

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –
PPGE3M

REMOÇÃO DE METAIS DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS POR PRECIPITAÇÃO
QUÍMICA E POR TROCA IÔNICA COM ZEÓLITA NaP1

Martha Beatriz Horn

Química Industrial e Licenciada em Química

Porto Alegre

2015

MARTHA BEATRIZ HORN

REMOÇÃO DE METAIS DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS POR PRECIPITAÇÃO
QUÍMICA E POR TROCA IÔNICA COM ZEÓLITA NaP1

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Co-orientador: Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires

Porto Alegre

2015

MARTHA BEATRIZ HORN

Este trabalho foi julgado como dissertação de mestrado, em Engenharia, área de concentração de Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e Co-orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação da Universidade do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Co-orientador: Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires

Coordenador do PPGE3M: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Banca Examinadora:

Prof(a). Dr(a). Carla Maria Nunes Azevedo – LQAmb – PUCRS

Dr(a). Heldiane Souza dos Santos – IQ – UFRGS

Prof(a). Dr(a). Liliana Amaral Féris – DEQUI - UFRGS

Aprovado em 24/06/2015

“ Lembre-se que as pessoas podem tirar tudo de você, menos o seu conhecimento. É o seu bem mais precioso. Explore, viaje, descubra. Conheça”.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Aos professores Dr. Ivo A. H. Schneider e Dr. Marçal J. R. Pires, pela oportunidade de crescimento, aprendizagem, pelo incentivo e orientação durante a realização da pesquisa.

Aos colegas do LTM - UFRGS e do LQAmb – PUCRS pelo apoio e auxílio nas atividades realizadas.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho.

A Capes, pela bolsa de estudo concedida e a UFRGS e a PUCRS por utilizar suas instalações e laboratórios.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Cadeia produtiva de energia termoelétrica a partir do carvão fóssil	20
Figura 2. Modelo conceitual dos principais processos envolvidos na geração da DAM em depósito de rejeitos	23
Figura 3. Imagem de um curso de água contaminado com DAM (Região sul de Santa Catarina)	24
Figura 4. Faixas de equilíbrio da solubilidade iônica de alguns elementos	29
Figura 5. Diagrama de solubilidade do manganês em função do pH	31
Figura 6. Unidades estruturais básicas das zeólitas	34
Figura 7. Mecanismo da reação para conversão hidrotérmica de cinza de carvão em zeólitas	36
Figura 8. Síntese integrada das zeólitas NaP1 e 4A	37
Figura 9. Vista superior da Carbonífera Criciúma S/A	40
Figura 10. Representação esquemática do planejamento experimental	43
Figura 11. Imagem do teste de alcalinidade da NaP1.....	46
Figura 12. Fluxograma do processo de síntese e os materiais necessários	52
Figura 13. Imagem e EDS da NaP1 obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53
Figura 14. Quantidade de Ca(OH)_2 e NaOH , em g.L^{-1} , necessária para alcançar os pHs 6, 7 e 8	57
Figura 15. Comparação entre alcalinizantes para a precipitação de Ferro	59
Figura 16. Comparação entre alcalinizantes para a precipitação de Alumínio	59
Figura 17. Comparação entre alcalinizantes para a precipitação de Manganês	59

Figura 18. Comparação entre alcalinizantes para a precipitação de Zinco	59
Figura 19. Variação da concentração do manganês em função do pH do efluente após o tratamento por Precipitação/Neutralização	60
Figura 20. Imagem mostrando a precipitação do manganês, presente na DAM (fase líquida), em diferentes pHs	60
Figura 21. Imagens do precipitado de manganês, obtidos em diferentes pHs, após separação por centrifugação	61
Figura 22. Imagem de MEV e EDS dos precipitados secos de DAM em pH 6,0 com precipitante $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (P1).....	63
Figura 23. Imagem de MEV e EDS do precipitado seco de DAM em pH 6,0 com precipitante NaOH (P4).....	64
Figura 24. Resultados do tratamento em diferentes razões S/L, tempo de contato de 30 min e efluente tratado com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e pH 6	66
Figura 25. Concentração de Mn por tempo	67
Figura 26. Concentração de Na por tempo	67
Figura 27. Comparação da [Fe] entre ppt, NaP1, NaP1 1x em diferentes pHs	68
Figura 28. Comparação da [Al] entre ppt, NaP1, NaP1 1x em diferentes pHs	68
Figura 29. Comparação da [Mn] entre ppt, NaP1, NaP1 1x em diferentes pHs	69
Figura 30. Comparação da [Zn] entre ppt, NaP1, NaP1 1x em diferentes pHs	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Métodos de controle de drenagem ácida de minas	26
Tabela 2. Padrões de lançamentos de efluentes previstos pela Resolução CONAMA 430/2011 de alguns parâmetros de interesse do presente trabalho	29
Tabela 3. Classificação de zeólitas sintéticas quanto ao teor de Silício	37
Tabela 4. Testes de caracterização e resultados de CTC para zeólitas sintetizadas a partir de cinza de carvão, reportadas na literatura	38
Tabela 5. Equipamentos utilizados no estudo experimental	41
Tabela 6. Tratamento primário da DAM por precipitação/neutralização – 1º batelada – entre pH 6,0 e 8,0.....	47
Tabela 7. Tratamento primário da DAM por precipitação/neutralização – 2º batelada - entre pH 4,0 e 12,0	48
Tabela 8. Estudo da precipitação/neutralização do manganês	49
Tabela 9. Tratamento por troca iônica da DAM, em diferentes pHs, com zeólitas NaP1 sintética e comercial	50
Tabela 10. Tratamento por troca iônica de uma solução de cloreto de manganês e o efluente tratado por precipitação/neutralização, em pH 6,0, com Ca(OH) ₂ , em contato com a NaP1 sintética sem nenhum pré-tratamento e após um ciclo e dois ciclos de lavagem	50
Tabela 11. Efluentes tratados em diferentes pHs, seguido de tratamento por troca iônica com NaP1 e NaP1 lavada 1x	51
Tabela 12. Custos de materiais utilizados na síntese da NaP1	52
Tabela 13. Composição química percentual dos elementos majoritários, obtida por FRX, para as zeólitas NaP1	54

Tabela 14. Resultados de CTC para zeólitas NaP1 obtidas nesse estudo e em outros trabalhos	54
Tabela 15. Resultados da alcalinidade entre a NaP1, após 1 e 2 ciclos de lavagem e NaP1 comercial	55
Tabela 16. Resultados da caracterização da DAM, comparados aos limites de emissão estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011	56
Tabela 17. Caracterização da DAM antes e após o tratamento por precipitação/neutralização	57
Tabela 18. Resultados de análise de FRX, para pH 6,0, com adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e NaOH	62
Tabela 19. Valores dos parâmetros da DAM antes e após o tratamento com zeólita NaP1 com 10 g L^{-1} de zeólitas e contato de 30 minutos.....	64
Tabela 20. Resultados e comparativos entre a DAM e efluente sintético de Mn em contato com a NaP1, NaP1 lavada 1x, NaP1 lavada 2x	70
Tabela 21. Estimativa de custos de reagentes para síntese da Zeólita NaP1	71
Tabela 22. Estimativa de custos de energia elétrica da síntese da Zeólita NaP1	72
Tabela 23. Comparativo entre custos da zeólita NaP1 e reagente alcalinizante $\text{Ca}(\text{OH})_2$ até o pH 10,0, para tratar 1m^3 de DAM	72

LISTA DE ABREVIATURA

ASTM	American Society for Testing Materials
C_f	Concentração Final
CI	Cromatografia Iônica
C_o	Concentração Inicial
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DAM	Drenagem Ácida de Mina
EDS	Espectrômetro de Energia Dispersiva
ET	Efluente Tratado
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica por Chama
FRX	Fluorescência de Raio-X
IQE	Indústria Química del Ebro S.A.
LQAmb	Laboratório de Química Analítica e Ambiental
LTM	Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NaP1 1x	Zeólita NaP1 após um ciclo de lavagem
NaP1 2x	Zeólita NaP1 após dois ciclos de lavagem
NBR	Norma Brasileira

PE	Precipitador Eletrostático
Ppt	Precipitação
PUCRS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
UB	Unidade B
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UM II	Unidade de Mineração II
UTPM	Usina Termoelétrica Presidente Médici

RESUMO

A mineração do carvão fóssil gera grandes volumes de rejeitos que podem ser responsáveis por graves danos ambientais, entre os quais a Drenagem Ácida de Minas (DAM) decorrente da oxidação da pirita (FeS_2) na presença de água e ar. Este percolado apresenta um baixo pH, rico em íons sulfato e ferro, bem como outros metais solúveis, como alumínio, manganês e zinco. Atualmente, o tratamento mais utilizado para este efluente é a precipitação/neutralização. Contudo, este processo muitas vezes é ineficiente para a remoção de manganês. Assim, o objetivo geral deste trabalho foi realizar o tratamento da Drenagem Ácida de Minas, visando à remoção de metais, com foco especial na remoção do íon manganês, utilizando as etapas de precipitação e, após, a troca iônica com zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. A metodologia deste trabalho compreendeu duas etapas: 1º) síntese da zeólita NaP1, a partir de cinzas leves de carvão de Candiota por processo hidrotérmico e sua caracterização, 2º) caracterização da DAM, seguido de tratamento por precipitação/neutralização, e por troca iônica - zeólitas. O estudo foi aplicado para uma DAM proveniente da região carbonífera de Santa Catarina. Os resultados dos testes de caracterização do produto da síntese demonstraram a formação da zeólita NaP1, com CTC de $2,3 \text{ meq g}^{-1}$. A DAM apresentou resultados típicos, com pH baixo, elevadas concentrações de Fe e sulfato e valores de manganês de $45,15 \text{ mg L}^{-1}$. Os resultados do tratamento inicial mostraram que o tratamento do efluente por precipitação/neutralização, em pH 6,0, com Ca(OH)_2 , promove a remoção total de Al, Fe e Zn, contudo a concentração de manganês ainda fica em $28,24 \text{ mg L}^{-1}$. No tratamento por troca iônica, utilizou-se a zeólita NaP1 para a remoção do manganês restante no efluente. O tempo de contato foi de 30 min, a razão S/L de 10 g L^{-1} . O emprego da zeólita promoveu a remoção total do manganês da DAM. O mecanismo de remoção de Mn^{2+} ocorre por troca iônica na faixa de pH neutra e por precipitação superficial em valores de pH acima de 8,5. Em condições de laboratório, o custo do tratamento com zeólitas foi o dobro do tratamento por precipitação/neutralização. O tratamento com a utilização de zeólitas, seria uma alternativa visando a diminuição do consumo de cal hidratada com elevação do pH e remoção do Mn residual.

