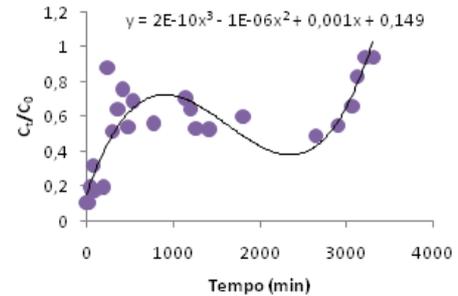
c)



d)



e)



Fonte: Elaborado pelo autor

Com base nos gráficos das curvas de ruptura e suas funções foi calculada a quantidade máxima adsorvida de Fe, Al, Mn, Co e Ni (**Equação 22**) pela casca de camarão nas condições estudadas (**Quadro 33**) (ZHOU et al., 2004; TARPANI, 2012; FOLZKE, 2013).

$$q = \frac{(t_e - \int_{t_b}^{t_e} f(t) dt) Q C_0}{w} \quad (22)$$

Onde: Q é o fluxo ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$), C0 a concentração de metal afluente ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), w a massa seca de casca de camarão (g), $(t_e - \int_{t_b}^{t_e} f(t) dt)$ a área tracejada (**Figura 14**), estimada pela integração da mesma, t_b representa o tempo de avanço e t_e o tempo de saturação, ambos em minutos.

Quadro 33 - Parâmetros calculados para o experimento de adsorção em coluna de fluxo contínuo descendente (TDH = 5 min)

	FERRO	ALUMÍNIO	MANGANÊS	COBALTO	NÍQUEL
	$f(t) = 3E-11t^2 - 5E-08t^2 + 0,000t - 0,022$	$f(t) = 2E-11t^2 - 2E-07t^2 + 0,000t - 0,096$	$f(t) = 3E-10t^2 - 1E-06t^2 + 0,001t + 0,039$	$f(t) = 2E-10t^2 - 1E-06t^2 + 0,001t + 0,200$	$f(t) = 2E-10t^2 - 1E-06t^2 + 0,001t + 0,149$
$f(t)$ (min)	315,66	989,5	2214	150	86,32
t_e (min)	3210	2896	3210	3000	3210
t_b (min)	0	0	0	0	0
q (mg g^{-1} casca camarão)	10,41	32,62	5,56	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$

Fonte: Elaborado pelo autor

Esses valores de capacidade de remoção de Fe, Al, Mn, Co e Ni em fluxo contínuo para a casca de camarão apresentam dificuldade em serem comparados com a bibliografia. Este fato se deve tanto às características intrínsecas do biopolímero (casca de camarão) quanto às características da água impactada pelo DAM objeto de estudo, sua composição e grau de contaminação, bem como outras condições, tais como a concentração inicial de contaminante e as sinergias entre os compostos. Contudo, existem estudos que indicam a idoneidade da quitina como material bioadsorvente de espécies metálicas e neutralização da acidez em condições de fluxo contínuo. (YANG & ZALL, 1984; MARUCA et al., 2003; KARTHIKEYAN et al., 2005; ROBINSON-LORA & BRENNAN, 2009).

Pelos resultados dos experimentos em fluxo contínuo pode-se concluir que há a boa capacidade de remoção de ferro e alumínio da casca de camarão, bem como a necessidade de aprimorar o projeto da coluna, montando, por exemplo, um sistema de retrolavagem, o qual permitiria remover os precipitados de hidróxidos formados, evitando-se, dessa maneira, o entupimento do sistema.

6.4.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Uma vez finalizado o ensaio em coluna de fluxo contínuo descendente, foram realizadas análises de MEV da casca de camarão inicial e da casca de camarão saturada por íons metálicos, após os ensaios em colunas de fluxo contínuo.

O estudo por MEV foi efetuado com o intuito de estudar a superfície da casca de camarão antes e após a remoção de metais para encontrar elementos que ajudem a caracterizar o processo de remoção do mesmo como sendo de quimiossorção e/ou precipitação e visualizar e caracterizar a superfície de adsorção do biopolímero.

À simples vista fica evidente a mudança na coloração experimentada pelo biopolímero, passando de uma coloração amarela pastel no início do experimento a um tom alaranjado marrom no final. Prevê-se que dita coloração seja consequência do ferro adsorvido pelo biopolímero e/ou precipitado em forma de hidróxidos (**Figura 53**).

Figura 53 - Casca de camarão inicial (esquerda) e casca de camarão saturada (direita)

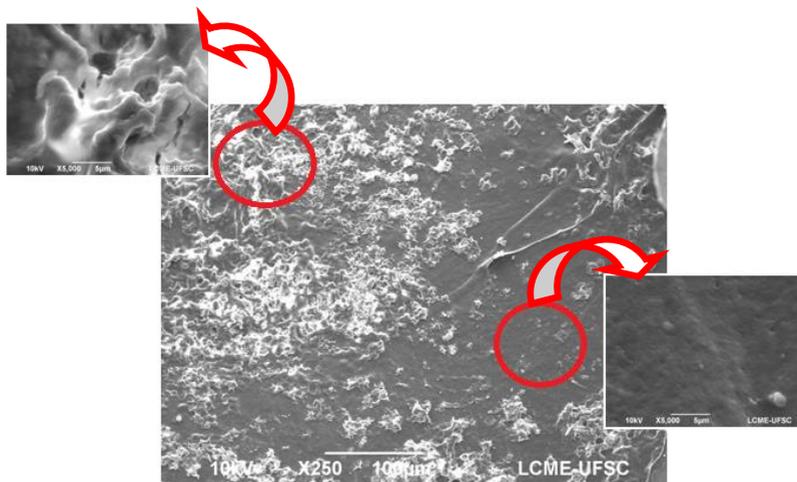


Fonte: Elaborado pelo autor

Em escala microscópica, a casca de camarão inicial apresentou uma superfície regular com numerosos acúmulos amorfos e incrustações

microcristalinas superficiais (**Figuras 54**). Esta morfologia coincide com o esperado, pois o tratamento realizado na casca de camarão para sua utilização nesta pesquisa não empregou soluções ácidas para sua lavagem. Pelo contrário, optou-se por uma lavagem simples com abundante água corrente, podendo apresentar ainda restos de matéria orgânica no biopolímero, bem como incrustações de CaCO_3 e outras espécies metálicas (**Quadro 15**). Embora seja casca de camarão levemente tratada, esta morfologia guarda similitude e relação com outros estudos de MEV realizados em quitinas com diferentes graus de pureza. (BATTISTI & CAMAPA-FILHO, 2008).

