

Arnau Rosich Gimenez

**ESTUDO DO POTENCIAL DAS CONCHAS DE MOLUSCOS
PARA O TRATAMENTO DA DRENAGEM ÁCIDA DE
MINERAÇÃO DE CARVÃO**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia
Ambiental da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do Grau
de Mestre em Engenharia Ambiental.
Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Maria Ángeles
Lobo Recio
Coorientador: Prof. Dr. Flávio Rubens
Lapolli

Florianópolis
2017

Rosich Gimenez, Arnau
Estudo do potencial das conchas de moluscos para
o tratamento da drenagem ácida de mineração de
carvão / Arnau Rosich Gimenez ; orientadora, Maria
Ângeles Lobo Recio, coorientador, Flávio Rubens
Lapolli, 2017.
143 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis,
2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Drenagem ácida de
mineração (DAM). 3. Calcita biogênica. 4. Agente
neutralizador/sorvente. 5. Precipitação de metais .
I. Lobo Recio, Maria Ângeles . II. Lapolli, Flávio
Rubens. III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Ambiental. IV. Título.



**"Estudo do Potencial das Conchas de Moluscos para o Tratamento da Drenagem
Ácida de Mineração de Carvão"**

ARNAU ROSICH GIMENEZ

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de Engenharia Ambiental.

Aprovado por:

Prof.^a Maria Angeles Lobo Recto, Dr.^a
(Orientadora)

Prof. Flávio Rubens Lapolla, Dr.
(Coorientador)

Prof. Henry Xavier Corscuil, Dr.

Prof.^a Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.^a

Prof. Reginaldo Geremias, Dr.

Prof.^a Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.^a
(Coordenadora)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL.
ABRIL/2017

Aos meus queridos pais e avós.

AGRADECIMENTOS

A todos os professores que me deram aula na minha vida escolar e acadêmica, destacando aqueles da Universidad de las Palmas de Gran Canaria (ULPGC) e da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), pois todos eles contribuíram de alguma forma neste logro. Igualmente, aos colegas de turma de ambas instituições pelos aprendizados e trocas de ideias.

A todas as pessoas que me deram carona durante a etapa do mestrado, pois com esta altruísta e sustentável ação o deslocamento foi bem mais ameno.

À Juliana Chuan pela sua ajuda.

A todas as pessoas que me ajudaram e colaboraram de alguma forma com a minha pesquisa: à Marina Medeiros Machado, ao pessoal de Vitrocer do Departamento de Engenharia Mecânica (UFSC), ao Denyo Silva, ao Fabrício Faita, à Milena Juarez, ao João, ao pessoal do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (UFSC), ao Tiago Lemos Guedes do Laboratório de Potabilização de Águas (LAPOA), ao pessoal do Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA) e do Laboratório de Reuso de Águas (LaRA) do Departamento de Engenharia Ambiental (UFSC).

Ao Lucas (ex-secretário do PPGEA) e à Dámaris Nuñez pois sem eles não poderia ter começado este sonho.

Ao ex-coordenador do curso de Pós-graduação, o Professor William Gerson Matias e ao meu co-orientador, o Prof. Flávio Rubens Lapolli pela oportunidade que me ofereceram.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e à Pró-reitoria de Pós-Graduação da UFSC (PROPG) pela bolsa CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

À minha orientadora, a Prof^a. María Ángeles Lobo Recio, pela generosidade, paciência e aprendizados disponibilizados.

À Daniele Damasceno Silveira pelas suas correções gramaticais e dicas na elaboração da presente dissertação.

Finalmente agradecer a minha família: Lavinia Camacho, ao meu irmão e aos meus pais, pois sem a sua ajuda e valores não poderia ter chegado até este ponto.

“Impossible is just a big word thrown around
by small men who find it easier to live in the
world they’ve been given than to explore the
power they have to change it.

Impossible is not a fact. It’s an opinion.

Impossible is not a declaration. It’s a dare.

Impossible is potential. Impossible is temporary.

Impossible is nothing.”

Muhammad Ali

Sin dar un sólo paso atrás,
ni para coger impulso.

Fidel Castro

RESUMO

A Drenagem Ácida da Mineração (DAM) contém vários metais solubilizados e baixos valores de pH, representando um risco potencial tanto para o meio ambiente como para a saúde humana. Além disso, a durabilidade no tempo e a dificuldade em aplicar sistemas de tratamento nos lugares onde a DAM é gerada, dificultam seu tratamento. Por outro lado, na região da Grande Florianópolis existe uma atividade da maricultura significativa, destacando o cultivo de mexilhões e ostras, sendo gerada uma grande quantidade de resíduos em forma de conchas. As conchas dos moluscos, formadas em sua maior parte por carbonato cálcico, são descartadas em vez de serem reutilizadas para produzir material de valor agregado, provocando, conseqüentemente, impactos ambientais, sociais e econômicos negativos. Assim, este trabalho pretende estudar em escala laboratorial o potencial das conchas de moluscos processadas para tratar a DAM do carvão gerada na Região Carbonífera Catarinense, avaliando sua capacidade para neutralizar o pH e remover Al, Fe e Mn. Comparou-se, conseqüentemente, o potencial dos grãos da concha de mexilhão, grãos da concha de ostra bruta e grãos da concha da ostra calcinada para remover alumínio, ferro e manganês contidos na DAM mediante ensaios em regime de batelada segundo o método estatístico de Taguchi. Os grãos da concha de ostra bruta foram selecionados como o agente de neutralização/sorção para a continuidade da pesquisa pois apresentaram boas remoções além de um processo sustentável, econômico e simples. O estudo das isotermas de adsorção dos metais mostrou um melhor ajuste ao modelo de Langmuir, mostrando as seguintes capacidades máximas de adsorção: 16,61 mg · g⁻¹ para Al em solução sintética; 29,58 mg · g⁻¹ para ferro com DAM e 0,18 mg · g⁻¹ para Mn com DAM. Boas eficiências de remoção foram obtidas ao tratar a DAM com uma dosagem de 2g/L de calcita biogênica: 100% para Al; 88,8% para Fe e 82% para Mn. Os estudos cinéticos verificaram que o processo de remoção acontece em duas etapas, nos casos de Fe e Mn, enquanto que para o alumínio a remoção acontece numa única etapa. Constatou-se que após tratamento com concha de ostra, o alumínio e ferro alcançaram concentrações abaixo das máximas permitidas pela Resolução CONAMA 357 de 2005 para águas da classe 3 (apta para usos secundários), enquanto que, embora a concentração de manganês foi consideravelmente reduzida, não atingiu-se o padrão adequado. Os dados dos ensaios cinéticos foram bem ajustados com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Al e Fe. O manganês apresentou baixos coeficientes de correlação em todos os casos. Quanto aos experimentos

em regime de fluxo contínuo descendente, foram tratados 6,5 L de DAM durante 22h de experimento. Verificou-se que a calcita biogênica não alcançou saturação de alumínio, no entanto alcançou saturação de ferro aos 1200min e aos 300min do início do experimento para o manganês. Ao avaliar as curvas de ruptura para ferro e manganês, obtiveram-se, segundo o modelo de Thomas, as capacidades respectivas de adsorção de $q_0 = 1,7324 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e $q_0 = 1,537 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. As análises de MEV e EDS realizadas nos grãos da concha de ostra saturada de metais parecem indicar que existe remoção dos metais via mecanismos de sorção, porém, em base aos valores de pH alcançados durante os ensaios, assume-se a precipitação como hidróxidos como o principal mecanismo de remoção dos metais. Em conclusão, os grãos das conchas de ostra bruta, mediante um processo de obtenção sustentável, econômico e simples, e considerando ainda os valores de remoção obtidos, apresentaram-se como um agente neutralizador/sorvente com grande potencial para tratar a DAM gerada na Região Carbonífera Catarinense. Além disso, é preciso salientar a grande disponibilidade da matéria prima (conchas de ostra) na região da Grande Florianópolis e o baixo custo que implicaria o seu uso, requisitos fundamentais para o tratamento da DAM mediante a aplicação de um material gerador de alcalinidade.

Palavras chave: Drenagem ácida de mineração (DAM); calcita biogênica; agente neutralizador/sorvente; precipitação de metais.

ABSTRACT

Acid Mine Drainage (AMD) represents a potential risk to both the environment and human health due several solubilized metals and low pH values. In addition, the long durability and the difficulty in applying treatment systems in the places where AMD is generated, make difficult its treatment. On the other hand, in Grande Florianópolis there is a significant mariculture activity, highlighting the cultivation of mussels and oysters. Thus, a large amount of shell waste is generated. Mollusk shells, mostly made up of calcium carbonate, are discarded instead of being reused to produce value-added material, thereby causing environmental, social and economic negative impacts. Thus, this work intends to study the processed mollusk shells potential to treat the coal AMD generated in the Catarinense Carboniferous Region in laboratory scale, evaluating its capacity to neutralize the pH and to remove Al, Fe and Mn. Therefore, applying the Taguchi statistical method in batch tests, were compared the potential of mussel shell grains, crude oyster shell grains and calcined oyster shell grains to remove aluminum, iron and manganese contents in AMD. The grains of the raw oyster shell were selected as the neutralization/sorption agent to continue the research because they presented good removals besides a sustainable, economical and simple process. The metal adsorption isotherms showed a better fit to the Langmuir model, showing the following maximum adsorption capacities: $16,61\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for Al in synthetic solution; $29,58\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for iron with DAM and $0,18\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for Mn with AMD. Good removal efficiencies were obtained by treating AMD with 2g/L biogenic calcite dosage: 100% for Al; 88.8% for Fe and 82% for Mn. The kinetic studies verified that the removal process occurs in two stages, in the Fe and Mn cases, whereas for the aluminum removal takes place in a single step. The values obtained in the kinetic tests were compared with the class 3 waters maximum permitted values established by Resolution CONAMA 357 of 2005, in order to be used for secondary uses. It was found that aluminum and iron reached concentrations below the maximum allowed, while the manganese concentration did not, however, its concentration was significantly reduced. The kinetic tests fitted well with pseudo-second kinetic model order for Al and Fe. On the other hand, manganese presented low correlation coefficients in all cases. By experiments in descending continuous flow regime, $6,5\text{L}$ of DAM were treated during 22h. It was verified that biogenic calcite did not reach the saturation for aluminum, for iron case, the calcite reached the saturation at 1200min and for the manganese at 300min from the beginning of the experiment. When

evaluating the rupture curves for iron and manganese, the adsorption capacities of $q_0 = 1.7324 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $q_0 = 1.537 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ were obtained for respective metals. The SEM and EDS analyzes performed on the saturated oyster shells grains seems to indicate that sorption processes exist during metal removal. However, due pH values achieved during de testes, hydroxide precipitation it is assumed as the main metal removal mechanism. In conclusion, it is shown the great potential to treat AMD generated in the Catarinense Carboniferous Region through a sustainable, economic and simple obtaining process, besides getting good sorption values, by using raw oyster shell grains as a neutralization/sorption agent. In addition, it is necessary to emphasize the high availability of the raw material (oyster shells) in the region and the low cost that would imply its use, essential requirements for an AMD treatment by applying an alkalinity generating material.

Keywords: Acid Mine Drainage (AMD); biogenic calcite; neutralization/sorption agent; metal precipitation.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Bacia Carbonífera Catarinense..... | 34 |
| Figura 2. Técnicas de controle da migração da DAM..... | 41 |
| Figura 3. Agentes químicos neutralizadores nos sistemas ativos..... | 43 |
| Figura 4. Esquema do funcionamento de um sistema ALD..... | 44 |
| Figura 5. Esquema do funcionamento de um sistema RAPS..... | 45 |
| Figura 6. Solubilidades teóricas dos íons metálicos de interesse determinadas pelas medidas de cada íon individual dissolvido em água destilada | 51 |
| Figura 7. Esquema ilustrativo das aplicações comuns da reutilização das conchas de ostra..... | 54 |
| Figura 8. a) Estrutura cristalina da calcita; b) Estrutura cristalina da aragonita..... | 57 |
| Figura 9. Evolução da produção da maricultura de moluscos no Estado de Santa Catarina..... | 58 |
| Figura 10. Esquema ilustrativa geral da metodologia adotada no presente estudo..... | 64 |
| Figura 11. Lugar de amostragem..... | 65 |
| Figura 12. a) Moinho planetário utilizado para a moenda das conchas; b) Recipiente para a moenda..... | 66 |
| Figura 13. Peneirador eletromagnético utilizado no processo de pré-tratamento..... | 67 |
| Figura 14. Esquema da preparação dos experimentos nos ensaios isotérmicos..... | 71 |
| Figura 15. Imagem da estrutura montada para o desempenho do ensaio em regime de fluxo contínuo; b) Detalhe da coluna utilizada durante os ensaios preenchida com os grãos das conchas de ostra..... | 76 |
| Figura 16. Serragem utilizada com o sistema DAS-calcita em regime de fluxo contínuo..... | 79 |
| Figura 17. a) Imagem geral das espirais de nylon utilizadas nos ensaios DAS-calcita; b) Imagem em detalhe das espirais de nylon..... | 79 |
| Figura 18. Difractogramas de a) Concha de mexilhão; b) Concha de ostra bruta; c) Concha de ostra calcinada..... | 84 |
| Figura 19. Micrografias dos grãos da concha de mexilhão..... | 85 |

| | |
|---|-----|
| Figura 20. Micrografias dos grãos da concha de ostra bruta..... | 86 |
| Figura 21. Micrografias dos grãos da concha de ostra calcinada..... | 87 |
| Figura 22. Micrografia dos grãos da concha de mexilhão escolhida para a análise EDS e gráfica dos resultados da análise EDS do ponto 4..... | 88 |
| Figura 23. Micrografia dos grãos da concha de ostra bruta escolhida para a análise EDS e gráfica dos resultados da análise EDS do ponto 5..... | 89 |
| Figura 24. Micrografia dos grãos da concha de ostra calcinada escolhida para a análise EDS e gráfica dos resultados da análise EDS do ponto 5..... | 90 |
| Figura 25. Evolução do pH em função da dosagem de calcita biogênica e da temperatura nos ensaios preliminares..... | 92 |
| Figura 26. Esquema detalhado das etapas desenvolvidas a partir da obtenção dos agentes de estudo..... | 102 |
| Figura 27. Representação gráfica de q_e vs C_e para os resultados obtidos nos ensaios isotérmicos..... | 107 |
| Figura 28. Variação da razão da concentração para Al, Fe e Mn em função do tempo mediante os grãos das conchas de ostra..... | 112 |
| Figura 29. Variação da razão da concentração inicial para Al e evolução do pH em função do tempo..... | 113 |
| Figura 30. Variação da razão da concentração inicial para Fe e evolução do pH em função do tempo..... | 113 |
| Figura 31. Variação da razão da concentração inicial para Mn e evolução do pH em função do tempo..... | 114 |
| Figura 32. Linearização das cinéticas para os modelos de Pseudo-Primeira ordem e Pseudo-Segunda ordem..... | 117 |
| Figura 33. Curvas de ruptura para Al, Fe e Mn..... | 120 |
| Figura 34. Linearização dos modelos de Yoon-Nelson, Thomas e Bohart-Adams para o estudo da curva de ruptura de Fe e Mn..... | 121 |
| Figura 35. Micrografias da concha de ostra saturada após tratamento com a DAM..... | 124 |
| Figura 36. Micrografia dos grãos da concha de ostra bruta saturada escolhida para a análise EDS e gráfica dos resultados da análise EDS do ponto 4..... | 126 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Elementos imprescindíveis na formação da DAM..... | 39 |
| Tabela 2. Sistemas de tratamento convencionais utilizados para o tratamento de efluentes da mineração..... | 40 |
| Tabela 3a. Sistemas de prevenção passiva de liberação da DAM (cobertura de compactação e cobertura de água)..... | 41 |
| Tabela 3b. Sistemas de prevenção passiva de liberação da DAM (cobertura seca)..... | 42 |
| Tabela 4. Efeitos tóxicos conhecidos de vários metais pesados..... | 48 |
| Tabela 5. Padrões exigidos pela Resolução CONAMA 430 de 2011 e pela Resolução CONAMA 357 de 2005..... | 50 |
| Tabela 6. Eficiências de remoção de metais obtidas por vários autores com conchas de moluscos..... | 56 |
| Tabela 7. Capacidades de sorção de metais obtidas por vários autores com conchas de moluscos..... | 56 |
| Tabela 8. Artículos da Lei Complementar nº 239/2006 da FATMA relacionados ao manuseio dos resíduos..... | 60 |
| Tabela 9. Detalhe dos métodos colorimétricos utilizados..... | 66 |
| Tabela 10. Condições experimentais em que se realizaram os ensaios isotérmicos..... | 72 |
| Tabela 11. Modelos utilizados para a análise da curva de ruptura durante a adsorção nos ensaios em regime de fluxo contínuo..... | 77 |
| Tabela 12. Resultados da análise semi-quantitativa de metais presentes na DAM mediante ICP-MS..... | 81 |
| Tabela 13. Resultados da análise de ânions presentes na DAM por cromatografia iônica..... | 82 |
| Tabela 14. Caracterização da DAM nos diferentes dias da coleta com a precipitação acumulada na Estação A814-Urussanga (INMET)..... | 82 |
| Tabela 15. Composição dos grãos da concha de mexilhão obtida mediante a análise de EDS..... | 88 |
| Tabela 16. Composição dos grãos da concha de ostra bruta obtida com a análise EDS..... | 89 |
| Tabela 17. Composição dos grãos da concha de ostra calcinada obtida mediante a análise EDS..... | 90 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 18. Caracterização da DAM com a que se realizaram os ensaios preliminares..... | 90 |
| Tabela 19. Eficiências de remoção (%) obtidas nos ensaios preliminares..... | 91 |
| Tabela 20. Arranjo ortogonal desenvolvido para os ensaios comparativos..... | 92 |
| Tabela 21. Fatores controláveis com seus respectivos níveis..... | 93 |
| Tabela 22. Resultados da remoção de Al com os grãos da concha de mexilhão..... | 95 |
| Tabela 23. Resultados da remoção de Fe com os grãos da concha de mexilhão..... | 95 |
| Tabela 24. Resultados da remoção de Mn com os grãos da concha de mexilhão..... | 96 |
| Tabela 25. Resultados da remoção de Al com os grãos da concha de ostra bruta..... | 96 |
| Tabela 26. Resultados da remoção de Fe com os grãos da concha de ostra bruta..... | 97 |
| Tabela 27. Resultados da remoção de Mn com os grãos da concha de ostra bruta..... | 97 |
| Tabela 28. Resultados da remoção de Al com os grãos da concha de ostra calcinada..... | 98 |
| Tabela 29. Resultados da remoção de Fe com os grãos da concha de ostra calcinada..... | 98 |
| Tabela 30. Resultados da remoção de Mn com os grãos da concha de ostra calcinada..... | 99 |
| Tabela 31. Medias dos quocientes avaliados mediante o método de Taguchi..... | 99 |
| Tabela 32. Valorização concedida a cada agente de estudo para os diferentes aspectos considerados..... | 100 |
| Tabela 33. Melhores condições para a remoção dos metais pela calcita biogênica..... | 103 |
| Tabela 34. Caracterização, pH inicial da DAM e parâmetros obtidos nos ensaios isotérmicos com a DAM..... | 104 |
| Tabela 35. Caracterização, pH inicial da solução sintética e parâmetros obtidos nos ensaios isotérmicos com a solução sintética..... | 104 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 36. Parâmetros isotérmicos obtidos da linearização dos modelos avaliados..... | 106 |
| Tabela 37. Comparação das eficiências de remoção de Al, Fe e Mn obtidas no presente estudo com as encontradas na bibliografia..... | 109 |
| Tabela 38. Comparação das capacidades de adsorção de Al, Fe e Mn obtidas no presente estudo com as encontradas na bibliografia..... | 108 |
| Tabela 39. Comparação dos valores obtidos no ensaio cinético com os valores máximos permitidos para águas pela classe 3 da Resolução CONAMA 357 de 2005..... | 115 |
| Tabela 40. Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos estudados..... | 116 |
| Tabela 41. Resultados dos parâmetros de interesse para os modelos aplicados ao estudar a curva de ruptura..... | 122 |
| Tabela 42. Condições experimentais que foram testadas nos ensaios DAS-calcita..... | 123 |
| Tabela 43. Composição dos grãos da concha de ostra bruta saturada de metais..... | 125 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DAM – Drenagem ácida de mineração

SC – Santa Catarina

LaRA – Laboratório de Reuso de Águas

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

UNESCO – Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura

ANA – Agência Nacional de Águas

EPA – United States Environmental Protection Agency

CSN – Companhia Siderúrgica Nacional

CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos

CPRM – Companhia de Pesquisas em Recursos Minerais - Serviço Geológico do Brasil

IARC – International Agency for Research on Cancer

OMS – Organização Mundial da Saúde

IPCS – International Programme on Chemical Safety

MMA – Ministério do Meio Ambiente

MME – Ministério de Minas e Energia

SMM/MME – Secretaria de Minas e Metalurgia

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

CPRM – Serviço Geológico do Brasil – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CNRH – Conselho Nacional de Recursos Hídricos

IBAMA – Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis

CECAV – Centro de Estudos de Cavernas

EIA – Estudo de Impacto Ambiental

RIMA – Relatório de Impacto Ambiental

LA – Licenciamento Ambiental

VMP – Valores máximos permitidos

ALD – Dreno anóxico calcário
OLD – Dreno óxico calcário
RAPS – Sistemas de redução e produção de alcalinidade
EPAGRI – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina
FATMA – Fundação do Meio Ambiente
COMCAP – Companhia Melhoramentos da Capital
CBIC – Câmara Brasileira da Indústria da Construção
APHA – American Public Health Association
ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
VITROCER – Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos
EMC – Departamento de Engenharia Mecânica
DRX – Difração de Raios X
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS/EDX – Energia Dispersiva de Raios X
LDRX – Laboratório de Raios X
MPD – Multi-Purpose Diffractometer
ICSD – Inorganic Crystal Structure Database
TDH – Tempo Detenção Hidráulica
DAS – Substrato alcalino disperso
INMET – Instituto Nacional de Meteorologia
CB – Conchas brutas
CC – Conchas calcinadas
 σ – Desvio padrão
 \bar{X} – Média aritmética

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 29 |
| 2. OBJETIVOS..... | 31 |
| 2.1. OBJETIVO GERAL..... | 31 |
| 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 31 |
| 3. JUSTIFICATIVA..... | 23 |
| 4. REVISÃO BIBLIOGRAFICA..... | 37 |
| 4.1. MINERAÇÃO..... | 37 |
| 4.1.1. Drenagem Ácida de Mineração..... | 37 |
| 4.1.2. Sistemas de tratamento dos efluentes da mineração..... | 39 |
| 4.1.2.1. Sistemas passivos de tratamento da DAM..... | 43 |
| 4.1.2.1.1. Dreno anóxico calcário e dreno óxico calcário..... | 44 |
| 4.1.2.1.2. Sistemas de redução e produção de alcalinidade..... | 45 |
| 4.1.3. Impactos ambientais na região Carbonífera Catarinense..... | 45 |
| 4.1.3.1. Marco legislativo aplicável..... | 49 |
| 4.2. PROCESSOS DE REMOÇÃO DE METAIS..... | 50 |
| 4.3. PRODUTOS DERIVADOS DA MARICULTURA..... | 53 |
| 4.3.1. Composição das conchas de moluscos..... | 57 |
| 4.4. MARICULTURA EM SANTA CATARINA..... | 58 |
| 4.4.1. Legislação vigente..... | 59 |
| 5. METODOLOGIA..... | 63 |
| 5.1. AMOSTRAGEM DA DAM E MÉTODOS DE ANÁLISE..... | 65 |
| 5.2. OBTENÇÃO DOS AGENTES DE NEUTRALIZAÇÃO/SORÇÃO..... | 66 |
| 5.2.1. Processo de ativação..... | 67 |
| 5.2.2. Caracterização dos agentes de neutralização/sorção..... | 68 |
| 5.3. ENSAIOS PRELIMINARES DE REMOÇÃO DE METAIS..... | 68 |

| | |
|---|------------|
| 5.4. OPTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO DOS METAIS EM REGIME DE BATELADA..... | 69 |
| 5.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO..... | 71 |
| 5.5.1. Isoterma Linear..... | 72 |
| 5.5.2. Isoterma de Langmuir..... | 73 |
| 5.5.3. Isoterma de Freundlich..... | 73 |
| 5.6. ESTUDOS CINÉTICOS..... | 74 |
| 5.7. ENSAIOS EM REGIME DE FLUXO CONTÍNUO..... | 75 |
| 5.7.1. Sistema DAS-calcita..... | 78 |
| 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 81 |
| 6.1. CARACTERIZAÇÃO DA DAM..... | 81 |
| 6.2. CARACTERIZAÇÃO DOS AGENTES DE NEUTRALIZAÇÃO/SORÇÃO..... | 83 |
| 6.3. ENSAIOS PRELIMINARES..... | 90 |
| 6.4. OPTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO DOS METAIS EM REGIME DE BATELADA..... | 92 |
| 6.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO..... | 103 |
| 6.6. ESTUDOS CINÉTICOS..... | 111 |
| 6.7. ENSAIOS EM REGIME DE FLUXO CONTÍNUO..... | 118 |
| 6.7.1. Sistema DAS-calcita..... | 122 |
| 6.8. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO PROCESSO DE SORÇÃO..... | 123 |
| 7. CONCLUSÕES..... | 127 |
| 8. RECOMENDAÇÕES..... | 131 |
| 9. BIBLIOGRAFIA..... | 133 |

1. INTRODUÇÃO

A utilização da água para o bem-estar e o benefício humano vem sendo realizada desde tempos imemoriais. Assim, sabemos que a água apresenta um papel imprescindível na sociedade moderna, além de ser fundamental para a manutenção de ecossistemas e várias atividades de lazer.

Sabe-se que o homem é o principal responsável pelos problemas relacionados aos recursos hídricos, portanto, é imprescindível que pesquisas estejam voltadas para a realização de uma gestão adequada da água para garantir um abastecimento universal e de qualidade, assim como, para que as próximas gerações possam seguir aproveitando este valioso recurso, muitas vezes subestimado, como vem fazendo a espécie humana há séculos.

Na região Carbonífera Catarinense, devido à intensa exploração de carvão sofrida no passado, existe, na atualidade, uma acentuada poluição dos cursos d'água devido à geração, de forma contínua, da drenagem ácida de mineração (DAM). Este efluente se caracteriza pela presença de vários metais pesados dissolvidos e uma extrema acidez, provocando assim, impactos negativos no meio ambiente. Além disso, pode causar problemas socioeconômicos e comprometer a saúde humana.

Este efluente derivado da mineração, também se destaca pela grande durabilidade no tempo, pois pode continuar a se gerar DAM muito tempo depois que a atividade da mineração cessou. Este último aspecto é fundamental na hora de escolher um tratamento para a DAM, pois implica a necessidade de aplicar sistemas construídos com materiais que estejam disponíveis em grande quantidade e que sejam de baixo custo, fornecendo um sistema que precise de pouca manutenção.

Nesse sentido, vários sistemas passivos têm sido desenvolvidos para atender as difíceis exigências do oneroso tratamento da DAM. Dentre eles, aqueles que utilizam materiais alcalinos para neutralizar a acidez da DAM e provocar a consequente precipitação dos metais, apresentam-se de interesse para o presente estudo. Os materiais geradores de alcalinidade mais utilizados nesses sistemas são de origem geológica, sendo a calcita geológica o mais destacado.

Por outro lado, existe na região da Grande Florianópolis uma importante atividade da maricultura, desenvolvida há várias décadas. Dentre as espécies cultivadas, o mexilhão *Perna perna* e a ostra *Crassostrea gigas* se apresentam como as espécies com maior produtividade e, conseqüentemente, como as que geram uma maior

quantidade de resíduos, dentre os quais, as conchas representam uma importante porcentagem.

A grande quantidade de conchas geradas devido à intensa atividade da maricultura na região representam um problema em relação ao descarte das mesmas, provocando assim, impactos ambientais e socioeconômicos na Grande Florianópolis. Em vista disso, esta pesquisa visa reutilizar as conchas de moluscos gerados na Grande Florianópolis para obter agentes de neutralização/sorventes com os mesmos e realizar assim o tratamento da DAM gerada na região Carbonífera de Santa Catarina em escala laboratorial.

Por conseguinte, vai se avaliar o potencial de vários agentes de neutralização/sorção obtidos das conchas de moluscos para neutralizar a acidez da DAM e remover metais (Al, Fe e Mn) mediante um processo de obtenção dos agentes que seja sustentável, econômico e simples. Consequentemente, com este trabalho, poderá se conhecer o potencial que existe na Grande Florianópolis para aplicar um sistema de tratamento da DAM gerada na região Carbonífera de Santa Catarina (SC) que seja fundamentado na utilização de material gerador de alcalinidade/sorvente.

Finalmente, mediante a reutilização das conchas de moluscos para tratar a DAM, espera-se obter uma água que possa ser utilizada para usos secundários, o que poderia beneficiar o ecossistema da região Carbonífera Catarinense afetado pela DAM, e consequentemente, a população da região que utiliza as águas dos rios ou aquíferos afetados pela DAM.

O aproveitamento de produtos residuais de outra atividade ou setor vem sendo desenvolvida há uns anos devido a serem produtos econômicos e disponíveis em grandes quantidades. Esta tendência atual, na qual se procura desenvolver processos mais sustentáveis ao dar um valor agregado aos resíduos faz parte da chamada economia verde.

Este projeto segue a linha de pesquisa desenvolvida no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), onde se utilizam materiais de ocorrência natural para o tratamento da DAM.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral proposto para este trabalho é:

- Estudar o potencial das conchas de moluscos processadas para o tratamento da drenagem ácida de mineração (DAM) do carvão em escala laboratorial.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral, são definidos os seguintes objetivos específicos:

- Comparar o processamento dos agentes de neutralização/sorção a serem utilizados: grãos da casca de mexilhão, grãos da concha de ostra bruta e grãos da concha de ostra calcinada;
- Comparar o potencial dos agentes propostos para a remoção de Al, Fe e Mn presentes na DAM em um sistema em batelada aplicando o método estatístico de Taguchi;
- Selecionar o agente mais adequado para o tratamento da DAM tendo em consideração os aspectos anteriores;
- Identificar os processos de remoção de alumínio, ferro e manganês pelo agente selecionado mediante estudos cinéticos e isotermas de adsorção;
- Comprovar a efetividade do agente escolhido para tratar um volume maior de DAM em um sistema em regime de fluxo contínuo descendente.

3. JUSTIFICATIVA

A água é um bem fundamental tanto para a estrutura da sociedade humana atual como para os ecossistemas. Desde o ponto de vista produtivo, a água é requerida para economias locais e nacionais, pois é utilizada em vários setores (industrial, turístico, agropecuário, etc.). Além disso, a água proporciona serviços vitais para a saúde humana. Segundo o Informe das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos no Mundo 2016, Água e Emprego: o direito à água potável e ao saneamento é um requisito indispensável e integral para a consecução de outros direitos humanos, (...). Ambientalmente falando, podemos afirmar que a água é um dos pilares de muitos ecossistemas, pois representa um papel fundamental na vida de qualquer ser.

Infelizmente, o panorama mundial atual da água não é muito otimista. A urbanização acelerada e o aumento do nível de vida, o incremento da demanda de água para a produção de alimentos (como a carne) e energia por parte de uma população mundial que não para de aumentar, são alguns dos fatores que limitam a sua disponibilidade (UNESCO, 2016). Também é preciso considerar que uma água de baixa qualidade pode não ser apta para determinados usos. Isso pode acontecer devido à falta de tratamento ou a um tratamento ineficiente e/ou oneroso demais.

Conforme o citado informe, junto à desigual distribuição das precipitações e recursos hídricos e à falta de investimento e gestão em infraestruturas hídricas, a mudança climática piora as ameaças à disponibilidade da água:

A escassez da água disponível intensificará a luta pela água entre usuários em áreas como a agricultura, a manutenção dos ecossistemas, os assentamentos humanos, a indústria e a produção de energia. Isso vai afetar as águas regionais, a energia e a seguridade alimentária, e potencialmente à seguridade geopolítica (...).