Palavras-Chaves: DAM, Ca(OH)_2 , Zeólita NaP1, Manganês.

ABSTRACT

The mining of fossil coal generates large volumes of waste that may be responsible for serious environmental damage, including the acid mine drainage (AMD) resulting from oxidation of pyrite (FeS_2) in the presence of water and air. This percolated has a low pH, rich in sulphate ions and iron as well as other soluble metals such as aluminum, manganese and zinc. Nowadays the most common treatment for this wastewater, is precipitation/neutralization. However, this process is inefficient for the removal of manganese. Thus the general aim this study was the treatment of acid mine drainage, aiming the removing metals, with special focus on removal of manganese ion, using the steps of precipitation and after the ion exchange with synthesized zeolites from fly ash coal. The methodology of this work included two steps: 1°) synthesis zeolite NaP1 from fly ash coal of Candiota by hydrothermal process and their characterization, 2°) characterization of AMD treatment followed by precipitation/neutralization and ion exchange-zeolite. The study was applied for a AMD from the coalfield of Santa Catarina. The results of the characterization tests of the synthesis product showed the formation of the zeolite NaP1, CEC from 2.3 meq g^{-1} . The AMD showed typical results with low pH, high concentration of Fe and sulfate and manganese values 45.15 mg L^{-1} . The results of the initial treatment from precipitation/neutralization showed that treatment of effluent by precipitation/neutralization at pH 6.0 with Ca(OH)_2 promotes complete removal of Al, Fe e Zn, however the concentration is still in the manganese 28.24 mg L^{-1} . In the treatment by ion exchange, the zeolite NaP1 was used for the remaining manganese removal in wastewater. The contact time was 30 min, the ratio S/L 10 g L^{-1} . The use of zeolite promoted the complete removal of manganese from AMD. The manganese removal by ion exchange mechanism occurs in the neutral range and surface precipitation in values above 8.5. In laboratory conditions, the cost of treatment with zeolite was double treatment by precipitation/neutralization. The treatment with use of zeolite would be an alternative aiming to decrease consumption of hydrated lime with increased pH and removing the residual Mn.

Keywords: AMD, Ca(OH)_2 , Zeolite NaP1, Manganese.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	OBJETIVOS	18
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1.	Carvão Fóssil	19
3.1.1.	Produção de Carvão e seus Impactos Ambientais	19
3.1.2.	Cinzas Volantes de Carvão	21
3.2.	Drenagem Ácida de Minas – DAM	23
3.2.1.	Reações de Oxidação e Geração de Acidez	24
3.2.2.	Métodos de Controle da DAM	26
3.2.3.	Neutralização / Precipitação	27
3.2.4.	Troca Iônica	31
3.3.	Zeólitas e suas Aplicações	33
3.3.1.	Zeólitas Sintéticas	35
3.3.2.	Métodos de Caracterização das Zeólitas	38
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1.	Materiais	40
4.1.1.	DAM	40
4.1.2.	Zeólitas NaP1	40
4.1.3.	Equipamentos	41
4.1.4.	Reagentes	42
4.2.	Métodos	42
4.2.1.	Síntese e Caracterização da Zeólita NaP1	43

4.2.2. Caracterização e Tratamento por Precipitação/Neutralização da DAM	46
4.2.3. Tratamento por Troca Iônica e Caracterização do Efluente Tratado ..	51
4.2.4. Estimativa Preliminares dos Custos do Tratamento de Precipitação/Neutralização e Troca Iônica	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1. Caracterização da Zeólita NaP1	53
5.2. Caracterização da DAM	55
5.3. Tratamento do Efluente por Precipitação/Neutralização	56
5.4. Caracterização dos Lodos Gerados após o Tratamento por Precipitação/Neutralização.....	61
5.5. Caracterização do Efluente Resultante do Tratamento com Zeólita NaP1	64
5.5.1. Otimização do Tempo de Contato e Razão S/L	66
5.5.2. Comparativo entre Tratamento de Precipitação/Neutralização e Precipitação/Neutralização seguido de Troca Iônica	68
5.5.3. Comparativo entre Efluente Sintético e Efluente Tratado	70
5.6. Comparação de Custos entre Tratamento por Precipitação/Neutralização e Troca Iônica	71
6. CONCLUSÕES	74
7. REFERÊNCIAS	76

1. INTRODUÇÃO

O carvão é um combustível fóssil, formado por matéria orgânica de vegetais soterrados que, sob pressão e temperaturas elevadas, na ausência de ar, sofreu transformações físico-químicas e geológicas ao longo dos anos (Araújo, 2007). Presente em bacias sedimentares, apresenta misturas heterogêneas e complexas. É composto basicamente por macerais (vitrinita, exinita e inertinita) e minerais inertes (ganga) (Tavares e Sampaio, 2005). A sua principal aplicação é na geração de energia elétrica, por meio da queima. O uso do carvão corresponde a 41% de toda energia elétrica gerada no mundo, ou seja, é a segunda fonte de energia primária mais utilizada (IEA, 2009). Contudo, no Brasil, apenas 2,36% da energia produzida é através do carvão (ANEEL, 2015).

As maiores reservas de carvão fóssil no Brasil estão localizadas no Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná com 89,25%, 10,41%, 0,32%, respectivamente (ANEEL, 2007). Estas reservas somam aproximadamente 10 bilhões de toneladas (*BP Statistical of World Energy*, 2007).

Os principais problemas relacionados à exploração e utilização do carvão fóssil são: alterações geomorfologia do terreno, degradação da vegetação, disposição de grandes quantidades de rejeitos, formação de águas ácidas, emissão de gases após a combustão e geração de cinzas após a queima do carvão nas usinas termoelétricas (Monteiro, 2004).

Os rejeitos de carvão, gerados nas etapas de lavra e beneficiamento, quando dispostos incorretamente, causam a drenagem ácida de minas (DAM). A DAM nada mais é que um percolado de acidez extremamente elevada, formada pela oxidação de sulfetos metálicos, como por exemplo a pirita (FeS_2), através da ação conjunta da água e ar atmosférico (Kontopoulos, 1998). Com a acidez elevada, ocorre a solubilização de metais outros metais como alumínio, manganês e zinco.

O tratamento convencional da DAM é realizado por neutralização e precipitação dos metais na forma de hidróxidos e/ou óxidos. A prática é, de modo geral, eficiente e atende a maioria dos padrões de emissão exigidos pela legislação - Resolução CONAMA 430/2011 (Ministério do Meio Ambiente, 2011). Contudo, muitas vezes, o padrão de emissão não é atingido devido a elevadas concentrações de manganês. Em função disso é necessário que a remoção do manganês de águas ácidas seja melhorada. As alternativas existentes baseiam-se na elevação do pH para faixas mais alcalinas (com um maior consumo de agente alcalino) ou na aplicação de materiais diferenciados.

A cinza de carvão é um dos resíduos de maior geração em termos de volume no país. Sabe-se que este resíduo é aproveitado quase que totalmente pela indústria da construção civil na produção de clínquer, utilizado para fabricação de cimento Portland. Mesmo assim, por possuir composição química e mineralógica muito semelhante aos precursores das zeólitas naturais, as cinzas de termoelétricas começaram a ser utilizadas na síntese de zeólitas. Atualmente, entre as diversas aplicações das zeólitas sintetizadas, destaca-se a troca iônica de íons metálicos. Como vantagem, está o baixo o custo do material como agente trocador.

Assim, o presente trabalho visa sintetizar zeólitas a partir da queima de carvão fóssil e aplicá-las no tratamento de drenagens ácidas de minas. A investigação é voltada para o entendimento do mecanismo de remoção de metais, em especial o manganês, bem como de alguns aspectos práticos do processo como dosagens, tempo de contato, efeito do pH e operações unitárias envolvidas.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi realizar o tratamento da Drenagem Ácida de Minas, visando à remoção de metais, com foco especial na remoção do íon manganês, utilizando as etapas de precipitação/neutralização e, após, a troca iônica com zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão.

Os objetivos específicos foram:

Sintetizar a zeólita NaP1 a partir de cinzas leves obtidas na combustão do carvão de Candiota.

Estudar o processo de precipitação de metais da DAM com NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em diferentes valores de pH.