Figura 54 - Microscopia Eletrônica de Varredura da casca de camarão pura (magnificações 250x); em detalhe, os acúmulos irregulares superficiais (esquerda) e a superfície da casca de camarão (direita) (magnificações 5000x)



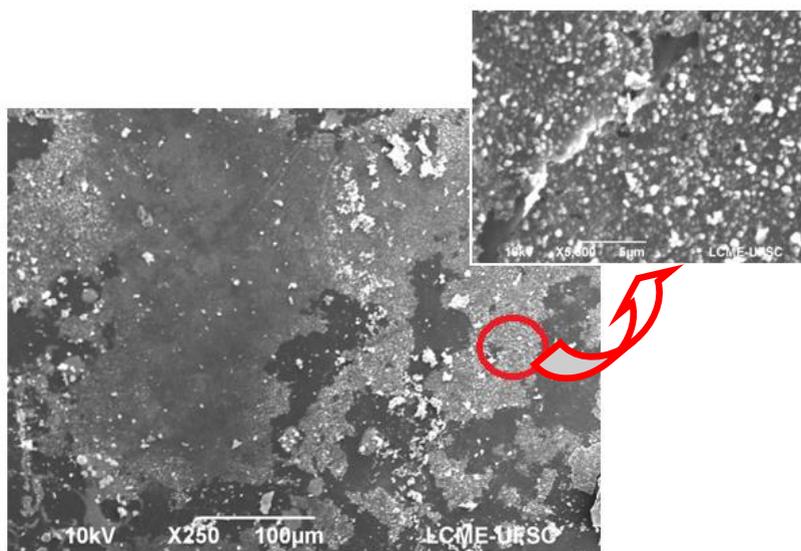
Fonte: Elaborado pelo autor

Já na MEV realizada na casca de camarão saturada, as imagens demonstram a desapareção, majoritariamente, dos acúmulos irregulares superficiais, previsivelmente pela dissolução do CaCO_3 e da matéria orgânica ao entrar em contato com a água fortemente ácida. Observa-se uma camada amorfa clara sobre a superfície da casca de camarão, tentativamente atribuída à formação de hidróxidos metálicos precipitados, e a formação de pequenas incrustações circulares com uma

homogeneidade morfológica entre elas. Estas incrustações podem estar associadas à adsorção dos íons metálicos na superfície da casca de camarão (**Figura 55**).

A Análise de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX) não pôde ser realizada na casca de camarão pela decomposição das amostras rapidamente uma vez submetidas ao aparelho, impossibilitando atingir o grau de aumento necessário para a sua realização.

Figura 55 - Microscopia Eletrônica de Varredura da casca de camarão saturada (magnificações 250x); em detalhe, as incrustações superficiais na superfície da casca de camarão (magnificações 5000x)



Fonte: Elaborado pelo autor

O estudo por MEV parece confirmar a presença sobre a superfície da casca de camarão de material microcristalino e de material amorfo, em acordo com a existência dos mecanismos sucessivos anteriormente deduzidos de adsorção e precipitação.

6.5 TESTES TOXICOLÓGICOS PRÉ E PÓS-TRATAMENTO COM CASCA DE CAMARÃO

Inicialmente, realizaram-se teste de toxicidade aguda tanto com amostras do Manancial Língua do Dragão quanto do rio Sangão. Os testes para o Manancial Língua do Dragão evidenciaram sua elevada toxicidade, já que, após 48 horas, a solução com FD=64 deixou de apresentar efeitos observáveis nos organismos-teste, destacando que quanto maior o fator de diluição (FD) mais tóxica era a amostra. Estes resultados eram esperados pela própria composição da amostra e seu baixo pH (**Quadro 16**). Realizou-se outro ensaio complementar com o pH corrigido (6,96) e perto do pH ideal para *D. magna*. Embora a toxicidade aguda diminuísse (FD=8), ficou evidente a existência de outros elementos que influenciaram na toxicidade da amostra, ficando ainda acima do estabelecido na Portaria da FATMA 17/2002 (FD=4). Prevê-se que possivelmente tenha sido pelas elevadas concentrações de sulfatos presentes na amostra. Ressalta-se, também, que o aumento de pH (de ~3 até ~7) pode ter fomentado a precipitação dos íons metálicos como hidróxidos, influenciando diretamente nos resultados de toxicidade da água do Manancial Língua do Dragão.

Conforme destacado anteriormente, definiu-se a utilização e tratamento unicamente da água do rio Sangão por apresentar as melhores respostas e resultados ao tratamento com a casca de camarão. De outra parte, descartou-se a água do Manancial Língua do Dragão porque ela precisaria, além do tratamento com casca de camarão, de outros tratamentos complementares para a diminuição da concentração dos sulfatos (na faixa de 2600 mg L⁻¹). Desta forma, testes de toxicidade aguda das águas pré e pós-tratamento unicamente foram realizados com amostras do rio Sangão (**Figura 56**).

Figura 56 - Diluições em duplicata dos testes de toxicidade aguda realizados no LABTOX-UFSC



Fonte: Elaborado pelo autor

Após 48h de ensaio, os primeiros resultados com a água do rio Sangão bruta indicaram uma elevada toxicidade com um Fator de Diluição (FD) de 64 ou >64 e uma Concentração Efetiva que produz efeito negativo apreciável a 50% da população (CE_{50}) dos 6,29%. Estes valores encontram-se muito acima do legalmente permitido na Portaria da FATMA nº 017/2002 de 18 de abril de 2002⁶, onde, embora o setor mineral não esteja considerado, destaca-se um $FD=4$ como limite máximo de toxicidade aguda para *D. magna* em efluentes de origem metal mecânica.

Para conhecer o grau de influência na toxicidade de cada espécie metálica estudada, efetuaram-se ensaios com controles positivos para cada um dos metais monitorados (**Quadro 34**).