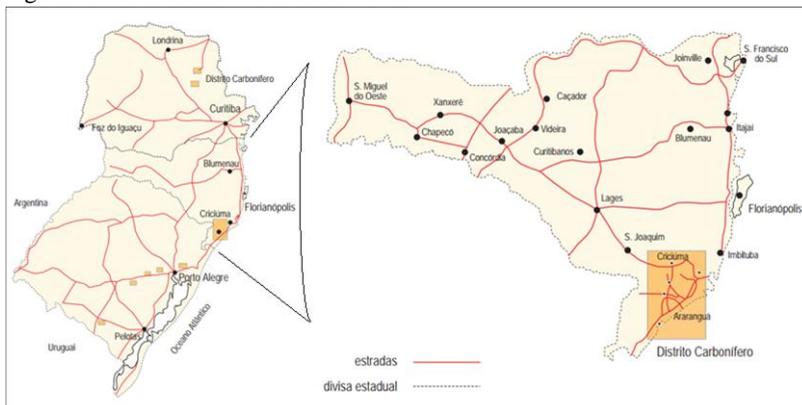
Nesse contexto, a mineração apresenta-se como uma atividade com uma estreita relação com a água. A interação água–mineração não se restringe unicamente à exploração da jazida, senão que também abrange outros processos como o beneficiamento do minério (ANA, 2006). Além disso, o fato de ser uma atividade que se desenvolve diretamente no meio ambiente, em minas superficiais ou subterrâneas, implica um grande risco

de poluição hídrica. Considerando estas premissas, a poluição da água costuma ser um dos impactos mais importantes a considerar decorrente da atividade da mineração (ANA, 2006).

O passivo ambiental da região Carbonífera Catarinense deriva da intensa exploração passada do carvão mineral, sendo que até hoje causa danos aos recursos hídricos (CGEE, 2002). Vale lembrar que o principal problema da mineração do carvão é a contaminação das águas superficiais e subterrâneas pela drenagem ácida provenientes de antigos depósitos e rejeitos (CGEE, 2002) e que os impactos hidrológicos provocados pela DAM podem perdurar por muito tempo após a atividade mineira cessar (ANA, 2006).

O distrito Carbonífero de Santa Catarina situa-se entre os paralelos $28^{\circ}48'25''$ e $28^{\circ}23'54''$ e meridianos $49^{\circ}33'38''$ e $49^{\circ}15'11''$. Abrange uma área de 1.850 km² no sul do estado de SC (Figura 1) e ocupa três Bacias Hidrográficas (Araranguá, Tubarão e Urussanga). Inclui vários municípios: Orleans, Lauro Muller, Criciúma, Siderópolis, Treviso, Urussanga, Forquilha, Içara, Maracajá, Araranguá, etc. Quanto ao tipo de clima, a região Carbonífera apresenta um clima mesotérmico, úmido e sem estação seca definida, com precipitações anuais que variam de 1.300 a 1.800 mm. Em relação à estrutura do solo, as formações geológicas sobrepostas às camadas de carvão são argilo-minerais de excelente qualidade (POSSAMAI *et al.*, 2007).

Figura 1. Bacia Carbonífera Catarinense



Fonte: adaptado de ANA (2006).

A exploração do carvão mineral em Santa Catarina remonta ao final do século XIX, sendo que a extração era feita sem maiores cuidados

com o meio ambiente. Trabalhadores com pouca ou nenhuma experiência com a mineração eram frequentemente contratados; além disso, a propriedade do subsolo e seus bens minerais pertenciam ao proprietário do solo, provocando que a mineração se desenvolvesse sem critérios técnicos (AMARAL *et al.*, 2011a). Soma-se a esse fator a extração manual, sendo que, inúmeras bocas de minas foram escavadas devido a este fato, pois quando o minério se tornava duro demais, o local era desprezado e o processo deslocava-se para outro local com aberturas de novas galerias (AMARAL *et al.*, 2011a).

No final dos anos 30 aconteceu uma expansão da produção de carvão em Santa Catarina devido à criação da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) e à adoção de uma política nacional projetada para o consumo do carvão (NASCIMENTO *et al.*, 2002). Com a necessidade do aumento da produção, a partir de meados da década de 70, tornou-se necessária a mecanização das minas, aumentando a quantidade de rejeito (CREPALDI, 2003) e, conseqüentemente, o volume de DAM gerado (AMARAL *et al.*, 2011a).

Mais recentemente, como consequência dos avanços na exploração de carvão durante a década dos 80 e a regulamentação da Política Nacional do Meio Ambiente, incrementou-se a busca de responsabilidades sobre os danos ao meio ambiente causados pela exploração de carvão (NASCIMENTO *et al.*, 2002). Porém, avalia-se que, atualmente, dois terços dos recursos hídricos superficiais da região Carbonífera estão comprometidos, devido a, entre outros fatores, os baixos índices de pH das águas, os altos valores de condutividade e a presença de metais pesados (POSSAMAI *et al.*, 2007), resultado de, principalmente, os efluentes da DAM.

Estes impactos ambientais têm ocasionado sérios problemas socioeconômicos na população da região, afetando famílias e o abastecimento de águas das cidades (POSSAMAI *et al.*, 2007), colocando em risco a saúde da população da região devido à utilização das águas (tanto dos aquíferos como dos cursos d'água) contaminadas por DAM.

Como citado anteriormente, este estudo pretende avaliar o potencial que apresentam agentes de neutralização/sorventes obtidos a partir das conchas dos moluscos cultivados na região da Grande Florianópolis para tratar a DAM gerada na região Carbonífera Catarinense. Desta forma, mediante a utilização de um resíduo econômico e amplamente disponível na região de estudo, poderia se obter uma água adequada para usos secundários a qual venha beneficiar o ecossistema, a comunidade local e as cidades da região Carbonífera Catarinense. Assim,

pretende-se obter uma água que atenda as exigências da água de classe 3 da Resolução CONAMA nº357 de 17 de março de 2005.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. MINERAÇÃO

Uma mina é definida como uma área cujos minerais ou minérios metálicos são extraídos de depósitos naturais presentes na terra mediante qualquer tipo de método, e que inclui tanto a área sobre a qual as atividades se desenvolvem como onde as atividades perturbam a superfície terrestre (EPA, 2000). O processo de mineração pode ser dividido em três passos: a extração, o beneficiamento e o processamento do mineral.

A extração é o primeiro passo e consiste na remoção do minério¹ da rocha hospedeira, dentro do qual se encontra o mineral de interesse. A etapa de beneficiamento consiste no conjunto de atividades que servem para separar e concentrar o mineral de interesse do material residual, remover as impurezas ou preparar os minérios para um posterior refinamento (EPA, 2000). Finalmente, encontramos o processamento do mineral, consistente na extração ou refinação do metal para preparar o mesmo para seu uso final ou para incorporá-lo num processo de produção físico ou químico.

Durante o beneficiamento, geram-se os rejeitos resultantes das operações de trituração, que são conhecidos como estéreis². Estes representam um dos resíduos mais perigosos da atividade da mineração, com um alto potencial de contaminação hídrica, pois é um dos principais pontos onde é gerada a DAM. Não obstante, a DAM também pode se formar no interior da cava de mina. Seja onde for o foco precursor, a DAM é um dos problemas mais graves que a mineração tem de enfrentar, pois pode afetar de forma considerável à qualidade das águas naturais e provocar graves impactos ambientais (ANA, 2006).

4.1.1. Drenagem Ácida de Mineração

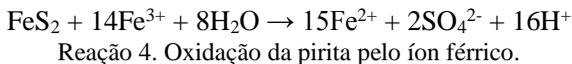
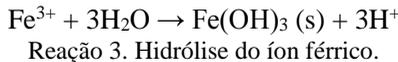
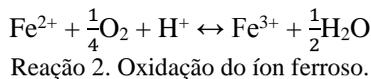
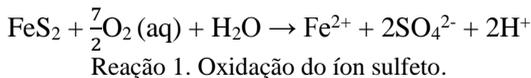
A drenagem ácida de mineração (DAM) é gerada quando os minerais sulfetados são oxidados e quando existe água suficiente no local para mobilizar o íon de enxofre; isso pode acontecer a partir dos estéreis de mineração e estruturas de minas, assim como das cavas de mineração

¹ Minério é definido como aquele material terrestre que contém minerais com uma quantidade suficiente para que a extração seja economicamente rentável.

² Porções residuais de material extraído que é separado do mineral de interesse e que frequentemente são colocados em pilhas na intempérie.

e minas subterrâneas (EPA, 2000). Na mineração a céu aberto também é preciso considerar a inversão da sequência estratigráfica como uma causa importante que compromete os recursos hídricos superficiais e subterrâneos (CREPALDI, 2003).

Quando exposto ao ar ou dissolvido em água, o enxofre da pirita é oxidado para íon sulfato e o ferro reduzido para íon ferroso, além de liberar cátions hidrogênio (H^+) (Reação 1). Isso provoca uma diminuição de pH e conseqüentemente iniciam-se uma série de reações em cadeia (Reações 2, 3 e 4) (KALIN *et al.*, 2006):



Nesta série de reações em cadeia que acontecem nos lugares onde é gerada a DAM, são liberados H^+ ao meio, o que leva a DAM a ser fortemente ácida. Com uma água que possui estas características, faz-se possível a lixiviação de uma variedade de metais que se encontram na forma não solúvel no subsolo, pois quando entram em contato com a DAM, estes são dissolvidos e incorporados no curso d'água (FÔRSTNER & WITTMANN, 1981; DANG *et al.*, 2001).

Os íons metálicos solubilizados vão depender da composição mineral de cada localização mineira, pelo que tanto a concentração como os metais presentes no efluente podem variar substancialmente. Porém, é de esperar que ferro e manganês sejam encontrados nos pontos impactados pela mineração de carvão devido à presença de nódulos de óxidos destes metais encontrados com muita frequência junto às camadas de carvão (ZIM ALEXANDRE, 1996).

Outras rochas frequentemente encontradas junto ao carvão são formadas por argilas e outros aluminossilicatos (OFFEDDU *et al.*, 2015). Portanto, os constituintes principais destas rochas: sílica (Si), alumínio (Al), sódio (Na), potássio (K) e magnésio (Mg) são frequentemente

encontrados dissolvidos na DAM junto com outros metais pesados como chumbo (Pb), cádmio (Cd), cobre (Cu), prata (Ag) e zinco (Zn), entre outros metais (EPA, 2000). O enxofre é um dos metais com maior presença na drenagem de mineração de carvão (KIM & CHON, 2001), isto devido à dissolução da pirita.

Pode-se afirmar que são quatro os elementos condicionantes imprescindíveis na origem dessas águas (Tabela 1). Essa conjunção de fatores aparece em muitos contextos da mineração, mas especialmente nas lavras de sulfetos complexos e de carvão, muitas delas com muitos anos de atividade de mineração e alterações ambientais notórias (ANA, 2006).

Tabela 1. Elementos imprescindíveis na formação da DAM

| Elemento | Localização | Função |
|--|--|---|
| Pirita | Mineral onipresente no solo | Ao se oxidar inicia as reações em cadeia |
| Oxigênio | Parte substancial nos poros e nas cavidades do solo não saturado | Importante na manutenção da rápida oxidação catalisada pelas bactérias a pH < 3,5 |
| Água | Presente no solo em forma de umidade ou de fluxo | Atua como reagente e como meio de transporte para os produtos de oxidação |
| Bactérias acidófilas (Thiobacillus ferroxidans) | Presente no meio aquoso | Catalisam a geração de ácido |

Fonte: adaptado de EPA (2000).

4.1.2. Sistemas de tratamento dos efluentes da mineração

Os sistemas de tratamento convencionais, amplamente utilizados para o tratamento de efluentes procedentes de várias atividades humanas, também são aplicados para tratar os efluentes derivados da mineração (Tabela 2). Porém, a aplicação dos sistemas de tratamento convencionais é mais indicada para as unidades de beneficiamento de minérios, onde se faz possível uma recirculação da água (ANA, 2006). No caso específico das minas abandonadas onde continua a se gerar DAM, existem vários

fatores (econômicos, geográficos, espaciais, dentre outros) que fazem inviável a aplicação desse tipo de tratamentos.

Tabela 2. Sistemas de tratamento convencionais utilizados para o tratamento de efluentes da mineração

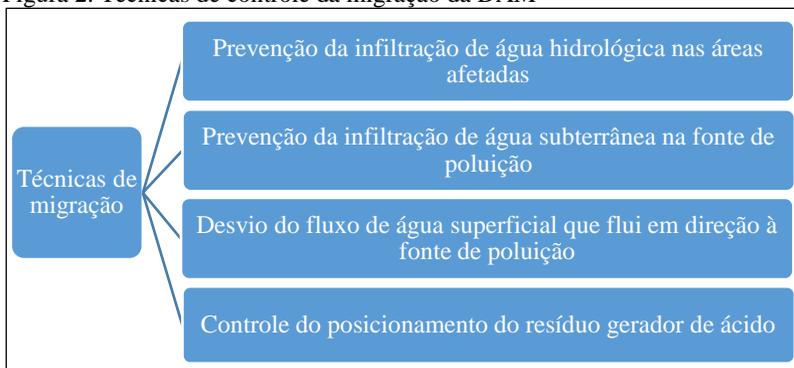
| Tratamento | Fundamento | Processos |
|--------------------------------|---|--|
| Primário | Separação sólido-líquido para diminuir a turbidez dos efluentes | Sedimentação simples, sedimentação por coagulação, flotação e desidratação |
| Secundário ou biológico | Utiliza-se o metabolismo de microrganismos para transformar os contaminantes dos efluentes em substâncias inócuas | Experiências mediante bactérias, filtros biológicos, biorremediação e processos de bio-sorção |
| Terciário | Métodos químicos e físicos ou combinação destes com os métodos biológicos | Precipitação ou neutralização (efluentes da DAM), filtração com carvão ativado, oxidação, adsorção, troca iônica, filtração, abrandamento, sorção, co-precipitação |

Fonte: adaptado de ANA (2006).

No caso específico da DAM, não existem métodos padronizados para sua avaliação nem para definir as medidas a considerar para a redução do risco, pois a mineralogia e outros fatores que influenciam a formação da DAM são muito variáveis de um local a outro (AKCIL & KOLDAS, 2006).

Entre as técnicas que visam evitar ou reduzir a geração da DAM encontram-se as técnicas de migração, os sistemas de prevenção passiva e os sistemas de tratamento ativo e passivo. As técnicas de controle da migração (Figura 2) têm como objetivo evitar o contato entre o fluxo de água entrante e o ponto onde se forma o ácido.

Figura 2. Técnicas de controle da migração da DAM



Fonte: adaptado de AKCIL & KOLDAS (2006).

Nos sistemas de prevenção passiva de liberação de poluentes (Tabelas 3a e 3b), procura-se evitar a liberação de poluentes dos resíduos de mineração através da instalação superficial ou subterrânea de barreiras físicas (precisando pouca ou uma manutenção a longo prazo) que impedem as reações químicas que geram a contaminação e/ou evitam diretamente a migração das águas poluídas (PIRAMID Consortium, 2003).

Tabela 3a. Sistemas de prevenção passiva de liberação da DAM (cobertura de compactação e cobertura de água)

| Tipo cobertura | Função primaria |
|---------------------------|---|
| Compactação | Gerar um aumento na capilaridade da barreira através da compactação de material residual. Ao reduzir a porosidade do resíduo, sua capacidade de retenção de água é aumentada. Ótimo para resíduos recentes |
| Coberturas de água | Colocação sub-aquática dos resíduos num lago natural Submersão num corpo existente dos despojos ou resíduos Manutenção de uma cobertura permanente de água num represamento de resíduos anteriormente ativo |

Fonte: adaptado de PIRAMID Consortium (2003).

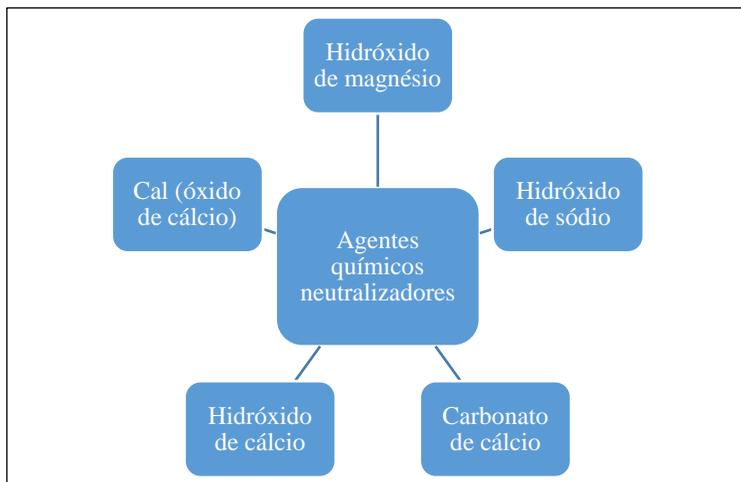
Tabela 3b. Sistemas de prevenção passiva de liberação da DAM (cobertura seca)

| Tipo cobertura | | Função primaria |
|---------------------------|---|--|
| Cobertura seca | Barreira de difusão de oxigênio | Evitar a difusão de oxigênio no resíduo mediante uma cobertura saturada de água com baixa difusividade para o oxigênio; argilas ou limos |
| | Barreira de consumo de oxigênio | Limitar a chegada de oxigênio ao consumir, mediante atividade microbiana, o oxigênio que penetra na cobertura; resíduos de madeira |
| | Barreira de baixa condutividade hidráulica | Limitar a chegada de oxigênio e a formação de lixiviado; atua como barreira contra a difusão de oxigênio e contra a infiltração da precipitação; argila ou limo |
| | Barreiras de inibição da reação | Fornecer um ambiente favorável para limitar a taxa de reação e a liberação de metais |
| | Barreira multicamada | Efeito de barreira capilar: o material de grão fino, com uma alta capacidade de manter água, é colocado entre duas camadas de grãos grossos que não tem a capacidade de transferir capilaridade por sucção |

Fonte: adaptado de PIRAMID Consortium (2003).

Os sistemas ativos de tratamento da DAM (Figura 3) vêm sendo desenvolvidos desde os anos 90 e implicam a adição de reagentes industriais com ajuda de forças energéticas externas (PIRAMID Consortium, 2003). Têm como objetivo neutralizar as águas ácidas e provocar a precipitação dos metais presentes na solução na forma de hidróxidos e/ou carbonatos metálicos mediante a adição de agentes químicos-neutralizadores (COULTON *et al.*, 2003).

Figura 3. Agentes químicos neutralizadores nos sistemas ativos



Fonte: adaptado de PIRAMID Consortium (2003).

4.1.2.1. Sistemas passivos de tratamento da DAM

Os sistemas passivos de tratamento da DAM utilizam materiais alcalinos para neutralizar a acidez da DAM e provocar a consequente precipitação dos metais (JOHNSON & HALLBERG, 2005) mediante a utilização de fontes de energia disponíveis de forma natural, além de serem desenhados para precisar pouca manutenção (AYORA *et al.*, 2013). Vem sendo amplamente utilizados para a remediação da DAM nos últimos anos (AYORA *et al.*, 2013; RÖTTING *et al.*, 2008a) pois devido a serem sistemas econômicos e sustentáveis, mostram-se como a opção mais viável para tratar esse tipo de efluente (JOHNSON & HALLBERG, 2005).

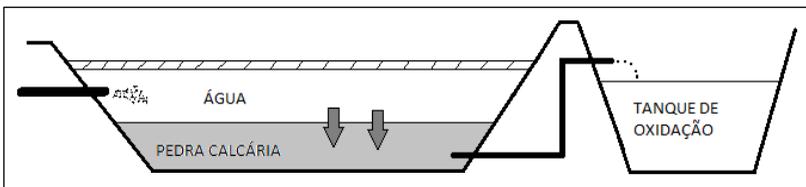
Têm sido desenvolvidas várias tecnologias passivas para tratar a DAM, porém, neste trabalho será dado ênfase naquelas baseadas em utilizar um material neutralizador, onde existe a possibilidade para a aplicação das conchas de moluscos. Além disso, considera-se o potencial de aplicação das conchas de moluscos nestes sistemas em base as considerações feitas por Ayora *et al.* (2013), que afirmou que o substrato empregado num sistema de tratamento passivo da DAM deve ser permeável, altamente reativo e disponível em baixo custo.

4.1.2.1.1. Dreno anóxico calcário e dreno óxico calcário

O dreno anóxico calcário (ALD) e o dreno óxico calcário (OLD) são sistemas de tratamento passivo da DAM baseados na dissolução da calcita (CaCO_3) para, conseqüentemente, aumentar o pH, neutralizar a acidez e gerar alcalinidade (PIRAMID Consortium, 2003). Num sistema ALD, a DAM é dirigida através de um leito de grãos de pedra calcária que é mantido em condições anóxicas (Figura 4); assim, enquanto a calcita vai se dissolvendo, vai-se adicionando alcalinidade no efluente, porém, as espécies metálicas se mantêm em seus estados reduzidos evitando a precipitação dentro do dreno (PIRAMID Consortium, 2003). A oxidação e a precipitação dos óxidos e hidróxidos acontecem à jusante do sistema.

O principal inconveniente dos ALDs são os problemas causados por entupimento, pois nas situações em que a DAM contém concentrações significantes de oxigênio, íon férrico ou alumínio, a progressiva geração de precipitados diminui a permeabilidade do dreno, limitando sua vida útil (PIRAMID Consortium, 2003).

Figura 4. Esquema do funcionamento de um sistema ALD



Fonte: adaptado de PIRAMID Consortium (2003).

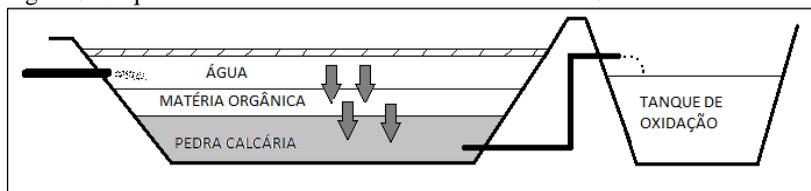
Os OLDs apresentam a mesma estrutura que os ALDs quanto à engenharia, porém, os OLDs aceitam águas oxigenadas. O princípio é baseado em estimular a precipitação de hidróxidos de alumínio e ferro dentro do leito de pedra calcária, porém, a velocidade do fluido deve ser suficientemente alta para manter os sólidos em suspensão e provocar uma sedimentação posterior numa lagoa ou wetland (PIRAMID Consortium, 2003).

4.1.2.1.2. Sistemas de redução e produção de alcalinidade

Com o objetivo de vencer os problemas no sistema ALD, foram desenvolvidos os sistemas de redução e produção de alcalinidade (RAPS) (KEPLER & MCCLERAY, 1994). Essencialmente, o sistema RAPS consiste num sistema ALD coberto por um leito de matéria orgânica, de forma que toda a água flui através das duas camadas (Figura 5).

Quando a DAM entra em contato com o leito de matéria orgânica, o oxigênio dissolvido presente na DAM é removido, mantendo as espécies em seus estados reduzidos. Em seguida, a água entra em contato com o leito de pedra calcária onde acontece a geração de alcalinidade; a oxidação e precipitação acontecem posteriormente numa outra unidade. Assim, os sistemas RAPS permitem o tratamento de águas ácidas de mineração com elevadas concentrações de íon férrico, alumínio e oxigênio dissolvido (PIRAMID Consortium, 2003).

Figura 5. Esquema do funcionamento de um sistema RAPS



Fonte: adaptado de PIRAMID Consortium (2003).

4.1.3. Impactos ambientais na região Carbonífera Catarinense

Como consequência da degradação ambiental sofrida na região Carbonífera Catarinense, a partir da década dos 80 os órgãos públicos começaram a estabelecer regulamentações e a promover projetos de recuperação ambiental, dos quais as empresas mineradoras deviam se responsabilizar (KREBS *et al.*, 2010). Um exemplo foi a sentença proferida no ano 2000, que condenou os réus a apresentarem projetos de recuperação ambiental nas áreas de depósitos de rejeitos, áreas mineradas a céu aberto e minas abandonadas, bem como o desassoreamento, fixação de barrancas, descontaminação e retificação dos cursos d'água, além de outras obras que visavam amenizar os danos sofridos (AMARAL *et al.*, 2011a).

Não obstante, como apontado anteriormente, na região Carbonífera de SC ainda encontram-se na atualidade muitas centenas de bocas abandonadas de minas, onde efluentes de DAM com pH muito

ácido e quantidades importantes de metais pesados solubilizados são gerados (AMARAL, 2008).

A contaminação dos recursos hídricos que perdura até os dias de hoje é decorrente dos seguintes fatores: a grande quantidade de minas que foram abertas no passado, à durabilidade no tempo do efluente da DAM, à falta de responsabilidade dos custos de recuperação da mina pela empresa mineira uma vez finalizada a extração do carvão (AYORA *et al.*, 2013) e à dificuldade em encontrar tratamentos que se adaptem a esta situação, pois necessitam ser tratamentos sustentáveis, duradouros, com capacidade para tratar grandes volumes de água e economicamente factíveis (AYORA *et al.*, 2013).

Em relação ao primeiro ponto, segundo o Serviço Geológico do Brasil (CPRM), é estimado em torno de mil bocas de minas de carvão abandonadas no Estado de SC, onde, em vários casos, estas bocas de mina são fontes de água ácida que, aduzidas por gravidade às bacias de drenagem, contribuem como fontes de poluição dos recursos hídricos (AMARAL *et al.*, 2011a). Quanto à durabilidade da DAM, há notícias de minas antigas que continuam a gerar ácido mesmo 2 mil anos após terem encerrado suas atividades (PEREIRA e GLOBBO, 2004).

Vários estudos têm reportado a problemática da poluição hídrica na região Carbonífera Catarinense demonstrando que a drenagem ácida oriunda das bocas de minas contribui efetivamente para a recarga dos aquíferos, bem como para aumentar a vazão de diversos cursos d'água na região Carbonífera (KREBS *et al.*, 2010). Além disso, os efluentes gerados que atingirem os cursos d'água, podem impactar negativamente áreas localizadas a centenas de quilômetros da mineração (ANA, 2006).

Sob o ponto de vista ambiental, a DAM configura-se como um problema gravíssimo, tendo em vista a contaminação dos cursos d'água por metais pesados (AMARAL *et al.*, 2011a), alguns desses teratogênicos e cancerígenos (POSSAMAI *et al.*, 2007) (Tabela 4), sendo que podem se incorporar na cadeia trófica e chegar até o homem. Ademais, os metais pesados reduzem a capacidade autodepurativa das águas por causa da ação tóxica que exercem sobre os microrganismos, que são os responsáveis pela recuperação das águas por meio da decomposição dos compostos orgânicos dos efluentes (AGUIAR *et al.*, 2002).

Atualmente existem, na região, muitos rios assoreados e praticamente mortos devido aos baixos índices de pH das águas (variando de 2 a 3) e os seus altos valores de condutividade decorrentes das argilas sulfurosas e metais pesados (POSSAMAI *et al.*, 2007). Isso provoca sérios problemas sócioeconômicos, pois o comprometimento da qualidade das águas impede o seu uso na irrigação da cultura de arroz,

acarreta a mortandade dos peixes para o sustento das famílias que vivem exclusivamente da pesca, e inviabiliza o abastecimento de água das cidades, como aconteceu na cidade de Criciúma, que até pouco tempo utilizava as águas do Rio Mãe Luzia, mas teve de substituir esse provedor, com limitações, pelo Rio São Bento (POSSAMAI *et al.*, 2007).

Segundo Amaral *et al.* (2011a) a adução de água de rios contendo metais pesados para a irrigação de lavouras de arroz é comum na região Carbonífera e sua área de influência. Além disso, essa adução de água contaminada para as canchas de arroz participa ativamente da recarga do Aquífero Leques Aluviais³, cuja água captada em poços-cisterna é amplamente utilizada pelos próprios agricultores para dessedentação de animais e uso humano, com consequências danosas para a população rural (AMARAL *et al.*, 2011b).

³ Localizado na Bacia Hidrográfica do Araranguá e com ampla distribuição na bacia Carbonífera, este aquífero, embora apresente uma alta vulnerabilidade, é amplamente utilizado na área rural.

Tabela 4. Efeitos tóxicos conhecidos de vários metais pesados; Grupo 1: cancerígenos para humanos; Grupo 2A: provavelmente cancerígenos para humanos; Grupo 2B: tal vez sejam cancerígenos para humanos; Grupo 3: não classificável por provocar carcinogenicidade em humanos.

| Composto | Efeito tóxico | Referência |
|-----------------|---|--------------------------------------|
| Alumínio | Podem desenvolver Alzheimer; potencial neurotóxico | OMS (2011) |
| 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) |
| Ferro | Evidências de efeitos neurológicos adversos em elevadas concentrações na água de consumo humano | OMS (2011) |
| Cobre | A ingestão de Fe de 5 a 10 vezes maior que a necessária pode causar lesões no pâncreas com aparecimento de diabetes, incidência de carcinoma hepático e pigmentação na pele | Lima, et al. (2004) e Pereira (2010) |
| Cobalto | Existem evidências de que uma exposição crônica pode provocar doença de Wilson e outras desordens metabólicas | OMS (2011) |
| Cádmio | 2B | OMS (2011) |
| Níquel | 2A | OMS (2011) |
| Chumbo | 2B | OMS (2011) |
| Chumbo | Efeitos neuronais, mortalidade (principalmente devido a desordens cardiovasculares), prejudica a função renal, hipertensão, prejudica a fertilidade e pode ter consequências adversas na gravidez | OMS (2011) |

Fonte: autor.

4.1.3.1. Marco legislativo aplicável

A degradação ambiental ocorrida na bacia Carbonífera de SC, ao longo de quase um século, provocada pela lavra de carvão mineral, foi devido principalmente pela omissão dos órgãos públicos aliado ao total despreparo das empresas no trato com o meio ambiente e à falta de conscientização dos habitantes da região (AMARAL *et al.*, 2011a). Segundo Possamai *et al.* (2007), a lavra, o beneficiamento, a disposição dos rejeitos e o transporte do carvão são as etapas na extração do carvão mineral que contribuíram para a degradação ambiental na região.

No Brasil, existe um conjunto de regulamentações onde os três níveis de poder estatal possuem atribuições com relação à mineração e o meio ambiente (CGEE, 2002). Em nível federal, os órgãos que têm a responsabilidade de definir as diretrizes e regulamentações, bem como atuar na concessão, fiscalização e cumprimento da legislação mineral e ambiental para o aproveitamento dos recursos minerais são os seguintes (CGEE, 2002): Ministério do Meio Ambiente (MMA), Ministério de Minas e Energia (MME), Secretaria de Minas e Metalurgia (SMM/MME), Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), Serviço Geológico do Brasil – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), ANA-Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), Centro de Estudos de Cavernas (CECAV).

Estes órgãos têm implementado várias leis, decretos, resoluções e portarias com o objetivo de controlar a atividade da mineração em relação ao meio ambiente. É sobretudo importante assinalar que a aprovação do Estudo de Impacto Ambiental (EIA) assim como o Relatório de Impacto Ambiental (RIMA), são requisitos básicos para que a empresa de mineração possa obter o Licenciamento Ambiental (LA), obrigatório para a localização, instalação ou ampliação e operação de qualquer atividade de mineração objeto dos regimes de concessão de lavra e licenciamento (CGEE, 2002).

Porém, a nível nacional não existe uma legislação específica que enquadre as condições dos efluentes de mineração ao entrar em contato com os corpos receptores destes. Não obstante, podem se enquadrar os efluentes de mineração no Artigo 16 da Resolução CONAMA nº430 de 13 de maio de 2011, que faz referência às condições e padrões de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora, e que complementa e altera a Resolução nº 357 de 17 de março de 2005.

Os valores máximos permitidos dos padrões de qualidade que definem as águas da classe 3, presentes na Resolução CONAMA nº 357 de 17 março de 2005, foram escolhidos como padrões ou valores de referência. Isso é, são as concentrações máximas as quais pretende-se alcançar após tratar a DAM com as conchas de moluscos, para assim, poder obter uma água legalmente aceita para usos secundários, destinando-a a usos, como por exemplo, a irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, à recreação de contato secundário e à dessedentação de animais.

Na Tabela 5 apresentam-se os limites estabelecidos pelas legislações mencionadas para os metais mais representativos dos efluentes de DAM.

Tabela 5. Padrões exigidos pelas duas legislações

| Metal | CONAMA nº430* | CONAMA nº 357** |
|------------------------|--|------------------------|
| Alumínio (mg/L) | | 0,2 |
| Arsênico (mg/L) | 0,5 (total) | 0,033 |
| Chumbo (mg/L) | 0,5 (total) | 0,033 |
| Cobalto (mg/L) | | 0,2 |
| Cobre (mg/L) | 1 (dissolvido) | 0,013 |
| Cromo (mg/L) | 0,1 (Cr ⁺⁶) 1 (Cr ⁺³) | 0,05 |
| Ferro (mg/L) | 15 (dissolvido) | 5 |
| Manganês (mg/L) | 1 (dissolvido) | 0,5 |
| Níquel (mg/L) | 2 | 0,025 |
| Zinco (mg/L) | 5 (total) | 5 |
| pH | 5-9 | 6-9 |

*Padrões de lançamento de efluentes; ** Parâmetros para as águas da classe 3.