Propor um processo de tratamento sequencial da DAM, baseado na precipitação/neutralização e troca iônica, que atenda os limites ambientais em especial aqueles relacionados ao manganês.

Verificar os custos do tratamento por precipitação/neutralização, e do tratamento conduzido por troca iônica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados tópicos pertinentes aos tratamentos de precipitação/neutralização, seguido de troca iônica para o efluente drenagem ácida de minas (DAM) e remoção de íons manganês embasados em literaturas para o melhor entendimento e contextualização do tema abordado.

3.1. Carvão Fóssil

3.1.1 Produção de carvão e seus impactos ambientais

O carvão é um combustível fóssil que teve origem a partir da acumulação de restos de plantas em ambiente aquático, que impediu a oxidação da matéria orgânica. Com o passar do tempo, esses depósitos foram soterrados por matéria mineral (sedimento). Este soterramento gradativo causou o aumento de temperatura e da pressão sobre a matéria orgânica, expulsando oxigênio e hidrogênio e concentrando o carbono (Pitt, 1979).

O carvão fóssil é constituído basicamente por uma fração orgânica carbonosa, a qual diferentes quantidades e composições de matéria mineral inorgânica podem estar associadas (Stach, 1975). O carvão é formado por macerais e estes são divididos em: vitrinita, exinita e inertinita, com densidades variáveis conforme o teor de carbono. O teor de cinzas está diretamente ligado aos minerais inertes (ganga), podendo-se afirmar que quanto mais denso for o produto menor sua qualidade para a queima (Sampaio e Tavares, 2005).

O carvão de Candiota é classificado pelo *rank* (ASTM) como sub-betuminoso alto volátil C não coqueificável (energético). Esse carvão possui elevado teor de cinzas, geralmente entre 51-54% (Bizzi et al., 2003).

Segundo Rossi (2012), no processo produtivo do carvão, existem duas principais etapas: (a) a lavra da jazida e o (b) o beneficiamento. O beneficiamento tem a finalidade de concentrar a matéria carbonosa. Somente após o processamento

mineral é que o carvão extraído da jazida apresenta valor comercial (Figura 1). O beneficiamento é uma etapa fundamental nos carvões brasileiros, para reduzir os teores de cinzas e enxofre.

Sampaio (1983) conceituou o beneficiamento (ou lavagem) de carvões como sendo o conjunto de operações unitárias necessárias para separar, em maior ou menor grau, as impurezas (matéria inorgânica não combustível) da matéria carbonosa (material orgânico).

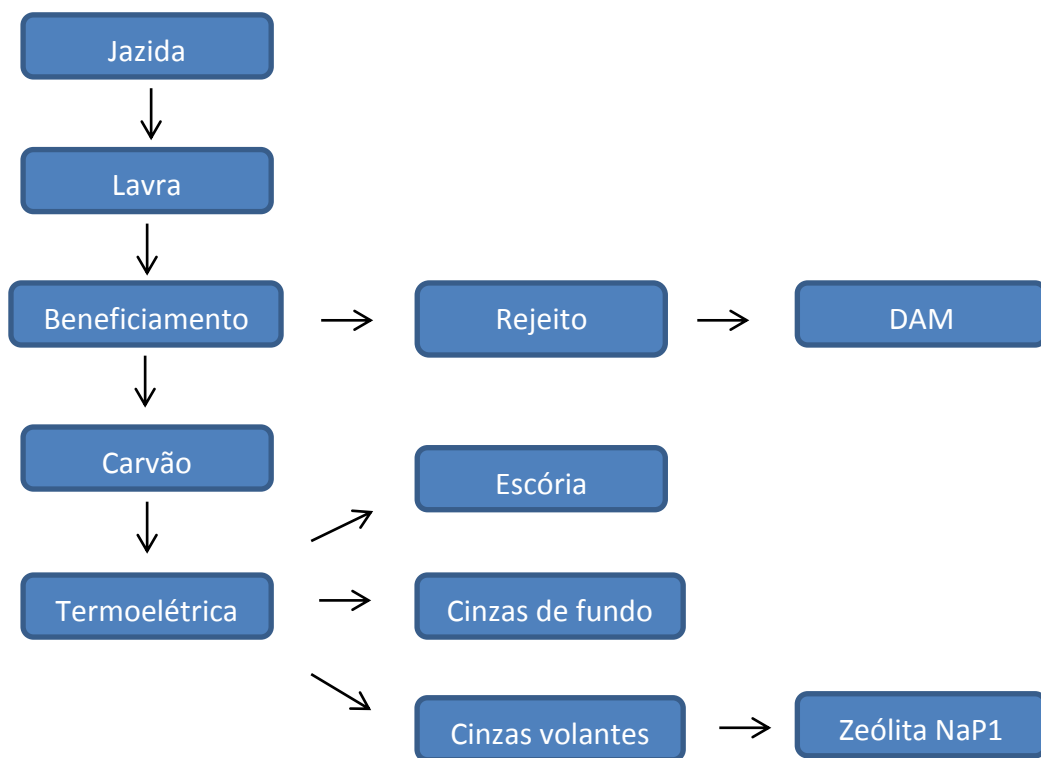


Figura 1: Cadeia produtiva de energia termoelétrica a partir do carvão fóssil.

O conjunto de operações realizadas no beneficiamento inclui: fragmentação (redução do tamanho de blocos e/ou partículas), classificação granulométrica (colocação dos materiais dentro de uma faixa adequada de tamanho), concentração (separação das espécies de maior valor econômico das demais), separação sólido/líquido (recuperação da água utilizada nas operações de concentração e

disposições de rejeitos) e outras operações auxiliares (estocagem, transporte, amostragem, etc) (Araújo, 2007).

Borma e Soares (2002) classificam os resíduos de mineração em dois tipos: estéreis e rejeitos. Os estéreis são os materiais de cobertura, as camadas intermediárias ou circundantes do mineral de interesse, extraídos fisicamente através do uso de explosivos ou escavadeiras. Os rejeitos são resíduos sólidos resultantes das operações de beneficiamento e metalurgia extrativa. Em ambos os casos, se dispostos inadequadamente, tornam-se graves problemas ambientais.

As atividades envolvidas na extração e beneficiamento do carvão degradam o ambiente de diversos modos. Os recursos hídricos, o solo e o ar sofrem influência direta das atividades, contribuindo intensamente para o desaparecimento da fauna e flora regionais (Bortot e Zim-Alexandre, 1995).

Os danos ambientais causados pelo beneficiamento do carvão estão associados principalmente pela exposição dos sulfetos contidos no carvão. Esses resíduos contêm o mineral pirita (FeS_2), que propicia a formação de drenagens ácidas, disponibilizando metais bioacumulativos, com danos a biota e tornando as águas inadequadas para consumo humano e agropecuário (Peterson, 2008).

3.1.2. Cinzas Volantes de Carvão

A queima de carvão nas usinas termelétricas produz resíduos classificados como escórias, cinzas de fundo (pesadas) e cinzas volantes (leves) (Rohde et al., 2006).

O crescimento do uso das usinas termelétricas e o aumento do consumo de carvão fóssil como combustível em todo o mundo tem ligação direta com os grandes volumes de cinzas de carvão gerados. Essas cinzas são um dos resíduos de maior geração no Brasil em termos de volume (Izidoro, 2008).

As cinzas volantes, geradas em maior quantidade, possuem granulometria variando entre 0,01 e 100 μm (Ferret, 2004). São compostas por partículas sílico-aluminosas ferrosas, e apresentam como elementos predominantes Al, Si, Fe, Ca, K e Na. São remanescentes da matéria mineral calcinada nos processos de combustão de carvão pulverizado, sob ambiente oxidante em alta temperatura, extraído por meios eletrostáticos e não-eletrostáticos dos gases de combustão (Izidoro, 2008).

As cinzas leves são compostas por material heterogêneo e complexo, constituído por fase amorfa e cristalina. Na análise mineralógica verifica-se que, de 70 a 90%, o material é composto por esferas vítreas. O restante é constituído por quartzo (SiO_2), mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4) e uma pequena porção de carbono incombusto (1 a 2%). Em adição a estes minerais, as cinzas volantes podem ainda conter gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4) (Umaña, 2002).

A análise morfológica indica predominantemente a presença de partículas esféricas, com pequenas quantidades de cenoesferas e de partículas de formas irregulares (Rohde et al., 2006). As cinzas volantes são classificadas pela NBR10004, como Classe II A – não inerte. Sabe-se que este resíduo é aproveitado quase que totalmente pela indústria da construção civil na produção de clínquer, utilizado para fabricação de cimento Portland.

O principal esforço no sentido de mitigar os impactos ambientais decorrentes da disposição deste resíduo no meio ambiente deve ser dirigido no sentido de ampliar as potencialidades de utilização, com a transformação das cinzas de carvão em um produto de alto valor agregado.

As características químicas e mineralógicas das cinzas volantes de carvão são muito similares as das zeólitas naturais (Höllner e Wirsching, 1985). Essas características indicam que é possível utilizar as cinzas leves de carvão como matéria-prima para a síntese de zeólitas (Querol et al., 2002; Paprocki, 2009; Cardoso, 2012; Ferret, 2014).

3.2. Drenagem Ácida de Minas - DAM

Drenagem ácida de minas é uma solução aquosa ácida gerada quando minerais sulfetados presentes em resíduos de mineração são oxidados. Esta solução atua como agente lixiviante dos minerais presentes no meio, produzindo um percolato rico em metais e ácido sulfúrico (Trindade e Soares, 2004).