Quadro 34 - Reagentes para os controles positivos dos metais e pH

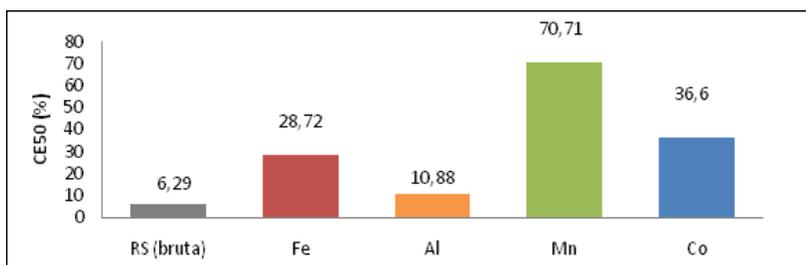
METAL	SAIS	pH SOLUÇÃO SINTÉTICA
Fe	Cloreto de Ferro III Hexa-hidratado	3,21
Al	Sulfato de Alumínio	3,46
Mn	Sulfato de Manganês	4,94
Co	Sulfato de Cobalto	3,05

Fonte: Elaborado pelo autor

⁶ Estabelece os Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens, e dá outras providências.

Neste sentido, o alumínio mostrou-se como o metal mais tóxico, com um FD=64, seguido pelo ferro (FD=8), cobalto (FD=4) e Manganês (FD=2) (**Figura 57**). Estes resultados coincidem com a literatura, que já evidenciou efeitos toxicológicos significativos para *D. magna* com águas impactadas com drenagem ácida mineral. (GEREMIAS et al., 2003; NETTO et al., 2013).

Figura 57 - Fator de Diluição (FD) da água bruta do rio Sangão e dos controles positivos de cada espécie metálica monitorada



Fonte: Elaborado pelo autor

Da mesma forma que para o Manancial Língua do Dragão, foram repetidos os ensaios toxicológicos com a água bruta do rio Sangão com correção do pH perto da neutralidade (pH=6,98), estando inicialmente na faixa de pH=3. Os resultados indicaram uma diminuição considerável na toxicidade, dado que, com FD=1, não foram observados organismos imóveis ou outra evidência negativa na população de *D. magna*. Acredita-se que este resultado esteja relacionado com a precipitação em forma de hidróxidos das espécies metálicas presentes na água uma vez aumentado o pH.

Os ensaios toxicológicos da amostra pós-tratamento com casca de camarão não apresentaram efeitos tóxicos nos organismos-teste. Este fato confirma a adequabilidade, tanto em termos de pH quanto das concentrações residuais de metais na água tratada, para seu reaproveitamento para fins secundários não potáveis.

Dessa forma, ressalta-se o sucesso do tratamento aplicado em função dos objetivos para os quais foi pensado e destinado.

Salienta-se que, embora o tratamento proposto não apresentasse influência significativa nas concentrações de sulfatos nas amostras, a diminuição de toxicidade nas amostras evidencia que o teor de sulfato ainda existente não é o responsável pela sua toxicidade.

Por outro lado, é importante ressaltar que, nestes ensaios, tanto pré como pós-tratamento, não foi considerada de forma independente a concentração de sulfatos presente na amostra bruta nem nas dissoluções sintéticas, pelo que ensaios complementares deverão ser realizados.

7 CONCLUSÕES

O potencial de utilização direta da casca de camarão como biomaterial alternativo e fonte de quitina para a remediação e neutralização de águas impactadas com drenagem ácida mineral, decorrentes de atividades de extração de carvão mineral, foi o escopo deste trabalho. Após a discussão dos resultados obtidos, conclui-se que:

O corpo da casca de camarão (CR) mostrou-se efetivo para a neutralização da elevada acidez das águas impactadas com drenagem ácida mineral, em níveis superiores à quitina comercial (QT) com menor conteúdo em CaCO_3 .

Inicialmente, as melhores condições de tratamento em batelada encontradas foram 10g CR L^{-1} água, 48h de tempo de contato e velocidade de agitação de 200 rpm. No caso da água MLD, uma agitação de 150 rpm promoveu uma maior remoção de manganês, embora as remoções de Al e Fe tenham sido mais baixas do que com 200 rpm.

A cabeça da casca de camarão (CB) foi descartada por apresentar modificações na sua natureza sólida após o tratamento.

A menor remoção de metais pela quitina comercial confirmou a influência do pH no processo, sugerindo que, em pH baixos, a remoção acontece via adsorção e em pH perto da neutralidade via adsorção e/ou precipitação de hidróxidos.

Os resultados indicaram o potencial da utilização direta da casca de camarão para a obtenção de efluentes com características adequadas para seu reuso em usos não potáveis, diminuindo os custos do tratamento por se tratar de um resíduo sem valor comercial.

Com base nos resultados preliminares comparativos de substratos e amostras (águas impactadas), o corpo da casca de camarão (CR) foi o biomaterial escolhido para os ensaios posteriores, assim como as águas do rio Sangão. Ele apresentava, de um lado, os melhores resultados de remoção de espécies contaminantes, e de outro, o elevado teor de sulfato nas amostras do MLD limitaria o potencial de reuso da água, já que, conforme supracitado, nas condições testadas, a quitina não se mostrou efetiva na remoção desta espécie.

Com o planejamento fatorial do experimento, identificou-se o grau de influência da agitação e do teor da casca de camarão como variáveis independentes na remoção de cada uma das espécies metálicas monitoradas e suas relações. Assim, as remoções de Al e Mn apresentaram, como variável significativa, o teor do biopolímero; ao

contrário da remoção de Fe, cuja variável significativa foi a agitação; já Ni e Co apresentaram as duas variáveis.

Demonstrou-se que o modelo previsto com DCCR (2^2) para a remoção de Al, Co e Ni é válido no intervalo de confiança de 95%, resultando em excelente reprodução das amostras experimentais. Em contraste, para a remoção do Fe e Mn, o modelo previsto unicamente pôde ser validado por ANOVA no intervalo de confiança de 90% e 75% respectivamente, não sendo preditivo.

A análise da superfície de resposta demonstrou que a faixa ótima dos parâmetros identificada neste estudo ficou entre 150-250 rpm e 7-11 g de casca $\cdot L^{-1}$ de amostra. Neste sentido, a melhor condição experimental para o tratamento da água do rio Sangão foi com uma agitação de 188 rpm e teor de casca de camarão de $8,975 g \cdot L^{-1}$.