4.2. PROCESSOS DE REMOÇÃO DE METAIS

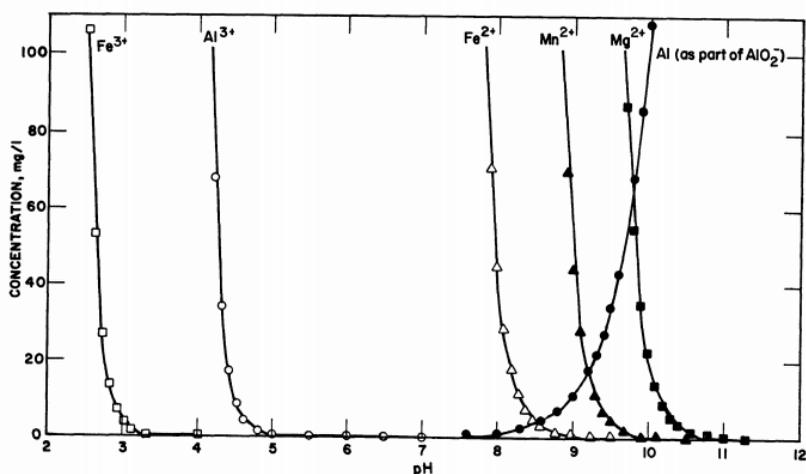
O processo de neutralização e posterior precipitação química como hidróxidos parece ser o mecanismo predominante na remoção de metais por materiais carbonatados (conchas de moluscos, calcita, etc.). O carbonato do agente neutralizador se dissolve ao entrar em contato com o efluente ácido da DAM (HEDIN *et al.*, 1994), gerando alcalinidade na

forma de bicarbonato, que é o agente responsável por neutralizar a acidez (YOUNGER *et al.*, 2002). Ao aumentar o pH da DAM, a solubilidade dos metais se modifica assim como os processos cinéticos de oxidação e hidrólise (EPA, 1983). Uma vez o pH elevado, os metais podem precipitar mais facilmente para formas hidróxidos e oxihidróxidos (BAE *et al.*, 2010).

Considerando a precipitação como hidróxidos o principal mecanismo de remoção dos íons metálicos, é o produto de solubilidade quem vai determinar a formação dos hidróxidos metálicos. Nesse sentido, vale lembrar que os precipitados de hidróxidos somente se formarão quando as concentrações dos íons metálicos e hidroxila (OH^-) sejam superiores àquelas do produto de solubilidade. Sendo assim, a responsabilidade pela formação dos precipitados recai sobre a concentração dos íons hidroxila, ou seja, sobre o pH da solução.

A continuação, apresentam-se na Figura 6 as solubilidades teóricas para os íons metálicos de interesse do presente estudo. O ferro pode se encontrar em dois estados na DAM: na forma oxidada ou reduzida. Na forma oxidada se encontra como íon férrico (Fe^{3+}), cuja precipitação como hidróxido férrico acontece a partir de um pH aproximado de 4, mostrando uma cor amarelada; na forma reduzida encontra-se o íon ferroso (Fe^{2+}), começando a precipitar a um pH aproximado de 8 como hidróxido e formando um precipitado azul esverdeado (EPA, 1983).

Figura 6. Solubilidades teóricas dos íons metálicos de interesse determinadas pelas medidas de cada íon individual dissolvido em água destilada



Fonte: EPA (1983).

Quanto ao alumínio, encontra-se na DAM em sua forma iônica dissolvida Al^{3+} , precipitando geralmente a $pH > 5$ mas se redissolvendo de novo a valores de pH acima de 9 (FAULKNER, 1996), por formação de aluminato. No caso do manganês, encontra-se dissolvido no efluente da DAM como Mn^{2+} , precipitando a um pH aproximado de entre 9 e 10,5 (FAULKNER, 1996). Porém, o manganês pode ser precipitado geralmente a um pH levemente superior a 8 provavelmente devido à co-precipitação com o ferro (EPA, 1983).

Ao colocar a calcita biogênica com o efluente da DAM, obtêm-se valores de pH de 7,5 (MASUKUME *et al.*, 2014), chegando como máximo a $pH=8$ (ensaios preliminares). Com esse pH , tanto alumínio como ferro (na forma férrica) podem ser removidos mediante precipitação de hidróxidos. Alguns autores, porém, também defendem a remoção de alumínio e ferro via adsorção (MASUKUME *et al.*, 2014).

No caso do manganês, porém, existe uma maior controvérsia. Existem autores, como Bae *et al.* (2010), que defendem que a precipitação como hidróxidos é o principal mecanismo de remoção para o Mn. Por contra, outros autores, como Masukume *et al.* (2014), atribuem unicamente a remoção de Mn acontecida nos seus experimentos com conchas de ostra, à adsorção devido ao baixo pH alcançado durante os ensaios.

Seguindo no caso específico do manganês, outros autores também sugerem a formação de óxidos como o principal mecanismo (SILVA, A. M. *et al.*, 2010) no processo de remoção, sendo favorecido por concentrações elevadas de oxigênio dissolvido (aeração forçada) assim como por um pH elevado (FOSTER *et al.*, 2003). A precipitação como carbonatos pode ser outro possível mecanismo de remoção, porém parece ocupar um papel secundário após a precipitação como óxidos, acontecendo unicamente quando existe uma elevada atividade de dióxido de carbono dissolvido (HEM & LIND, 1994).

Embora tenha sido demonstrado o potencial da calcita biogênica para a remoção de metais de soluções aquosas (HSU, 2009; DU *et al.*, 2011; MASUKUME *et al.*, 2014), a mesma é considerada como a forma não reativa, pelo que para melhorar a sua capacidade de remoção, frequentemente é realizado um pré-tratamento (ALIDOUST *et al.*, 2015; YEN & LI, 2015). Através da calcinação, por exemplo, o estado normal das conchas de ostra é mudado para CaO , considerado como a forma reativa (YOON *et al.*, 2003; OK, *et al.* 2010). Assim, se gera mais porosidade na superfície da calcita, aumentam os lugares disponíveis para a adsorção dos metais pesados (LIU *et al.*, 2009) e consequentemente melhora a eficiência da remoção.

Não obstante considerasse a precipitação química de hidróxidos metálicos o principal mecanismo responsável da remoção de metais, existem autores, como citado anteriormente, que também sugerem mecanismos via sorção no processo de remoção de metais por materiais carbonatados. Assim, no presente estudo vão se aplicar modelos isotérmicos e cinéticos para estudar os possíveis mecanismos de sorção envolvidos no processo de remoção dos metais.

Podemos definir sorção como o conjunto de processos que transferem um íon desde a fase aquosa à fase sólida e que incluem os processos de adsorção superficial, absorção ou difusão dentro do sólido, complexação, precipitação superficial e troca iônica (SPOSITO, 1984).

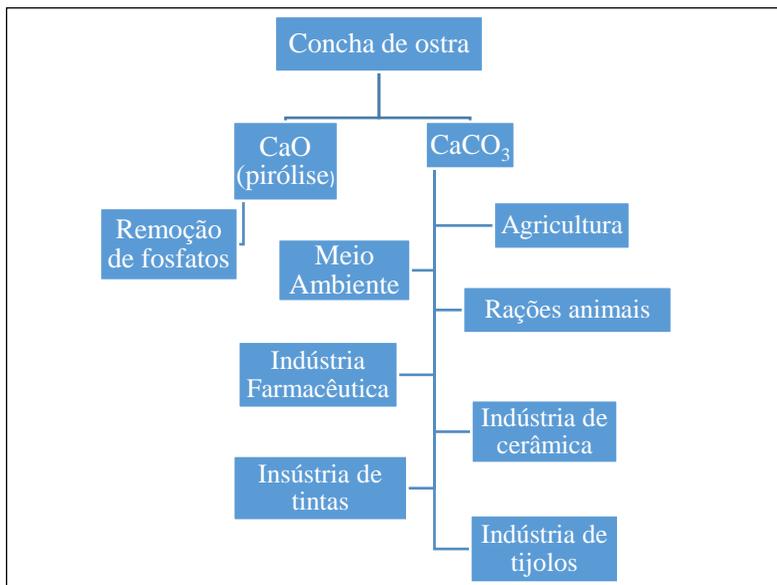
As moléculas e íons podem se ligar ao sólido sorvente por meio da sorção física (fisiossorção) ou da sorção química (quimiossorção) (NUÑEZ-GÓMEZ, 2014). Na primeira existem interações de Van der Waals entre o sorvato e o sorvente, dando lugar a ligações mais fracas. Na quimiossorção, as moléculas de sorvato se unem ao sorvente por ligações químicas covalentes, dando lugar a ligações mais fortes e onde as moléculas do sorvato tendem a se acomodar em sítios que forneçam o número máximo de coordenação⁴ (ATKINS *et al.*, 2004).

4.3. PRODUTOS DERIVADOS DA MARICULTURA

Maricultura pode ser definida como a atividade relacionada com a produção de organismos aquáticos em águas marinhas (PETRIELLI, 2008), representando, na atualidade, um dos setores que mais cresce no cenário global de produção de alimentos (VALENTI *et al.*, 2000). Devido à grande quantidade de resíduos que gera a atividade quando realizada de forma intensiva (ALVARENGA *et al.*, 2012) e à natureza calcária de suas conchas, a reciclagem das conchas para produzir produtos de interesse comercial é um processo comum em alguns países. Nesse sentido, vários são os setores ou indústrias onde é possível a aplicação dos subprodutos da maricultura (Figura 7) em vez de serem depositados em aterros ou no meio ambiente com os consequentes impactos ambientais que tais práticas provocariam.

⁴ O número máximo de coordenação é o número total de possíveis ligações que um átomo ou íon central pode ter (SNOEYINK, V. L. & JENKINS, D., 1980).

Figura 7. Esquema ilustrativo das aplicações comuns da reutilização das conchas de ostra



Fonte: autor.

Cabe aqui salientar os casos específicos da Coreia do Sul e Espanha (região da Galícia). No país asiático, desde os anos 80 são desenvolvidas pesquisas para a reutilização das conchas de ostra devido à grande produtividade nesse país. Já na Galícia, onde existe uma importante atividade da maricultura, estudos visam não só a obtenção de um produto comercial de valor agregado a escala industrial, mas também realizar o processo de reutilização da forma mais sustentável possível (BARROS *et al.*, 2009). Assim, existem na região, na atualidade, fábricas para a reciclagem das conchas de ostras e moluscos, como Abonomar S. L., que fornece produtos principalmente para agricultura e ração animal.

Por outro lado, desde há uns anos a remoção de íons metálicos mediante o carbonato cálcico biogênico tem chamado a atenção de pesquisadores devido à abundância no meio ambiente (PRIETO *et al.*, 2003; KÖHLER *et al.*, 2007; HSU, 2009; LIU *et al.*, 2009; LIM & ARIS, 2014; MASUKUME *et al.*, 2014), à pouca quantidade de conchas que é reciclada (DU *et al.*, 2011), à ineficiência das tecnologias convencionais para a remoção de metais pesados (CHIBAN *et al.*, 2012) e por serem

técnica e economicamente viáveis devido ao seu baixo custo e à estrutura porosa do material, o que permite remover os contaminantes (MASUKUME *et al.*, 2014).

Nesta conjuntura, várias são as pesquisas realizadas mediante a aplicação das conchas de moluscos para remover metais (Tabelas 6 e 7), porém poucas têm sido desenvolvidas para tratar a DAM com este tipo de material. Assim sendo, Bae *et al.* (2010) e Masukume *et al.* (2014) têm experimentado utilizar a calcita biogênica, procedente das conchas de moluscos, como material gerador de alcalinidade/sorvente para o tratamento da DAM.

Tabela 6. Eficiências de remoção de metais obtidas por vários autores com conchas de moluscos

| Material | Eficiência remoção (%) | | | | | | | Condições | Referência | | |
|----------|------------------------|------|----|----|------|-------|-------|-----------|------------|--|------------------------|
| | Ni | Mn | Co | As | Cd | Fe | Al | | | Zn | Cu |
| Ostra | 40 | 27,1 | 60 | - | 68,4 | - | - | - | - | Sistema “Batch” com solução sintética | YAN-JIAO et al. (2010) |
| Ostra | - | 54,4 | - | - | 100 | 100 | - | - | - | Sistema “Batch” com efluente de DAM | MASUKUME et al. (2014) |
| Mexilhão | - | - | - | - | 14,5 | 99,99 | - | 26,81 | 98,62 | Sistema “Batch” com solução sintética | LIU et al. (2009) |
| Ostra | - | 18 | - | - | - | 84,63 | 99,04 | 94,66 | 20,41 | Teste piloto <i>in situ</i> com efluente DAM | BAE et al. (2010) |

Tabela 7. Capacidades de sorção de metais obtidas por vários autores com conchas de moluscos

| Material | Capacidade de sorção (mg/g) | | | | | | | Condições | Referência | | |
|----------|-----------------------------|------|------|------|------------------|------|------|-----------|------------|---------------------------------------|--------------------|
| | Ni | Pb | As | Cd | Cr ³⁺ | Ni | Zn | | | Cu | |
| Ostra | 94,3 | - | - | - | - | - | - | - | 103,1 | Sistema “Batch” com solução sintética | HSU (2009) |
| Ostra | - | 1210 | - | 138 | - | - | - | 670 | - | Sistema “Batch” com solução sintética | DU et al. (2011) |
| Navalhas | - | 615 | - | 470 | - | - | - | 566 | - | Sistema “Batch” com solução sintética | DU et al. (2011) |
| Ostra | - | 3 | 1,53 | 1,23 | 1,46 | 0,91 | 1,47 | 2,96 | - | Sistema “Batch” com solução sintética | SHIN et al. (2014) |

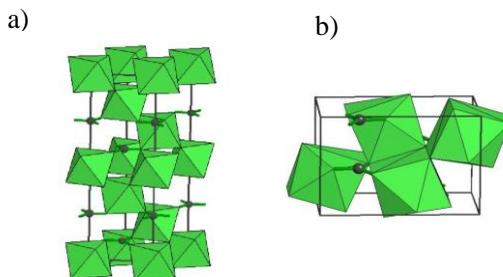
Fonte: autor.

4.3.1. Composição das conchas de moluscos

O componente principal das conchas de ostra e mexilhão é o carbonato cálcico (CaCO_3). No caso da ostra, a calcita é o mineral responsável pela estrutura da concha enquanto que a estrutura mineral da concha de mexilhão é formada principalmente por aragonita e em menor proporção por calcita (aproximadamente 8%). Assim, ambas as conchas de moluscos consistem basicamente em CaCO_3 (>95%) (ADDADI *et al.*, 2006) e o restante é formado por matéria orgânica e vários óxidos em concentrações menores que 1% (Na_2O , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , P_2O_5 , SrO , K_2O e TiO_2) (SILVA, D. *et al.*, 2010).

Tanto a calcita como a aragonita pertencem às rochas denominadas carbonatos. Ambos minerais apresentam a mesma fórmula química (CaCO_3) mas uma estrutura cristalina diferente, sendo um caso conhecido de polimorfismo. A calcita apresenta um sistema cristalino trigonal, o que acentua a sua porosidade (SILVA, D. *et al.*, 2010) (Figura 8a). Por outro lado, a aragonita apresenta uma estrutura ortorrômbica (Figura 8b) que, devido a tendência dos cristais de aragonita a formar conjuntos entrelaçados, provoca um aumento de sua densidade. Assim sendo, as conchas de mexilhão apresentam valores de densidade entre 2,34 e $2,39\text{g/cm}^3$ enquanto que as conchas de ostra de 1,50 a $1,61\text{g/cm}^3$ (SILVA, D. *et al.*, 2010).

Figura 8. a) Estrutura cristalina da calcita; b) Estrutura cristalina da aragonita



Fonte: SILVA (2007).

Outra diferença entre as conchas de ambos moluscos é a presença de nácar nas conchas de mexilhão, sendo um componente importante, pois constitui camadas espessas e uniformes separadas por camadas de matriz orgânica (ADDADI *et al.*, 2006).

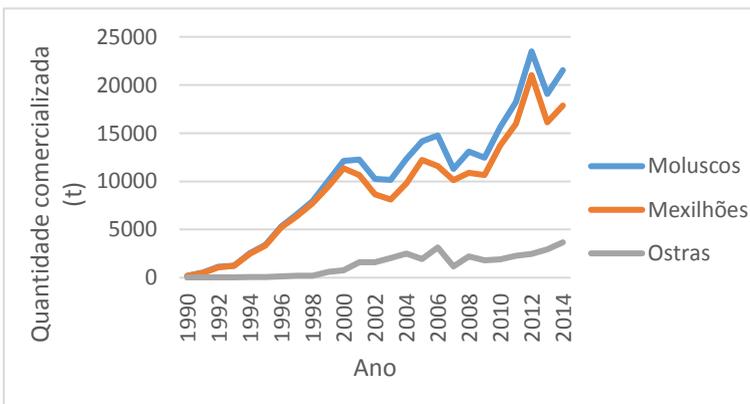
Os moluscos formam os cristais de sua concha a partir dos compostos presentes na solução, neste caso o mar, pelo que são denominados organismos biomineralizadores. Assim, podem se chamar de carbonato cálcico biogênico ou calcita biogênica as conchas formadas pelos moluscos, diferenciando-as do carbonato de origem geológico ou calcita geológica.

4.4. MARICULTURA EM SANTA CATARINA

O interesse pelo cultivo de ostras no Brasil iniciou-se nos anos 30-40, porém a primeira produção comercial de ostra no país foi registrada apenas em 1991 na cidade de Florianópolis (PETRIELLI, 2008). Atualmente, no Estado de SC, a maricultura envolve o cultivo de ostras nativas (*Crassostrea rhizophorae*) e introduzidas (*Crassostrea gigas*), de vieiras (*Nodipecten nodosus*), de camarão branco (*Litopenaeus vannamei*), de mexilhões (*Perna perna*) e de peixes marinhos (PETRIELLI, 2008).

Desde a introdução da maricultura no estado, a produção tanto de ostras (ostreicultura) como de mexilhão (miticultura) têm crescido ano após ano (Figura 9), chegando a ser uma das mais importantes atividades de maricultura no sul do Brasil, e sendo um ponto de referência da produção brasileira de miticultura e ostreicultura.

Figura 9. Evolução da produção da maricultura de moluscos no Estado de Santa Catarina



Fonte: adaptado da EPAGRI (2015).

Conforme o afirmado, e de acordo com os dados da EPAGRI (2015), a produção total de moluscos (mexilhões, ostras e vieiras) comercializados em 2014 no Estado Catarinense foi de 21.553,6 toneladas, das quais os mexilhões (*Perna perna*) contribuíram com 17.853,1 t e as ostras (*Crassostrea gigas*) com 3.670,36 t. Estima-se que a comercialização de moluscos em 2014 gerou uma movimentação financeira bruta de R\$ 70.084.887,20 para o Estado, registrando um aumento de 26,41% em relação a 2013.

Em síntese, pode-se constatar a importância da atividade da maricultura (em específico da ostreicultura e da mitilicultura) no Estado de Santa Catarina, representando na atualidade uma atividade que, de forma direta ou indireta, fornece ingresso econômico para várias centenas ou milhares de famílias.

Tendo em consideração a evolução da maricultura, onde se observa um crescimento constante desde a introdução da maricultura no Estado, é prognosticado que em um curto espaço de tempo, o cultivo de moluscos atingirá cifras bem maiores e que a atividade continuará em expansão. Além disso, segundo a EPAGRI, apesar do Estado liderar o ranking da produção nacional de moluscos, apenas 30,24% da capacidade total dos parques aquícolas já licitados estão sendo explorados, sendo que o potencial de produção é de 71.256,9 t/ano, quantidade que ainda poderá ser ampliada no futuro.

Ao realizar uma aproximação para calcular a quantidade (em peso) de conchas de ostras que foram descartadas em 2014, considerando a média de peso das conchas em aproximadamente 70% do peso total do molusco (GONÇALVES DE SOUZA, 2008), geraram-se 2.500 t de resíduos de conchas de ostra na região produtora da Grande Florianópolis em 2014. Este valor pode ser ainda maior ao considerar os resíduos das ostras pré-consumidas, quantidade nada desprezível. Por conseguinte, pode-se constatar a grande quantidade de resíduos que são gerados na atividade da maricultura em Florianópolis.

4.4.1. Legislação vigente

Na legislação brasileira, a instrução nº 105 de 20 de julho de 2006 publicada pelo IBAMA, estabelece diretrizes quanto à destinação dos resíduos, responsabilizando o empreendedor para realizar um correto descarte dos resíduos que provem da malacocultura, proibindo sua deposição no mar ou áreas próximas. Assim mesmo, a FATMA, mediante a Lei complementar nº 239/2006 (Tabela 8) faz referência ao correto

manuseio dos resíduos gerados em qualquer atividade ou indústria, visando assim preservar e/ou minimizar os impactos ambientais.

Tabela 8. Artigos da Lei Complementar n° 239/2006 da FATMA relacionados ao manuseio dos resíduos

| | |
|--|--|
| Art. 24 da Seção III (Da Saúde Ambiental) | Toda pessoa deve preservar o ambiente, inclusive o do trabalho, evitando por meio de suas ações ou omissões gerar fatores ambientais de risco à saúde, ou ainda a poluição e/ou contaminação ambiental, bem como agravar a poluição e/ou contaminação existente |
| Art. 25 da Seção III (Da Saúde Ambiental) | Toda pessoa está proibida de descarregar, lançar ou dispor de qualquer resíduo, industrial ou não, sólido, líquido ou gasoso, que não tenha recebido adequado tratamento determinado pela autoridade de saúde, em especial do órgão responsável pelo meio ambiente |
| Art. 43 da Subseção IV (Dos Resíduos Sólidos) | A pessoa é obrigada a utilizar o serviço de coleta, remoção e destino do resíduo sólido mantido pela municipalidade, após tratamento prévio, conforme as exigências estabelecidas nos regulamentos, nas normas e instruções legais |

Fonte: autor.

A atividade da maricultura gera uma grande quantidade de resíduos, os quais podem ser classificados como resíduos pré-consumidos e pós-consumidos. Os resíduos pré-consumidos são aqueles gerados antes do consumo da ostra e basicamente são o resultado da elevada mortalidade da ostra durante o crescimento (ALVARENGA, 2006). Sendo assim, e segundo o mesmo autor, a grande proporção de ambas classes de resíduos consiste em conchas de ostra.

Segundo Petrielli (2008), 10% dos produtores vendem os resíduos de conchas pré-consumidos, 37% dos produtores utilizam a coleta pública de resíduos e 53% especificam uma outra destinação, que basicamente consiste em dispor os resíduos no mar ou deixar que os resíduos sejam acumulados num terreno perto da zona de cultivo. Em relação aos resíduos pós-consumidos, de acordo com Silva (2007), mais do que a metade não atingem uma disposição adequada.

Em relação aos dados atuais sobre a disposição final dos resíduos da maricultura, a Secretaria Municipal de Pesca, Maricultura e Agricultura da Prefeitura Municipal de Florianópolis cita que:

Hoje a destinação inadequada dos resíduos da maricultura vem sendo um problema. O descarte, muitas vezes em terrenos baldios, no próprio mar ou então no lixo convencional da coleta municipal, ocasiona prejuízos ao município, sejam ambientais ou econômicos, refletindo também na própria atividade produtiva e no turismo (...).

Atualmente, a COMCAP recolhe esses resíduos, quando disponibilizados pelos maricultores. No entanto, é importante ressaltar que o correto é realmente reutilizar esses resíduos. Nesse sentido, o Município, através da COMCAP e Secretarias inerentes ao tema, vem buscando alternativas para o tema (...).

Em relação às alternativas referidas, vários são os projetos e/ou estudos realizados nos últimos anos em Florianópolis, maioritariamente realizados no âmbito da Universidade Federal de Santa Catarina, que visam uma reutilização dos resíduos das conchas. Silva (2007) caracterizou as conchas de ostra (*Crassostrea gigas*) e mexilhão (*Perna perna*) e estudou o potencial das conchas brutas e calcinadas para a remoção de fosfatos e cobre, concluindo que ambas conchas apresentam um grande potencial de reaproveitamento.

Petrielli (2008) estudou a viabilidade técnica e econômica da utilização comercial das conchas de ostra descartadas na localidade do Ribeirão da Ilha (Florianópolis), concluindo que embora a implantação de uma pequena usina para o beneficiamento das conchas na região de estudo provocaria uma melhora positiva desde o ponto de vista ambiental, economicamente seria pouco atrativo.

Alvarenga *et al.* (2012) realizaram uma análise ambiental do ciclo de vida da concha da ostra *Crassostrea gigas* na cidade de Florianópolis visando a sua reciclagem como carbonato cálcico na forma de pó. Mediante a reutilização das conchas de ostra, antes consideradas como um risco para o meio ambiente, as mesmas ganhariam um valor agregado como material cru para ser utilizado em outro processo produtivo, além de que poderiam fornecer uma fonte de renda adicional para produtores ou grandes consumidores. Concluíram afirmando os benefícios ambientais que seriam obtidos da reciclagem das conchas de ostra ao fazer delas um novo produto.

Convém destacar, entre os projetos de âmbito regional, a empresa Blocaus, que desenvolveu um bloco ecológico a partir de resíduos da

maricultura o qual foi fabricado e comercializado a escala industrial. O projeto desenhado por Bernadete Batalha Batista propôs a substituição de parte do cimento e da areia utilizados na produção do bloco para construção por, entre outros resíduos, cascas de ostras e mariscos.

Como exposto anteriormente, uma grande quantidade de resíduos da maricultura, maioritariamente conchas, não recebem a disposição final adequada, provocando, nos lugares onde são descartados vários impactos ambientais. Quando jogados no mar, os resíduos da maricultura podem modificar o habitat dos organismos bentônicos e alterar seu equilíbrio ecológico, além das possíveis reclamações dos usuários das praias, pois podem ser gerados odores e turvação nos primeiros metros da praia (GONÇALVES DE SOUZA, 2008). Também podem tornar as baías rasas e assim impedir a circulação normal da água (CBIC, 2009) e provocar o esgotamento de oxigênio no fundo dos sedimentos e o aparecimento de gás sulfídrico (VINATEA e VIEIRA, 2005). No caso dos resíduos serem descartados em terrenos baldios, a matéria orgânica pode atrair animais e insetos transmissores de doenças (ratos, baratas, moscas, etc.) e provocar mau cheiro (CBIC, 2009).

Em vista da grande quantidade de resíduos derivados da atividade da maricultura e dos problemas ambientais que provoca o descarte inadequado dos mesmos, gerando problemas tanto ambientais como socioeconômicos, a opção de reutilizar as conchas para produzir um produto com um valor agregado torna-se uma opção interessante e, até certo ponto lógica, tendo em consideração que este tipo de processos vem sendo implementados em outros lugares onde também existe uma importante tradição ou atividade da maricultura.

5. METODOLOGIA

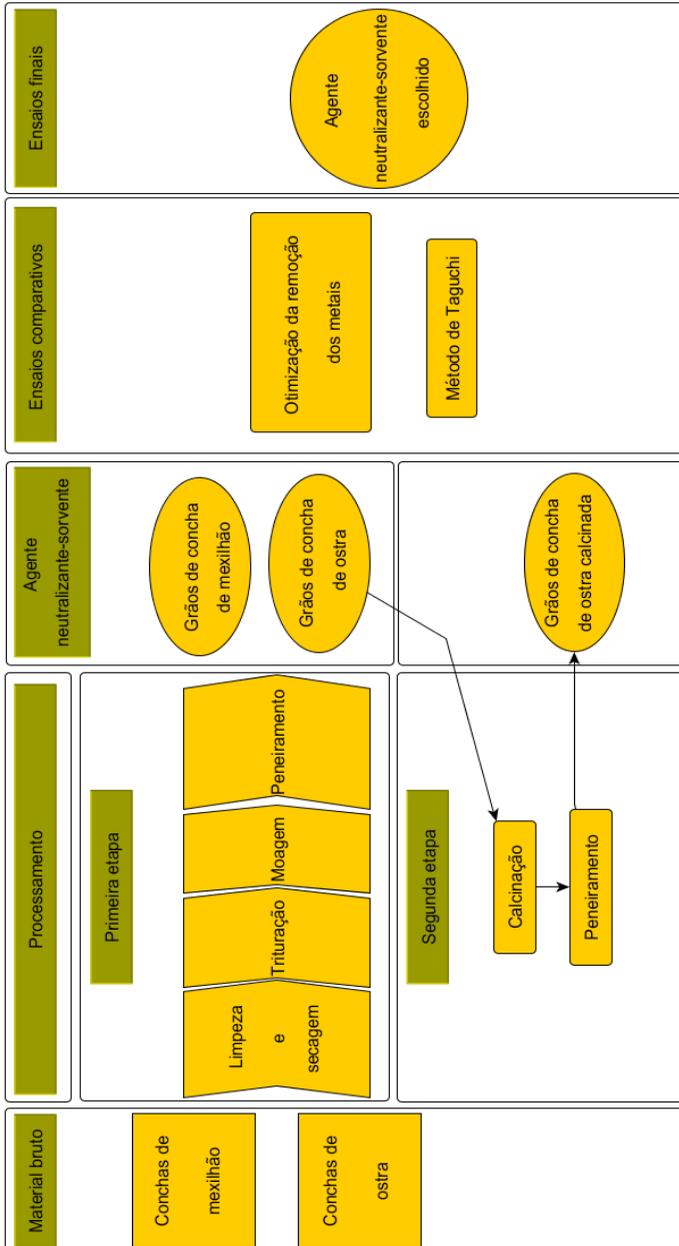
A metodologia adotada para o presente estudo está representada, de modo geral, no esquema apresentado (Figura 10). A primeira etapa a realizar foi a escolha da matéria-prima. Escolheram-se, para esse fim, conchas de ostra e de mexilhão devido a serem os moluscos mais cultivados na região e conseqüentemente os que geram uma maior quantidade de resíduos em forma de conchas.

Após a escolha do material, realizou-se o processamento da matéria-prima a fim de obter o material neutralizante/sorvente. Ambas conchas sofreram os mesmos processos, a saber: limpeza e secagem, uma primeira trituração para obter pedaços suficientemente pequenos com o propósito de poderem serem moídos na etapa seguinte e, finalmente, o peneiramento. Esta metodologia foi aplicada para obter os grãos da concha de ostra bruta e os da concha de mexilhão.

Porém, para obter os grãos da concha de ostra calcinada se realizaram duas etapas mais com os grãos da concha de ostra bruta (calcinação e peneiramento).

No momento de escolher o agente com o qual continuar a pesquisa, não só se considerou a eficiência de remoção, senão que também foram considerados outros aspectos como a sustentabilidade do processo de obtenção dos agentes, o custo e a laboriosidade de processamento. Ponderando estes quatro aspectos, foi escolhido aquele agente neutralizante/sorvente que forneceu uma melhor qualificação.

Figura 10. Esquema ilustrativo geral da metodologia adotada no estudo



Fonte: autor.

5.1. AMOSTRAGEM DA DAM E MÉTODOS DE ANÁLISE

A amostragem foi realizada em uma boca de mina desativada (Figura 11) onde brota DAM procedente de um manancial de água do lençol freático. A mina é localizada perto do município de Urussanga (SC). As coordenadas aproximadas são 28° 28' 59,78'' S e 49° 22' 47,92'' W. A amostragem realizou-se mediante garrafas de polietileno seguindo as especificações estabelecidas pela APHA (2005) e PIRAMID Consortium (2003). Durante o transporte, as garrafas foram mantidas em ambiente frio. Uma vez no laboratório, as garrafas foram armazenadas a uma temperatura de $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ (APHA, 2005).

Figura 11. Lugar de amostragem



Fonte: autor.

Uma caracterização inicial dos metais presentes na DAM foi efetuada em 11 de maio de 2015 através de espectrometria de Massa com Plasma indutivamente Acoplado ICP-MS, marca Perkin Elmer®, modelo Nexlon 300D, Shelton. Além disso, também realizou-se uma análise dos principais íons mediante a análise de Cromatografia de Íons (Dionex).

A remoção dos metais dissolvidos com maiores concentrações iniciais (Al, Fe e Mn), foi avaliada durante o tratamento com as conchas de moluscos, porém, foi monitorada por meio de análise fotolorimétrica, mediante um Espectrofotômetro DR2010 da marca HACH®. Os métodos de determinação dos metais foram adaptados do “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (HACH, 1996), descritos na Tabela 9. O pH das amostras foi medido com um pH-metro ThermoFisher®, Scientific Orion 3Stars.

Tabela 9. Detalhe dos métodos colorimétricos utilizados

| Metal | Método | Determinação | Faixa (mg/L) | Desvio padrão (σ) (mg/L) |
|--------------|----------------------------|---------------------|---------------------|---|
| Al | Aluminon Method | Al ³⁺ | 0 – 0,8 | ±0,016 |
| Fe | FerroVer Method | Fe total | 0 – 3,0 | ±0,09 |
| Mn | Periodate Oxidation Method | Mn total | 0 – 20,0 | ±0,06 |

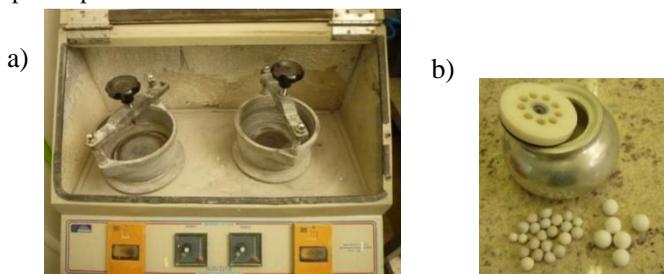
Fonte: adaptado de HACH (1996).