Na exploração do carvão fóssil, após as etapas de lavra e beneficiamento, há a disposição de rejeitos em módulos ou barragens próximas às áreas mineradas. O material fica exposto à ação das intempéries, resultando na drenagem ácida de minas (Figura 2).

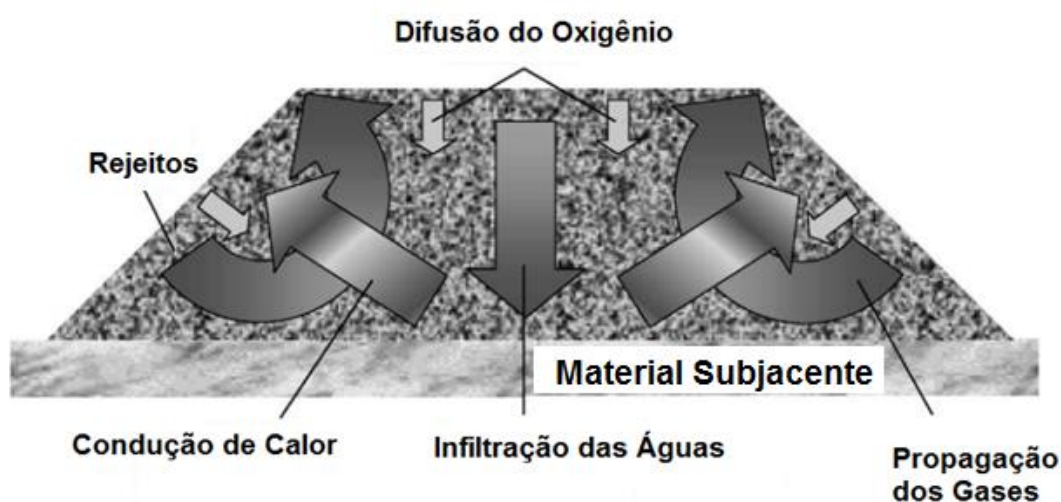


Figura 2. Modelo conceitual dos principais processos envolvidos na geração da DAM em depósitos de rejeitos (Fonte: adaptado de Lefebvre et al, 2001).

A DAM é considerada como o pior problema ambiental associado à mineração do carvão fóssil (Kontopoulos, 1998). É responsável pela poluição hídrica devido a solubilização e disponibilização de vários metais ao ambiente (Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, entre outros) e sulfatos.

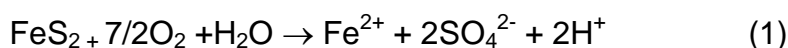
3.2.1. Reações de Oxidação e Geração de Acidez

A Drenagem Ácida de Minas é o resultado da oxidação de minerais sulfetados, principalmente pirita (FeS_2), na presença de oxigênio atmosférico e água. As reações são de origem química e biológica. O efluente pode apresentar coloração marrom-avermelhada, quando apresentar íons férricos (Fe^{3+}) solúveis (como pode ser observada na Figura 3) ou coloração azul-esverdeada quando predominar os íons ferrosos (Fe^{2+}) (Singer e Strumm, 1970). A pirita é instável e insolúvel, desde que não entre em contato, com ar e água, porém ao entrar em contato com os agentes água e ar, ocorrem reações (Salomons, 1995; Kontopoulos, 1998).

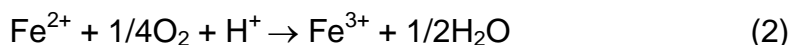


Figura 3. Imagem de um curso de água contaminado com DAM (Região Sul de Santa Catarina).

A primeira importante reação é a de oxidação da pirita (FeS_2), gerando íons Fe^{2+} , SO_4^{2-} e H^+ . Este último torna o efluente com pH mais baixo.



Se o potencial de oxidação for mantido, ocorre a oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} , consumindo parte da acidez produzida.

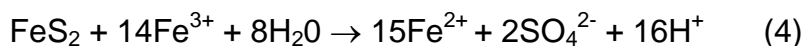


Esta reação ocorre abioticamente em valores de pH mais elevados (acima de 4,5) e diminui a medida que o pH decresce. Em valores de pH menores que 3,5, a oxidação do íons ferroso (Fe^{2+}) para íon férrico (Fe^{3+}) somente em presença de O_2 passa a ser muito baixa. Entretanto, essa reação pode ser acelerada pela ação de bactérias quimiolitotróficas acidófilas do gênero *Thiobacillus* e *Leptospirillum* (entre outras). Essas bactérias catalisam a reação 2, que pode ser acelerada em até 10^6 vezes (Kontopoulos, 1998).

A partir do pH 3,5, o íon férrico precipita em $\text{Fe}(\text{OH})_3$, restando pouco ferro solúvel e reduzindo simultaneamente o pH (reação 3). Com a precipitação de Fe^{3+} , haverá a formação de coágulos que impedirão a penetração da luz, reduzindo a ação de microrganismos que realizam a fotossíntese. Poderá haver também a co-precipitação de outros metais, como alumínio, zinco, cobre e cádmio (Brown, 2002).



O Fe^{3+} da reação (2), que não precipitou na reação (3), pode ser usado para a oxidação adicional da pirita pela reação indireta (4):



O Fe^{2+} resultante da reação (4) será oxidado para Fe^{3+} pela reação (2) e estará novamente disponível para oxidar a pirita, gerando um ciclo crescente, conhecido como autocatálise. O ciclo permanece enquanto houver pirita acessível aos agentes de reação. O baixo pH da água aumenta a solubilização de metais. No caso da mineração do carvão, além do ferro, haverá a solubilização de Al, Mn e Zn em concentrações significativas e traços de Cu, Ni, Cr e Pb (Kontopoulos, 1998).

3.2.2. Métodos de Controle da DAM

Conforme Kontopoulos (1998), existem três categorias de métodos de controle da DAM: métodos preventivos, de contenção e de remediação. A Tabela 1 apresenta um resumo geral dos métodos.

Tabela 1. Métodos de controle de drenagem ácida de minas.

Métodos de controle	Aplicações
Métodos Preventivos	Remoção/isolamento de sulfetos Exclusão de oxigênio por cobertura de água Exclusão de oxigênio por cobertura seca Aditivos alcalinos Bactericidas
Método de Contenção	Prevenção de fluxo de água Paredes reativas porosas Disposição em estruturas de contenção
Método de Remediação	Tratamento Ativo Neutralização – precipitação de hidróxidos ou sulfetos Tratamento Passivo Drenos anóxicos de calcário <i>Wetlands</i>

Os métodos preventivos têm como objetivo impedir, ou pelo menos reduzir, a taxa de geração de acidez. Isso pode ser feito impedindo o contato dos sulfetos com o oxigênio e/ou com a água, eliminando as bactérias responsáveis pelas reações catalíticas ou através do controle de fatores que influenciam as reações, tal como o pH. Os métodos de contenção têm por finalidade prevenir ou reduzir a migração da DAM para o ambiente. Os métodos de remediação consistem em coletar e tratar a DAM. Os tratamentos podem ser classificados como sistemas ativos, que requerem a operação contínua de equipamentos com controle operacional e dosagem de

reagentes (planta de tratamento físico-químico), ou sistemas passivos, que funcionam sem um controle operacional rigoroso (Kontopoulos, 1998).

O tratamento comumente aplicado no controle da DAM, no Brasil e no mundo, é a neutralização com a consequente precipitação dos metais na forma de hidróxidos. Utilizam-se, para tal, agentes alcalinizantes como hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), cal (CaO), carbonato de cálcio (CaCO_3) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) (Rubio, 2001). Quando a qualidade final do efluente não for satisfatória, poderão ser utilizados métodos complementares, tais como a adsorção ou a troca iônica (Rubio et al., 2002).

Uma alternativa são os sistemas passivos, que podem ser drenos anóxicos de calcários ou os banhados construídos. Este último, conhecido também como *wetlands*, apresentam diferentes mecanismos na remoção de metais em diferentes zonas e incluem reações em regiões anóxicas, reações em ambientes com condições aeróbicas, adição de alcalinidade, troca-iônica, adsorção, entre outros. Os tratamentos passivos são eficientes somente no tratamento de efluentes com cargas reduzidas de contaminantes (Tyrrel, et al., 1997; Kontopoulos, 1998).

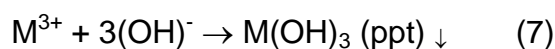
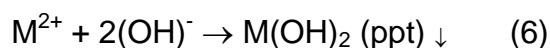
Em função do foco do presente trabalho, segue um maior detalhamento sobre o tratamento por neutralização/precipitação de metais e por troca iônica.

3.2.3. Neutralização/Precipitação

O fundamento do processo de neutralização/precipitação reside no fato de que, em certas condições de pH, os metais passam do estado solúvel para a forma de hidróxidos insolúveis, formando um precipitado (Schneider, 2006). Esses precipitados, na forma de coágulos, podem ser facilmente removidos por operações de separação sólido-líquido tais como: sedimentação, centrifugação, flotação ou filtração.

Como agentes precipitantes podem ser escolhidos óxidos, carbonatos e, mais frequentemente, hidróxidos. Esses compostos se dissociam em meio aquoso e elevam o pH, não alterando drasticamente as condições do sistema.

As reações de precipitação em meio aquoso são representadas pelas equações genéricas 6 e 7 (Butler, 1998; Mellado e Galvin, 1999; Tchobanoglous et al., 2003).