Os estudos cinéticos de adsorção mostraram que a casca de camarão *in natura* foi efetiva como adsorvente para Fe, Al, Mn, Co e Ni em solução aquosa, atingindo os padrões legais estabelecidos após 1200 min de contato água/biopolímero. Os resultados demonstraram que o processo de remoção dos metais estudados é dependente do pH, predominando inicialmente a adsorção a pH mais baixos que o pH de precipitação dos hidróxidos metálicos correspondentes e a precipitação quando estes valores de pH são atingidos na água, por efeito da remoção de Al (ácido de Lewis) e do teor em $CaCO_3$ da casca de camarão.

O processo cinético de adsorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem para Fe, Al, Mn e Co, indicativo de um mecanismo via adsorção química. A velocidade inicial de adsorção apresentou-se maior para Fe e Al, os metais em maior concentração inicial.

Os resultados dos ensaios em colunas de fluxo contínuo descendente demonstraram o potencial da casca de camarão como bioadsorvente alternativo para remediações em fluxo contínuo de íons de Fe, Al, Mn, Co e Ni dissolvidos e neutralização da acidez das águas impactadas com DAM. Neste sentido, observou-se um rápido aumento do pH da água impactada com DAM (pH~3) até os 300 min de funcionamento do sistema e a remoção total de Al, Fe e Mn durante os primeiros 360, 540 e 240 minutos, respectivamente.

O efluente da coluna do sistema em contínuo atingiu os valores máximos permitidos na legislação para lançamento de efluentes⁷ até os 300 minutos de funcionamento do sistema, e unicamente até os 60 minutos os valores dos metais estudados se mantiveram nos padrões

⁷ Resolução CONAMA 430/2011

estabelecidos para serem classificados como corpo hídrico de Classe III⁸, possibilitando, assim, seu uso secundário para fins não potáveis. As capacidades de remoção de Fe, Al e Mn calculadas resultaram em 10,41; 32,62 e 5,56 mg por grama de casca de camarão, respectivamente, valores em consonância ou mais altos que os encontrados na literatura para outros adsorventes.

Do ponto de vista toxicológico, os resultados indicaram a efetividade do tratamento da água impactada com DAM, resultando em um efluente sem toxicidade aguda aparente para *D. magna* como organismo-teste. O efluente do tratamento com casca de camarão apresentou um FD=0, superando, assim, os parâmetros legais estabelecidos como limite máximo de toxicidade de FD=4.

Como conclusão final, cabe destacar o caráter sustentável do tratamento proposto, com o qual se tem conseguido transformar uma água altamente tóxica em um efluente apto para ser utilizado como água de reuso para fins secundários não potáveis, além do aproveitamento de uma tecnologia de baixo custo que agrega valor a um resíduo inicialmente sem valor, a casca de camarão.

⁸ Resolução CONAMA 357/2005

8 RECOMENDAÇÕES

Para dar continuidade ao estudo, recomenda-se:

- Melhorar o projeto das colunas para remoção em fluxo contínuo, na tentativa de evitar o entupimento das mesmas por efeito da precipitação dos hidróxidos metálicos, e ensaiar outras condições de fluxo;
- Efetuar experimentos em maior escala, tanto em batelada quanto em fluxo contínuo;
- Efetuar experimentos paralelos aos aqui efetuados com inóculo de bactérias sulfato-redutoras sob atmosfera de nitrogênio, visando reduzir o teor de sulfato das águas impactadas por DAM;
- Efetuar ensaios toxicológicos complementares tanto da toxicologia aguda quanto crônica, considerando a utilização de outros organismos-teste no intuito de identificar o risco real para a população, caso seja viabilizado o reuso para fins secundários não potáveis do efluente tratado com a casca de camarão;
- Realizar Estudo de Viabilidade Econômica e Financeira (EVEF) completo do processo de modo comparativo com os sistemas atuais de tratamento de neutralização e remediação de águas impactadas com drenagem ácida mineral.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 12.713. **Ecotoxicologia aquática - toxicidade aguda**: ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia* spp (Cladocera, Crustacea). Rio de Janeiro, 2004.

AMREC - Associação dos Municípios da Região Carbonífera. Disponível em: <http://www.amrec.com.br>. 1999. Acesso em: novembro 2013

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Waster water**. New York, 20 ed., 2005.

ARAMI M., LIMAE N.Y., MAHMOODI N.M., TABRIZI N.S. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, 288(2), pp. 371-376, 2005.

ARAYA, M., Supplementing copper at the upper level of the adult dietary recommended intake induces detectable but transient changes in healthy adults. **Journal of Nutrition**, v. 135, pp. 2367-2371, 2005.

ATKINS, P. E PAULA, J. **Físico-Química**, 7 ed., v. 3. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2004.

AZEVEDO, F. A., CHASIN, A. M. **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. São Carlos: RiMa, 2003.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2 ed., p. 622. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARCELOUX, D.G. Copper. **Journal of Toxicology - Clinical Toxicology**, v. 37, pp. 217-230, 1999.

BARTON, L.L. **Sulfate-reducing bacteria**. Biotechnology handbooks. New York: Sherwood RF, 1995.

BATTISTI, M. & CAMPANA-FILHO, S. Obtenção e caracterização de a-quitina e quitosanas de cascas de *Macrobrachium rosenbergii*. **Química Nova**, v. 31, n. 8, 2008.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Dissertação Mestrado em Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas – SP, 2006.

BORGOGNONI, C.F.; BRONISLAW, P.; NOGUEIRA, E. Estabilidade de emulsões de d-limoneno em quitosana modificada. **Food Science and Technology**, v 26 – 3. 2006.

BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis and model building**. Nova York: Wiley, 1978.

BOWELL, R.J. Sulphate and salts minerals: the problem of treating mine waste. **Mining Environmental Management**, pp. 11-13, 2000.

BRANCONNOT, H. Sur la Nature des Champignons. **Annals of chemistry and physics**, v. 79, pp. 265-304, 1811.

BRASIL, Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. 2005. Resolução 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.

_____. _____. CONAMA. 2008. Resolução 396, de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências.

_____. _____. CONAMA. Resolução 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

_____. Conselho Nacional de Recursos Hídricos - CNRH. 2005. Resolução 54, de 28 de Novembro de 2005. Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reuso direto não potável de água, e dá outras providências.

_____. Ministério da Saúde. 2011. Portaria 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

BREWER, G.J. The risks of free copper in the body and the development of useful anticopper drugs. **Current Opinion in Clinical Nutrition & Metabolic Care**, v. 11, pp. 727-732, 2008.