5.2. OBTENÇÃO DOS AGENTES DE NEUTRALIZAÇÃO/SORÇÃO

As conchas dos moluscos foram gentilmente fornecidas pela empresa Blocaus no dia 24 de agosto de 2015. Uma vez na empresa, as conchas de mexilhão passaram por um tratamento de dessalinização por meio de lavagem com água doce, com exceção das conchas de ostra. É preciso considerar que ambas as conchas sofreram algum tipo de tratamento nos restaurantes que procederam (ebulição, cozimento em forno, etc.), ainda assim, apresentaram restos de matéria orgânica.

Uma vez no laboratório, as conchas de ostra e mexilhão foram lavadas separadamente com água e foram retiradas as incrustações de maior tamanho. Em seguida, foram secas em estufa por 48h a T^a=100°C para remover toda a umidade. Posteriormente, as conchas foram trituradas primeiramente com um martelo e depois com um moinho planetário CT-242 com velocidade controlada (Figura 12).

Figura 12. a) Moinho planetário utilizado para a moenda das conchas; b) Recipiente para a moenda



Fonte: autor.

Depois de trituradas, iniciou-se a etapa de peneiramento, efetuada com um peneirador eletromagnético (Figura 13) por 10 min, obtendo-se grãos de diferentes tamanhos ($106\mu\text{m} < \text{Ø} < 212\mu\text{m}$, $300\mu\text{m} < \text{Ø} < 500\mu\text{m}$ e $850\mu\text{m} < \text{Ø} < 1190\mu\text{m}$). Os equipamentos foram cedidos gentilmente pelo Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER) do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC) da UFSC.

Figura 13. Peneirador eletromagnético utilizado no processo de pré-tratamento



Fonte: autor.

5.2.1. Processo de ativação

Para obter as conchas calcinadas, foram realizadas duas etapas subsequentes. Grãos de concha de ostra já peneirados foram novamente calcinados e peneirados, uma vez que a granulometria se modifica ao realizar a calcinação.

O processo de ativação das conchas de ostra, visando transformar o CaCO_3 constituinte em CaO , foi realizado via calcinação a $T^a=900^\circ\text{C}$ durante 2h. A calcinação se realizou em um forno mufla em atmosfera de oxigênio e em bateladas de aproximadamente 25g. Os grãos calcinados foram novamente peneirados visando obter grãos do mesmo tamanho que o das conchas brutas.

Desta forma, obtiveram-se os três materiais neutralizantes/sorventes, os quais foram posteriormente avaliados para tal fim mediante experimentação laboratorial.

5.2.2. Caracterização dos agentes de neutralização/sorção

Com o intuito de determinar a composição mineralógica dos três agentes de interesse, se realizaram análises mediante Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios X (EDS ou EDX). Além disso, com o propósito de obter uma melhor compreensão dos processos de remoção pelos grãos das conchas, também se realizaram as análises de MEV e EDS com o agente escolhido, uma vez saturado de metais.

As análises DRX se realizaram no Laboratório de Raios X (LDRX), localizado no Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da UFSC. O difratômetro utilizado foi o Xpert PRO MPD (*Multi-Purpose Diffractometer*) e a identificação das fases cristalinas foi em base aos cartões cristalográficos ICSD. As amostras utilizadas para a análise foram anteriormente peneiradas e apresentaram um diâmetro de partícula $< 106\mu\text{m}$. Assim, determinou-se a estrutura cristalina das conchas de ostra bruta, conchas de mexilhão e conchas de ostra calcinadas, esta última para verificar a mudança cristalográfica da concha de ostra ao realizar a calcinação.

O Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado foi o disponibilizado pelo Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC, marca JEOL® modelo JSM-6390LV, mediante o qual realizaram se as análises de MEV e EDS. As amostras foram recobertas com carbono ao invés de ouro para evitar a possível interferência deste com outros metais presentes na amostra. Foram realizadas micrografias das amostras de conchas brutas e das conchas de ostra calcinada com o objetivo de verificar as modificações microestruturais após o processo da queima.

5.3. ENSAIOS PRELIMINARES DE REMOÇÃO DE METAIS

Com o objetivo de obter resultados preliminares que demonstrassem a capacidade para remover metais dos agentes de interesse, foram feitos ensaios em regime de batelada com os grãos das conchas de ostra e amostra de DAM. Os parâmetros analisados nestes ensaios preliminares foram o pH e as concentrações de ferro, manganês e alumínio.

Os experimentos foram realizados com grãos de casca de ostra não calcinada com um tamanho de grão com diâmetro inferior a 0,5mm. Foram efetuados dois experimentos paralelos, a temperaturas de $30\pm 5^\circ\text{C}$ e $25\pm 5^\circ\text{C}$. Os ensaios foram realizados em banho termostático com uma

agitação de 100rpm e com duas dosagens diferentes de grãos de concha de ostra. Assim, se colocaram 10g do agente de estudo em três erlenmeyers e 20g em outros três, sendo que cada erlenmeyer continha 250mL de amostra de DAM. Foram extraídas três alíquotas para cada dosagem do agente, avaliando a concentração remanescente dos metais às 5, 12 e 24 horas de tempo de contato.

5.4. OPTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO DOS METAIS EM REGIME DE BATELADA

A otimização da remoção dos metais nos ensaios em regime de batelada realizou-se segundo o método estatístico de Taguchi. Estes ensaios permitiram também comparar os resultados experimentais obtidos pelos diferentes agentes. Assim, mediante uma avaliação geral considerando tanto a eficiência de remoção dos metais como o processamento dos agentes, se escolheu o que forneceu melhor nota.

O método de Taguchi permite a otimização das condições experimentais para assegurar robustez e qualidade de acordo com o fator de ruído, ao mesmo tempo em que minimiza o tempo e o custo total (TAGUCHI, 1990) dos ensaios. O método consiste em arranjos ortogonais que permitem minimizar a quantidade de ensaios a realizar mediante o desenho fatorial fracionário, contrário ao método de tentativa e erro. Além disso, cada fator controlável pode ser independentemente avaliado e os níveis ponderados equitativamente.

No método Taguchi existe três tipos de equações a escolher em função do tipo de resposta, “*larger-the-better*”, “*nominal-the-best*” e “*smaller-the-better*” (YEN & LI, 2015). Para o presente estudo escolheu-se “*larger-the-better*” pois pretende-se obter a máxima remoção dos metais de interesse (YEN & LI, 2015). O quociente $\frac{S}{R}$ (sinal/ruído) (Equação 1) nos fornece uma ideia da robustez do processo, pois quanto maior é o quociente maior será a robustez. Porém, para realizar a análise estatística é preciso avaliar o quociente $\frac{S}{R}$ médio (M) para cada fator e nível conforme a Equação 2 (KUMAR *et al.*, 2011; ZOLFAGHARI *et al.*, 2011).

$$\frac{S}{R} = -10 \log \frac{\sum \frac{1}{y^2}}{n} \quad \text{Equação 1}$$

n=número de repetições sob as mesmas condições experimentais (n=3) e y=resultado de cada medição repetida.

$$M = \frac{\sum [S/R]_j}{n} \quad \text{Equação 2}$$

M representa o quociente $[S/R]$ médio para um fator e um determinado nível; j é a ocorrência de cada nível em cada fator.

Assim, obtemos as condições ótimas de remoção para um metal dado, selecionando os valores maiores de M para cada fator. A modo de verificar os resultados obtidos mediante o quociente mencionado, também se realizaram cálculos similares com as eficiências de remoção. As equações aplicadas mostram-se a continuação (Equações 3 e 4):

$$R_T = \frac{\sum(R)}{n} \quad \text{Equação 3}$$

Onde R é a remoção obtida na repetição de cada teste, R_T é a media total das remoções para todos os testes e n o número de repetições.

$$R^F = \frac{1}{n} \sum (R_T)_j \quad \text{Equação 4}$$

(R_T) é a remoção media do teste para um fator num nível determinado e j é a ocorrência de cada nível em cada fator; R^F é a remoção media para cada fator e nível.

O primeiro passo na hora de desenvolver experimentos mediante o método de Taguchi consiste em identificar os fatores controláveis e seus respectivos níveis. Em seguida, é construído o arranjo ortogonal tendo em consideração o número de fatores controláveis e os níveis correspondentes para o estudo a realizar. Mediante o desempenho das corridas experimentais e a posterior aplicação das equações anteriormente expostas, consegue-se obter as melhores condições de remoção para cada metal. No presente estudo, os fatores controláveis escolhidos foram: o tamanho de grão (μm), a dosagem de agente de interesse (g/L), a agitação (rpm) e o tempo de contato (h). A seleção dos três níveis escolhidos para cada fator é discutida na apresentação dos resultados do trabalho.

Para a realização destes ensaios, o agente a avaliar foi devidamente pesado numa balança de precisão e colocado em erlenmeyers de propileno de 250mL. Posteriormente, foram adicionados 200mL da DAM e os erlenmeyers foram cobertos com plástico filme e posicionados no banho termostático. Agitação e temperatura foram reguladas mediante os controles do mesmo banho termostático. A temperatura foi fixada em 25°C para todos em ensaios. Uma vez realizado o tratamento específico, as amostras foram filtradas através de uma membrana de 45 μm de

diâmetro de poro. Depois disso, determinou-se a concentração de metais residuais e foram calculadas as eficiências de remoção (%).

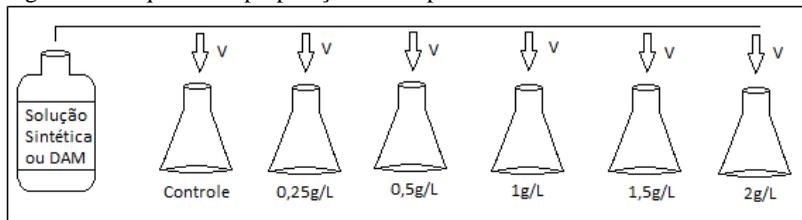
5.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os ensaios para determinar as isotermas foram realizados tanto com solução sintética como com amostra da DAM, para assim, comparar os resultados e observar se existiam diferenças. A concentração de cada metal (Al, Fe e Mn) na solução sintética foi determinada a partir da média aritmética obtida das concentrações de cada metal nas amostras da DAM coletadas até o momento. Assim, foram realizadas soluções sintéticas de estoque com as seguintes concentrações teóricas: 40mg Fe²⁺/L, 15mg Mn²⁺/L e 5mg Al³⁺/L. Finalmente, verificou-se a concentração teórica de cada metal mediante o Espectrofotômetro UV-VIS e obtiveram-se as seguintes concentrações experimentais: 37,3mg/L de Fe total, 15,1mg/L de Mn total e 5,8mg/L de Al³⁺.

Para estudar as isotermas de adsorção, diferentes dosagens do agente neutralizante/sorvente escolhido (0,25; 0,5; 1; 1,5 e 2g/L) foram colocados em distintos erlenmeyers (Figura 14) e a continuação foram adicionados 200mL de solução sintética ou DAM. Também foi realizado um controle ou branco, isto é, num erlenmeyer só foi adicionado amostra líquida, sem agente, com intuito de avaliar se existe alguma alteração durante o ensaio. As análises foram realizadas em triplicata.

As condições experimentais para estes ensaios (Tabela 10) foram adotadas em base aos resultados obtidos nos ensaios comparativos. O tempo de contato foi fixado em 27h com o objetivo de garantir alcançar o equilíbrio no experimento. O estudo das isotermas foi realizado por separado para cada metal, embora todos os metais estivessem presentes na solução sintética, visando uma composição mais parecida possível à composição da DAM.

Figura 14. Esquema da preparação dos experimentos nos ensaios isotérmicos



Fonte: autor.

Tabela 10. Condições experimentais em que se realizaram os ensaios isotérmicos

| Fator | Nível |
|-------------------|-----------|
| Agitação (rpm) | 100 |
| Temperatura (°C) | 25 |
| Tempo contato (h) | 27 |
| Tamanho grão (µm) | 300 - 500 |

Fonte: autor.

Uma isoterma de adsorção descreve a relação entre a quantidade de analito adsorvida e a concentração do mesmo no equilíbrio. Assim, pode se conhecer a capacidade máxima de adsorção pelo sorvente para uma determinada espécie química nas condições experimentais. Para examinar a relação entre a quantidade de soluto adsorvida e a concentração restante na fase aquosa no equilíbrio, existem vários modelos de adsorção para ajustar os dados, os quais fornecem a possibilidade de caracterizar o processo de adsorção. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados (DAHIYA *et al.*, 2008). Juntamente com esses modelos isotérmicos também avaliou-se o modelo linear.

Para o presente estudo, foi avaliada a capacidade de adsorção do agente neutralizador/sorvente escolhido (grãos de concha de ostra) para os íons metálicos de interesse (Al, Fe e Mn) contidos numa amostra líquida (solução sintética ou DAM). Em virtude disso, realizou-se uma adsorção multicomponente, pois existia a possibilidade de mais de um analito ocupar a mesma superfície do adsorvente (MELO, 2009).

5.5.1. Isoterma linear

Este modelo propõe que a acumulação do metal pelo sorvente é diretamente proporcional à concentração do mesmo na solução. A Equação 5 expressa o modelo em questão:

$$q_e = k_d \cdot C_e \quad \text{Equação 5}$$

Onde q_e e C_e são a quantidade adsorvida (mg/g) e a concentração do sorvato na solução (mg/L) no equilíbrio, respectivamente; k_d representa a constante de distribuição do sorvente (L/g).

5.5.2. Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir assume uma superfície de sorvente completamente homogênea que possui sítios de adsorção da mesma energia, com uma adsorção em monocamada associada a mecanismos de quimissorção (SEPTHUM *et al.*, 2007). A Equação 6 representa este modelo:

$$q = \frac{q_m \cdot k_{ads} \cdot C_e}{1 + k_{ads} \cdot C_e} \quad \text{Equação 6}$$

Onde q é a quantidade adsorvida (mg/g); q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg/g), k_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção e C_e é a concentração de adsorbato no equilíbrio (mg/L).

Ao linearizar a Equação 6, é possível calcular os valores das constantes q_m e k_{ads} mediante a plotagem de (C_e/q) vs C_e (Equação 7).

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{k_{ads} \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Equação 7}$$

5.5.3. Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich é amplamente utilizada na prática de engenharia ambiental, pois fornece a possibilidade de modelar empiricamente a adsorção de poluentes em meio aquoso (DAHIYA *et al.*, 2008). É mais adequada para sorventes com superfícies heterogêneas e associa-se com mecanismos de fisiossorção (Equação 8).

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Equação 8}$$

Ao linearizar a Equação 8 obtemos a equação logarítmica de Freundlich (Equação 9). K_f incorpora todos os fatores que afetam à capacidade de adsorção enquanto que n indica o favorável que é a adsorção do íon metálico (DAHIYA *et al.*, 2008).

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Equação 9}$$

Q_e e C_e representam a quantidade adsorvida e a concentração de adsorbato no equilíbrio respectivamente. K_f e n são as constantes de Freundlich.

5.6. ESTUDOS CINÉTICOS

Os ensaios para os estudos cinéticos foram realizados com DAM e tendo em consideração os resultados obtidos nos ensaios anteriores. Assim, em um banho termostático a 25°C e com agitação de 100rpm, foram introduzidos 10 g/L do agente neutralizante/sorvente escolhido em erlenmeyers contendo 200mL de DAM. Após o tempo predeterminado (15, 30, 60, 90, 120, 240, 360, 480, 600 e 720min) um erlenmeyer foi removido do banho, seu conteúdo foi em seguida filtrado através da membrana de 45µm de diâmetro de poro e os metais remanescentes no filtrado foram analisados por fotolorimetria.

Os estudos cinéticos se realizaram com o objetivo de avaliar a velocidade e mecanismo de adsorção dos metais pela calcita biogênica. Para tal propósito, se utilizaram os modelos de pseudo-primeira ordem ou de Lagergren e de pseudo-segunda ordem, os mais utilizados para examinar a cinética de adsorção de metais mediante sorventes biogênicos (SHIN *et al.*, 2014; HSU, 2009; DU *et al.*, 2011).

O modelo cinético de pseudo primeira-ordem (ou de Lagergren) assume que a taxa de sorção é proporcional ao número de espaços não ocupados pelo soluto e que a sorção ocorre rapidamente (WITEK-KROVIK *et al.*, 2011; BENAVENTE *et al.*, 2011). Uma vez integrada a equação inicial (Equação 10), é obtida a forma logarítmica linear do modelo (Equação 11), de maneira que, ao representar graficamente $\log(q_e - q_t)$ vs t , fornecerá os valores necessários de K_1 e q_e .

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{Equação 10}$$

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - K_1 t \quad \text{Equação 11}$$

Onde q_t (mg metal/g sorvente) é a quantidade adsorvida no tempo t , q_e (mg metal/g sorvente) é a quantidade adsorvida no equilíbrio e K_1 (L/min) a constante de velocidade da adsorção de pseudo primeira-ordem.

O modelo de pseudo segunda-ordem, baseado na capacidade de adsorção no equilíbrio, admite que a taxa de sorção depende da taxa adsorvida elevada ao quadrado. Se o processo se encaixa neste modelo, significa que acontece o fenômeno de adsorção química durante a sorção (WITEK-KROVIK *et al.*, 2011). Ao integrar a equação inicial (Equação 12) obtém se a equação linearizada (Equação 13) que, ao representar graficamente $(\frac{t}{q_t})$ vs t , fornece os valores de K_2 (g/mg·min) e q_e (mg/g).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação 12}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equação 13}$$

Onde: q_t é a quantidade adsorvida no tempo t , q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio e K_2 a constante de velocidade da adsorção de pseudo segunda-ordem.

5.7. ENSAIOS EM REGIME DE FLUXO CONTÍNUO

Os ensaios em sistema de regime de fluxo contínuo foram realizados com o objetivo de avaliar a viabilidade da calcita biogênica para tratar um maior volume da DAM. Em vista disso, poderia se conhecer melhor como seria o desempenho da calcita biogênica num sistema de tratamento passivo de DAM, realizando o papel de material gerador de alcalinidade. Além disso, e de acordo a Núñez-Gómez (2014), este tipo de ensaio também permite caracterizar a dinâmica da transferência de massa da solução aquosa para o sorvente mediante a realização da curva de ruptura (expressada mediante a representação gráfica do quociente entre a variação da concentração da saída e a concentração de entrada do sorvato em função do tempo).

Numa curva de ruptura típica, todo o sorvato é retido no sorvente até o ponto de ruptura⁵ (NÚÑEZ-GÓMEZ, 2014). A partir desse ponto, a concentração do sorvato no efluente cresce gradativamente até o ponto de saturação, onde a concentração do efluente é igual à do influente (CHEN *et al.*, 2003)

Foram realizados experimentos em fluxo contínuo descendente mediante a utilização de uma bomba peristáltica MILAN® (modelo BO600/1) que bombeava a água da DAM para uma bureta de vidro de 80cm de altura e 1,20cm de diâmetro interno (Figura 15) recheada com o material neutralizante/sorvente escolhido. Os fatores experimentais que foram considerados nos ensaios em regime de fluxo contínuo foram: o tamanho dos grãos das conchas de ostra, a quantidade (em peso) das mesmas com que preencher a coluna, a vazão e o tempo de detenção hidráulica (TDH).

⁵ A partir de onde a concentração do sorvato no efluente que deixa a coluna é aproximadamente 3-5% da concentração do sorvato no influente.

As condições experimentais com as quais se realizou o ensaio em regime de fluxo contínuo foram adotadas em base à literatura e às experiências de tentativa e erro que surgiam no laboratório, como irá ser apresentado e discutido nos resultados a seguir; os experimentos em regime de fluxo contínuo com calcita frequentemente apresentam problemas de entupimento.

Figura 15. a) Imagem da estrutura montada para o desempenho do ensaio em regime de fluxo contínuo; b) Detalhe da coluna utilizada durante os ensaios preenchida com os grãos das conchas de ostra



Fonte: autor.

Na hora de avaliar o comportamento de ruptura de adsorção dos metais mediante os grãos das conchas de ostra, se utilizaram três modelos: o modelo Yoon-Nelson, o modelo de Thomas e o modelo de Bohart-Adams (Tabela 11) (MASUKUME *et al.*, 2014).

Tabela 11. Modelos utilizados para a análise da curva de ruptura durante a adsorção nos ensaios em regime de fluxo contínuo.

| Modelo | Equação | Parâmetro | Significado |
|---------------------|---|--|--------------------------------------|
| Yoon-Nelson | $\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = K_{YN} \cdot t - K_{YN} \cdot \tau$ | $K_{YN} \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | Taxa constante |
| | | $\tau \text{ (min)}$ | Tempo de ruptura do 50% do adsorvato |
| | | $t \text{ (min)}$ | Tempo do tratamento |
| Thomas | $\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{Th} \cdot q_0 \cdot m}{Q} - K_{Th} \cdot C_0 \cdot t$ | $K_{Th} \text{ (L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}\text{)}$ | Constante |
| | | $q_0 \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ | Capacidade adsorção |
| | | $t \text{ (min)}$ | Tempo total |
| | | $Q \text{ (mL} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$ | Vazão |
| Bohart-Adams | $\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_{BA} \cdot C_0 \cdot t - K_{BA} \cdot N_0 \cdot \frac{(z)}{U_0}$ | $m \text{ (g)}$ | Massa adsorvente |
| | | $K_{BA} \text{ (L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$ | Constanta cinética |
| | | $N_0 \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$ | Concentração de saturação |
| | | $z \text{ (cm)}$ | Profundidade leito adsorbente |
| | | $U_0 \text{ (cm} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$ | Velocidade linear |

Fonte: adaptado de MASUKUME *et al.*, (2014).

O modelo de Yoon and Nelson estabelece um modelo cinético de adsorção de leito fixo em base na premissa de que a taxa de diminuição da probabilidade de adsorção para cada molécula de adsorvato é proporcional à probabilidade de adsorção do adsorvato e à probabilidade de ruptura do adsorvato no adsorvente (MASUKUME *et al.*, 2014). Ao representar graficamente $\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right)$ vs t encontra-se os valores de K_{YN} e τ , pois o primeiro é a inclinação da reta enquanto que o segundo parâmetro é a interseção como o eixo X.

O modelo de Thomas é empregado para avaliar a capacidade do adsorvente numa coluna de leito fixo (MASUKUME *et al.*, 2014). Mediante a linearização de $\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$ vs t , pode-se assim conhecer K_{Th} e q_0 .

O modelo de Bohart-Adams é baseado na teoria da superfície de reação, onde a relação entre $\frac{C_t}{C_0}$ e t expõe bem um sistema de adsorção em fluxo contínuo (MASUKUME *et al.*, 2014). O modelo foi estabelecido ao assumir que o equilíbrio de adsorção não é instantâneo e que a taxa de adsorção é proporcional tanto à capacidade residual do adsorvente como à concentração das espécies no sorvato.

5.7.1. Sistema DAS-calcita

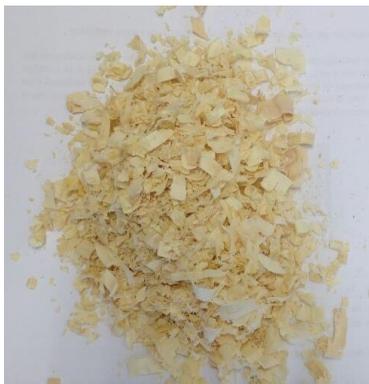
Com o intuito de resolver os problemas de entupimento observados durante o decorrer dos ensaios em regime de fluxo contínuo, foi desenvolvido um sistema “DAS” (substrato alcalino disperso) junto com os grãos de calcita biogênica. O substrato alcalino disperso consiste numa matriz grossa com elevada superfície (como raspas de madeira), a qual é misturada com os grãos do material gerador de alcalinidade, para que, dessa forma, a superfície do material inerte esteja parcialmente coberta com o material reativo (RÖTTING *et al.*, 2008b).

Mediante a aplicação do sistema DAS-calcita, aumenta-se a permeabilidade e a porosidade do sistema, provocando que os precipitados metálicos não ocupem completamente o espaço entre os grãos, retardando assim os problemas de entupimento (AYORA *et al.*, 2013). Além disso, permite uma melhor eficiência de consumo do reagente, pois retarda a camada de precipitado que se forma na superfície dos grãos (AYORA *et al.*, 2013).

Os substratos mais comumente utilizados na bibliografia são a base de madeira, como raspas ou aparas de madeira (AYORA *et al.*, 2013). Para o presente estudo, seguindo a mesma linha da bibliografia

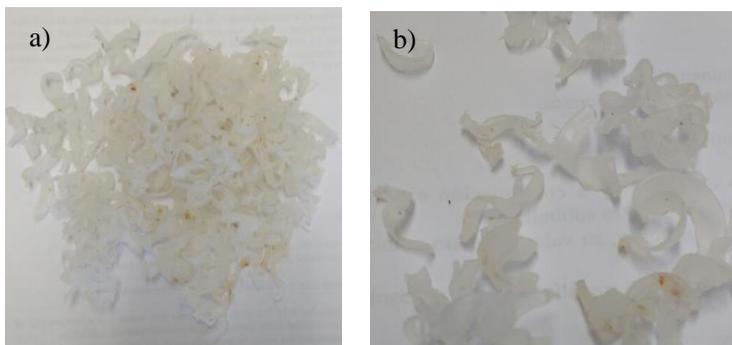
consultada, se utilizou o material do tipo serragem (Figura 16) como substrato. Além desse material, também avaliou-se o potencial de outro material como substrato, consistente em nylon em forma de espiral. As espirais tinham forma irregular, isso é, não tinham uma forma padrão, mas de forma geral pode se afirmar que apresentavam de 1 a 1,5cm de comprimento, 3mm de largura e 1mm de espessura (Figura 17). As espirais de nylon foram obtidas dos resíduos do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSC.

Figura 16. Serragem utilizada com o sistema DAS-calcita em regime de fluxo contínuo



Fonte: autor.

Figura 17. a) Imagem geral das espirais de nylon utilizadas nos ensaios DAS-calcita e b) Imagem em detalhe das espirais de nylon



Fonte: autor.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. CARACTERIZAÇÃO DA DAM

A seguir, apresentam-se os resultados obtidos da caracterização inicial da DAM. O valor de pH foi de 3,56. Observa-se a presença de vários metais (Tabela 12) em concentrações variáveis, sendo que foram selecionados Al, Fe e Mn para avaliar o potencial das conchas de moluscos para remover metais e diminuir a acidez, devido a estar presentes em elevadas concentrações e a serem metais frequentemente encontrados nos efluentes da DAM do carvão.

Tabela 12. Resultados da análise semi-quantitativa de metais presentes na DAM mediante ICP-MS

| Metais | Concentração (ppm) |
|---------------|---------------------------|
| Na | 35,65 |
| Mg | 92,17 |
| Al | 26,06 |
| K | 8,88 |
| Ca | 207,76 |
| Mn | 5,94 |
| Fe | 83,24 |
| Zn | 0,26 |
| Sr | 2,05 |
| Metais | Concentração (ppb) |
| Cr | 16,53 |
| Co | 41,98 |
| Ni | 71,04 |
| Y | 37 |
| Ba | 41,97 |
| Ce | 43,65 |
| Nd | 27,67 |

Os valores das concentrações de ânions da DAM, medidos por cromatografia iônica, são apresentados na Tabela 13. É de destacar a elevadíssima concentração de íon sulfato, característica da DAM. A presença de acetato pode ser devida ao metabolismo das bactérias presentes no efluente.

Tabela 13. Resultados da análise de ânions presentes na DAM por cromatografia iônica

| Ânion | Concentração (ppm) |
|---------|--------------------|
| Sulfato | 3.630,80 |
| Acetato | 33,96 |
| Cloreto | 226,99 |
| Nitrito | 1,07 |
| Fosfato | 51,37 |

Em seguida (Tabela 14), apresentam-se as caracterizações de Al, Fe e Mn assim como do pH realizadas nos diferentes dias em que se coletaram as amostras da DAM. Observa-se que as concentrações de Al e Fe são mais baixas que na primeira coleta; por contra, a concentração de Mn é maior que na primeira coleta. Em uma tentativa de estudar se existe alguma relação entre a precipitação meteorológica e a concentração dos diferentes metais, foi anexado na tabela uma coluna com a precipitação acumulada nos 5 dias anteriores à coleta.

Tabela 14. Caracterização da DAM nos diferentes dias da coleta com a precipitação acumulada na Estação A814-Urussanga (INMET)

| Data | Parâmetro | | | | |
|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|----------------------------|
| | Al (mg/L) | Fe (mg/L) | Mn (mg/L) | pH | Chuva acumulada (mm) |
| 22/10/15 | 4,60 | 65,00 | 10,70 | 4,80 | Não disponível |
| 12/04/16 | 2,70 | 54,00 | 13,40 | 4,57 | 48 |
| 13/06/16 | 2,50 | 41,80 | 15,10 | 4,45 | 0 |
| 27/06/16 | 5,00 | 42,40 | 16,10 | 4,38 | 3 |
| 18/07/16 | 4,70 | 39,80 | 12,60 | 4,39 | 113 |
| 21/11/16 | 3,25 | 44,20 | 15,55 | 4,78 | 41 |
| \bar{X} | 3,79 | 47,87 | 13,91 | 4,56 | 33 |
| σ | 0,84 | 6,65 | 1,44 | 0,13 | 40,89 |

Fonte: autor.

As flutuações dos ciclos de chuvas causam variações na concentração dos metais pesados. Assim sendo, parece existir um lento aumento da concentração dos metais ao longo dos meses secos enquanto que, após as primeiras chuvas, existe um brusco incremento que vai diminuindo gradativamente com a época de chuvas (ANA, 2006).

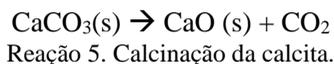
Esta afirmação não foi verificada no presente estudo devido a que o clima mesotérmico, próprio da região Carbonífera Catarinense, não apresenta uma estação seca definida. Além disso, acredita-se que seria preciso realizar coletas em uma escala temporal maior para poder obter dados suficientemente representativos. Ainda assim, é possível que outros fatores possam influenciar à composição da DAM.

Observa-se que, nas diferentes caracterizações da DAM realizadas durante o transcurso da pesquisa, o alumínio apresenta uma concentração média de 3,63mg/L, o ferro de quase 45mg/L e o manganês de 14,55mg/L. O pH se manteve constante em torno de pH 4,5.

6.2. CARACATERIZAÇÃO DOS AGENTES DE NEUTRALIZAÇÃO/SORÇÃO

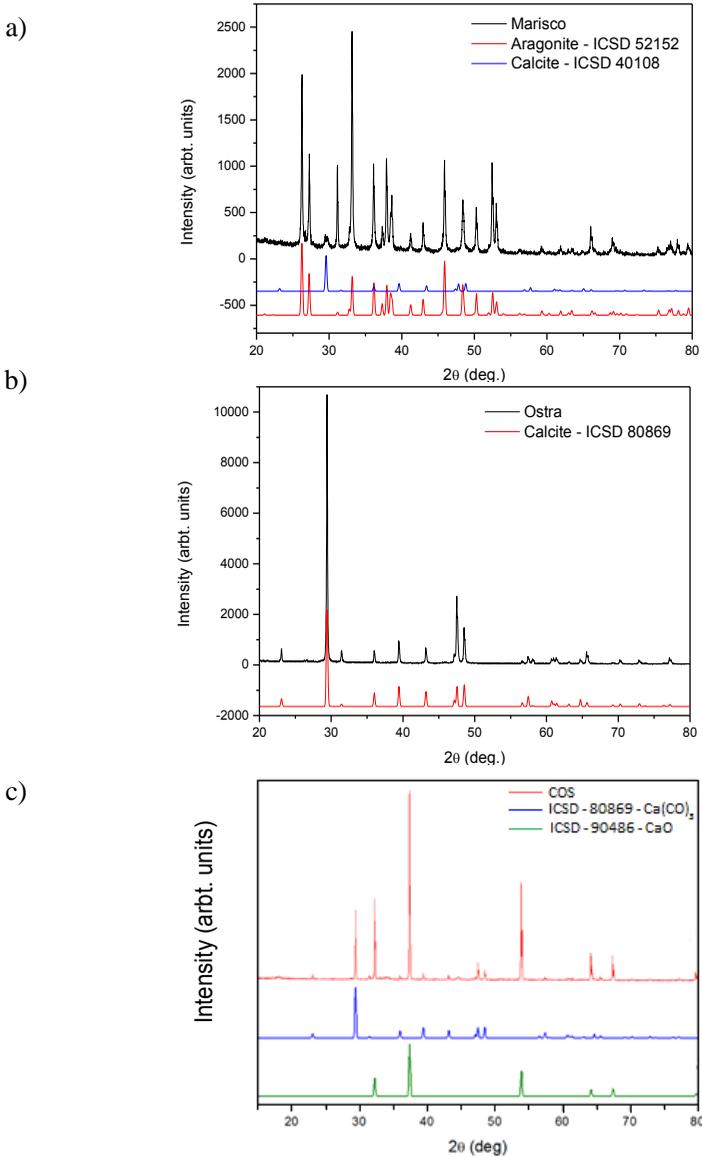
A análise de DRX da casca de mexilhão (Figura 18a) revela a coexistência de duas fases cristalinas de CaCO_3 , sendo a aragonita a fase majoritária e a calcita a fase secundária. Quanto às análises da concha de ostra, a concha de ostra bruta (Figura 18b) apresenta picos de difração típicos da calcita enquanto que a concha de ostra calcinada (Figura 18c) apresenta picos de difração tanto da calcita como do CaO.