A adição dos íons OH^{-} , para a formação de precipitados de hidróxidos metálicos em pH específicos, sofre grande influência do reagente empregado (Silva, 2010). Segundo Schneider (1984), o hidróxido de sódio, por ser uma base muito forte e de rápida dissociação, causa um gradiente de concentração na região onde é adicionado. Esse fato provoca um precipitado não seletivo, em razão do efeito de coprecipitação. Outro fator importante é que álcalis muito fortes tendem a deslocar o pH a valores tão altos que pode ocorrer a formação de produtos gelatinosos.

No caso da DAM em áreas de minerações de carvão os metais de maior interesse são Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} e Mn^{2+} . O Fe^{3+} inicia a sua precipitação em valores de pH entre 2,8 a 3,0 e o Fe^{2+} em valores de pH ao redor de 8,0. Al^{3+} precipita na faixa de pH entre 4,5 e 9,0 (Barbosa et al, 2002). O manganês está presente na DAM como um íon divalente (Mn^{2+}). É um elemento de difícil remoção, pois necessita de um pH entre 9,5 e 10 para que surja um precipitado, a princípio de aparência leitosa e em seguida de cor castanha escura quase negra (Lima, 1996). O manganês (II) solúvel na drenagem ácida de minas, ao adicionar reagentes alcalinizantes, se torna insolúvel na forma de valência 3 ou 4, MnO_x (Tan et al., 2010). Esses valores podem ser entendidos pela Figura 4.

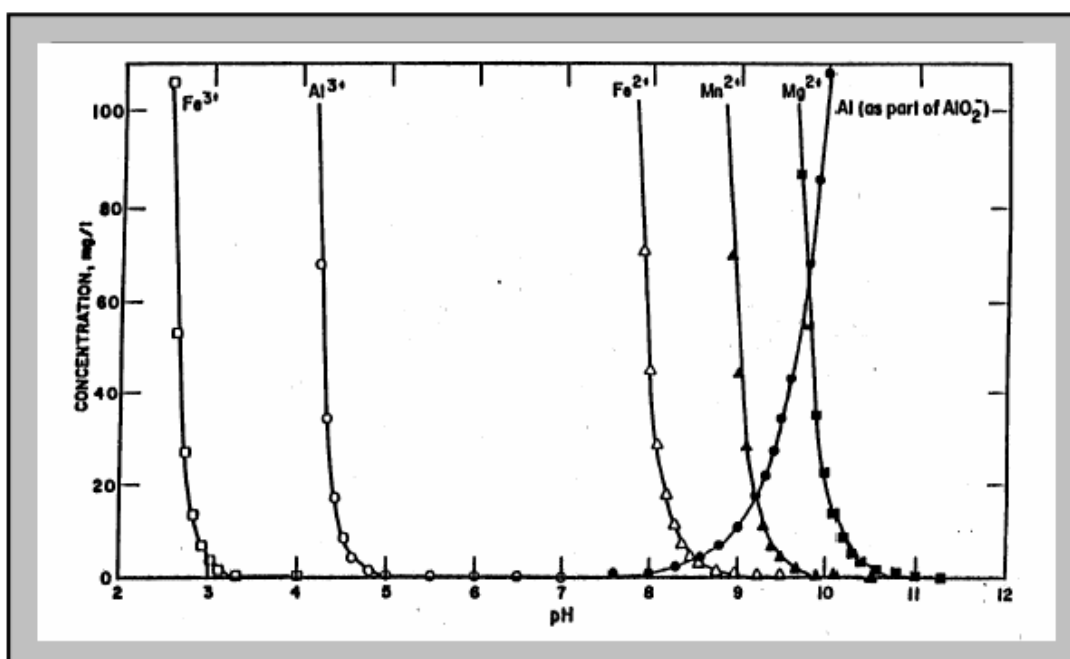


Figura 4. Faixas de equilíbrio da solubilidade iônica de alguns elementos. (Fonte: Barbosa et al., 2002).

No tratamento por precipitação/neutralização, a maioria dos parâmetros enquadra-se nos padrões de lançamento exigidos pela legislação no Brasil, estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011. O parâmetro mais crítico é o Mn, que muitas vezes excede o máximo estipulado de 1 mg L^{-1} ; sendo necessária uma etapa complementar de tratamento (Tabela 2).

Tabela 2. Padrões de lançamentos de efluentes previstos pela Resolução CONAMA 430/2011 de alguns parâmetros de interesse no presente trabalho.

Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes	
pH	Entre 5 e 9
Materiais sedimentáveis	Até 1 mL L^{-1}
Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Ferro dissolvido	$15 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}$
Manganês dissolvido	$1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Mn}$
Zinco total	$5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}$

A presença de manganês insolúvel na drenagem é considerada um poluente, principalmente por causa de suas propriedades organolépticas. Pode acarretar, com o tempo, a formação de uma cobertura preta sobre o substrato sólido, por onde circula a drenagem. Este fenômeno, se por um lado pode contribuir com a remoção do manganês contido na drenagem, também poderá acarretar em uma redução na diversidade de espécies de macro invertebrados. (Wildeman et al., 1993)

O ferro está presente na maioria das DAM. Para ocorrer a precipitação tanto do ferro como do manganês é necessário que o meio contenha óxido e hidróxido. O Fe está presente em concentração maior que o manganês, de forma que este irá consumir todo o oxigênio e privará o Mn. O manganês sem o oxigênio, não será oxidado, necessitando de um pH acima de 10 para uma remoção completa (Lovett, 1997). Contudo, Coughlin e Matsui (1976) observaram que os óxidos hidratados de ferro atuam como catalisador para a oxidação de Mn.

Grandes quantidades de ferro são suficientes para co-precipitar o Mn se a razão Fe/Mn for igual ou maior a 2 e se a base reagir rapidamente, como por exemplo quando adiciona-se NaOH. Já o Ca(OH)_2 oxida o Mn e o S de forma mais eficiente, o que pode ser explicado pela mais lenta dissolução deste reagente no efluente (Lovett, 1997).

A precipitação do manganês torna-se complexa devido aos seus estados de oxidação. Geralmente o metal precipita em valores de pH variando de 9 a 9,5. Algumas vezes, contudo, é necessário elevar o valor do pH a 10,5 para promover sua completa precipitação, como pode ser observado na Figura 5.

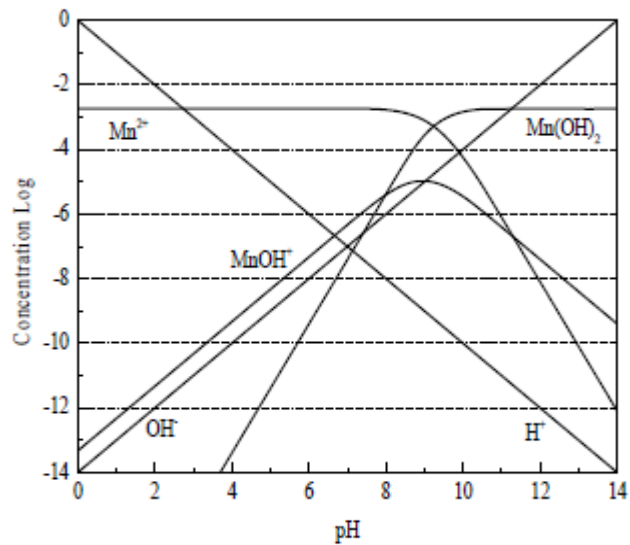


Figura 5. Diagrama de solubilidade do manganês em função do pH (Fonte: Taffarel, 2010).

A precipitação do manganês torna-se complexa devido aos seus estados de oxidação. Geralmente o metal precipita em valores de pH variando de 9 a 9,5. Algumas vezes, contudo, é necessário elevar o valor do pH a 10,5 para promover sua completa precipitação, como pode ser observado na Figura 5.

3.2.4. Troca Iônica

O tratamento inicial da DAM consiste na precipitação/neutralização da solução ácida, quebrando o equilíbrio dos íons metálicos até então dissolvidos no meio, os quais, a partir de determinados pH, passam a precipitar de forma que podem ser separados por sedimentação, centrifugação, flotação e/ou filtração. Dependendo das concentrações originais da DAM, grandes volumes de lodo metálico poderão ser gerados, restando a fração líquida livre destes metais. Esta fração líquida poderá ainda conter metais dissolvidos remanescentes, razão pela qual são empregados tratamentos posteriores, dentre os quais se enquadra a técnica de troca iônica.

A troca iônica ocorre quando o soluto (espécie iônica) é incorporado em outro material acompanhado pela simultânea liberação de uma quantidade equivalente (mesma carga total) de espécies iônicas (Dabrowski, 2001). A quantidade de cátions trocáveis por um sólido depende de suas características químicas e estruturais, e é conhecida como capacidade de troca catiônica (CTC), comumente medida em miliequivalentes por grama (meq g^{-1}). Existem duas características importantes para qualquer reação de troca catiônica: a troca equivalente entre íons e a preferência relativa de cada material por íons distintos (Weber, 1972).

A capacidade de troca catiônica (CTC) de um aluminossilicato é a quantidade de íons, particularmente cátions, que este pode trocar. É uma das propriedades mais importantes, que resultado do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina devido as substituições isomórficas, as ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e há interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas. Para neutralizar estas cargas existem cátions trocáveis, que estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais.