BRITO, E. S.; PINTO, G. A.; BRUNO, L. M.; AZEREDO, H. M. A metodologia de superfície de resposta (MSR) na otimização de processos biológicos: A determinação dos valores de pH e temperatura ótimos para a atividade enzimática. In: **VI REUNIAO REGIONAL DA SBBq NORDESTE**, Fortaleza, 2002.

BURGER, J. E.; GOCHFELD, M. Effects of lead on learning in herring gulls: an avian wildlife model of neurobehavioral deficits. **Neurotoxicology**, v. 26, pp. 615-624, 2005.

CAMEL, V. Review Solid phase extraction of trace elements. **Spectrochimica Acta Part B** 58 1177–1233p. 2003.

CARDOSO, M. B. **Contribuição ao estudo da reação de desacetilação de quitina**: estudos da desacetilação assistida por ultrassom de alta potência. Tese em nível de doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Carlos, 2008.

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral. **Projeto conceitual para recuperação ambiental da Bacia Carbonífera sul Catarinense**. p. 194. Rio Janeiro, 2001.

CEZARINI, P. I. **Caracterização bioquímica e molecular de bactérias redutoras de sulfato isoladas na RPPN do Caraça, MG**. Universidade Federal de Ouro Preto. Dissertação mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2009.

CHAVES, J. A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre a quitosana**: condições, modelagem e otimização. 96f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

CHEN, J.P.; YOON, J.T.; YIACOUMI, S. Effects of chemical and physical properties of influent on copper sorption onto activated carbon fixed-bed columns. **Carbon**, v. 41, pp. 1635-1644, 2003.

CHEUNG, C.W.; NG, J.C.Y.; MCKAY, G. Kinetic analysis of the sorption of copper(II) ions on chitosan. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 78, pp. 562-571, 2003.

CITADINI-ZANETTE, V. Recuperação de áreas degradadas na região carbonífera de Santa Catarina: aspectos sucessionais e interações interespecíficas. Simpósio Nacional de Recuperação de Áreas Degradadas – SOBRADE: Blumenau, 2002.

COCOS, I. A. Multiple factor design for reactive mixture selection for use in reactive walls in mine drainage treatment. **Water Research**, 36, v. 1, pp. 167-177, 2002.

CORAIN, B. Aluminium toxicity and metal section: established data and open questions. **Coordination chemistry reviews**. v. 149, pp. 11 – 22, 1996.

CRONIN, E.; DI MICHIEL, A.; BROWN, S. S. **Oral nickel challenge in nickel-sensitive women with hand eczema**. Nickel Toxicology, S.S. Brown and F.W. Sunderman Jr., pp. 149-152. New York: Academic Press, 1980.

CRUZ,C., DACOSTA A., HENRIQUES, C. LUNA A. S. Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead Sargassum sp. Biomass, **Bioresource Technology**, 91 (3), pp. 249-257, 2004.

DALOTTO, R. A. S. **Aplicação de modelos cartográficos para simplificação prognose e decisão nos estudos ambientais da bacia carbonífera catarinense**. [Dissertação]. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

DAUBERT, L. N.; BRENNAN, R. A. Passive Remediation of Acid Mine Drainage Using Crab Shell Chitin, v. 24, 10, pp. 1475-1480, 2007.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral, 2005. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br>. Acesso em: Agosto 2013.

DIN - Deutsches Institute für Normung. 38412-11. **German standard methods for the examination of water, waste water and sludge**; Test methods using water organisms (group L); Determination of the effect on microcrustacea of substances contained in water (Daphnia short-time test) (L 11), 1982.

DIZ, H. R. **Chemical and Biological Treatment of Acid mine Drainage for the Removal of Heavy Metals and Acidity**. Dissertation to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University. Virginia, 1997.

DOULATI F.; BADI K.; YOUSEFI L.; MAHMOODI N. M. Numerical modeling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent, *Dyes and Pigments*, 73 (2), pp. 178-185, 2007.

DRURY, W. J. Treatment of Acid Mine Drainage with Anaerobic Solid Substrate Reactors. **Water Environmental Federation**, v. 71, 6, pp. 1244-1250, 1999.

DUTTA, K. P.; RAVI-KUMAR, M. N.; V E DUTTA, J. Chitin and chitosan for versatile applications. **Journal of Macromolecular Science**, v. 42, 3, pp. 307-354, 2002.

ESCOBAR, B. **Biohidrometalurgia**. Facultad de ciencias físicas y matemáticas de la Universidad de Chile. Chile, 2008.

ESTUDOS AMBIENTAIS LTDA. Influência da poluição da mineração de carvão no cultivo de camarão da empresa Lusomar, Araranguá – Santa Catarina. Porto Alegre. 1995.

FATMA – Fundação do Meio Ambiente. PORTARIA Nº 017/02 DE 18/04/2002. Estabelece os Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências.

FANT, M. L. Mercury, cadmium, lead and selenium in ringed seals (*Phoca hispida*) from the Baltic Sea and from Svalbard. **Environmental Pollution**, v. 111, pp. 493-501, 2001.

FRANCO, A. C. **Tecnologias de recuperação de áreas degradadas pela mineração de carvão e usos futuros do solo.** TCC - Geografia Universidade do Estado de Santa Catarina. 2008.

FRANCO, L. D. Heavy metal biosorption by chitin and chitosan isolated from *Cunninghamella elegans* (IFM 46109). **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 35, pp. 243-247, 2004.

FOLZKE, C. **Estudo da remoção de alumínio de água para abastecimento utilizando quitosana.** Dissertação mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

GALARIS, D.; EVANGELOU, A. The role of oxidative stress in mechanisms of metal-induced carcinogenesis. **Critical Reviews in Oncology/Hematology**, v. 41, 1, pp. 93-103, 2002.

GALATTO, S. L. Emprego de coberturas secas no controle da drenagem ácida de mina - estudos em campo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, 2, pp. 229-236, 2007.

GAMAGE, A.; SHAHIDI, F. Use of chitosan for the removal of metal ion contaminants and proteins from water. **Food Chemistry**, v. 104, pp. 989-996, 2007.

GARCIA, I.; DORRONSORO, C. **Contaminación del suelo.** Departamento de edafología y química agrícola. Espanha: Universidad de Granada, p. 235, 2001.

GEREMIAS, R.; PEDROSA, R.C.; BENASSI, J.C.; FÁVERE, V.T.; STOLBERG, J.; MENEZES, C. T. B.; LARANJEIRA, M. C. Remediation of cola mining wastewaters using chitosan microspheres. **Environmental Technology**, v. 24, pp. 1509-1515, 2003.