Pode-se concluir, então, que a calcita é a única fase cristalina de CaCO_3 na concha de ostra bruta enquanto que a concha de ostra calcinada apresenta fases cristalinas de calcita e CaO, resultado do processo de calcinação, que provoca a conseqüente liberação do CO_2 (Reação 5). A presença da fase cristalina de CaO serve também para verificar o sucesso da etapa de ativação da concha de ostra.



A ativação à $T^a=900^\circ\text{C}$ foi escolhida a fim de garantir a máxima transformação possível de CaCO_3 a CaO (ALIDOUST *et al.*, 2015) pois, segundo Choi *et al.* (2011), o processo de calcinação nas conchas de ostra começa aproximadamente a uma $T^a=650^\circ\text{C}$, porém, nessa temperatura o CaO formado é um componente minoritário e é ao aumentar a temperatura que a proporção dos minerais nas conchas de ostra vai mudando.

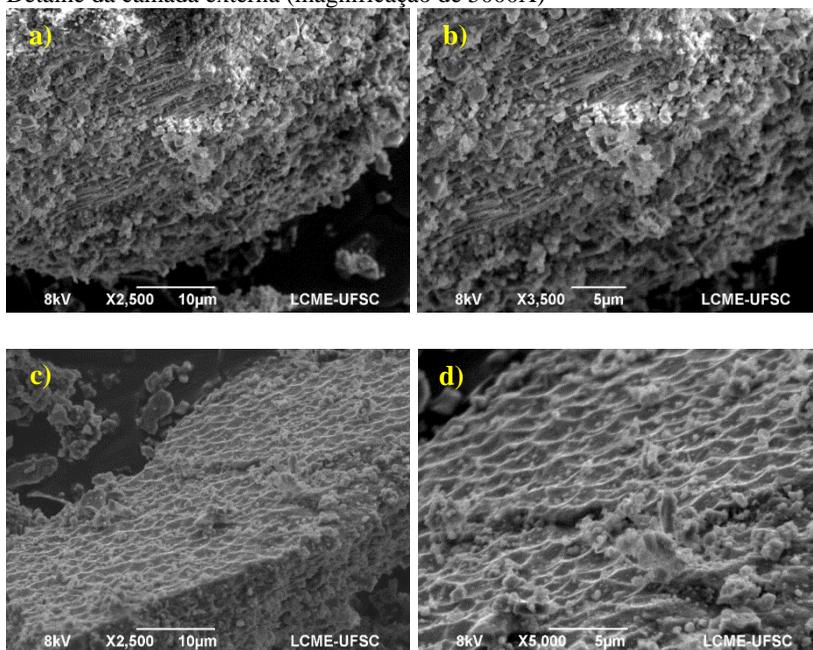
Figura 18. Difractogramas de a) Concha de mexilhão; b) Concha de ostra bruta; c) Concha de ostra calcinada



Fonte: autor.

Os resultados obtidos mediante as análises de MEV para a caracterização dos agentes de estudo concha de mexilhão, concha de ostra bruta e concha de ostra calcinada são apresentados a seguir. Na Figura 19 mostram-se as micrografias obtidas das conchas de mexilhão, onde é possível diferenciar dois tipos de estrutura. As micrografias a) e b) acredita-se que correspondem às camadas de aragonita, lembrando que é a principal fase cristalina nesse molusco. No entanto, assume-se que as micrografias c) e d), semelhantes às micrografias obtidas por Silva (2007), correspondem à camada externa, pois apresentam uma superfície diferenciada das micrografias anteriormente citadas.

Figura 19. Micrografias dos grãos da concha de mexilhão. a) Camadas de aragonita (magnificação de 2500X); b) Detalhe das camadas de aragonita (magnificação de 3500X); c) Camada externa (magnificação de 2500X); d) Detalhe da camada externa (magnificação de 5000X)



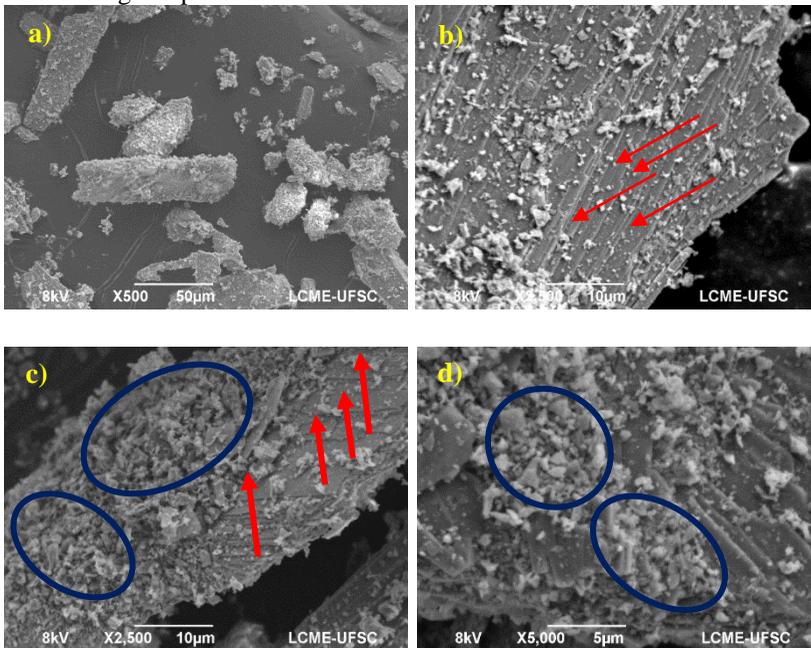
Fonte: autor.

As micrografias correspondentes às análises das conchas de ostra bruta são apresentadas na Figura 20. Segundo Yoon *et al.* (2003), a microestrutura das conchas de ostra pode se dividir em dois tipos: uma camada laminada, orientada na direção de crescimento da concha, e uma

camada porosa, que se encontra entre as camadas laminares e que não apresenta orientação nenhuma. Ambos tipos de camada apresentam a mesma composição química (CaCO_3), porém, microestrutura diferente.

Na micrografia a), a modo de ter uma perspectiva geral, se observam várias partículas de pó da concha de ostra. Nas micrografias b), c) e d), podem se observar de forma clara as camadas laminares, apresentando uma estrutura de superposição de camadas paralelas. Além disso, pode se observar, nas mesmas micrografias, umas partículas aderidas à superfície das camadas laminares. Assume-se que essas partículas correspondem às camadas porosas anteriormente citadas, pois não apresentam orientação nenhuma e encontram-se envolvendo as camadas laminares. Acredita-se que, na moagem das conchas de ostra, as fraturas na microestrutura das conchas aconteceram principalmente nas camadas porosas, pois estas são menos resistentes e conseqüentemente apresentam uma maior facilidade para serem quebradas.

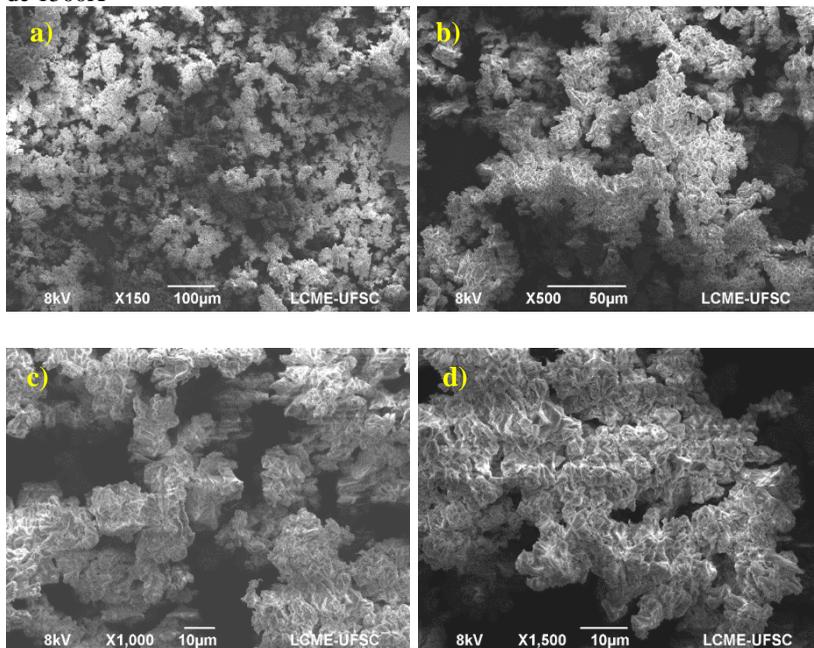
Figura 20. Micrografias dos grãos da concha de ostra bruta; a) Magnificação de 500X; b) e c) Magnificação de 2500X; d) Magnificação de 5000X. Setas em vermelho indicam as camadas laminares paralelas; esferas de borda azul indicam regiões porosas



Fonte: autor.

As micrografias da Figura 21 correspondem aos grãos das conchas de ostra calcinada. Nelas pode se observar uma estrutura amorfa e altamente porosa, resultado da degradação do carbonato de cálcio em óxido de cálcio. Resultados similares foram encontrados por outros pesquisadores (SILVA, 2007; OK *et al.*, 2010).

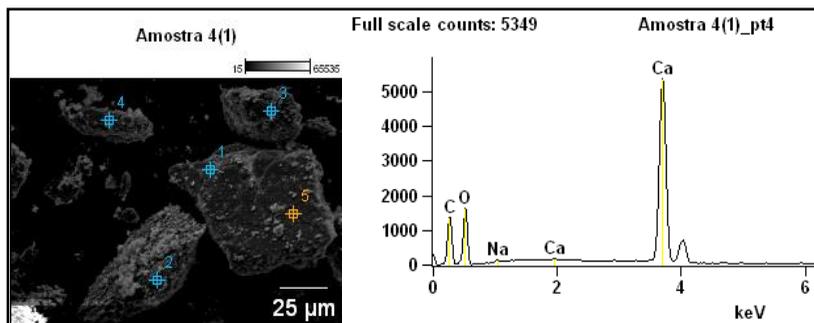
Figura 21. Micrografias dos grãos da concha de ostra calcinada; a) Magnificação de 150X; b) Magnificação de 500X; c) Magnificação de 1000X; d) Magnificação de 1500X



Fonte: autor.

A seguir se apresentam os resultados obtidos da análise EDS para os três agentes de estudo. Na Figura 22, correspondente à análise do mexilhão, observa-se o gráfico onde pode se constatar a importância do cálcio, carbono e oxigênio na estrutura cristalina. Ao realizar a média com os outros pontos de análise (Tabela 15), pode-se verificar que o cálcio é o elemento principal na sua composição, seguido de oxigênio e carbono. Resultados similares foram obtidos por Silva, D. *et al.* (2010) para a concha de mexilhão mediante a mesma técnica de análise.

Figura 22. Micrografia dos grãos da concha de mexilhão (esquerda) escolhida para a análise EDS; observam-se os pontos específicos de análise. Gráfica dos resultados da análise EDS do ponto 4 (direita)



Fonte: autor.

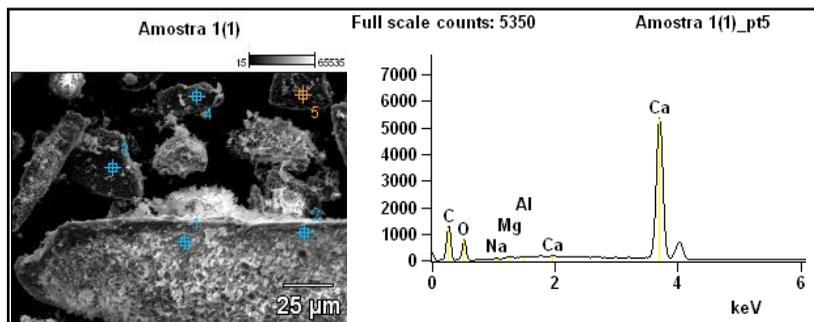
Tabela 15. Composição dos grãos da concha de mexilhão obtida mediante a análise de EDS

| Ponto | C (%) | O (%) | Ca (%) | Na (%) |
|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| 1 | 25,07 | 33,48 | 41,11 | 0,34 |
| 2 | 23,70 | 36,27 | 39,68 | 0,35 |
| 3 | 21,75 | 39,89 | 38,06 | 0,30 |
| 4 | 26,93 | 21,07 | 39,38 | 0,28 |
| 5 | 25,19 | 20,89 | 48,56 | 0,34 |
| $\bar{X} \pm \sigma$ | 24,53±1,73 | 30,32±7,89 | 41,36±3,73 | 0,32±0,03 |

Fonte: autor.

A análise EDS das conchas de ostra bruta (Figura 23), na mesma linha que a análise da concha de mexilhão, apresenta Ca, C e O como principais elementos constituintes de sua estrutura. Porém, e de acordo com os resultados obtidos por Silva, D. *et al.* (2010), outros elementos também foram encontrados em menor proporção. No presente estudo Na, Al e Mg (Tabela 16) foram os elementos secundários mais importantes; em menor proporção se encontraram Si, S e Cl.

Figura 23. Micrografia dos grãos da concha de ostra bruta (esquerda) escolhida para a análise EDS; observam-se os pontos específicos de análise. Gráfica dos resultados da análise EDS do ponto 5 (direita)



Fonte: autor.

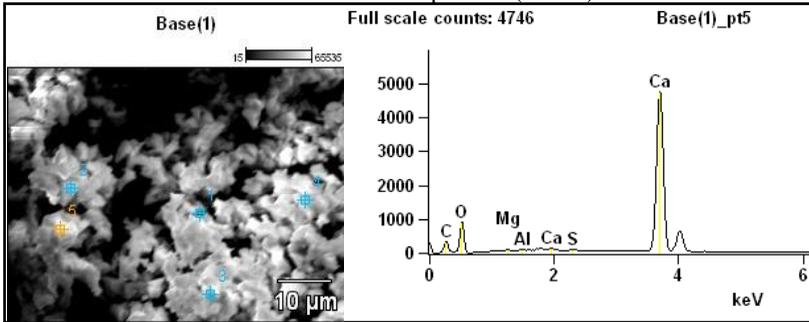
Tabela 16. Composição dos grãos da concha de ostra bruta obtida com a análise EDS

| Ponto | C (%) | O (%) | Ca (%) | Na (%) | Mg (%) | Al (%) |
|-----------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 20,53 | 30,23 | 47,01 | 0,38 | 0,23 | 0,22 |
| 2 | 19,02 | 32,75 | 46,47 | 0,38 | 0,24 | 0,24 |
| 3 | 15,99 | 28,26 | 54,58 | 0,21 | 0,11 | 0 |
| 4 | 21,84 | 37,6 | 39,75 | 0,38 | 0,12 | 0,12 |
| 5 | 28,94 | 22,82 | 47,52 | 0,32 | 0,22 | 0,19 |
| \bar{X} | 21,26 | 30,33 | 47,07 | 0,33 | 0,18 | 0,15 |
| σ | 3,30 | 3,87 | 3,19 | 0,06 | 0,06 | 0,08 |

Fonte: autor.

No gráfico resultante da análise EDS da concha de ostra calcinada (Figura 24) observa-se como o Ca apresenta um pico destacado em relação aos outros componentes. Isso é devido à liberação do CO_2 durante o processo de calcinação (Equação 5), o que provoca uma diminuição de C e O na composição da estrutura do agente. Outros elementos também foram identificados na estrutura cristalina da concha de ostra calcinada (Tabela 17), porém, sempre em uma porcentagem muito menor. O magnésio foi, de entre os elementos secundários, o mais importante, seguido de enxofre, alumínio e cloro.

Figura 24. Micrografia dos grãos da concha de ostra calcinada (esquerda) escolhida para a análise EDS; observam-se os pontos específicos de análise. Gráfica dos resultados da análise EDS do ponto 5 (direita)



Fonte: autor.

Tabela 17. Composição dos grãos da concha de ostra calcinada obtida mediante a análise EDS

| Ponto | C (%) | O (%) | Ca (%) | Mg (%) |
|----------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| 1 | 9,3 | 26,02 | 63,7 | 0,22 |
| 2 | 6,73 | 35,34 | 57,35 | 0,2 |
| 3 | 5,18 | 36,9 | 57,39 | 0,36 |
| 4 | 9,6 | 34,53 | 55,21 | 0,22 |
| $\bar{X} \pm \sigma$ | 7,70±1,75 | 33,20±3,59 | 58,75±3,30 | 0,25±0,06 |

Fonte: autor.

6.3. ENSAIOS PRELIMINARES

Os ensaios preliminares foram efetuados com a DAM coletada no dia 22 de outubro de 2015 (Tabela 18).

Tabela 18. Caracterização da DAM com a que se realizaram os ensaios preliminares

| Parâmetro | Valor |
|------------------|-------|
| pH | 4,8 |
| Al (mg/L) | 4,6 |
| Fe (mg/L) | 65,0 |
| Mn (mg/L) | 10,7 |

Fonte: autor.

Observando os resultados obtidos (Tabela 19), podemos ver que todas as eficiências de remoção são superiores a 85%. Tanto alumínio quanto ferro apresentam uma eficiência de remoção de praticamente 100% nos três tempos determinados para os dois ensaios realizados. O manganês é o metal que apresenta menor remoção, porém sempre estando com uma eficiência superior a 85%. A eficiência de remoção de Mn aumenta ao incrementar o tempo de contato e a dosagem.

A ordem decrescente das eficiências de remoção dos metais de interesse pelos grãos das conchas das ostras nas condições experimentais anteriormente expostas é a seguinte: Al>Fe>Mn.

Tabela 19. Eficiências de remoção (%) obtidas nos ensaios preliminares; Vol. DAM= 250 mL

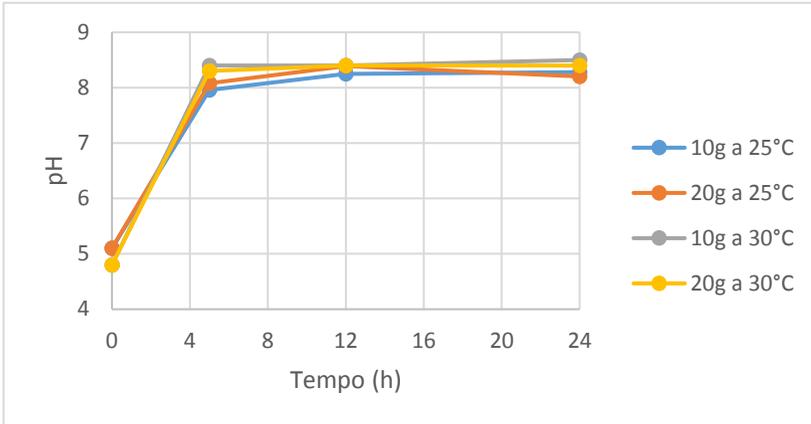
| T ^a (°C) | Massa (g) | Tempo de contato | | | | | |
|---------------------|-----------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 5h | | 12h | | 24h | |
| | | 25 | 30 | 25 | 30 | 25 | 30 |
| Al | 10 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 20 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Fe | 10 | 99,43 | 99,86 | 100 | 99,78 | 99,97 | 99,78 |
| | 20 | 99,71 | 99,95 | 99,97 | 99,74 | 99,97 | 99,94 |
| Mn | 10 | 85,84 | 86,92 | 89,38 | 88,79 | 92,04 | 89,72 |
| | 20 | 89,38 | 92,52 | 92,04 | 89,72 | 91,15 | 95,33 |

Fonte: autor.

Os ensaios preliminares efetuados para avaliar a influência da temperatura na remoção dos metais não são conclusivos, dadas as elevadas percentagens de remoção obtidas a 25° e 30°C, sendo necessário avaliar dosagens menores do agente de neutralização/sorvente e diferenças maiores de temperatura.

Quanto à evolução do pH (Figura 25), observa-se que não existe diferença entre as duas dosagens nem entre as duas temperaturas testadas, tendo todas as curvas o mesmo perfil. O pH vai aumentando desde o início do experimento até chegar a um pH entre 8 e 8,5 às 5h de tratamento. A partir desse momento, o pH se mantém praticamente constante. Esse aumento inicial do pH é atribuído à dissolução do carbonato de cálcio presente no material, que neutraliza a acidez do efluente, elevando sua alcalinidade.

Figura 25. Evolução do pH em função da dosagem de calcita biogênica e da temperatura nos ensaios preliminares



Fonte: autor.

6.4. OPTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO DOS METAIS EM REGIME DE BATELADA

A otimização da remoção dos metais em regime de batelada foi realizada segundo o método estatístico de Taguchi. Foram selecionados os fatores controláveis tamanho de grão, dosagem de agente neutralizante/sorvente, agitação e tempo de contato e foram estabelecidos três níveis para os fatores. Assim, se desenvolveu um arranjo ortogonal L9 (Tabela 20) com os 4 fatores controláveis e 3 níveis (Tabela 21).

Tabela 20. Arranjo ortogonal desenvolvido para os ensaios comparativos

| Teste | Fator | | | |
|----------|-------|---|---|---|
| | T | D | A | t |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 3 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 1 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 2 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 2 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 3 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 1 |

Fonte: autor.

Os mesmos fatores foram estabelecidos para os três agentes, porém, devido às diferentes características de composição dos agentes de estudo, distintos valores foram dados aos níveis para os fatores dosagem de agente e tempo de contato. Assim, se escolheram uns valores para os grãos das conchas brutas (mexilhão e ostra) e outros valores para os grãos das conchas de ostra calcinada, para os fatores citados (Tabela 21).

Tabela 21. Fatores controláveis com seus respectivos níveis. CB (conchas brutas) se refere tanto aos grãos das conchas de ostra como de mexilhão; CC (conchas calcinadas)

| Fator | Descrição | Nível | | | | | |
|----------|-----------------------------|-----------|-----|-----------|----|------------|----|
| | | 1 | | 2 | | 3 | |
| | | CB | CC | CB | CC | CB | CC |
| T | Tamanho de grão (µm) | 106 - 212 | | 300 - 500 | | 850 - 1190 | |
| D | Dosagem agente (g/L) | 10 | 0,5 | 15 | 1 | 20 | 2 |
| A | Agitação (rpm) | 100 | | 150 | | 200 | |
| t | Tempo contato (h) | 2 | 1 | 6 | 2 | 12 | 3 |

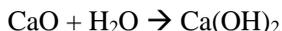
Fonte: autor.

Os grãos das conchas brutas, como anteriormente visto, são formados por CaCO_3 , que, ao entrar em contato com o efluente ácido da DAM se dissolve (Reação 6) gerando pouca alcalinidade, o que significa que apresenta pouca capacidade de neutralizar o pH (ALIDOUST *et al.*, 2015) da DAM. Consequentemente, uma dosagem elevada destes agentes foi escolhida para conseguir a precipitação dos metais.



Reação 6. Dissolução da calcita.

As dosagens para os grãos de concha de ostra bruta foram escolhidas em base ao trabalho de Silva *et al.* (2010), pois utilizou calcita geológica para a remoção de Mn da DAM. A dosagem escolhida para os experimentos das conchas calcinadas foi baseada no trabalho de Yen & Li (2015). Com as conchas calcinadas utilizou-se uma dosagem bem menor que com as conchas brutas devido a que este agente apresenta uma maior capacidade de geração de alcalinidade ao se hidratar (Reações 7 e 8) e, consequentemente, de neutralizar o pH (ALIDOUST *et al.*, 2015).



Reação 7. Hidratação do óxido de cálcio.



Reação 8. Dissolução do hidróxido de cálcio.

Quanto ao tempo de contato, para os grãos calcinados se escolheu um tempo bem menor que com os grãos brutos, dado que o CaO é 85 vezes mais solúvel em água que a calcita (1,19g/L e 0,013g/L, respectivamente) (ALIDOUST *et al.*, 2015), pelo que a calcita precisa de muito mais tempo para se dissolver. Escolheram-se esses tempos devido aos ensaios prévios.

As taxas de agitação escolhidas foram baseadas na pesquisa de Núñez-Gómez (2014), que também avaliou a remoção dos mesmos metais que no presente estudo, utilizando como agente casca de camarão. Quanto ao tamanho de grão, estes foram escolhidos tendo em consideração as peneiras disponíveis e utilizando faixas de tamanhos de grão que apresentassem um salto com respeito a seguinte faixa, de forma que a importância do tamanho de grão fosse mais óbvia.

A seguir, apresentam-se os resultados obtidos mediante o desempenho dos experimentos desenhados de acordo ao método de Taguchi para a remoção de Al (Tabela 22), Fe (Tabela 23) e Mn (Tabela 24) com a concha de mexilhão como agente neutralizante/sorvente.

Cabe salientar que a concha de mexilhão não removeu manganês. Pelo contrário, a concentração de manganês residual após os ensaios resultou maior que a inicial contida na DAM. Em consequência, tanto os valores do quociente (S/R) como de M para o caso da remoção do Mn não têm veracidade, pois ao aplicar as equações nos experimentos em que foi liberado Mn ao meio, muda-se o sinal negativo para positivo, alterando dessa forma a validade do resultado. Os valores de R^F representam com validade os resultados obtidos nos ensaios.

Tabela 22. Resultados da remoção de Al com os grãos da concha de mexilhão

| Fator/Nível | (S/R) | | | R_T | | | R^F | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| | $j=1$ | $j=2$ | $j=3$ | M | $j=1$ | $j=2$ | | $j=3$ |
| T/1 | 39,99 | 39,92 | 40,00 | 39,97 | 99,90 | 99,07 | 100,00 | 99,66 |
| T/2 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| T/3 | 40,00 | 39,81 | 39,91 | 39,91 | 100,00 | 97,92 | 98,96 | 98,96 |
| D/1 | 39,99 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 99,90 | 100,00 | 100,00 | 99,97 |
| D/2 | 39,92 | 40,00 | 39,81 | 39,91 | 99,07 | 100,00 | 97,92 | 99,00 |
| D/3 | 40,00 | 40,00 | 39,91 | 39,97 | 100,00 | 100,00 | 98,96 | 99,65 |
| A/1 | 39,99 | 40,00 | 39,81 | 39,94 | 99,90 | 100,00 | 97,92 | 99,27 |
| A/2 | 39,92 | 40,00 | 39,91 | 39,94 | 99,07 | 100,00 | 98,96 | 99,34 |
| A/3 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| t/1 | 39,99 | 40,00 | 39,91 | 39,97 | 99,90 | 100,00 | 98,96 | 99,62 |
| t/2 | 39,92 | 40,00 | 40,00 | 39,97 | 99,07 | 100,00 | 100,00 | 99,69 |
| t/3 | 40,00 | 40,00 | 39,81 | 39,94 | 100,00 | 100,00 | 97,92 | 99,31 |

Fonte: autor.

Tabela 23. Resultados da remoção de Fe com os grãos da concha de mexilhão

| Fator/Nível | (S/R) | | | R_T | | | R^F | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | $j=1$ | $j=2$ | $j=3$ | M | $j=1$ | $j=2$ | | $j=3$ |
| T/1 | 33,61 | 39,71 | 39,94 | 37,75 | 48,17 | 96,79 | 99,35 | 81,44 |
| T/2 | 38,43 | 37,09 | 38,61 | 38,04 | 83,66 | 73,76 | 85,68 | 81,03 |
| T/3 | 32,29 | 30,11 | 26,62 | 29,67 | 41,42 | 32,22 | 21,51 | 31,71 |
| D/1 | 33,61 | 38,43 | 32,29 | 34,77 | 48,17 | 83,66 | 41,42 | 57,75 |
| D/2 | 39,71 | 37,09 | 30,11 | 35,64 | 96,79 | 73,76 | 32,22 | 67,59 |
| D/3 | 39,94 | 38,61 | 26,62 | 35,06 | 99,35 | 85,68 | 21,51 | 68,85 |
| A/1 | 33,61 | 38,61 | 30,11 | 34,11 | 48,17 | 85,68 | 32,22 | 55,35 |
| A/2 | 39,71 | 38,43 | 26,62 | 34,92 | 96,79 | 83,66 | 21,51 | 67,32 |
| A/3 | 39,94 | 37,09 | 32,29 | 36,44 | 99,35 | 73,76 | 41,42 | 71,51 |
| t/1 | 33,61 | 37,09 | 26,62 | 32,44 | 48,17 | 73,76 | 21,51 | 47,81 |
| t/2 | 39,71 | 38,61 | 32,29 | 36,87 | 96,79 | 85,68 | 41,42 | 74,63 |
| t/3 | 39,94 | 38,43 | 30,11 | 36,16 | 99,35 | 83,66 | 32,22 | 71,74 |

Fonte: autor.

Tabela 24. Resultados da remoção de Mn com os grãos da concha de mexilhão
(S/R)

| Fator/Nível | (S/R) | | | R_T | | | R^F | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| | $j=1$ | $j=2$ | $j=3$ | $j=1$ | $j=2$ | $j=3$ | | |
| T/1 | 46,93 | 19,21 | 13,51 | 26,55 | -232,4 | 19,44 | 8,33 | -68,21 |
| T/2 | 34,02 | 36,62 | 34,68 | 35,11 | -59,26 | -125,0 | -57,41 | -80,56 |
| T/3 | 47,67 | 48,99 | 50,95 | 49,20 | -242,5 | -282,4 | -356,4 | -293,8 |
| D/1 | 46,93 | 34,02 | 47,67 | 42,87 | -232,4 | -59,26 | -242,5 | -178,1 |
| D/2 | 19,21 | 36,62 | 48,99 | 34,94 | 19,44 | -125,0 | -282,4 | -129,3 |
| D/3 | 13,51 | 34,68 | 50,95 | 33,05 | 8,33 | -57,41 | -356,5 | -135,2 |
| A/1 | 46,93 | 34,68 | 48,99 | 43,53 | -232,4 | -57,41 | -282,4 | -190,7 |
| A/2 | 19,21 | 34,02 | 50,95 | 34,73 | 19,44 | -59,26 | -356,5 | -132,1 |
| A/3 | 13,51 | 36,62 | 47,67 | 32,60 | 8,33 | -125,0 | -242,6 | -119,7 |
| t/1 | 46,93 | 36,62 | 50,95 | 44,83 | -232,4 | -125,0 | -356,5 | -238,0 |
| t/2 | 19,21 | 34,68 | 47,67 | 33,85 | 19,44 | -57,4 | -243,0 | -93,52 |
| t/3 | 13,51 | 34,02 | 48,99 | 32,17 | 8,33 | -59,26 | -282,4 | -111,1 |

Fonte: autor.

A seguir se apresentam os resultados obtidos mediante o desempenho dos experimentos desenhados de acordo ao método estatístico de Taguchi para a remoção de Al (Tabela 25), Fe (Tabela 26) e Mn (Tabela 27) ao utilizar os grãos da concha de ostra bruta como agente neutralizante/sorvente.

Tabela 25. Resultados da remoção de Al com os grãos da concha de ostra bruta
(S/R)

| Fator/Nível | (S/R) | | | R_T | | | R^F | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| | $j=1$ | $j=2$ | $j=3$ | $j=1$ | $j=2$ | $j=3$ | | |
| T/1 | 39,96 | 39,99 | 40,00 | 39,98 | 99,51 | 99,88 | 100,00 | 99,79 |
| T/2 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| T/3 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| D/1 | 39,96 | 40,00 | 40,00 | 39,99 | 99,51 | 100,00 | 100,00 | 99,84 |
| D/2 | 39,99 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 99,88 | 100,00 | 100,00 | 99,96 |
| D/3 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| A/1 | 39,96 | 40,00 | 40,00 | 39,99 | 99,51 | 100,00 | 100,00 | 99,84 |
| A/2 | 39,99 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 99,88 | 100,00 | 100,00 | 99,96 |
| A/3 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| t/1 | 39,96 | 40,00 | 40,00 | 39,99 | 99,51 | 100,00 | 100,00 | 99,84 |
| t/2 | 39,99 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 99,88 | 100,00 | 100,00 | 99,96 |
| t/3 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Fonte: autor.