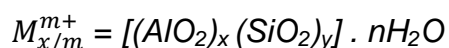
Na zeólita a troca iônica ocorre em função das cargas negativas da substituição de Si^{4+} por Al^{3+} nos tetraedros estruturais, compensados pelos cátions situados em cavidades (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Ba^{2+}) que podem ser trocados por outros em meio aquoso. Quantitativamente, avalia-se a capacidade de troca catiônica pela quantidade de alumínio na zeólita: quanto maior a quantidade de Al (menor relação Si/Al), maior o desbalanceamento da carga, maior o número de cátions descompensados, e portanto, maior CTC (Pabalan e Bertetti, 2001).

O fenômeno de troca iônica é conhecido por ocorrer em um grande número de sólidos naturais, incluindo solos, húmus, celulose, proteínas, carvões, lignina, óxidos metálicos e células. Aluminossilicatos, naturais ou sintéticos (como zeólitas), apresentam capacidade de troca catiônica e têm sido utilizados desde o começo do século XX em tratamentos de águas.

3.3. Zeólitas e suas aplicações

A origem do nome "zeólita" deriva das palavras gregas: *zeo* - que ferve, e *lithos* - pedra, ou seja, pedra que ferve. Esse nome tem relação com uma de suas propriedades, que é a dessorção reversível de água (Giannetto, 1989).

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 (T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co, ...) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio (Luz, 1995). Nas zeólitas mais comuns, segundo Giannetto, a fórmula TO_4 , o T representa o Si ou Al. A fórmula química por célula unitária é:



onde:

M = cátion intercambiável ou de compensação de valência m

n = número de moléculas de água

x + y = número de tetraedros por célula unitária

A Figura 6 ilustra a combinação TO_4 (T= Si), levando a forma de sílica (SiO_2) que é um sólido sem carga. Após a incorporação de alumínio dentro da estrutura da sílica, a carga 3+ do Al deixa a estrutura carregada negativamente, necessitando a presença de cátions de compensação de valência (cátions inorgânicos ou orgânicos) para manter a neutralidade global da mesma. Os cátions de compensação são íons permutáveis, o que atribui a estes materiais uma rica troca iônica (Paprocki, 2009).

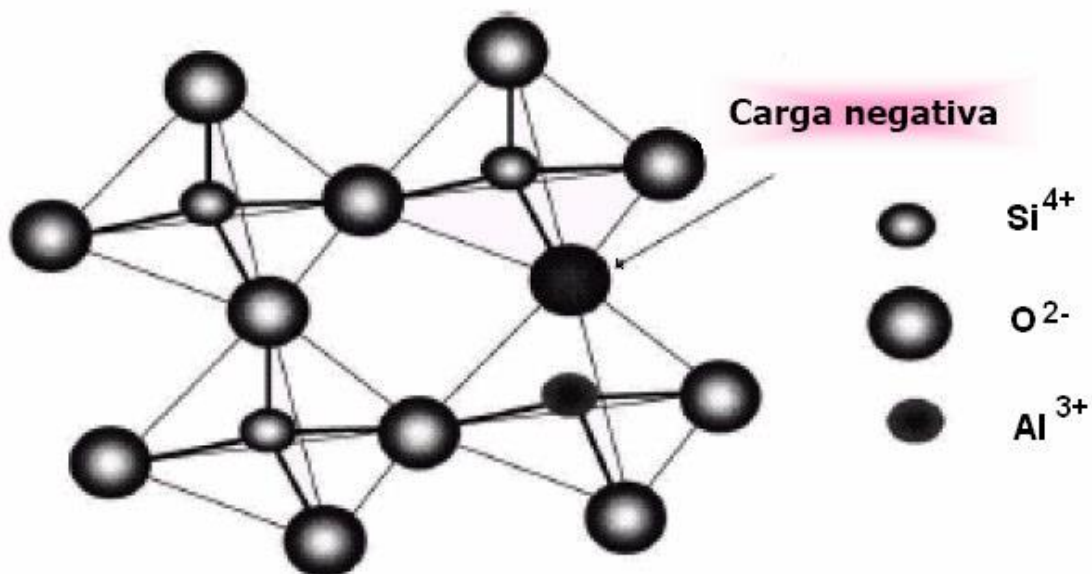


Figura 6. Unidades estruturais básicas das zeólitas (Fonte: Coelho et al., 2004).

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos; no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas (Gianetto, 1989)

As zeólitas apresentam alta seletividade, grande estabilidade e alta capacidade de troca que, juntamente com as propriedades de adsorção e catálise, proporcionam sua aplicação tecnológica em diversos setores (Ferreira, 1998).

A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçosas. A grande capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas que atrairão o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade.

A capacidade de troca catiônica de uma zeólita está intrinsecamente relacionada com a sua relação Si/Al, já que para cada Si que foi substituído por Al é

gerado uma carga negativa, a qual é compensada por um cátion. Os cátions estão livres para migrarem para dentro e fora das estruturas zeolíticas, característica esta que permite que estes materiais possam ser usados para trocar seus cátions com cátions de líquidos no qual elas estejam imersas. A preferência de uma dada zeólita por um determinado cátion é própria e depende de seu desempenho como peneira molecular e/ou da competição entre a zeólita e a fase aquosa pelos cátions presentes (Ferret, 2004). A CTC é expressa em número de equivalentes cátions por unidade de massa ou volume disponível para troca (Luz, 1995).

3.3.1. Zeólitas Sintéticas

As zeólitas sintéticas podem ser obtidas por dois diferentes processos, via úmida (hidrotérmico) e via seca (fusão alcalina) (Paprocki, 2009).

Existe basicamente um único processo comercial de fabricação de zeólitas, o processo hidrotérmico, que é semelhante a um dos processos naturais de formação de zeólitas (Luz, 1995). Segundo Murayama et al. (2002), o mecanismo de reação hidrotérmica envolve as etapas de dissolução, condensação ou gelatinização e cristalização. O processo hidrogel e a conservação de materiais sólidos naturais e/ou resíduos são variantes do mesmo processo hidrotérmico. Enquanto o primeiro utiliza soluções supersaturadas de aluminatos e silicatos (géis), o segundo usa como fonte de Si e Al aluminossilicatos amorfos sólidos (caulim, cinzas de combustão, etc.) (Luz, 1995).

As cinzas leves de carvão, por ser fonte de alumínio e silício, podem ser excelente matéria-prima para síntese de zeólitas (Querol et al, 1997; Ferret, 2004; Fungaro, 2006; Izidoro, 2008; Paprocki, 2009; Cardoso, 2012) por meio da ativação hidrotermal alcalina (adição de soluções de hidróxidos), conforme Figura 7. Os rendimentos de conversão das cinzas volantes em zeólitas, relatados na literatura, podem variar de 50-75% (Singer e Berkgaut, 1995).

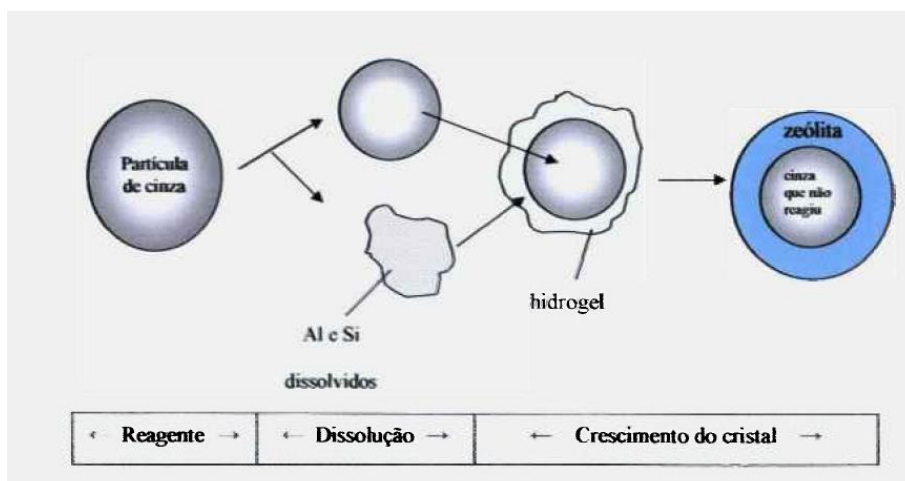


Figura 7. Mecanismo da reação para conversão hidrotérmica de cinza de carvão em zeólitas (Fonte: Izidoro, 2008).

Vários fatores influenciam a síntese de zeólitas a partir de cinzas leves de carvão, estes são: composição das cinzas, tipo e concentração do meio reacional, pressão, temperatura e tempo de reação, relação solução/cinzas (líquido/sólido); entre outros (Ferret, 2002). Dependendo da condição utilizada durante a síntese, são produzidos materiais distintos. Pelo menos 15 tipos diferentes de zeólitas poderão ser produzidos a partir de uma cinza pela variação de parâmetros de ativação. As condições de ativação poderão ser otimizadas para maximizar a capacidade de troca iônica, tendo em vista também aspectos econômicos (Querol et al., 2002).

As zeólitas sintéticas podem ser classificadas em três tipos: com baixo teor de Si, com teores intermediários de Si e com altos teores de Si (Auerbach et al., 2003), conforme Tabela 3.

Tabela 3. Classificação de zeólitas sintéticas quanto ao teor de Silício.

Classificação	Relação Si/Al	Zeólitas Sintéticas
Baixo teor de Si	1,0 – 1,5	4A, X
Teor intermediário de Si	2,0 – 5,0	Y, NaP1, L
Alto teor de Si	10 - 100	ZSM-5

Segundo Cardoso et al. (2015), a produção integrada de zeólitas 4A e NaP1, a partir de cinzas leves de carvão, é possível adotando as condições ótimas de cada síntese. Inicialmente é realizada a síntese da NaP1. Após, com o efluente resultante da mesma, é analisada a concentração de silício e alumínio e ajustada a relação molar, que deve ser igual a 1. A partir dessa solução é realizada a síntese da 4A. O processo otimizado está descrito na Figura 8.