GIBERT, E. C. Treatment of acid mine drainage by sulphate-reducing using permeable reactive barriers: A review from laboratory to fullscale experiments, pp. 327-333, 2002.

GILDBERG, A.; STENBERG, E. A new process for advanced utilisation of shrimp waste. **Process Biochemistry**, v. 36, pp. 809-812, 2001.

GONG, X.; CHEN, F. Optimization of culture medium for growth of *Haematococcus pluvialis*. **Journal of Applied Psychology**, n. 9, pp. 437-444, 1997.

GRACIANO, P. S. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. Teses de doutorado em ciências na área de tecnologia nuclear-aplicações. São Paulo, 2004.

GRANGEIRO, ILDA.; TOSCANO, A. S. Equilíbrio e cinética de adsorção de ferro por adsorventes de origem animal e vegetal. **Sociedade Brasileira de Química**, 2011.

GROSSI, E. Design, synthesis and characterization of the antitumor activity of novel ceramide analogues. **Journal Medical Chemistry**, v. 44, 23, pp. 3994-4000, 2001.

GROSSI, M. G. L. **Avaliação da qualidade dos produtos obtidos de usina de compostagem brasileira de lixo doméstico através da determinação de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, p. 222, 1993.

GUIRARDELLO, R. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, pp. 184-191, 2006.

GUNDAKER, C. Whole blood mercury and selenium concentrations in a selected Austrian population: does gender matter? **Science of the Total Environment**, v. 372, pp. 76-86, 2006.

HAMILTON, N. M. A.; RUSSO, R.C.; THURSTON, V. Trimed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environmental Science Technology**, v. 7, pp. 714-719, 1977.

HIRANO, S. **Chitin and Chitosan**. Elsevier: New York, 37-43, 1989.

HO, Y. S.; NG, J. C.Y.; MCKAY, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. **Separation and Purification Methods**, 29(2), 189-232, 2000.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat : copper, nickel and lead single components systems. **Water, Air and Soil pollution**, 141: 1-32, 2002.

HODSON, P. V. **Aquatic Toxicology**. v. 11, p. 3, 1988.

HONG, Z.; XIAO-YIN, J. M. S. **Pure and Applied Chemistry**, v. 10, 1459-1477, 1996.

ISO - International Standard Organization. 8.692. Water quality – Fresh water algal growth inhibition test with *Scenedesmus subspicatus* and *Selenastrum capricornutum*, p. 6, 1989.

_____. 6.341. Water quality -- Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) - Acute toxicity test, 2012.

JANG, M. K. Physicochemical characterization of α -chitin, β -chitin, and γ -chitin separated from natural resources. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, 14, pp. 3423-3432, 2004.

KAPS, M.; LAMBERSON, W. R. **Biostatistic for Animal Science**. CABI-Publishing: Cambridge, 2004.

KEPLER, D. A.; MCCLEARY, E. C. **Successive Alkalinity-Producing Systems (SAPS) for the Treatment of Acidic Mine Drainage**. Pittsburgh, pp. 195-204, 1994.

KLEIN, G. L. Aluminum: new recognition of an old problem. **Current Opinion in Pharmacology**, v. 5, pp. 637-640, 2005.

KNIGHT-PIESOLD. **Passive Mine Drainage Treatment**. Denver, CO. 2002.

KNORR, D. **Food Technology**, January, 114-120, 1991.

KOLMER, A. **Sulfate-Reducing Bacteria in Bioremediation Processes**. Department of Biotechnology. Lund University, 2000.

LENS, P. N et al. **Perspectives of sulfate reducing bioreactors in environmental biotechnology**, pp. 311-325, 2002.

LENS, P. N.; KUENEN, J. G. The biological sulfur cycle: novel opportunities for environmental biotechnology. **Water Science & Technology**, v. 44, 8, pp. 57-66, 2001.

LIMA, I. V.; PEDROZO, M. F. M. Biological Treatment of Mn (II) and Fe (II) containing groundwater; kinetic considerations and product characterization. **Water Research**, v. 38, pp. 1922-1932, 2004.

LÓPEZ PAMO, E. Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. **Boletín Geológico y Minero**, 113, pp. 3-21, 2002.

MADIGAN, M. T. Brock - **Biology of Microorganisms**, 12 ed. San Francisco: Pearson Education, Inc., p. 1061, 2009.

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do Delineamento Composto Central. **Acta Scientiarum**, v. 23, n. 6, p. 1537-1546, 2001.

MCAFEE, B. J.; Biosorption of metal ions using chitosan, chitin, and biomass of *Rhizopus oryzae*. **Separation Science and Technology**, v. 36, pp. 3207-3222, 2001.

MCKAY, G.; HO, Y. S. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, pp. 451-465, 1999.

MCMAHON, M. J. L. **Development of a sulfate reducing packed bed bioreactor for use in a sustainable hydrogen production process**. Thesis for the degree of Master of Science (Engineering). Department of Chemical Engineering. Kingston, Ontario, Canada, p. 164, 2007.

MEYER-BARON, M. Occupational aluminium exposure: Evidence in support of its neurobehavioral impact. **Neuro Toxicology**, v. 28, pp. 1068-1078, 2007.

MILIOLI, G. 1999. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Florianópolis, Brasil.

MILLS, C. 1995. Acid base accounting (ABA), metal leaching tests procedures and kinetic testwork interpretation. Vancouver, Canada. p. 33.

MME - Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional 2011 : Ano base 2010. Rio Janeiro, Brasil: EPE - Empresa de Pesquisa Energética. 2011.

_____. _____. Matriz energética Nacional 2030. Brasília: Ministério de Minas Energia e Empresa de Pesquisa Energética – EPE, 2007.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. **Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions**. Lewinsky, A.A. Hazardous materials and wastewater: treatment removal and analysis. New York: Nova Science Publishers, pp. 51-78, 2007.

MONTENY, J.; VINCKE, E. Chemical, microbiological, and in situ test methods for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, 4, pp. 623-634, 2000.

MOREIRA, P. S.; EMERY, R. B. Sistemas passivos abióticos para o tratamento de drenagens ácidas de mina (DAM). Centro de Tecnologia Mineral - CETEM. Rio Janeiro: Seminário Brasil-Canadá de Recuperação Ambiental de Áreas Mineradas, 2003.