Tabela 26. Resultados da remoção de Fe com os grãos da concha de ostra bruta

| Fator/Nível | (S/R) | | | R_T | | | R^F | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | $j=1$ | $j=2$ | $j=3$ | $j=1$ | $j=2$ | $j=3$ | | |
| T/1 | 28,76 | 28,66 | 39,97 | 32,46 | 35,80 | 33,95 | 99,65 | 56,47 |
| T/2 | 39,80 | 35,80 | 39,48 | 38,36 | 97,75 | 61,73 | 94,34 | 84,61 |
| T/3 | 37,42 | 39,41 | 38,22 | 38,35 | 74,69 | 93,58 | 83,40 | 83,89 |
| D/1 | 28,76 | 39,80 | 37,42 | 35,33 | 35,80 | 97,75 | 74,69 | 69,42 |
| D/2 | 28,66 | 35,80 | 39,41 | 34,63 | 33,95 | 61,73 | 93,58 | 63,09 |
| D/3 | 39,97 | 39,48 | 38,22 | 39,22 | 99,65 | 94,34 | 83,40 | 92,47 |
| A/1 | 28,76 | 39,48 | 39,41 | 35,88 | 35,80 | 94,34 | 93,58 | 74,57 |
| A/2 | 28,66 | 39,80 | 38,22 | 35,56 | 33,95 | 97,75 | 83,40 | 71,70 |
| A/3 | 39,97 | 35,80 | 37,42 | 37,73 | 99,65 | 61,73 | 74,69 | 78,69 |
| t/1 | 28,76 | 35,80 | 38,22 | 34,26 | 35,80 | 61,73 | 83,40 | 60,31 |
| t/2 | 28,66 | 39,48 | 37,42 | 35,19 | 33,95 | 94,34 | 74,69 | 67,66 |
| t/3 | 39,97 | 39,80 | 39,41 | 39,73 | 99,65 | 97,75 | 93,58 | 97,00 |

Fonte: autor.

Tabela 27. Resultados da remoção de Mn com os grãos da concha de ostra bruta

| Fator/Nível | (S/R) | | | R_T | | | R^F | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | $j=1$ | $j=2$ | $j=3$ | $j=1$ | $j=2$ | $j=3$ | | |
| T/1 | 26,24 | 11,45 | 38,84 | 25,51 | 23,04 | 15,44 | 87,50 | 41,99 |
| T/2 | 38,59 | 27,97 | 38,11 | 34,89 | 85,05 | 36,03 | 80,64 | 67,24 |
| T/3 | 33,82 | 37,70 | 37,21 | 36,25 | 52,21 | 77,70 | 76,96 | 68,95 |
| D/1 | 26,24 | 38,59 | 33,82 | 32,88 | 23,04 | 85,05 | 52,21 | 53,43 |
| D/2 | 11,45 | 27,97 | 37,70 | 25,71 | 15,44 | 36,03 | 77,70 | 43,06 |
| D/3 | 38,84 | 38,11 | 37,21 | 38,06 | 87,50 | 80,64 | 76,96 | 81,70 |
| A/1 | 26,24 | 38,11 | 37,70 | 34,02 | 23,04 | 80,64 | 77,70 | 60,46 |
| A/2 | 11,45 | 38,59 | 37,21 | 29,09 | 15,44 | 85,05 | 76,96 | 59,15 |
| A/3 | 38,84 | 27,97 | 33,82 | 33,54 | 87,50 | 36,03 | 52,21 | 58,58 |
| t/1 | 26,24 | 27,97 | 37,21 | 30,47 | 23,04 | 36,03 | 76,96 | 45,34 |
| t/2 | 11,45 | 38,11 | 33,82 | 27,80 | 15,44 | 80,64 | 52,21 | 49,43 |
| t/3 | 38,84 | 38,59 | 37,70 | 38,38 | 87,50 | 85,05 | 77,70 | 83,42 |

Fonte: autor.

Finalmente, apresentam-se os resultados obtidos mediante os ensaios realizados de acordo ao método de Taguchi para a remoção de Al (Tabela 28), Fe (Tabela 29) e Mn (Tabela 30), utilizando como agente neutralizante/sorvente os grãos da concha de ostra calcinada.

Tabela 28. Resultados da remoção de Al com os grãos da concha de ostra calcinada

| Fator/Nível | <i>(S/R)</i> | | | <i>M</i> | <i>R_T</i> | | | <i>R^F</i> |
|-------------|--------------|------------|------------|----------|----------------------|------------|------------|----------------------|
| | <i>j=1</i> | <i>j=2</i> | <i>j=3</i> | | <i>j=1</i> | <i>j=2</i> | <i>j=3</i> | |
| T/1 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| T/2 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| T/3 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| D/1 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| D/2 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| D/3 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| A/1 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| A/2 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| A/3 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| t/1 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| t/2 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| t/3 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Fonte: autor.

Tabela 29. Resultados da remoção de Fe com os grãos da concha de ostra calcinada

| Fator/Nível | <i>(S/R)</i> | | | <i>M</i> | <i>R_T</i> | | | <i>R^F</i> |
|-------------|--------------|------------|------------|----------|----------------------|------------|------------|----------------------|
| | <i>j=1</i> | <i>j=2</i> | <i>j=3</i> | | <i>j=1</i> | <i>j=2</i> | <i>j=3</i> | |
| T/1 | 39,99 | 39,86 | 39,95 | 39,93 | 99,89 | 98,46 | 99,40 | 99,25 |
| T/2 | 39,90 | 39,90 | 39,99 | 39,93 | 98,84 | 98,88 | 99,89 | 99,20 |
| T/3 | 39,95 | 39,99 | 40,00 | 39,98 | 99,41 | 99,86 | 99,96 | 99,74 |
| D/1 | 39,99 | 39,90 | 39,95 | 39,95 | 99,89 | 98,84 | 99,41 | 99,38 |
| D/2 | 39,86 | 39,90 | 39,99 | 39,92 | 98,46 | 98,88 | 99,86 | 99,06 |
| D/3 | 39,95 | 39,99 | 40,00 | 39,98 | 99,40 | 99,89 | 99,96 | 99,75 |
| A/1 | 39,99 | 39,99 | 39,99 | 39,99 | 99,89 | 99,89 | 99,86 | 99,88 |
| A/2 | 39,86 | 39,90 | 40,00 | 39,92 | 98,46 | 98,84 | 99,96 | 99,09 |
| A/3 | 39,95 | 39,90 | 39,95 | 39,93 | 99,40 | 98,88 | 99,41 | 99,23 |
| t/1 | 39,99 | 39,90 | 40,00 | 39,96 | 99,89 | 98,88 | 99,96 | 99,57 |
| t/2 | 39,86 | 39,99 | 39,95 | 39,93 | 98,46 | 99,89 | 99,41 | 99,25 |
| t/3 | 39,95 | 39,90 | 39,99 | 39,94 | 99,40 | 98,84 | 99,86 | 99,37 |

Fonte: autor.

Tabela 30. Resultados da remoção de Mn com os grãos da concha de ostra calcinada

| Fator/Nível | (S/R) | | | R_T | | | R^F | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|
| | M | M | | | R_T | | | |
| | $j=1$ | $j=2$ | $j=3$ | M | $j=1$ | $j=2$ | $j=3$ | R^F |
| T/1 | 39,86 | 39,98 | 40,00 | 39,95 | 98,45 | 99,78 | 100,00 | 99,41 |
| T/2 | 39,98 | 39,98 | 39,96 | 39,97 | 99,78 | 99,78 | 99,56 | 99,71 |
| T/3 | 40,00 | 39,94 | 39,92 | 39,95 | 100,00 | 99,34 | 99,12 | 99,48 |
| D/1 | 39,86 | 39,98 | 40,00 | 39,95 | 98,45 | 99,78 | 100,00 | 99,41 |
| D/2 | 39,98 | 39,98 | 39,94 | 39,97 | 99,78 | 99,78 | 99,34 | 99,63 |
| D/3 | 40,00 | 39,96 | 39,92 | 39,96 | 100,00 | 99,56 | 99,12 | 99,56 |
| A/1 | 39,86 | 39,96 | 39,94 | 39,92 | 98,45 | 99,56 | 99,34 | 99,12 |
| A/2 | 39,98 | 39,98 | 39,92 | 39,96 | 99,78 | 99,78 | 99,12 | 99,56 |
| A/3 | 40,00 | 39,98 | 40,00 | 39,99 | 100,00 | 99,78 | 100,00 | 99,93 |
| t/1 | 39,86 | 39,98 | 39,92 | 39,92 | 98,45 | 99,78 | 99,12 | 99,12 |
| t/2 | 39,98 | 39,96 | 40,00 | 39,98 | 99,78 | 99,56 | 100,00 | 99,78 |
| t/3 | 40,00 | 39,98 | 39,94 | 39,97 | 100,00 | 99,78 | 99,34 | 99,71 |

Fonte: autor.

A tabela-resumo a seguir (Tabela 31) nos fornece uma ideia da capacidade de cada agente para remover os metais, pois compara as medias de M e R^F obtidas por cada agente na remoção de cada metal específico. Observamos que a concha de ostra calcinada é o agente que fornece melhores resultados quanto à remoção para os três metais.

Tabela 31. Medias dos quocientes avaliados mediante o método de Taguchi. M proporciona ideia da robustez enquanto que R^F da eficiência de remoção

| Metal | Al | | Fe | | Mn | |
|------------------------|-------|--------|-------|-------|-------|---------|
| | M | R^F | M | R^F | M | R^F |
| Mexilhão | | | | | | |
| \bar{X} | 39,96 | 99,54 | 35,16 | 64,73 | 36,95 | -147,52 |
| σ | 0,03 | 0,30 | 1,66 | 11,05 | 5,44 | 51,75 |
| Ostra bruta | | | | | | |
| \bar{X} | 40,00 | 99,93 | 36,39 | 74,99 | 32,22 | 59,40 |
| σ | 0,01 | 0,07 | 1,91 | 10,29 | 3,75 | 10,80 |
| Ostra calcinada | | | | | | |
| \bar{X} | 40,00 | 100,00 | 39,95 | 99,40 | 39,96 | 99,54 |
| σ | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,22 | 0,02 | 0,19 |

Fonte: autor.

Por outro lado, as conchas brutas fornecem excelentes remoções para Al e Fe. Assim, o Al é praticamente removido em todas as condições para ambas conchas. Quanto ao caso do Fe, em alguns ensaios obtêm-se remoções de até 97% com as conchas de ostra e superiores a 80% com as conchas de mexilhão. Porém, na remoção do Mn, as conchas brutas têm diferenças significantes. Por um lado, a concha de ostra apresenta uma boa remoção, com uma eficiência média de remoção de Mn de 60%, chegando inclusive a eficiências de remoção superiores a 80% em algumas condições. Porém, no caso das conchas de mexilhão, na remoção de Mn observou-se uma liberação de Mn ao meio em alguns ensaios, pelo que as eficiências de remoção apresentam valor negativo.

Tendo em consideração somente os parâmetros de remoção, a ostra calcinada apresenta-se como o agente mais eficiente, obtendo remoções excelentes em todas as condições experimentais. Porém, além de avaliar o potencial dos agentes de estudo para a remoção dos metais, foram também considerados outros aspectos relacionados com o processamento de obtenção dos mesmos. Nesse sentido, foram também avaliados a sustentabilidade, o custo e a laboriosidade do processo de obtenção dos agentes de neutralização/sorventes.

Na Tabela 32 apresenta-se a valorização atribuída a cada um dos agentes para os diferentes aspectos considerados. Quanto à obtenção dos grãos das conchas brutas, considera-se o processo como sustentável, pois não está implícito nenhum impacto negativo significativo para o meio ambiente. Em relação ao custo do processamento, pode se considerar econômico, pois não precisa de um gasto energético excessivo. Porém, na hora de quebrar as conchas, a casca dos mexilhões apresenta uma dificuldade adicional, não encontrada nas conchas de ostra.

Tabela 32. Valorização concedida a cada agente de estudo para os diferentes aspectos considerados

| | Parâmetro | Grãos da concha de mexilhão | Grãos de concha de ostra bruta | Grãos da concha de ostra calcinada |
|-----------------|-------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|---|
| Remoção | Al | Excelente | Excelente | Excelente |
| | Fe | Ótima | Ótima | Excelente |
| | Mn | Baixa | Notável | Excelente |
| Processo | Sustentabilidade | Ótima | Ótima | Baixa |
| | Custo | Econômico | Econômico | Elevado |
| | Laboriosidade | Oneroso | Simple | Trabalhoso |

Fonte: autor.

Como anteriormente explicado, as conchas de mexilhão apresentam valores de densidade superiores às conchas de ostra, o que provoca um aumento de solidez e como consequência uma maior resistência à quebra, já reportada por outros autores (BESSLER & RODRIGUES, 2008; CHAKRABARTY & MAHAPATRA, 1999). Consequentemente, considera-se o processo de obtenção dos grãos das conchas de mexilhão como oneroso, sendo o processo de obtenção dos grãos das conchas de ostra o mais adequado.

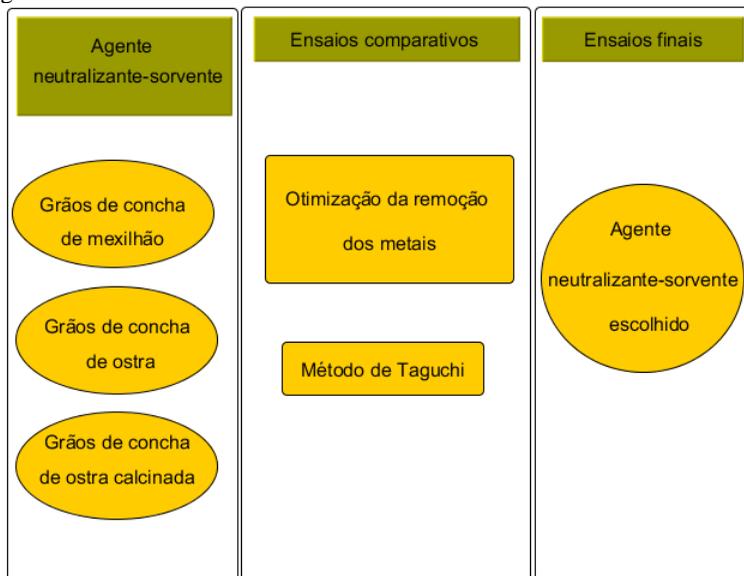
Quanto ao processo de obtenção dos grãos da concha de ostra calcinada, percebemos que o processo é bem menos sustentável que os grãos das conchas brutas, além de ser um processo custoso e trabalhoso. Para a obtenção dos grãos das conchas de ostra calcinada, é preciso obter os grãos das conchas de ostra bruta e realizar mais dois passos: a ativação e o peneiramento, provocando que o processo seja bem mais trabalhoso.

O processo de ativação, realizado num forno mufla à $T^{\circ}=900^{\circ}\text{C}$ para assegurar a conversão a CaO, representa um gasto energético importante, além de que durante o processo de calcinação dos grãos das conchas de ostra, libera-se CO_2 ao meio (Reação 5), gás de efeito estufa, o que torna o processo pouco sustentável. Realizando uma análise estequiométrica e considerando um rendimento de 100% da reação, seria liberado um 44% da massa inicial de CaCO_3 na forma de gás carbônico (CO_2) enquanto que o teor de CaO obtido seria de um 56% (SILVA, 2007).

Apresenta-se a seguir, a modo de resumo, os passos seguidos no decorrer da pesquisa (Figura 26) uma vez obtidos os agentes de neutralização/sorventes de análise. Segundo o exposto, os grãos de concha de ostra apresentam-se como o agente mais adequado para continuar a pesquisa, dado que fornecem um processo sustentável, econômico e simples ao mesmo tempo que proporcionam boas eficiências de remoção para os metais de estudo.

Assim, este agente de neutralização/sorvente foi escolhido para continuar a pesquisa e realizar os seguintes experimentos: isotermas de adsorção, estudos cinéticos e ensaios em regime de fluxo contínuo.

Figura 26. Esquema detalhado das etapas desenvolvidas a partir da obtenção dos agentes de estudo



Fonte: autor.

Avaliando as condições que proporcionam melhores remoções para cada um dos metais mediante as conchas de ostra (Tabela 33) observamos que uma dosagem de calcita biogênica de 20g/L e um tempo de contato de 12h proporcionam as melhores remoções para os três metais.

Quanto ao tamanho de grão, um tamanho médio proporciona melhores remoções para Al e Fe; porém para Mn, um tamanho maior parece fornecer melhores resultados, não obstante com pouca diferença com respeito ao tamanho médio (Tabela 27).

Finalmente, uma agitação de 200rpm fornece melhores remoções para Al e Fe, porém, para o Mn, com uma agitação de 100rpm se obtiveram os melhores resultados. Uma melhor remoção de Mn mediante baixas taxas de agitação também foi demonstrada por Nuñez-Gómez *et al.* (2017), usando cascas de camarão como agente de remoção.

Tabela 33. Melhores condições para a remoção dos metais pela calcita biogênica

| Factor | Grãos da concha de ostra bruta | | | Melhores condições |
|-----------------------------------|--------------------------------|-----------|------------|--------------------|
| | Al | Fe | Mn | |
| Tamanho de grão (μm) | 300 - 500 | 300 - 500 | 850 - 1190 | 300 - 500 |
| Dosagem de agente (g/L) | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Agitação (rpm) | 200 | 200 | 100 | 100 |
| Tempo de contato (h) | 12 | 12 | 12 | 12 |

Fonte: autor.

Finalmente, assume-se que as melhores condições para o tratamento da DAM mediante a calcita biogênica são: tamanho de grão de 300-500 μm , dosagem de 20g/L, agitação de 100rpm e tempo de contato de 12h. Escolheu-se a taxa de agitação menor pensando no Mn, o metal que apresenta uma maior dificuldade em se remover e considerando ainda que com uma menor taxa de agitação se conseguiu uma melhor remoção de Mn nos ensaios preliminares. Consequentemente, as condições indicadas foram consideradas para realizar os ensaios posteriores.

6.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os ensaios isotérmicos realizaram-se com amostra de DAM e com solução sintética, cujas características iniciais amostram-se nas tabelas 34 e 35 respectivamente. Destaca-se os maiores valores de ferro e pH da DAM em comparação com a solução sintética. Nas mesmas tabelas apresentam-se os dados experimentais de interesse obtidos nos ensaios isotérmicos com a calcita biogênica para a DAM e a solução sintética.

Nos ensaios isotérmicos com DAM (Tabela 34), o alumínio apresenta 100% de remoção com todas as dosagens exceto com 0,25g/L. No caso do ferro, a concentração residual no equilíbrio do mesmo vai diminuindo ao aumentar a dosagem de calcita biogênica, porém obtiveram-se melhores capacidades de remoção com dosagens baixas. A tendência observada para o ferro também observa-se para o manganês, mostrando concentrações residuais menores ao aumentar a dosagem do agente porém, alcançando melhores capacidades de adsorção com dosagens menores (para 0,5 e 1g/L).

Tabela 34. Caracterização e pH inicial da DAM; parâmetros obtidos nos ensaios isotérmicos com a DAM; Q_e e C_e representam a quantidade adsorvida e a concentração de adsorbato no equilíbrio respectivamente; dosagem= dosagem de calcita biogênica

| | pH | Al | | Fe | | Mn | |
|---------------|------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Inicial | 4,78 | 3,25mg/L | 44,2mg/L | 15,55mg/L | | | |
| Dosagem (g/L) | | C_e (mg/L) | q_e (mg/g) | C_e (mg/L) | q_e (mg/g) | C_e (mg/L) | q_e (mg/g) |
| 0,25 | 5,59 | 2 | 5 | 37,7 | 26 | 15,5 | 0,2 |
| 0,5 | 6,11 | 0 | 6,5 | 26,9 | 34,6 | 9,3 | 12,5 |
| 1 | 6,23 | 0 | 3,25 | 17,6 | 26,6 | 3,6 | 11,95 |
| 1,5 | 6,32 | 0 | 2,17 | 9,5 | 23,13 | 3,1 | 8,3 |
| 2 | 6,47 | 0 | 1,62 | 4,95 | 19,62 | 2,8 | 6,37 |
| Controle | 4,65 | 3,2 | | 45,05 | | | 15,45 |

Tabela 35. Caracterização e pH inicial da solução sintética; parâmetros obtidos nos ensaios isotérmicos com solução sintética

| | pH | Al | | Fe | | Mn | |
|---------------|------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Inicial | 3,96 | 5,8mg/L | 37,3mg/L | 15,1mg/L | | | |
| Dosagem (g/L) | | C_e (mg/L) | q_e (mg/g) | C_e (mg/L) | q_e (mg/g) | C_e (mg/L) | q_e (mg/g) |
| 0,25 | 4,77 | 1,8 | 16 | 28,2 | 36,4 | 15,7 | 3,2 |
| 0,5 | 5,04 | 0,41 | 10,78 | 24 | 26,6 | 14,95 | 3,1 |
| 1 | 5,9 | 0 | 5,8 | 12,6 | 24,7 | 15,95 | 0,55 |
| 1,5 | 5,88 | 0 | 3,87 | 5,3 | 21,3 | 16,25 | 0,17 |
| 2 | 5,98 | 0 | 2,9 | 4,35 | 16,47 | 16,8 | -0,15 |
| Controle | 3,89 | 5,4 | | 36,5 | | | 15,1 |

Fonte: autor.

Observando os parâmetros obtidos nos ensaios isotérmicos com solução sintética (Tabela 35), o alumínio apresenta 100% de remoção ao aplicar uma dosagem superior a 0,5g/L. No caso do ferro, o comportamento é similar ao experimentado com a DAM, diminuindo a concentração residual com maior dosagem de calcita enquanto que melhores capacidades de adsorção foram encontradas com menores dosagens. Por outro lado, o manganês apresenta valores muito altos de concentração residual para todas as dosagens experimentadas, demonstrando, neste caso, uma baixa capacidade de adsorção. Pode se observar como parece existir uma tendência ao aumentar a concentração residual com o aumento da dosagem, contrário do acontecido com os testes com a DAM. Assim mesmo, encontram-se maiores valores de adsorção com baixas dosagens de calcita.

Avaliando o pH dos ensaios realizados podemos ter uma ideia aproximada dos mecanismos acontecidos na remoção, lembrando que a um pH maior do que corresponde ao produto de solubilidade do hidróxido do metal, a remoção é atribuída à precipitação. Observa-se que o pH inicial da DAM é maior que o da solução sintética (Tabelas 34 e 35, respectivamente), provocando, conseqüentemente, maiores valores de pH final nos ensaios. Nas mesmas tabelas, podemos observar uma tendência em aumento do pH com o aumento da dosagem de calcita, o que geralmente provoca uma maior remoção dos metais. Esta mesma tendência foi encontrada por Masukume *et al.* (2014), atribuindo a maior remoção de metais com uma maior dosagem a um maior número de lugares ativos disponíveis no agente neutralizador/sorvente.

No caso do Al, como anteriormente citado, seu hidróxido começa a precipitar a pH baixo, geralmente a $\text{pH} > 5$ (FAULKNER, 1996). Devido a esse fato, não podemos afirmar que nestes experimentos o Al tenha sido removido ao 100% por processos de sorção, pois na maioria das dosagens utilizadas, embora sendo baixas, alcançou-se um $\text{pH} > 5$. No caso do Fe, lembramos que o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ começa a precipitar a $\text{pH} > 4$ (EPA, 1983), pelo que a mesma conclusão pode se realizar para o ferro. Além disso, precipitados de uma cor laranja-amarelada foram encontrados na solução, indicando a precipitação de hidróxido férrico.

No caso do Mn, a remoção sofrida nos ensaios se atribui a mecanismos de sorção ou co-precipitação com o Fe, pois como anteriormente comentado, o hidróxido de Mn começa a precipitar a $\text{pH} > 9$ (FAULKNER, 1996), valor não alcançado nestes ensaios. Esta afirmação está em conformidade com a realizada por Masukume *et al.* (2014), que também atribuiu à adsorção a remoção de Mn acontecida no seu estudo com calcita biogênica.

Mecanismos diferentes da precipitação durante a remoção do Mn mediante materiais carbonatados também têm sido reportados por outros autores. Silva *et al.* (2010), afirma que estudos prévios têm demonstrado a adsorção do Mn^{2+} na calcita em concentrações inferiores a aquelas definidas pelo produto de solubilidade de $MnCO_3$. Na mesma linha, o mesmo autor sugere que em seu estudo, o manganês foi substituído pelo cálcio da superfície da pedra calcária, estando em concordância com Pingitore *et al.* (1988).

A modo de entender melhor a relação entre q_e e C_e , ilustra-se a seguir (Figura 27) a representação gráfica de q_e vs C_e para alumínio, ferro e manganês com solução sintética e ferro e manganês com DAM. Não foi possível estabelecer uma relação entre q_e e C_e para o alumínio com DAM devido a que o mesmo foi removido em quase todas as dosagens aplicadas.

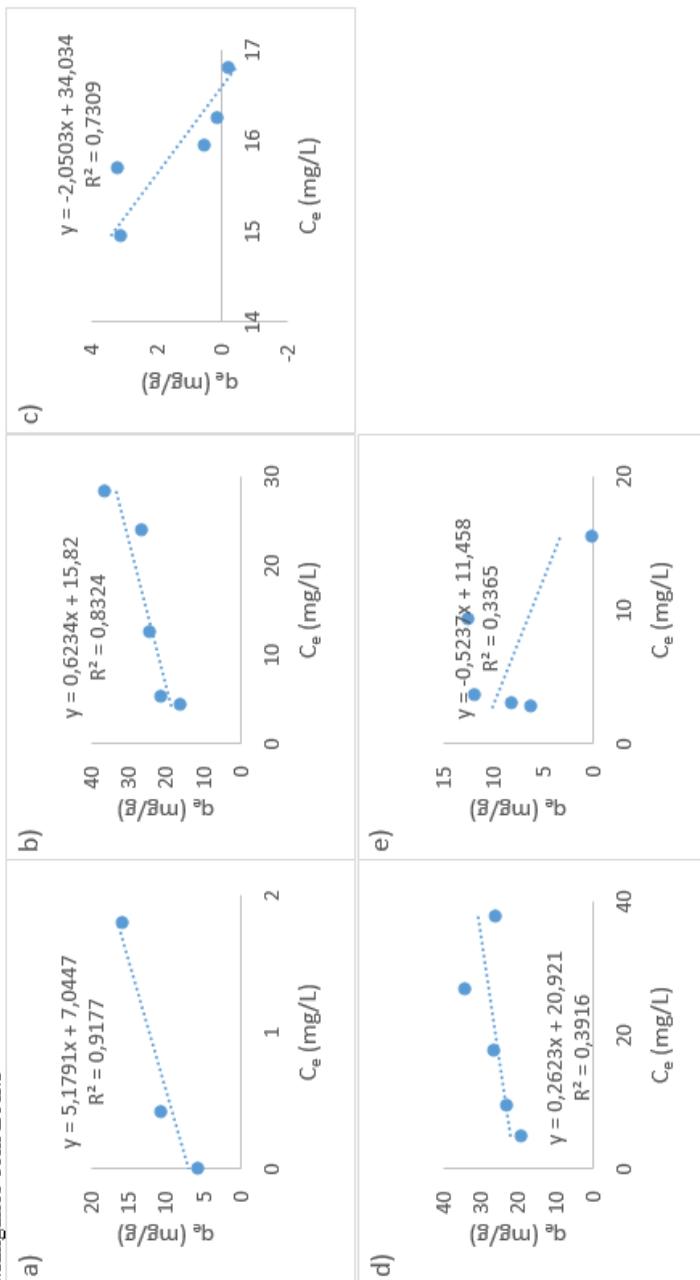
Na Tabela 36 apresentam-se os valores obtidos pelos diferentes modelos para o estudo das isotermas de adsorção. Observa-se que, devido aos elevados coeficientes de correlação (R^2) encontrados, alumínio e ferro se ajustam melhor à isoterma de Langmuir, demonstrando mecanismos de quimissorção (SEPTHUM *et al.*, 2007) no processo de sorção para estes metais.

Tabela 36. Parâmetros isotérmicos obtidos da linearização dos modelos avaliados. *Em todos os casos o Al foi 100% removido, fato que impede a realização das isotermas

| Modelo | | DAM | | Solução sintética | | |
|------------|---------------------|---------|---------|-------------------|---------|------------------------|
| | | Fe | Mn | Al | Fe | Mn |
| Linear | R^2 | 0,3916 | 0,3365 | 0,9177 | 0,8324 | 0,7309 |
| | k_d (L/g) | 0,2623 | 0,5237 | 5,1791 | 0,6234 | 2,0503 |
| Langmuir | R^2 | 0,9395 | 0,7696 | 0,9857 | 0,9116 | 0,1197 |
| | q_m (mg/g) | 29,5858 | 0,1826 | 16,6113 | 38,4615 | 0,0262 |
| | k_{ads} (L/mg) | 0,5961 | 0,2524 | 10,3793 | 0,1708 | 0,0623 |
| Freundlich | R^2 | 0,6286 | 0,4843 | 0,0755 | 0,8392 | 0,6738 |
| | K_f (L/g) | 14,6893 | 64,1800 | 209,797 4 | 11,2954 | 3,03*10 ^{^39} |

Fonte: autor.

Figura 27. Representação gráfica de q_e vs C_e para a) Alumínio, b) Ferro e c) Manganês com solução sintética, e d) Ferro e e) Manganês com DAM



Altas capacidades de sorção foram encontradas para os casos do ferro ($q_m=29,5858\text{mg/g}$ com DAM e $q_m=38,4615\text{mg/g}$ com solução sintética) e o alumínio ($q_m=16,6113\text{mg/g}$ com solução sintética) segundo o modelo de Langmuir.

No caso do manganês, encontram-se baixos coeficientes de correlação na linearização dos modelos avaliados, o que dificulta a classificação em algum modelo concreto. O maior coeficiente de correlação encontrado para o manganês corresponde com o modelo linear ($R^2= 0,7309$). Assim, as capacidades máximas de adsorção (q_m) encontradas para o manganês mediante a aplicação do modelo de Langmuir não apresentam validade.

A seguir compara-se o potencial para remover os metais de interesse mediante a utilização dos grãos das conchas de ostra com outros materiais de origem natural. Na Tabela 37 apresentam-se as eficiências de remoção de vários materiais para os metais de interesse, onde, com intenção de realizar uma comparação, se colocaram as eficiências obtidas nos ensaios isotérmicos do presente estudo. Na Tabela 38 são comparadas as capacidades máximas de adsorção obtidas no presente estudo com as obtidas por outros materiais encontrados na bibliografia.

Tabela 38. Comparação das capacidades de adsorção de Al, Fe e Mn obtidas no presente estudo com as encontradas na bibliografia; SS= solução sintética

| Material | Capacidade sorção (mg/g) | | | Condições | Referência |
|-------------------|-----------------------------|-------|-------|---|-------------------|
| | Al | Fe | Mn | | |
| Quitina | 20,144 | | | Sistema em batelada; 0,15g/L quitina e SS | TARPANI (2012) |
| Zeólita | | | 10,75 | Sistema em batelada com SS | VISTUBA (2010) |
| Calcita biogênica | 16,61 | 38,46 | 0,026 | SS | Presente estudo |
| | | 29,58 | 0,18 | DAM | |

Fonte: autor.

Tabela 37. Comparação das eficiências de remoção de Al, Fe e Mn obtidas no presente estudo com as encontradas na bibliografia; SS=solução sintética

| Material | Eficiência remoção (%) | | | Condições | Referência |
|-------------------------------|------------------------|-------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | Mn | Fe | Al | | |
| Ostra | 27,1 | - | - | Sistema "Batch" com SS | YAN-JIAO <i>et al.</i> (2010) |
| Quitina Comercial | 95 | | | | |
| Cabeça de Camarão | 71 | 96 | | Água do Rio Sangão após 24h | NÚÑEZ-GÓMEZ <i>et al.</i> (2014) |
| Ostra | 54,4 | 100 | 100 | Sistema "Batch" com DAM | MASUKUME <i>et al.</i> (2014) |
| Mexilhão | - | 99,99 | - | Sistema "Batch" com SS | LIU <i>et al.</i> (2009) |
| Ostra | 18 | 84,63 | 99,04 | Teste piloto <i>in situ</i> ; DAM | BAE <i>et al.</i> (2010) |
| Cinzas | 92,2 | | | pH=8,5 e 1,5mg/L Mn | SHARMA <i>et al.</i> (2007) |
| Areias revestidas de Mn | 90 | | | pH=9 | |
| Areias revestidas de Mn (BIM) | 100 | | | pH=9 | LEE <i>et al.</i> (2009) |
| Resíduos da casca de coco | 94 | | | Água industrial sintética | ABDULRASAQ & BASIRU (2010) |
| Calcita geológica | 42,6 | | | DAM, pH=8, dosagem=8,3g/L | SILVA, A. M. <i>et al.</i> (2010) |
| Ostra | 82 | 88,8 | 100 | DAM; dosagem=2g/L | |
| | 9,39 | 88,34 | 100 | SS e dosagem=2g/L | Presente estudo |

Fonte: autor.