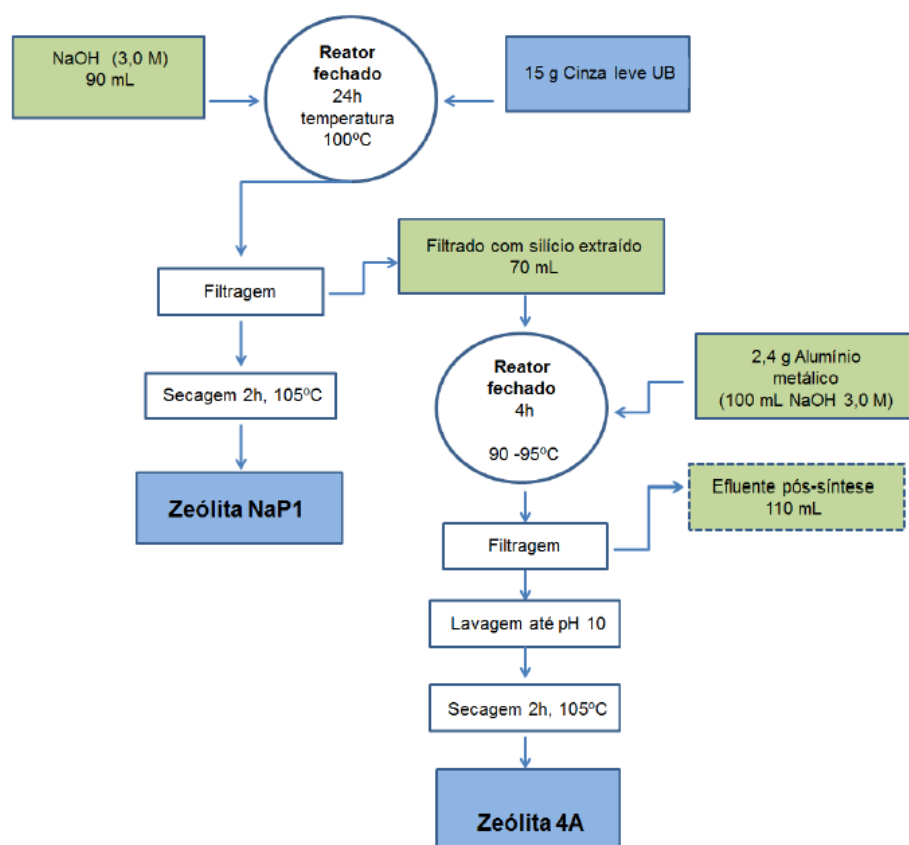


Figura 8. Síntese integrada das zeólitas NaP1 e 4A (Fonte: Cardoso et al., 2015).

3.3.2. Métodos de Caracterização das Zeólitas

A caracterização das zeólita NaP1 é de grande importância, pois suas propriedades de troca iônica e/ou adsorção dependem de sua estrutura. Diversas técnicas de análises são utilizadas na caracterização da zeólita formada, como: microscopia eletrônica de varredura acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS), capacidade de troca catiônica (CTC), fluorescência de raio-X (FRX), entre outras. Na Tabela 4 constam algumas técnicas de caracterização utilizadas por alguns autores.

Tabela 4. Testes de caracterização e resultados de CTC para zeólitas NaP1 sintetizadas a partir de cinza de carvão, reportadas na literatura.

Referências	Testes de Caracterização	CTC (meq NH ₄ ⁺ g ⁻¹)
Querol et al., 2001	CTC, DRX	1,6 – 2,6
Wu et al., 2008	BET, CTC, DRX	1,9
Izidoro, J.C., 2008	BET, DRX, FRX, MEV	-
Paprocki, A., 2009	CTC, DRX, FTIR, MEV-EDS	2,8
Cardoso, A. M., 2012	CTC, DRX, FRX, MEV-EDS	2,5

A CTC é uma técnica utilizada para determinar a mobilidade dos cátions dentro da estrutura do sólido e também a pureza de zeólitas sintéticas. Segundo Paprocki (2009), o valor de CTC teórico para a zeólita NaP1 comercial é de 4,6 meq g⁻¹ para contato com íons NH₄⁺. Como pode ser observado, os valores são inferiores a CTC teórica, indicando fases zeolíticas impuras e/ou convertidas incompletamente.

As aplicações das zeólitas estão diretamente relacionadas as suas propriedades, como a capacidade de troca iônica que confere a aplicabilidade destes minerais no tratamento de efluentes contendo metais, incluindo a DAM (Querol, 1999; Ferret, 2004; Fungaro e Izidoro, 2006; Ríos et al., 2008; Nascimento et al., 2009; Ríos

et al., 2008; Cardoso, 2012). Autores como Motsi et al (2009) e Erdem et al (2004) estudaram a remoção de vários metais do meio aquoso e verificaram que o Mn^{2+} é o que apresenta menor afinidade para troca com zeólitas entre os metais de transição estudados ($Fe^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+}$).

Contudo, estudos específicos e os mecanismos envolvidos relacionados ao manganês ainda não estão bem entendidos. Taffarel e Rubio (2009), por exemplo, estudaram os mecanismos de parâmetros de adsorção de íons Mn^{2+} em zeólitas naturais. Contudo empregou somente solução de manganês sintética. Segundo estes autores, o processo ocorre por troca catiônica; pelo menos na faixa de pH estudada, que variou de 4,0 a 8,0.

Assim, neste trabalho será realizado um estudo de tratamento da DAM por precipitação (tratamento convencional) e, na sequência, a aplicação da zeólita NaP1 para a remoção de íons Mn^{2+} residual como forma de polimento.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. DAM

A drenagem ácida de minas (DAM) foi coletada no dia 14 de agosto de 2012, na saída do módulo B de rejeitos da Unidade Mineração II (UM II), da Carbonífera Criciúma S/A (Fig. 9), localizada no município de Forquilha, SC. Foram coletados 20 L e armazenados em recipientes plásticos opacos de 5 L a temperatura em torno de 25 °C.



Figura 9. Vista superior da Carbonífera Criciúma S/A (Fonte: Carlos Schneider, 2013).

4.1.2. Zeólitas NaP1

A zeólita NaP1 foi sintetizada por tratamento hidrotérmico a partir de cinza leve de carvão fóssil. A cinza foi coleta do precipitador eletrostático (PE), na Unidade B, da Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM), em Candiota, RS. Foram coletados 50 kg, em junho de 2007, acondicionadas em sacos plásticos e encaminhadas ao

LQAmb da Faculdade de Química da PUCRS. Chegando ao laboratório as amostras foram secas em estufa (105 °C, 2h) e estocadas em baldes plásticos opacos a temperatura ambiente.

A amostra de zeólita comercial NaP1 foi doada pela Industria Química del Ebro (IQE-Espanha). Esse material serviu de referência para os testes com a zeólita produzida a partir de cinza leve do carvão de Candiota.

4.1.3. Equipamentos

Os equipamentos utilizados no presente trabalho estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5. Equipamentos utilizados no estudo experimental.

Equipamentos	Marca	Modelo
pH-metro	Digimed	DM-21
Agitador magnético	Velp Scientifica	Are 2
Conduvímetro digital	SCHOTT	Lab 960
Agitador de Wagner	Marconi	MA 160
Centrífuga	Fanem Exclusa Baby II	206-R
Estufa	Marconi	MA-035
Cromatógrafo Iônico	Dionex	DX-500
Espectrômetro de Absorção Atômica	AAS Varian	AAS -55
Espectrômetro UV-Vis	Hewlett Packard - HP	5483
Microscópio Eletrônico de Varredura com Energia Dispersiva (MEV-EDS)	Philips	EDS - EDAX
Fluorescência de Raios X	PANalytical	MiniPal 4
Bomba de vácuo	AWPA	E10 - 08

4.1.4. Reagentes

Os reagentes empregados neste trabalho foram:

- a) hidróxido de sódio PA, marca Merck;
- b) hidróxido de cálcio PA, marca Merck;
- c) cloreto de amônio PA, marca Merck;
- d) cloreto de manganês PA, marca Merck;
- e) ácido clorídrico PA, marca Merck;
- f) fenolftaleína; e
- g) água deionizada e ultra pura.

4.2. Métodos

A abordagem metodológica deste trabalho foi dividida em 2 partes. A primeira com a síntese e caracterização da NaP1 e a segunda com a caracterização e tratamento da DAM (Figura 10).