MOREIRA DE OLIVEIRA, F.; MARCHIONI, C.; DE A. BARROS, J.; DO LAGO, A. C.; WISNIEWSKI, C.; LUCCAS, O. P. Avaliação da adsorção de ferro em sedimentos coletados no reservatório da Usina Hidrelétrica de Furnas- MG. **Sociedade Brasileira de Química**, 2012.

MORIN, K.; HUTT, N. M. Description and assessment of drainage geochemistry. **Environmental geochemistry of minesite drainage: practical theory and case studies**. Vancouver: MDAG Publishing, Cap. 4, 63-138. 2001.

MOURA, C. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto. **Revista de Ciências Exatas e Engenharias**, v. 16, pp. 37-45, 2006.

NAGPAL, S. Ethanol utilization by sulfate-reducing bacteria: an experimental and modeling study. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 70, pp. 533-543, 2000.

NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F.; NEVES, J. C. L. Dessorção, extração e fracionamento de manganês em Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, pp. 589-597, 2002.

NECULITA, C. M.; ZAGURY, G. J.; BUSSIERE, B. Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria: critical review and research needs. **Journal of Environmental Quality**, v. 36, pp. 1-16, 2007.

NETTO, E.; MADEIRA, R. A.; SILVEIRA, F. Z.; FIORI, M. A.; ANGIOLETO, E.; PINCH, C. T.; GEREMIAS, R. Evaluation of the toxic and genotoxic potential of acid mine drainage using physicochemical parameters and bioassays. **Environmental toxicology and pharmacology**, 2013.

NIELSEN, A. H. **Effects of aerobic-anaerobic transient conditions on sulfur and metal cycles in sewer biofilms**. Department of Life Sciences Aalborg University. Denmark, 2005.

NOALE, R. Z. **Avaliação do risco ambiental em sedimento dos lagos do Riacho Cambé em Londrina pela distribuição de metais**. Centro de ciências exatas - Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, PR, 2007.

NORDSTROM, D. K.; ALPERS, C. N. Geochemistry of acid mine waters. PLUMLEE, G. S.. The environmental geochemistry of mineral deposits. **Reviews in Economic Geology**, pp. 133-156, 1999.

NORSKER, N. H.; NIELSEN, P. H.; HVITED-JACOBSEN, T. Influence of oxygen on biofilm growth and potential sulfate reduction in gravity sewer biofilm, v. 31, 7, pp. 159-167, 1995.

ODIER, A. Mémoire sur la composition chimique des parties cornées des insectes. **Mémoires da la Société d'Historie Naturelle**, Paris, v. 1, pp. 29-42, 1823.

OECD - Organization for Economic Co-operation and Development. Guideline 202 for testing of chemicals. *Daphnia* sp., Acute Immobilisation Test, 1984.

OMS - Organização Mundial da Saúde. Elementos Traço na Nutrição e Saúde humanas. São Paulo: Roca Ltda., 1998.

ONAR, N.; SARIISIK, M. Using and properties biofibers based on chitin and chitosan on medical applications. 3rd Indo-Czech Textile research conference, 2004.

ORTIZ, L.; TEIXEIRA, E. C. **Meio Ambiente e Carvão: impactos da exploração e utilização.** Porto Alegre: FEPAM, 2002.

PAGANI, F. Lixões inativos na região carbonífera de Santa Catarina: análise dos riscos à saúde pública e ao meio ambiente. Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 12, pp. 171-179.

PEREIRA, J. **Remoção de ferro e manganês de água de abastecimento por meio de filtração adsorptiva.** Dissertação mestrado. Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2010.

PÉREZ MACÍAS, J. A. **Metalurgia extractiva perromana en Huelva,** Espanha: Universidad de Huelva, 1996.

PETER, M. G. Applications and environmental aspects of chitin and chitosan. **Journal of Macromolecular Science: pure & applied Chemistry**, v. 32, pp. 629-640, 1995.

PIRAMID Consortium. **Engineering guidelines for the passive remediation of acidic and/or metalliferous mine drainage and similar wastewaters.** European Commission 5th Framework. University of Newcastle upon Tyne, UK, p. 166, 2003.

RAO P. S.; JAMMALA, A.; NAGA K. V.; ABBURI, K. Biosorption of hexavalent chromium using tamarind (*Tamarindus indica*) fruit shell-a comparative study. *Electron. Journal of Biotechnol*, 10, (3), 358-367, 2007.

ROBINSON-LORA, M. A.; BRENNAN, R. A. Efficient metal removal and neutralization of acid mine drainage by crab-shell chitin under batch and continuous-flow conditions. **Bioresource Technology**. 100, pp. 5063-5071, 2009.

ROCHA E RODRIGUES. A Carcinicultura Brasileira em 2002. 2003. Disponível em: <http://www.mcraquacultura.com.br/publicações/html/pub_17.htm>. Acesso em: Março de 2013.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**: uma estratégia sequencial de planejamentos. Campinas: Casa do Pão, 2005.

ROGÉRIO, L. Microesferas de quitosana reiculadas com tripolifosfatos utilizadas para remoção da acidez, ferro (III) e manganês (II) de águas contaminadas pela mineração de carvão, v. 29, 1, pp. 34-39, 2006.

RUBIO, J. **Aspectos ambientais no setor minero-metalúrgico**. CETEM-CNPq-MCT. Tratamento de Minérios. LUZ, A. B. da.; POSSA, M. V.; ALMEIDA, S. L. de, v. 13, pp. 537-570, 1998.

RUBIO, J.; SILVA, R. **Tratamento ativo de drenagem ácida de minas de carvão: situação atual e tendências tecnológicas**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

_____. **Tratamento de drenagem ácida de minas de carvão: Tendências Tecnológicas**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

SALADO, G. A, PRADO FILHO, L. G. **Contaminação de alimentos pôr metais pesados**. Revisão Bibliográfica. Trabalho apresentado no Curso de Pós-Graduação na disciplina de Química de Alimentos da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - USP. Piracicaba – SP, 1987.

SALAZAR, J. P, HERNÁNDEZ, M. L, ARANGO, A. J. **Alternativas de tratamientos de las aguas de los drenages ácidos de minas**. Centro de recursos naturales renovables, 2003.

SALOMONS, W. Heavy metals; problems and solutions. Berlin: Förstner, 1995.