Em ambas tabelas pode se comprovar como os valores obtidos no presente estudo são equiparáveis ou até melhores em alguns casos que os conseguidos por outros autores mediante a utilização de agentes de origem natural, para os casos de alumínio e ferro.

No caso do manganês, o valor de maior interesse é a eficiência de remoção obtida com o efluente da DAM. A importante diferença encontrada nas eficiências de remoção entre a DAM e a solução sintética, no caso do manganês, pode ser explicada por vários fatores. Uma possível explicação pode ser devido à co-precipitação com o Fe. Como já comentado, a DAM apresentou uma concentração maior de ferro que a solução sintética, o que levou a uma maior precipitação de hidróxido férrico e, conseqüentemente, poderia ter levado a uma maior co-precipitação de manganês junto com o ferro.

Uma outra explicação pode ser devido às diversas interações que podem existir no efluente da DAM e que não existem na solução sintética, o que pode levar à remoção de Mn por outras vias.

A diferença de pH inicial entre as soluções também pode ser uma outra possível explicação, pois o pH é um dos parâmetros ambientais mais importantes. O pH tem influência tanto na dissociação como também na química dos metais presentes na solução (DAHIYA *et al.*, 2008), afetando vários processos e reações como a hidrólise, a complexação mediante ligantes orgânicos e inorgânicos e as reações redox de precipitação (CASAS *et al.*, 2000; CORAPCIOGLU & HUANG, 1987), que poderiam ter acontecido durante os ensaios com a DAM, o transporte ou a armazenagem.

É impreterível salientar que os valores obtidos nos ensaios correspondentes aos estudos isotérmicos correspondem a dosagens baixas de calcita biogênica, visando remover os metais via mecanismos de sorção. Por conseguinte, é presumível que a aplicação de maiores dosagens de calcita, levariam a maiores eficiências e capacidades de remoção dos metais. Esse fato é de maior importância na remoção do manganês, como ficou explícito nos ensaios preliminares e nos ensaios comparativos, onde se observou a importância da dosagem para conseguir uma boa remoção de Mn.

6.6. ESTUDOS CINÉTICOS

A remoção de metais dissolvidos mediante a calcita pode se diferenciar em duas etapas bem definidas. Existe uma rápida diminuição da concentração inicial da espécie metálica onde a remoção é atribuída à quimiossorção, enquanto que a seguinte etapa acontece de forma mais devagar e é atribuída à precipitação superficial ou co-precipitação (MCBRIDE, 1979; MCBRIDE, 1980; FRANKLIN & MORSE, 1983; FULLER & DAVIS, 1987; ZACHARA *et al.*, 1991).

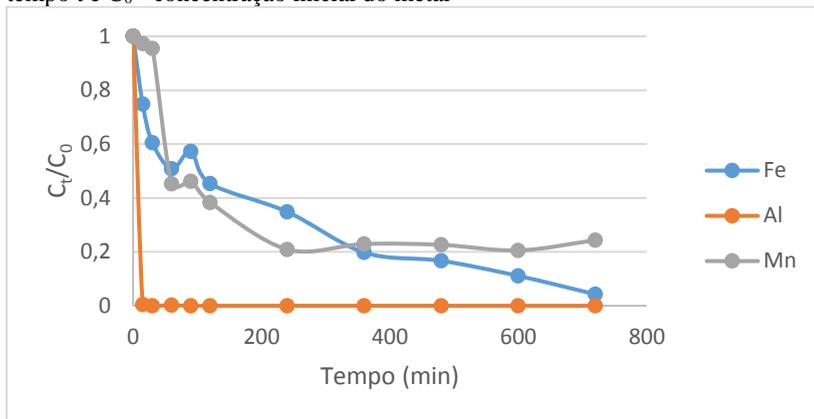
Segundo Du *et al.* (2011), na mesma linha, explica a rápida taxa de sorção inicial pela grande quantidade de locais ativos disponíveis no sorvente. Com a cobertura progressiva da superfície da calcita pelos precipitados metálicos, os lugares disponíveis e o CO_3^{2-} liberado pelo sorvente se reduzem significativamente, provocando uma diminuição na taxa de sorção.

A segunda etapa, segundo Prieto *et al.*, (2003), se descreve como um equilíbrio parcial, onde o sólido inicial torna-se isolado da solução aquosa pelo revestimento dos sólidos secundários, sendo que o tempo de equilíbrio parcial depende de cada metal.

Com exceção do Al, que é rapidamente removido, pode se diferenciar claramente na Figura 28, para o Fe e o Mn, as duas etapas acima citadas. Até os 60min, Fe e Mn reduzem a sua concentração de forma bem rápida, e é a partir de então que a taxa de remoção torna se bem mais lenta.

Consequentemente, de acordo às teorias expostas, é suposto que a remoção inicial de Fe e Mn (até uns 60min) é devida a processos que envolvem a quimiossorção, e a partir de então atribuímos a remoção a outros mecanismos, principalmente relacionados à precipitação. Assim, assume-se que nos experimentos que correspondem a este ponto, segundo a teoria exposta e nas condições experimentais anteriormente mencionadas, a sorção é responsável por 48,19% e 54,79% da remoção total que experimentaram ferro e manganês, respectivamente.

Figura 28. Variação da razão da concentração (C_t/C_0) para Al, Fe e Mn em função do tempo mediante os grãos das conchas de ostra; C_t = concentração do metal no tempo t e C_0 = concentração inicial do metal



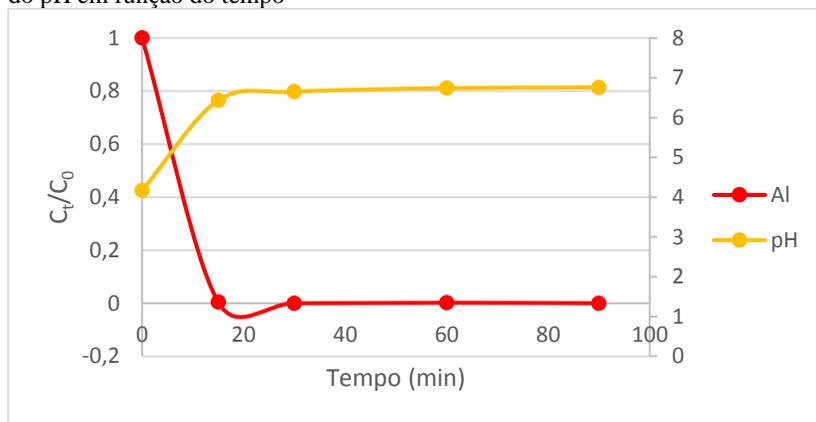
Fonte: autor.

Pode-se constatar, seguindo na Figura 28, que tanto ferro como manganês, apresentam um comportamento bem similar durante todo o tempo experimental. Porém, observa-se que, no caso do Fe, chega-se a uma concentração praticamente zero aos 700min; em contraste, no caso do Mn, este parece aumentar levemente a sua concentração nas horas finais. Um comportamento similar do Mn aconteceu nos estudos cinéticos com casca de camarão efetuados por Núñez-Gómez (2014), atribuindo esse fato à dessorção e liberação de Mn.

A seguir, a modo de compreender melhor o processo de remoção que sofreu cada metal de forma individual, avalia-se o comportamento de cada metal específico junto com a evolução do pH.

No caso do Al (Figura 29), este é rapidamente removido, sendo que aos 15min a concentração resultante é igual a zero. Esta rápida remoção inicial observa-se que coincide com o intervalo onde o pH sofre um maior aumento, passando de um pH=4,17 a 6,43. Este aumento de pH, pode levar à precipitação do alumínio, pelo que, conseqüentemente, a remoção do Al pode ser devida tanto a mecanismos de sorção como à precipitação química, sendo impossível saber qual é o peso de cada mecanismo na remoção do metal.

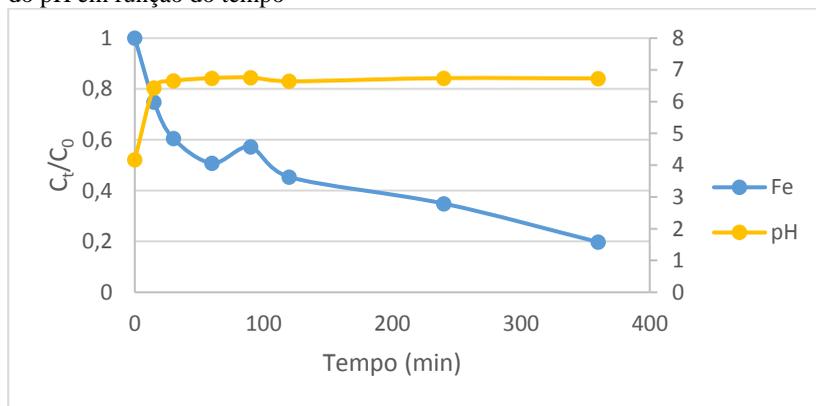
Figura 29. Variação da razão da concentração inicial (C_t/C_0) para Al e evolução do pH em função do tempo



Fonte: autor.

Ao estudar em detalhe o caso do Fe (Figura 30), observa-se como inicialmente a taxa de remoção é bem alta, coincidindo com a maior taxa de elevação do pH. Paulatinamente, conforme o pH vai se estabilizando, a taxa de remoção de Fe também vai diminuindo. Assim como no caso do Al, o pH alcançado nos primeiros pontos já faz possível a precipitação do hidróxido férrico, pelo que torna se difícil diferenciar qual é a importância de cada mecanismo em cada momento no processo de remoção do metal.

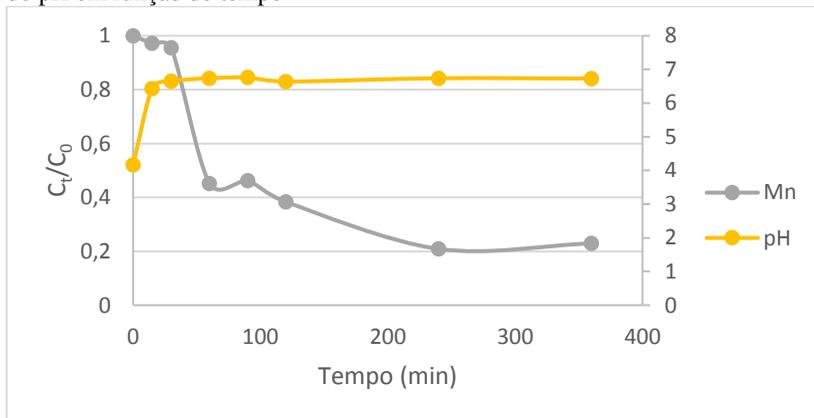
Figura 30. Variação da razão da concentração inicial (C_t/C_0) para Fe e evolução do pH em função do tempo



Fonte: autor.

Ao interpretar os mecanismos de remoção do Mn com ajuda do pH (Figura 31), observamos, de forma geral, como o comportamento do Mn é muito parecido ao do Fe. Porém, o Mn começa com uma taxa de remoção muito baixa nos primeiros pontos, mas a partir de então, experimenta uma rápida taxa de remoção até chegar ao minuto 60. Esta rápida taxa de remoção, se atribui a mecanismos via sorção ou à co-precipitação com o Fe. Igualmente, a remoção de Mn obtida no ensaio, se atribui a esses mecanismos, lembrando que para precipitar como hidróxidos é necessário de um pH bem maior. Considerando que o perfil do Mn é bem parecido ao do Fe até o minuto 240, existe a suspeita de que a remoção do Mn, até esse minuto, é devida principalmente à co-precipitação com o Fe.

Figura 31. Variação da razão da concentração inicial (C_t/C_0) para Mn e evolução do pH em função do tempo



Fonte: autor.

A seguir, comparam-se as concentrações residuais obtidas nos ensaios com os valores exigidos pela legislação vigente para os diferentes metais (Tabela 39). Observa-se que, no caso do Al, rapidamente consegue-se chegar dentro dos valores estabelecidos pela legislação; com o Fe, após 720min se consegue uma água dentro dos padrões exigidos e, finalmente, com o manganês, embora não consegue se alcançar valores dentro dos estabelecidos pela legislação, a remoção alcançada é notável, tendo em consideração que a concentração inicial (14,6mg/L) foi maior que uma ordem de magnitude do que a concentração final.

Tabela 39. Comparação dos valores obtidos no ensaio cinético com os valores máximos permitidos para águas de classe 3 da Resolução CONAMA 357 de 2005

| Parâmetro | Valor máximo permitido | Valor experimental | Tempo (min) |
|------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------|
| Alumínio (mg/L) | 0,2 | 0 | 30 |
| Ferro (mg/L) | 5 | 2,1 | 720 |
| Manganês (mg/L) | 0,5 | 3,05 | 240 |
| pH | 6-9 | 6,65 | 30 |

Fonte: autor.

Na Figura 32 podem se observar os gráficos de regressão linear obtidos para os modelos escolhidos para estudar a cinética dos metais de interesse pela calcita biogênica. Na tabela resumo (Tabela 40), observamos os parâmetros mais importantes de cada modelo.

Para realizar o modelo de pseudo-primeira ordem é preciso utilizar os valores de adsorção no equilíbrio ($q_{e \text{ (Exp)}}$) conseguidos nos ensaios isotérmicos. Devido a que os experimentos cinéticos foram realizados com DAM, os valores de $q_{e \text{ (Exp)}}$ considerados também foram os obtidos com os ensaios com DAM para Fe e Mn. Porém, no caso de Al, se utilizou o valor conseguido com a solução sintética devido a que com a DAM não se conseguiu realizar o estudo isotérmico.

Observamos que Al e Fe se encaixam com o modelo de pseudo-segunda ordem, apresentando coeficientes de correlação elevados. Consequentemente, se assumem mecanismos de quimiossorção na remoção dos metais pela calcita biogênica. Esta afirmação faz sentido, pois estes metais foram bem modelados mediante a isoterma de Langmuir, também relacionada com mecanismos químicos de sorção. Consequentemente, como afirma o modelo, para estes metais, a velocidade de adsorção é dependente da quantidade do íon na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. Um ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem para estes metais também foi reportado por Núñez-Gómez (2014) utilizando casca de camarão como sorvente.

Tabela 40. Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos estudados. K_2 : constante de velocidade de adsorção; q_e (Calc): quantidade calculada sorvida no equilíbrio; q_e (Exp): quantidade experimental sorvida no equilíbrio; E_r : erro relativo; h^e : velocidade inicial de adsorção

| Modelo | Parâmetros cinéticos | Alumínio | Ferro | Manganês |
|-----------------------|----------------------|----------|----------|----------|
| Pseudo-Primeira Ordem | R^2 | 0,3665 | 0,7024 | 0,8112 |
| | K_1 (L/Min) | 1,0E-04 | 2,0E-04 | 9,7E-03 |
| | q_e (Exp) (mg/g) | 16,611 | 29,586 | 0,1826 |
| | q_e (Calc) (mg/g) | 16,297 | 28,171 | 0,109 |
| | E_r (%) | 0,945 | 2,391 | 20,153 |
| Pseudo-Segunda Ordem | R^2 | 1 | 0,9501 | 0,5787 |
| | K_2 (g/mg*min) | 30,128 | 1,86E-02 | 2,23E-02 |
| | q_e (Exp) (mg/g) | 0,615 | 2,710 | 0,9 |
| | q_e (Calc) (mg/g) | 0,615 | 2,934 | 0,324 |
| | E_r (%) | 0 | 3,817 | 88,89 |
| | h^e (mg/g*min) | 11,403 | 0,160 | 2,35E-03 |

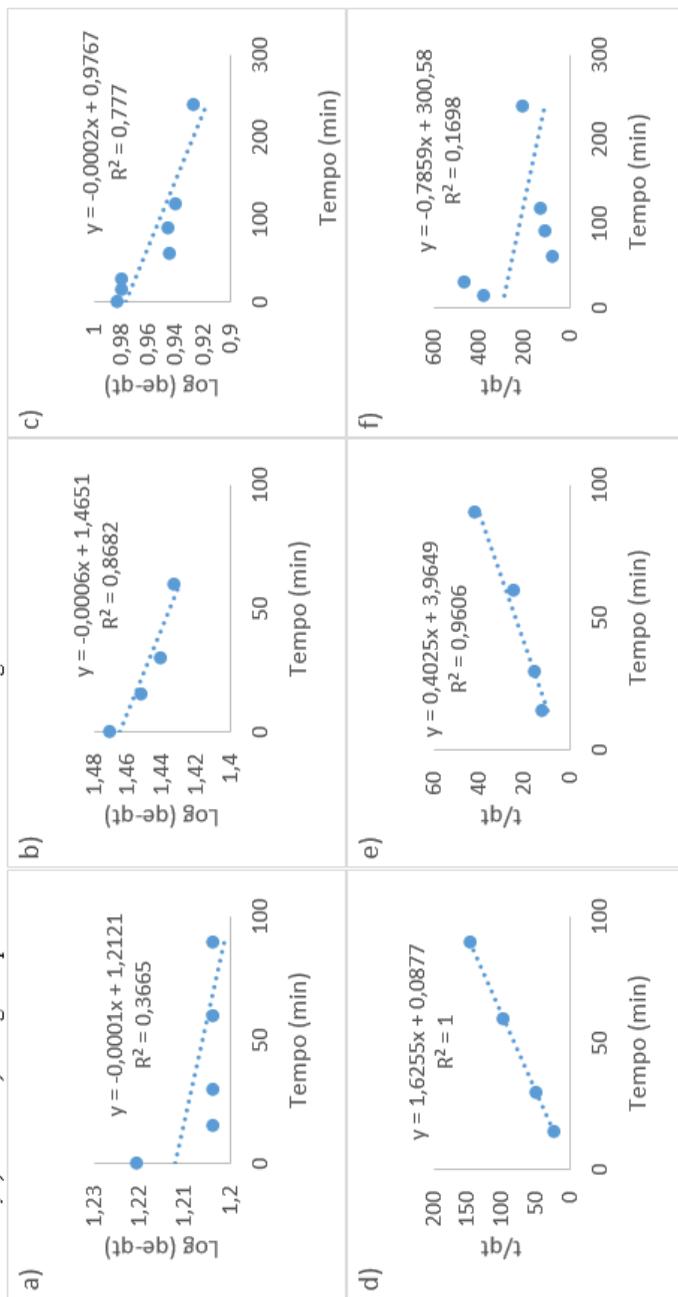
Fonte: autor.

Ao examinar os parâmetros cinéticos de Al e Fe, observamos que a quantidade calculada sorvida no equilíbrio (q_e (Calc)) é bem similar à quantidade experimental sorvida no equilíbrio (q_e (Exp)) obtida nesse ensaio, apresentando, no pior dos casos, um erro relativo de 3,817% (no caso do ferro). Esse fato confirma ainda mais a adequação dos dados experimentais no modelo de pseudo-segunda ordem.

Por contra, observa-se que o Mn apresenta baixos coeficientes de correlação para os modelos avaliados, sendo o modelo de Pseudo-Primeira Ordem o que apresentou uma melhor correlação ($R^2=0,8112$). Conseqüentemente, com um coeficiente de correlação baixo não pode se realizar nenhuma afirmação quanto aos mecanismos de sorção acontecidos durante a remoção do Mn pela calcita biogênica.

Outro parâmetro interessante a ser avaliado é a velocidade inicial de sorção (h^e) dos diferentes metais pelos grãos das conchas de ostra. Observa-se que o alumínio apresenta uma velocidade inicial de sorção muito grande, seguida de Fe e finalmente o Mn.

Figura 32. Linearização das cinéticas de a) Alumínio, b) Ferro e c) Manganês para o modelo de Pseudo-Primeira ordem e d) Alumínio, e) Ferro e f) Manganês para o modelo de Pseudo-Segunda ordem



Fonte: autor.

6.7. ENSAIOS EM REGIME DE FLUXO CONTÍNUO

Com estes ensaios, com já citado, procurou-se avaliar o comportamento do material neutralizador/sorvente escolhido para tratar um maior volume de DAM, e assim, ter uma ideia aproximada do potencial do mesmo para ser utilizado num sistema passivo de tratamento de DAM ao realizar a função de material gerador de alcalinidade. Para isso, a seleção de umas condições experimentais adequadas se faz necessário.

Na hora de escolher o tamanho de grão a ser utilizado, algumas contradições têm sido reportadas por Ayora *et al.* (2013) para a pedra calcária, as quais, devido apresentar a mesma composição química e realizar a mesma função como material alcalino, podem ser extrapoladas à calcita biogênica. Segundo ele, os grãos mais grossos (como uma ervilha) asseguram uma alta condutividade hidráulica e apresentam grandes poros onde abrigar os precipitados. Porém, apresentam uma baixa área superficial específica e taxa de reação. Por outro lado, os grãos mais finos oferecem reações mais eficientes e rápidas, mas exibem uma baixa condutividade hidráulica (AYORA *et al.*, 2013) o que pode levar a um entupimento mais rápido da coluna.

Em virtude do dilema exposto, decidiu-se, inicialmente, por realizar os ensaios com o tamanho de grão médio ($300 < \varnothing < 500 \mu\text{m}$), com o qual tinham se realizado os outros experimentos. Porém, rapidamente observaram-se os problemas de entupimento e passivação que sofre a calcita ao tratar a DAM em experimentos em fluxo contínuo, amplamente conhecidos na bibliografia (SOLER *et al.*, 2008; AYORA *et al.*, 2013).

A dissolução da calcita provoca a liberação do Ca^{2+} da mesma que, ao entrar em contato com o SO_4^{2-} presente na solução, provoca a precipitação do gesso (CaSO_4) na superfície da calcita, impedindo que a mesma seja dissolvida, fato que se conhece como passivação (OFFEDDU *et al.*, 2015). Como consequência disso, o pH na saída cai e deixam de serem removidos os metais. Além disso, pode acontecer o entupimento da coluna devido à redução da permeabilidade, pois se obstrui o espaço entre os poros (OFFEDDU *et al.*, 2015).

Ademais, e segundo o mesmo autor, a precipitação dos oxihidróxidos de metal também provoca serias limitações, pois pode impedir a circulação homogênea da solução através da coluna e provocar a formação de trajetórias de fluxo preferencial e finalmente a obstrução da coluna.

Com o intuito de melhorar o tempo até a passivação, se utilizaram grãos de um tamanho maior ($850 < \varnothing < 1190 \mu\text{m}$), pois estes fornecem um

maior espaço entre os grãos. Infelizmente, o resultado final foi o mesmo às poucas horas do início. Finalmente, se escolheram pérolas de concha de ostra ($1,19 < \emptyset < 2,83\text{mm}$) para realizar os ensaios em regime de fluxo contínuo, obtendo, esta vez, resultados mais satisfatórios.

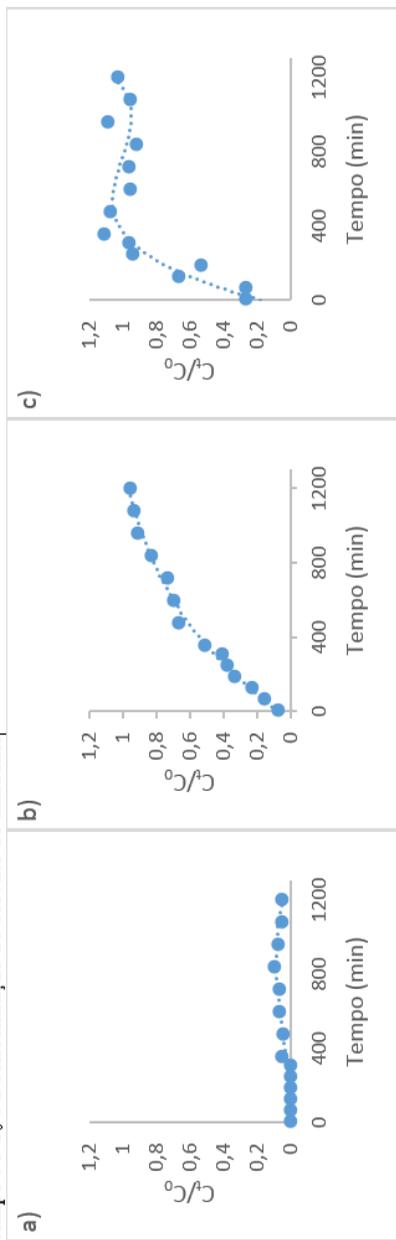
Quanto à vazão, e de acordo a Offeddu *et al.* (2015), se escolheu uma baixa taxa com o objetivo de que o tempo de passivação fosse maior para consequentemente poder realizar o ensaio por mais tempo. Assim, tanto a vazão como a quantidade de calcita foram adotadas em base a Masukume *et al.* (2014), quem estudou a remoção de ferro da DAM com ensaios em sistema de fluxo contínuo utilizando também conchas de moluscos.

Finalmente, os ensaios se realizaram com o preenchimento da coluna com 50g de pérolas de concha de ostra, com uma vazão de 5mL/min e um TDH de 4,2min. Com estas condições experimentais se conseguiu tratar uns 6,5L de DAM durante 22h de experimento.

As curvas de ruptura que se obtiveram nos ensaios em regime de fluxo contínuo para os metais de estudo se apresentam na Figura 33. Observa-se que no caso do Al (Figura 33a), a calcita não chegou à saturação pelo que a análise da curva de ruptura não foi realizada para este metal. No caso do ferro (Figura 33b), a curva de ruptura apresenta uma tendência crescente em forma ligeiramente convexa alcançando se a saturação da calcita aos 1200min desde o início do experimento. No caso do manganês (Figura 33c), observa-se que a calcita alcança a saturação aos 300min do início, sofrendo uma serie de flutuações no limite da saturação a partir desse momento. Para realizar a linearização dos modelos se escolheram os tempos de saturação de 1200min para o ferro e 300min para o manganês.

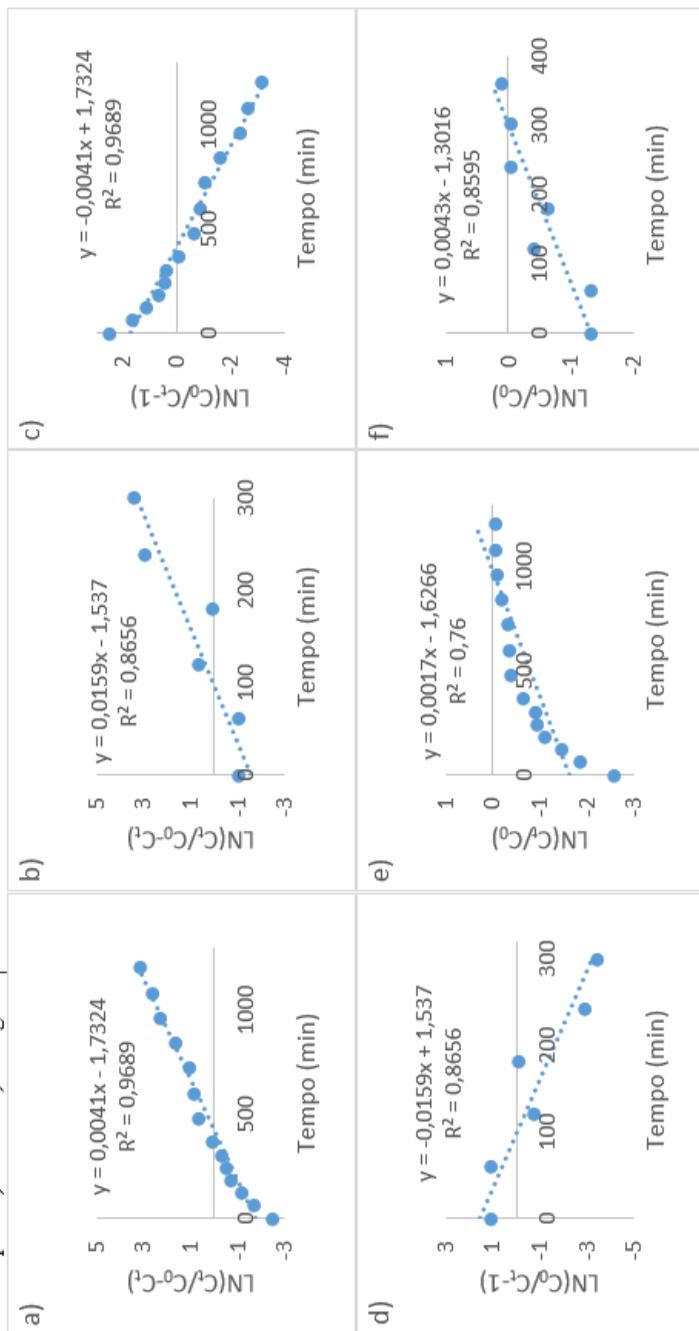
Na Figura 34 observamos a linearização dos modelos que foram aplicados para o estudo da curva de ruptura de Fe e Mn e na Tabela 41 apresentam-se os parâmetros de interesse que nos fornecem os modelos citados. Observa-se que o ferro apresenta uma boa correlação ($R^2=0,9689$) com o modelo de Yoon-Nelson e o modelo de Thomas, enquanto que com o modelo de Bohart-Adams pode-se descartar a sua validade devido à baixa correlação encontrada. A mesma adequação aos modelos expostos também foi obtida por Masukume *et al.* (2014) nas curvas de ruptura obtidas durante a remoção de ferro com conchas de moluscos.

Figura 33. Curvas de ruptura para a) Alumínio, b) Ferro e c) Manganês. Onde C_t é a concentração do sorvato no efluente no tempo t e C_0 é a concentração do sorvato do influente



Fonte: autor.

Figura 34. Linearização dos modelos de Yoon-Nelson para a) Ferro e b) Manganês, Thomas para c) Ferro e d) Manganês e Bohart-Adams para e) Ferro e f) Manganês



Fonte: autor.

Tabela 41. Resultados dos parâmetros de interesse para os modelos aplicados ao estudar a curva de ruptura

| Modelo | Parâmetro | Ferro | Manganês |
|--------------|--|---------|----------|
| Yoon-Nelson | R^2 | 0,9689 | 0,8656 |
| | $K_{YN} (\text{min}^{-1})$ | 0,0041 | 0,0159 |
| | $T (\text{min})$ | 422,537 | 96,667 |
| Thomas | R^2 | 0,9689 | 0,8656 |
| | $K_{Th} (\text{L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1})$ | 0,0041 | 0,0159 |
| | $q_0 (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | 1,7324 | 1,537 |
| Bohart-Adams | R^2 | 0,76 | 0,8595 |
| | $K_{BA} (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ | 0,0017 | 0,0043 |
| | $N_0 (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 956,823 | 302,698 |

Fonte: autor.

Ao avaliar os parâmetros de interesse, observamos que a capacidade de adsorção encontrada para o ferro ($q_0 = 1,7324 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) no presente estudo apresenta um valor mais baixo em comparação com o valor obtido por Masukume *et al.* (2014) ($q_0 = 21,8 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) com as seguintes condições: quantidade sorvente=60g; vazão=5mL/min; tamanho grãos=300< \varnothing <425 μm e concentração inicial de ferro=308,4mg/L.

Esta diferença pode ser explicada por dois fatores: i) pela diferença na concentração inicial de ferro, pois, segundo o mesmo autor, ao aumentar a concentração inicial, os valores de q_0 tendem a aumentar; e ii) pela elevada afinidade da calcita pelo alumínio presente na DAM, evidenciada ao longo de todo o estudo, que prejudica a remoção do ferro.

Observando os parâmetros de interesse para o manganês (Tabela 41), observamos que apresenta correlações baixas ($R^2 < 0,9$) e similares para os três modelos, pelo que conseqüentemente, não pode se afirmar o encaixe em nenhum modelo. Assim mesmo, observamos também uma baixa capacidade de adsorção ($q_0 = 1,537 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), menor que a conseguida por Núñez-Gómez (2014) utilizando casca de camarão como agente ($q_0 = 5,56 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

6.7.1. Sistema DAS-calcita

Vários experimentos com diferentes tamanhos de grão de calcita e distintas porcentagens de calcita e substrato foram desenvolvidos com o propósito de vencer os problemas de entupimento e passivação que se

observaram nos ensaios em regime de fluxo contínuo descendente. Como referência inicial, escolheu-se a combinação utilizada por Rötting *et al.*, (2008b), que fez uma mistura com 25% (v/v) de calcita e 75% (v/v) de substrato de lascas de madeira para tratar DAM em ensaios realizados com coluna em regime de fluxo contínuo.