SANTA CATARINA, Fundação do Meio Ambiente - FATMA. 2002. Portaria 17/2002. Estabelece os limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências.

SARAMAGO, S. F. P.; SILVA, N. P. Uma introdução ao estudo de superfícies de resposta. **Revista Horizonte Científico**, 4 ed. Universidade Federal de Uberlândia, 2005.

SHARMA, Y. C.; PRASAD, G.; RUPAINWAR, D. C. Int. J. Environ. Stud. Sect. B Environ. **Sci. Technol.**, v. 37, p. 183, 1991.

SIMIONATO, J. I. Adsorption of aluminium from wastewater by chitin and chitosan produced from silkworm chrysalides. **Polymer International**, v. 55, pp. 1243-1248, 2006.

SKOUSEN, J. **Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage**. Morgantown, West Virginia : The National Mine Land Reclamation Center. West Virginia University. p. 123, 1998.

SOUZA FILHO, J. Custo de produção do camarão marinho. **Cadernos de indicadores agrícolas**, 1. Florianópolis: Instituto Cepa/SC/Epagri, 2 ed. 2003.

SPINELLI, V. A. **Quitosana, polieletrólito natural para tratamento de água Potável**. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental PPGEA-UFSC, p. 134, 2001.

STRAPOC, F. W. Methane-producing microbial community in a coal bed of the Illinois Basin. **Applied and Environmental Microbiology**. Vol. 74, pp. 2424-2432. 2008

SYNOWIECKI, J.; AL-KHATEEB, N. Production, properties and some new applications of chitin and its derivatives. **Critical Reviews in food science and nutrition**, v. 43, 2, pp. 145-171, 2003.

TACHIKAWA, H.; URANO, K. Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent.

Adsorption rates and breakthrough curves. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, pp. 1897-1899, 1991.

TARPANI, R. R. Z. **Remoção de Alumínio Monomérico de Água para abastecimento através da ação da Carboximetilcelulose e da Quitina**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. 115p. 2012.

TARPANI, R. R. Z.; RUBENS LAPOLLI, F.; LOBO-RECIO, M. A. Removal of aluminum from synthetic solutions and well water by chitin: batch and continuous experiments. **Desalination & Water Treatment**, 2014.

TOLEDO, M. L. DOE – Experimentos de Superfície de Resposta (*Response Surface Designs*). Disponível em: <<http://www.minitabbrasil.com.br/novidades/artigos/DOE-Response%20Surface%20Designs.pdf>>. Acesso em: Agosto de 2013.

TSENG, R. L.; JUANG, R. S.; WU, F. C. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water research**, v. 35, pp. 613-618, 2001.

USEPA - United Environmental Protection Agency. **Coal remining best management practices guidance manual**. Washington DC. Office of Science and Technology Engineering and Analysis Division, 2000.

_____. **Short Term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Water to Freshwater Organisms**. Office of Water. Washington, D.C., 2002.

VELAZQUEZ, C. L. Quitina y quitosano: materials del pasado para el presente y el futuro. Universidad de los Andes. **Avances en Química**, v. 1, 2, pp. 15-21, 2006.

VENKATESWARLU P.; VENKATA R. M.; SUBBA R. D.;

VENKATESWARA RAO M. Removal of chromium from an aqueous solution using *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder as an adsorbent. **International Journal of Physical Science**, 2 (8), 188-195, 2007.

VIJAYARAGHAVAN, K. Nickel recovery from aqueous solution using crab shell particles. **Adsorption Science & Technology**, v. 23, pp. 303-312, 2005.

VIRARAGHAVAN, T.; DRONAMRAJU, M.M. **Journal Environmental Science. Health Part A-Environmental Science Engineering**. Toxic Hazard. Subst. Contr., v. 28, 1261, 1993.

VILLACHICA, C.; LLAMAROSA, J.; VILLACHICA, J. **Tecnología Nacional Comprobada para el tratamiento de efluentes ácidos mineros**. IV Congreso Internacional de Medio Ambiente en Minería y Metalurgia, 2005.

WANG S.; H. LI. Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon, **Dye and Pigments**, 72(3), 308-314, 2007.

WARFVINGE, K.; BRUUN, A. Mercury distribution in the squirrel monkey retina after in utero exposure to mercury vapour. **Environmental Research Section**, v. 83, pp. 102-109, 2000.

WATZLAF, G. R.; SCHROEDER, K. T.; KAIRIES, C. **Long-term performance of alkalinityproducing passive systems for the treatment of mine drainage**. Tampa, Florida, pp. 11-15, 2000.

WEBER, C. I. **Method for measuring the acute toxicity of effluents and receiving water to freshwater and marine organisms**. EPA. Cincinnati, Ohio, USA, p. 253, 1993.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, **Journal of Sanitary Engineering Division**, American Society of Chemical Engineering, 89: 31-59, 1963.

WHITE, L. D. New and evolving concepts in the neurotoxicology of lead. **Toxicology and applied pharmacology**, v. 225, 2007.

WIDDEL, F.; HANSEN, T. A. The dissimilatory sulphate and sulphur-reducing bacteria. **2° The prokaryotes**. Springer, NY, v. 2, pp. 583-624, 1991.

WU, C. F.; TSENG, L. R.; JUANG, S. R. **Water Research**, 35, 3, p. 613, 2001.

XIANGLIANG, P.; JIANLONG, W.; DAOYONG, Z. Biosorption of Pb (II) by *Pleurotus ostreatus* immobilized in calcium alginate gel. **Process Biochemistry**, v. 40, pp. 2799-2803, 2005.

YOUNGER, P. L. The longevity of minewater pollution: a basis for decision-making. **The Science of the Total Environment**. 194/195, pp. 457-466, 1997.

ZATTA, P.; CERVELLIN, D.; ZAMBENEDETTI, P. Effects of the aluminium speciation on the morphology of rabbit erythrocytes: a toxicological model. **Toxicology in vitro**, v. 12, pp. 287-293, 1998.

ZIMMERMANN, D. G.; TREBIEN, D. O. P. Solos construídos em áreas mineradas como fundamento para recuperar o ambiente. **Revista Tecnologia Ambiente**, 2001.

ZHOU, D.; ZHANG, L.; ZHOU, J.; GUO, S.; Development of a Fixed-Bed Column with Cellulose/Chitin Beads to Remove Heavy-Metal Ions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, pp. 684-691, 2004.