Em vista do rápido entupimento sofrido, se realizaram, com as mesmas condições, mais experimentos onde a porcentagem sorvente/substrato foi se modificando. Devido ao contínuo fracasso dos experimentos com as condições estabelecidas, se mudou o tamanho de grão para um tamanho maior. Porém, o mesmo fenômeno de obstrução continuava acontecendo ao pouco de começar os ensaios, assim que, finalmente, decidiu-se por tentar os experimentos com o outro substrato escolhido, as espirais de nylon. Infelizmente o mesmo resultado foi alcançado. Na Tabela 42 apresentam-se as diferentes condições experimentais que se utilizaram nos experimentos DAS-calcita.

Tabela 42. Condições experimentais que foram testadas nos ensaios DAS-calcita

| Tamanho conchas | Porcentagem grãos conchas (%) | Substrato | Porcentagem substrato (%) | Desempenho |
|------------------------|--------------------------------------|------------------|----------------------------------|-------------------|
| 300 - 500 μ m | 25 | Serragem | 75 | Entupiu |
| 300 - 500 μ m | 50 | Serragem | 50 | Entupiu |
| 300 - 500 μ m | 80 | Serragem | 20 | Entupiu |
| 1,19 - 2,83mm | 33,3 | Serragem | 66,6 | Entupiu |
| 300 - 500 μ m | 33,3 | Nylon | 66,6 | Entupiu |

Fonte: autor.

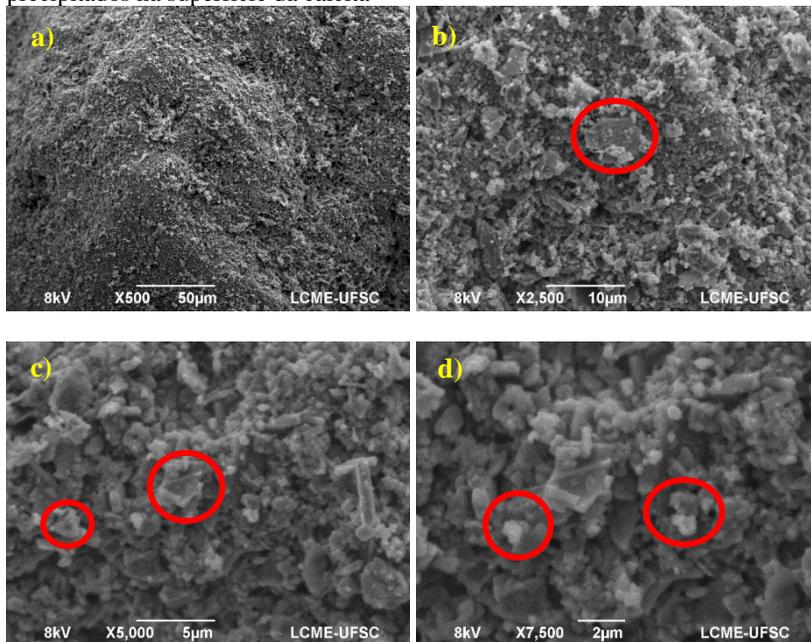
6.8. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO PROCESSO DE SORÇÃO

Uma porção da concha de ostra de granulometria média (300< \varnothing <500 μ m) foi tratada com DAM até se atingir saturação do agente neutralizante/sorvente com o intuito de comparar por microscopia eletrônica e EDS o material saturado de metais com o material inicial.

Na Figura 35 apresentam-se as micrografias obtidas das conchas de ostra saturadas de metais após tratamento. Pode se observar que, na micrografia a), em comparação com as micrografias das conchas de ostra bruta (Figura 20), parece que a superfície da calcita é mais porosa, fato que pode ser atribuído à liberação do Ca^{2+} e o HCO_3^- ao meio quando a calcita entra em contato com o efluente ácido da DAM. Assim, a microestrutura consistente em camadas laminares presente nas conchas de ostra bruta desaparece após o tratamento.

Nas micrografias com uma magnificação maior (b, c e d) aparecem uns sólidos incrustados na superfície da calcita após o tratamento. Isso pode ser indicativo de mecanismos de sorção superficial durante a remoção de Al, Fe e Mn pela calcita biogênica. Du *et al.* (2011), na mesma linha, também atribuíram à precipitação superficial a remoção de Pb, Cd e Zn mediante aragonita e calcita biogênica.

Figura 35. Micrografias da concha de ostra saturada após tratamento com a DAM; a) Magnificação de 500X; b) Magnificação de 2500X; c) Magnificação de 5000X; d) Magnificação de 7500X; Esferas de borda vermelha indicam possíveis precipitados na superfície da calcita



Fonte: autor.

Ao avaliar os resultados fornecidos pela análise EDS (Tabela 43) observa-se que, ao compara-los com os resultados da análise EDS das conchas de ostra bruta (Tabela 16), o Ca se reduz de forma muito importante (de 47,07% a 31,84%). Assume-se que isso é devido, como explicado com anterioridade, à dissolução da calcita e consequente liberação de Ca^{2+} .

Tabela 43. Composição dos grãos da concha de ostra bruta saturada de metais

| Ponto | C (%) | O (%) | Ca (%) | Al (%) | Fe (%) | Mn (%) |
|-----------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 24,51 | 25,1 | 38,83 | 0,85 | 8,18 | 0,94 |
| 2 | 30,82 | 27,25 | 25,71 | 1,24 | 12,41 | 0,96 |
| 3 | 29 | 38,9 | 29,78 | 0,97 | 0,71 | 0,51 |
| 4 | 27,87 | 34,62 | 35,34 | 0,26 | 2,3 | 0,98 |
| 5 | 28,36 | 33,39 | 29,56 | 0,29 | 8,41 | 1,16 |
| \bar{X} | 28,11 | 31,85 | 31,84 | 0,72 | 6,40 | 0,91 |
| σ | 1,5 | 4,5 | 4,2 | 0,36 | 3,92 | 0,16 |

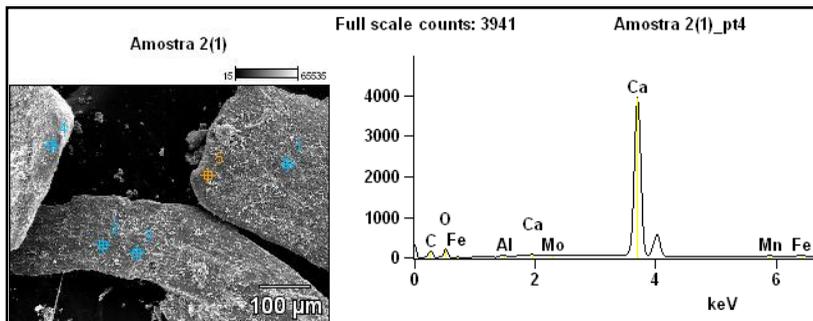
Fonte: autor.

Quanto ao oxigênio e o carbono, é presumível que as suas porcentagens deveriam se reduzir na concha após o tratamento pois também libera se HCO_3 ao meio enquanto se dissolve a calcita. Porém, observa-se que as suas porcentagens aumentam após o tratamento, passando de 30,33 a 31,85% no caso do oxigênio e de 21,26 a 28,11% no caso do carbono.

Este aumento nas porcentagens de oxigênio e carbono nas conchas saturadas assume-se que é devido à precipitação dos metais como óxi-hidróxidos ou hidróxidos metálicos e/ou carbonatos metálicos na superfície da calcita. Cabe lembrar que tanto precipitados metálicos de hidróxidos e oxi-hidroxidos como de carbonatos metálicos na superfície de materiais carbonatados foram reportados por Bae *et al.* (2010) e Du *et al.* (2011), respetivamente.

Assim mesmo, já no gráfico resultante da análise EDS para os grãos da concha de ostra saturada (Figura 36), observa-se a presença de Al, Fe e Mn. A presença dos metais de estudo é verificada quando se percebe que aparecem em todos os pontos onde foi realizada a análise (Tabela 43).

Figura 36. Micrografia dos grãos da concha de ostra bruta saturada (esquerda) escolhida para a análise EDS; observam-se os pontos específicos de análise. Gráfica dos resultados da análise EDS do ponto 4 (direita)



Fonte: autor.

Observa-se que o ferro é o metal que apresenta uma maior porcentagem, seguido por manganês e alumínio. Isso faz sentido, pois o ferro é o metal que encontrava-se em maior concentração no efluente da DAM, seguido por manganês e alumínio.

A presença dos metais de interesse na calcita biogênica suspeita-se que seja devida a mecanismos de sorção, considerando a adsorção superficial e a precipitação superficial os principais mecanismos responsáveis.

Cabe salientar que Al e Fe, na forma de óxidos dos mesmos, também estão presentes nas análises EDS com conchas de ostra bruta, pois existem vários óxidos de metais que compõem a estrutura da concha de ostra, porém, estes encontram-se em uma porcentagem bem menor.

7. CONCLUSÕES

No presente estudo foram utilizadas conchas de ostra e mexilhão como matéria prima. A partir das conchas foram obtidos os três agentes neutralizantes/sorventes de estudo (grãos da concha de mexilhão, grãos da concha de ostra bruta e grãos da concha da ostra calcinada) com os que se avaliou o potencial para tratar a DAM da região Carbonífera Catarinense.

A avaliação do potencial dos agentes para tratar a DAM foi realizada mediante o método estatístico de Taguchi, demonstrando que a concha de ostra calcinada apresenta as melhores eficiências de remoção para os metais de interesse. Porém, outros fatores importantes para a implementação da tecnologia de tratamento foram também considerados, sendo estes a sustentabilidade, o custo e a laboriosidade do processamento dos agentes avaliados.

Assim, em virtude da ponderação realizada entre a eficiência de remoção dos metais e os aspectos do processamento considerados, foram selecionados os grãos da concha de ostra bruta como o agente mais adequado para continuar a pesquisa. As melhores condições de remoção dos metais mediante os grãos das conchas de ostra foram: tamanho de grão de 300 - 500 μ m, dosagem de 20g/L, agitação de 100rpm e tempo de contato de 12h.

O estudo das isotermas de adsorção dos metais com a concha de ostra bruta mostrou um melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir. Assumindo este modelo, encontraram-se as seguintes capacidades máximas de adsorção: 16,61mg/g para Al com solução sintética; 29,58mg/g para Fe com DAM e 0,18mg/g para Mn com DAM. Assim mesmo, alcançaram-se as seguintes eficiências de remoção: 100% para Al; 88,8% para Fe e 82% para Mn ao tratar a DAM com uma dosagem de 2g/L de calcita biogênica. Ao comparar os resultados obtidos com os da bibliografia, verifica-se o potencial que apresenta a calcita biogênica para a remoção dos metais.

Nos estudos cinéticos, constatou-se que após 30min, o alumínio é completamente removido e após 720min obtêm-se uma concentração de ferro abaixo da máxima permitida para águas de classe 3 (aptas para reuso não potável) segundo a Resolução CONAMA 357 de 2005.

Os resultados dos modelos aplicados aos ensaios isotérmicos e cinéticos sugerem que Al e Fe são removidos via quimiossorção, pois existe um melhor ajuste ao modelo isotérmico de Langmuir e ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os metais citados. Porém, com base no fato que os valores de pH alcançados em ambos ensaios foram

superiores aos do limite de solubilidade, assume-se a precipitação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ como o principal mecanismo de remoção, respetivamente.

No caso do manganês, os baixos coeficientes de correlação obtidos nas linearizações dos modelos isotérmicos e cinéticos é atribuída à coexistência de vários mecanismos durante a remoção pela calcita biogênica, sugerindo-se mecanismos simultâneos de sorção, co-precipitação com o ferro e precipitação como carbonato. A precipitação como hidróxido de manganês é descartada, dado que o pH obtido nos ensaios não superou o limite de solubilidade para a precipitação como $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

É impreterível salientar que tanto os ensaios isotérmicos como os cinéticos foram projetados com uma dosagem de calcita biogênica suficientemente baixa para poder estudar e identificar os processos de sorção dos metais, pelo que, considerando ainda os resultados obtidos nos ensaios preliminares e comparativos, é presumível que uma maior dosagem implicaria melhores resultados de remoção dos metais.

Os experimentos em regime de fluxo contínuo descendente apresentaram dificuldades devido à passivação e à obstrução da coluna. As melhores condições experimentais, que permitiram tratar 6,5L de DAM durante 22h de experimento, foram: preenchimento da coluna com 50g de pérolas de concha de ostra ($1,19 < \text{Ø} < 2,83\text{mm}$), vazão de 5mL/min e TDH de 4,2min. Mediante a análise da curva de ruptura no tempo especificado, verificou-se que a calcita não atingiu saturação de alumínio, alcançou a saturação de ferro aos 1200min e finalmente se saturou de manganês aos 300min do início do experimento.

As análises de MEV e de EDS nas conchas de ostra saturada sugerem que, não obstante a remoção dos metais de interesse ser atribuída principalmente à precipitação química, também existem processos de sorção envolvidos na remoção de alumínio, ferro e manganês pela calcita biogênica.

Em vista do exposto, os grãos das conchas de ostra bruta apresentam-se com um grande potencial para ser utilizado num sistema passivo para tratar a DAM gerada na região Carbonífera Catarinense, dado seu baixo custo, sua grande disponibilidade, sua preparação simples e econômica e sua capacidade para remover alumínio, ferro e manganês, assim como para neutralizar a acidez da DAM.

Mediante a utilização dos grãos das conchas de ostra para o tratamento da DAM, assume-se que poderia se obter uma água que atenda os parâmetros dos metais avaliados das águas da classe 3 da Resolução nº357 de 17 de março de 2005, podendo assim utilizar a água tratada para

os vários usos secundários que estabelece a legislação. Isso poderia provocar uma melhora da qualidade dos recursos hídricos da região afetada assim como do ecossistema, beneficiando, em última instância, a população do distrito Carbonífero Catarinense.

Além disso, ao dar um valor agregado às conchas de moluscos, também poderiam se beneficiar os cultivadores e as comunidades das regiões onde existe um cultivo intenso de moluscos da Grande Florianópolis, assim como o setor turístico, pois uma alternativa ao descarte no meio ambiente seria fomentado. Assim mesmo, poderia se conseguir uma melhora econômica por não se precisar do descarte das conchas junto como o lixo convencional.

8. RECOMENDAÇÕES

- Efetuar testes de sorção utilizando solução tampão para avaliar, com o pH controlado, qual mecanismo está envolvido e que importância representa na remoção dos metais;
- Realizar testes de toxicidade antes e após o tratamento da DAM, utilizando organismos bioindicadores para avaliar a eficácia do tratamento em termos de danos biológicos;
- Estudar a aplicação da retrolavagem nos experimentos em sistema de fluxo contínuo descendente com o intuito de fornecer melhores eficiências de remoção dos metais;
- Avaliar o tratamento da DAM mediante a calcita biogênica em um sistema em escala laboratorial o piloto com um fluxo tangencial, pois os sistemas de tratamento passivo onde existe potencial para a aplicação das conchas processadas são projetados horizontalmente;
- Efetuar testes de lixiviação do agente de neutralização/sorvente saturado de metais para estudar sua estabilidade visando seu possível descarte em aterro industrial;
- Efetuar pesquisas visando dar um valor agregado às conchas saturadas de metais, por exemplo, recuperando o Fe e o Al para preparar coagulantes úteis no tratamento de água;
- Estudar a implicação da comunidade (cultivadores, restaurantes, etc.) para realizar a reciclagem das conchas dos moluscos para produzir um produto com um valor agregado assim como estudar quais estímulos ou motivações levariam a comunidade a realizar a reciclagem.

9. BIBLIOGRAFIA

ABDULRASAQ, O. O.; BASIRU, O. G. **Removal of Copper (II), Iron (III) and Lead (II) ions from mono component waste effluent by adsorption on coconut husk.** African Journal of Environmental Science and Technology, vl.4, n.6, pp. 382-387, 2010.

ADDADI, L. et al. **Mollusk Shell Formation: A Source of New Concepts for Understanding Biomineralization Processes.** Chem. Eur. J., vl.12, pp. 980 – 987, 2006.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos.** Química Nova, vl.25, pp. 1145-1154, 2002.

AKCIL, A. et al. **Biological treatment of cyanide by natural isolated bacteria (*Pseudomonas* sp.).** Minerals Engineering, vl.16, pp. 643-649, 2003.

AKCIL, A. & KOLDAS, S. **Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies.** Journal of Cleaner Production, vl.14, pp. 1139-1145, 2006.

ALIDOUST, D. et al. **Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solutions using calcined oyster shells.** Journal of Environmental Management, vl.150, pp. 103 – 110, 2015.

ALVARENGA, R. A. F. et al. **The recycling of oyster shells: An environmental analysis using Life Cycle Assessment.** Journal of Environmental Management, vl.106, pp. 102 – 109, 2012.

ALVARENGA, R.A.F. **Análise do ciclo de vida da ostra (*Crassostrea gigas*), produzida da região de Florianópolis, estado de Santa Catarina.** Florianópolis: 2006. Dissertação de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

AMARAL, J. E. et al. **Mapeamento de Bocas de Minas Abandonadas na Região Carbonífera de Santa Catarina.** Anais do 44º Congresso Brasileiro de Geologia. Curitiba: vl.1, p. 341, 2008.

AMARAL, J. E.; KREBS, A.; PAZZETTO, M. B. **Bocas de minas de carvão abandonadas em Santa Catarina**. XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2011a.

AMARAL, J. E. et al. **Vulnerabilidade do Sistema Aquífero Leques Aluviais na Bacia Carbonífera de Santa Catarina**. XVII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVIII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços, 2011b.

ANA - Agência Nacional de Águas. A gestão dos recursos hídricos e a mineração. Brasília: 2006.

APHA – American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20 ed. New York: 2005.

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

AYORA, C. et al. **Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences**. Environ Sci Pollut Res, vl.20, pp. 7837-7857, 2013.

BAE, D-Y. et al. **Integrative ecological health assessments of an acid mine stream and *in situ* pilot tests for wastewater treatments**. Ecological Engineering, vl.36, pp. 653 – 663, 2010.

BARROS, M. C. et al. **From waste to commodity: transforming shells into high purity calcium carbonate**. Journal of Cleaner Production, vl.17, pp. 400 – 407, 2009.

BENAVENTE, M.; MORENO, L.; MARTINEZ, J. **Sorption of heavy metals from gold mining wastewater using chitosan**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011.

BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. Quim. Nova, vl. 31, p. 178, 2008.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 2005. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

_____. _____. CONAMA. 2011. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

_____. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA. 2006. Instrução Normativa nº 105 de 20 de julho de 2006. Estabelece regras para a extração de mexilhões *Perna perna* (Linnaeus, 1758) de estoques naturais e os procedimentos para a instalação de empreendimentos de malacocultura em Águas do Domínio da União no Litoral Sudeste e Sul do Brasil.

CASAS, A.; ALVAREZ, F.; CIFUENTES, L. **Aqueous speciation of sulphuric acid-cupric sulphate solutions**. Chem. Eng Sci, vl.55, pp. 6223-6234, 2000.

CBIC - Câmara Brasileira da Indústria da Construção. Bloco verde: reaproveitamento de resíduos da construção civil e de conchas de ostras e mexilhões. 16 Concurso Falcão Bauer, 2009.

CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Ciência, Tecnologia e Inovação. Mineração e Meio Ambiente no Brasil. Outubro, 2002.

CHAKRABARTY, D.; MAHAPATRA, S. J. Mater. Chem, vl.9, p. 2953, 1999.

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, vl.41, pp. 1635-1644, 2003.

CHIBAN M.; ZERBET, M.; CARJA, G.; SINAN, F. **Application of low-cost adsorbents for arsenic removal: a review**. J Environ Chem Ecotoxicol, vl.4, n.5, pp. 91–102, 2012.

CHOI, U. K.; LEE, O. H.; KIM, Y.C. **Effect of Calcinated Oyster Shell Powder on Growth, Yield, Spawn Run, and Primordial Formation of King Oyster Mushroom (*Pleurotus Eryngii*)**. Molecules, vl.16, n.3, pp. 2313-2322, 2011.

COULTON, R. et al. **The design and optimization of active mine water treatment plants**. Land Contam Reclam, vl.11, pp. 273-279, 2003.

CORAPCIOGLU, M. U.; HUANG, C. P. **The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon**. Water Res., vl.21, n.9, pp. 1031-1044, 1987.

CREPALDI, C. **Análise de Parâmetros do Monitoramento Ambiental da Mina do Trevo-Siderópolis, SC**. São Paulo: 2003. Dissertação de Mestrado para a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

DAHIYA, S.; TRIPATHI, R. M.; HEGDE, A. G. **Biosorption of heavy metals and radionuclide from aqueous solutions by pre-treated arca shell biomass**. Journal of Hazardous Materials, vl.150, pp. 376 – 386, 2008.

DANG, Z. et al. **Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine spoils**. Environ. Pollut. vl.118, pp. 419-426, 2001.

DU, Y.; LIAN, F.; ZHU, L. **Biosorption of divalent P, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells**. Environmental Pollution, vl.159, pp. 1763-1768, 2011.

EPA - United States Environmental Protection Agency. Neutralization of Acid Mine Drainage, 1983.

_____. _____. Abandoned mine site characterization and cleanup handbook. August, 2000.

EPAGRI -Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina. **Síntese Informativa da Maricultura 2014**. Florianópolis, julho de 2015.

FAULKNER, B. B. Acid Mine Drainage Treatment Recommendations. West Virginia Mining and Reclamation Association. Charleston, WV, 1996.

FOSTER, A. L.; BROWN, G. E.; PARKS, G. A. **X-ray absorption fine structure study of As(V) and Se(IV) sorption complexes on hydrous Mn oxides**. Geochimica et Cosmochimica Acta, vl.67, n.11, pp. 1937-1953, 2003.

FULLER, C. C.; DAVIS, J. A. **Processes and kinetics of Cd²⁺ sorption by a calcareous aquifer sand**. Geochim. Cosmochim. Acta, vl.51, pp. 1491–1502, 1987.

FRANKLIN, M. L.; MORSE, J. W. **The interaction of manganese (II) with the surface of calcite in dilute solutions and seawater**. Mar. Chem., vl.12, pp. 241–254, 1983.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W. **Metal pollution in the aquatic environmental**. SpringerVerlag, 397p. Berlin: 1981.

GONÇALVES DE SOUZA, R. **Estudo de pozolana autoclavada baseada em óxido de cálcio derivado da concha da ostra**. Florianópolis: 2008. Dissertação de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

HACH Company. Spectrophotometer handbook DR/2010. 1996, 1997.

HEDIN, R. S.; WATZLAF, G. R.; NAIRN, R.W. **Passive treatment of acid mine drainage with limestone**. J Environ Qual., vl.23, pp. 1338–1345, 1994.

HEM, J. D.; LIND, C. J. **Chemistry of manganese precipitation on Pinal Creek, Arizona, USA: a laboratory study**. Geochimica et Cosmochimica Acta, vl.58, n.6, pp. 1601- 1613, 1994.

HSU, T-C. **Experimental assessment of adsorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution by oyster shell powder**. Journal of Hazardous Materials, vl.171, pp. 995-1000, 2009.

JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. **Acid mine drainage remediation options: a review**. Sci Total Environ., vl.338, pp. 3–14, 2005.

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesAutomaticas>>. Acesso em fevereiro de 2017.

KALIN, M.; FYSON, A.; WHEELER, W. N. **The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization**

of acid mine drainage. Science of the Total Environment, vl.366, pp. 395 – 408, 2006.

KEPLER, D.A.; MCCLEARY, E.C. **Successive Alkalinity Producing Systems (SAPS) for the treatment of acidic mine drainage.** Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage. Mine drainage, vl.1, pp. 195-204. Pittsburgh, PA: April 1994.

KIM, J.Y. & CHON, H.T. **Pollution of a water course impacted by acid mine drainage in the Imgok creek of the Gangreung coal field, Korea.** Appl Geochem, vl.16, pp. 1387-1396, 2001.

KÖHLER, S.J. et al. **Removal of cadmium from wastewaters by aragonite shells and the influence of other divalent cations.** Environmental Science & Technology, vl.41, pp. 112 – 118, 2007.

KREBS, A. S. J. et al. **Monitoramento das bocas de minas abandonadas com drenagens ácidas, na área correspondente à bacia Carbonífera de Santa Catarina.** XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços, 2010.

KUMAR, P. S. et al. **Adsorption behavior of nickel (II) onto cashew nut shell: equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design.** Chem. Eng. J., vl.167, pp. 122 -131, 2011.

LEE, S-M. et al. **Removal of Mn(II) from aqueous solutions using manganese-coated sand samples.** J Chem Eng Data, vl.54, n.6, pp. 1823–1828, 2009.

LIM, A. P.; ARIS, A. Z. **A review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater.** Rev Environ Sci Biotechnol, vl.13, pp. 163 – 181, 2014.

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

LIU, Y. et al. **The use of raw and acid pretreated bivalve mollusk shells to remove metals from aqueous solutions.** J Hazard Mater, vl.168, pp. 156–162, 2009.

MASUKUME, M.; ONYANGO, M. S.; MAREE, J. P. **Sea shell derived adsorbent and its potential for treating acid mine drainage.** International Journal of Mineral Processing, vl.133, pp. 52-59, 2014.

MCBRIDE, M. B. **Chemisorption and precipitation of Mn^{2+} at $CaCO_3$ surfaces.** J. Soil Sci. Am., vl.43, pp. 693–698, 1979.

MCBRIDE, M. B. **Chemisorption of Cd^{2+} on calcite surfaces.** J. Soil Sci. Am., vl.44, pp. 26–28, 1980.

MELO, C.R. **Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas.** Florianópolis: 2009. 78f. Dissertação de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

NASCIMENTO, F. et al. **Impactos ambientais nos recursos hídricos da exploração de carvão em Santa Catarina.** Contribuição Técnica elaborada para II Congresso Brasileiro de Mina a Céu Aberto e II Congresso Brasileiro de Mina Subterrânea, Belo Horizonte, IBRAM. Rio de Janeiro, setembro 2002.

NÚÑEZ-GÓMEZ, D. **Potencial da casca de camarão para remediação de águas contaminadas com drenagem ácida mineral visando seu reuso secundário não potável.** Florianópolis: 2014. Dissertação de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

NÚÑEZ-GÓMEZ, D. et al. **Application of the statistical experimental design to optimize mine-impacted water (MIW) remediation using shrimp-shell.** Chemosphere, vl.167, pp. 322-329, 2017.

OFFEDDU, F. G. et al. **Processes affecting the efficiency of limestone in passive treatments for AMD: Column experiments.** Journal of Environmental Chemical Engineering, vl.3, pp. 304-316, 2015.

OK, Y. S. et al. **Effects of natural and calcined oyster shells on Cd and Pb immobilization in contaminated soils.** Environ Earth Sci, vl.61, pp. 1301-1308, 2010.

OMS – Organização Mundial da Saúde. **Guidelines for Drinking-water Quality.** 4^a ed. (2011). Disponível

em:<http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/9789241548151_ch12.pdf?ua=1 >. Acesso em Março de 2017.

PEREIRA, J. **Remoção de ferro e manganês de água de abastecimento por meio de filtração adsortiva**. Florianópolis: 2010. Dissertação de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

PEREIRA, G.; GLOBBO, O. **Drenagem ácida de Minas**. Relatório CVRD, Diretoria de Projetos Minerais, agosto 2004.

PETRIELLI, F. A. D. S. **Viabilidade técnica e econômica da utilização comercial das conchas de ostras descartadas na localidade do Ribeirão da Ilha, Florianópolis, Santa Catarina**. Florianópolis: 2008. Dissertação de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (UFSC).

PINGITORE, N. E. et al. **The coprecipitation of manganese(II) with calcite: an experimental study**. Marine Chemistry, vl.25, n.2, pp. 107–120, 1988.

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, 2003.

PRIETO, M. et al. **Uptake of dissolved Cd by biogenic and abiogenic aragonite: a comparison with sorption onto calcite**. Geochimica et Cosmochimica Acta, vl.67, pp. 3859 – 3869, 2003.

POSSAMAI, F. P. et al. **Lixões inativos na região carbonífera de Santa Catarina: análise dos riscos à saúde pública e ao meio ambiente**. Ciência & Saúde Coletiva, vl.12, n.1, pp. 171-179, 2007.

RÖTTING, T. S. et al. **Field application of calcite Dispersed Alkaline Substrate (calcite-DAS) for passive treatment of acid mine drainage with high Al and metal concentrations**. Applied Geochemistry, vl.23, pp. 1660-1674, 2008a.

RÖTTING, T. S. et al. **Passive Treatment of Acid Mine Drainage with High Metal Concentrations Using Dispersed Alkaline Substrate**. J. Environ. Qual., vl.37, pp. 1741 -1751, 2008b.

SANTA CATARINA. Fundação do Meio Ambiente – FATMA. 2006. Lei Complementar Nº 239/2006. Institui o código de vigilância em saúde, dispõe sobre normas relativas à saúde no município de Florianópolis, estabelece penalidades e dá outras providências.

Secretaria Municipal de Pesca, Maricultura e Agricultura da Prefeitura Municipal de Florianópolis. Disponível em: <<http://www.pmf.sc.gov.br/>>. Acesso em Setembro de 2016.

SEPTUM, C.; RATTANAPHANI, S.; BREMNER, J. B.; RATTANAPHANI, V. **An adsorption study of Al(III) ions onto chitosan**. Journal of Hazardous Materials, vl.148, pp. 185-191, 2007.

SHARMA, Y. C. et al. **Fly ash for the removal of Mn(II) from aqueous solutions and wastewaters**. Chem Eng J., vl.132, pp.319–323, 2007.

SHIN, W-S et al. **Adsorption Characteristics of Multi-Metal Ions by Red Mud, Zeolite, Limestone, and Oyster Shell**. Environ. Eng. Res., vl.1, pp. 1-8, 2014.

SILVA, A. M. et al. **Manganese and limestone interactions during mine water treatment**. Journal of Hazardous Materials, vl.181, pp. 514 – 520, 2010.

SILVA, D. **Resíduo sólido da malacultura: caracterização e potencialidade de utilização de conchas de ostras (*Crassostrea gigas*) e mexilhão (*Perna perna*)**. Florianópolis, 2007. Dissertação de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (UFSC).

SILVA, D. et al. **Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina**. Quim. Nova, vl.33, n.5, pp. 1053-1058, 2010.

SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. **Water Chemistry**. 1980, by John Wiley & Sons, Inc.

SOLER, J. M. et al. **The passivation of calcite by acid mine water. Column experiments with ferric sulfate and ferric chloride solutions at pH 2**. Appl. Geochem., vl.23, pp. 3579–3588, 2008.

SPOSITO, G. **The Surface Chemistry of Soils**. Oxford University Press. New York: 1984.

TAGUCHI, G. **Introduction to Quality Engineering**. McGraw-Hill. New York (USA): 1990.

TARPANI, R. R. Z. **Remoção de alumínio monomérico de água para abastecimento através da ação da carboximetilcelulose e da quitina**. Florianópolis: 2012. Dissertação de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

UNESCO. WWAP (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas). Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo 2016: Agua y Empleo. París, 2016.

VALENTI, W.C.; Poli, C.R.; Pereira, J.A.; Borguetti, J.R. **Aqüicultura no Brasil. Bases para um desenvolvimento sustentável**. CNPq, 399p. Brasília, 2000.

VINATEA, L. & VIEIRA, P. **Modos de apropriação e gestão patrimonial de recursos costeiros: o caso do cultivo de moluscos na baía de Florianópolis, Santa Catarina**. B. Inst. Pesca, vl.31, n.2, pp. 147 – 154. São Paulo, 2005.

VISTUBA, J. P. **Remoção de ferro e manganês de água de abastecimento por meio de filtração adsortiva**. Florianópolis, 2010. Dissertação de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (UFSC).

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. **Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent**. Desalination, n.265, pp. 126–134, 2011.

YAN-JIAO, G. et al. **Heavy Metal Removal from Synthetic Landfill Leachate Using Oyster Shells Adsorbent**. Research and development project of the Ministry of Construction of China k6-28, 2010.

YEN, H. Y; LI, J. Y. **Process optimization for Ni(II) removal from wastewater by calcined oyster shell powders using Taguchi method.** Journal of Environmental Management, vl.161, pp. 344 – 349, 2015.

YOON, G-L. et al. **Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster-shell.** Waste Management, vl.23, pp. 825-834, 2003.

YOUNGER, P.L.; BANWART, S. A.; HEDIN, R. S. **Mine water: hydrology, pollution, remediation.** Kluwer, Dordrecht, 442 pp., 2002.

ZACHARA et al. **Sorption of divalent metals on calcite.** Geochim Cosmochim Acta, vl.55, pp. 1549-1562, 1991.

ZIM-ALEXANDRE, N. **Influência da mineração do carvão na qualidade das águas superficiais–revisão bibliográfica.** Rev Tecnol Meio Ambiente, vl.1, pp. 53-61, 1996.

ZOLFAGHARI, G. et al. **Taguchi optimization approach for Pb(II) and Hg(II) removal from aqueous solutions using modified mesoporous carbon.** J. Hazard. Mater, vl.192, pp. 1046-1055, 2011.