Primeira parte:

Segunda parte:

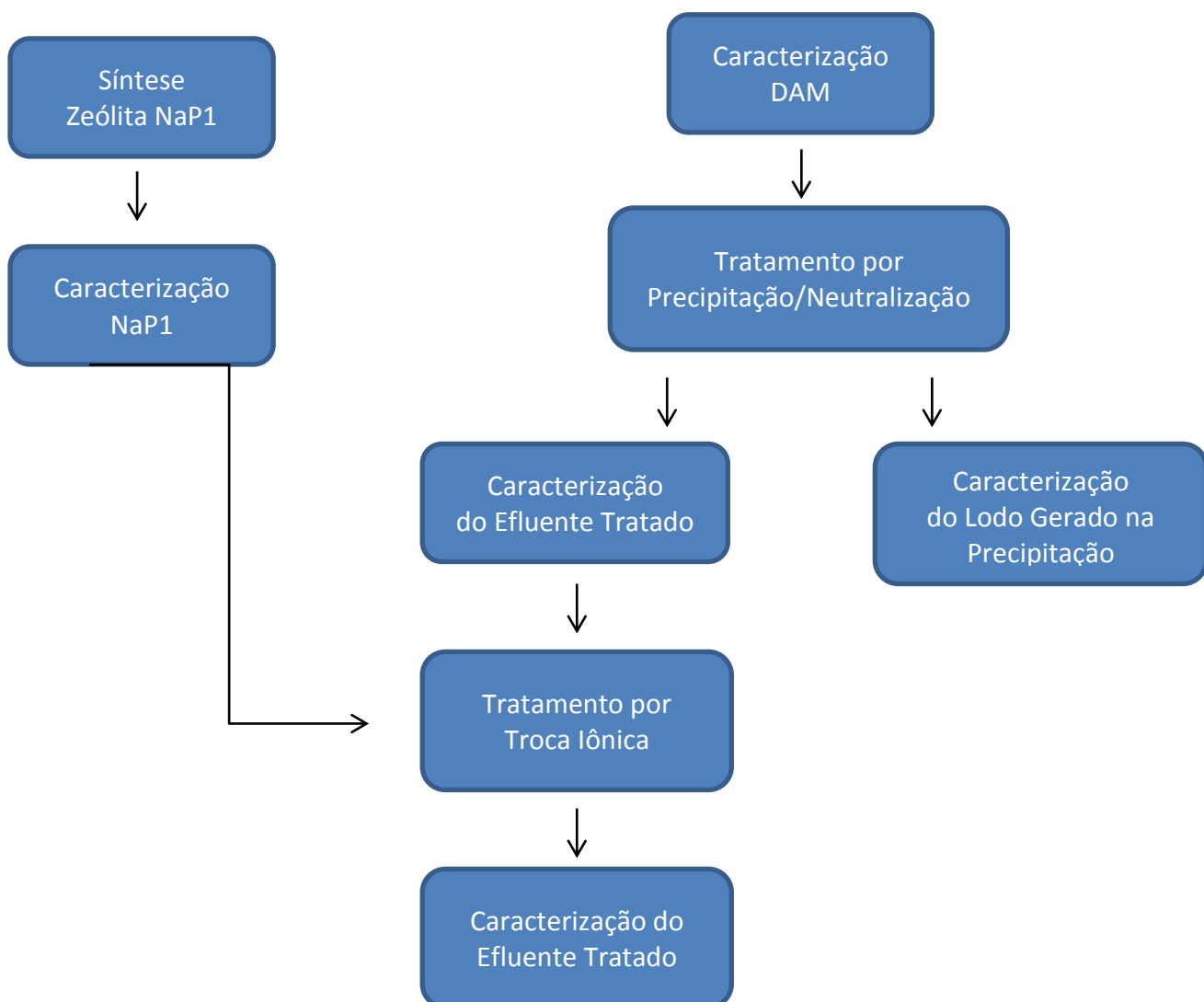


Figura 10. Representação esquemática do planejamento experimental.

4.2.1. Síntese e Caracterização da Zeólita NaP1

A zeólita NaP1 foi sintetizada a partir de cinzas leves de carvão, por tratamento hidrotérmico, seguindo a metodologia proposta por Cardoso (2012). Empregou-se uma razão S/L de 6, ou seja, 15 g de cinza leve de carvão foi adicionada a 90 mL de

uma solução de hidróxido de sódio 3 molL^{-1} em um frasco reagente de vidro e aquecido em estufa a 100°C por 24 h. A suspensão foi filtrada e o sólido lavado e seco em estufa a 105°C por 2 h.

Na caracterização física da zeólita foi realizada a análise morfológica e elementar qualitativa das partículas através do microscópio eletrônico de varredura acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS). Essas análises foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálise da PUCRS.

As análises químicas realizadas foram: fluorescência de raios-X, capacidade de troca catiônica com o íon de troca NH_4^+ e teste de alcalinidade residual.

A fluorescência de Raios-X é uma análise instrumental multielementar para determinação quantitativa e qualitativa da concentração de elementos majoritárias. É uma técnica não destrutiva e oferece, entre outras vantagens, não precisar de um preparo específico da amostra. A técnica é baseada na medida das intensidades dos raios-X característicos, emitidos pelos elementos que constituem a amostra. Os raios-X excitam os elementos, que por sua vez emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra (Nascimento, 1999). A FRX possibilita determinar os elementos majoritários nas zeólitas, como o sódio, o silício e o alumínio. O Si e Al são constituintes principais da composição das zeólitas e a relação Si/Al é um fator importante, pois através desta pode se conhecer a aplicabilidade da mesma.

A CTC foi determinada pelo método de simples troca, que consiste em colocar 0,5 g de zeólita NaP1 em contato com 50 mL de solução de cloreto de amônio (NH_4Cl) na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O sistema foi agitado por 30 minutos sob agitação constante a temperatura ambiente. Após o contato, a separação sólido/líquido foi realizada por centrifugação durante 5 minutos, a uma velocidade de 7 rpm. A concentração inicial (C_0) dos íons na solução, antes do contato com a zeólita e a concentração final (C_f) após o contato, foi determinada no sobrenadante. A quantidade de íons incorporados a zeólita (CTC) foi calculada pela equação 1 (Englert e Rubio, 2005).

$$q = \frac{(C_0 - C_f) * V}{m} \quad (1)$$

onde:

q = quantidade de íons incorporados a zeólita (mgg^{-1})

C_0 = concentração inicial (mgL^{-1})

C_f = concentração final (mgL^{-1})

V = volume (L)

M = massa (g)

O teste de alcalinidade serviu para determinar a concentração de íons Na^+ livres em zeólitas. Consistiu em pesar 5 g e adicionar a 250 mL de água deionizada a temperatura de 25 °C. O sistema foi mantido sob aquecimento e agitação. Ao alcançar a temperatura entre 70 e 80 °C, agitou-se por 10 minutos (Figura 11), quando o sobrenadante foi filtrado e levado para titulação com uma solução de 0,5 molL^{-1} de ácido clorídrico (HCl) e solução de fenolftaleína. A alcalinidade foi calculada pela equação 2 (Pérez e Cases, 1978). A zeólita lavada, após a filtração, foi seca em estufa a 100°C, por 1 hora.

$$Na_2O\% = \frac{\text{Volume gasto de HCl } 1\text{mol.L}^{-1}}{2} * 0,31 \quad (2)$$

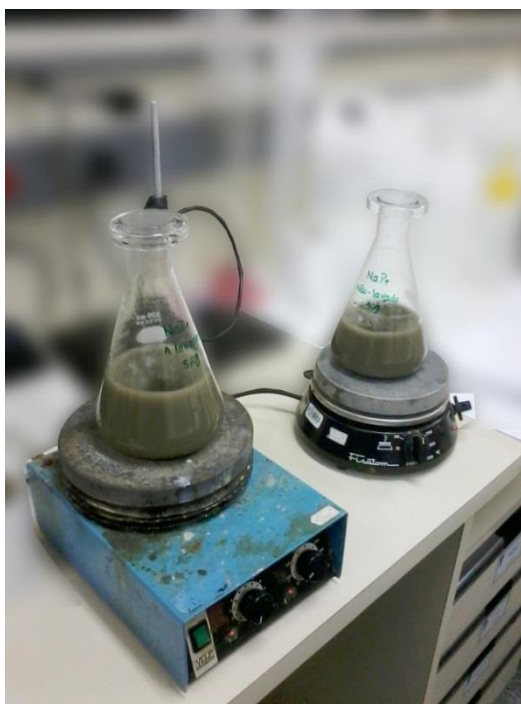


Figura 11. Imagem do teste de alcalinidade da NaP1.

4.2.2. Caracterização e Tratamento por Precipitação/Neutralização da DAM

A DAM bruta foi analisada em relação ao pH, condutividade, materiais sedimentáveis, íons por cromatografia iônica (cátions e ânions) e metais por espectroscopia de absorção atômica por chama (ferro, alumínio, zinco e manganês). Os resultados foram comparados aos limites de lançamento de efluentes exigidos pelos órgãos regulamentadores - Conama 430/2011 e Consema 128/2006.

Após a caracterização do efluente, foram realizados testes de precipitação com diferentes agentes alcalinizantes e valores de pH. Os agentes alcalinizantes foram hidróxido de cálcio sólido e solução de hidróxido de sódio 2 molL^{-1} , em pHs que variaram entre 6,0 e 8,0. As amostras, após alcançar o pH desejado, ficaram em repouso por 24 horas quando foram separadas por filtração e analisadas (Tabela 6).

Tabela 6. Tratamento por precipitação/neutralização da DAM – 1ª batelada - entre pH 6,0 e 8,0.

Código do Tratamento de Precipitação/Neutralização	pH	Precipitante
P 1	6,0 ± 0,1	Ca(OH) ₂
P 2	7,0 ± 0,1	
P 3	8,0 ± 0,1	
P 4	6,0 ± 0,1	NaOH
P 5	7,0 ± 0,1	
P 6	8,0 ± 0,1	

Ao final da filtração foi constatada a presença de um lodo. Este foi seco a temperatura de 105 °C por 2 horas e analisado por MEV-EDS e fluorescência de raio-X.

O filtrado foi analisado em relação ao pH, condutividade, metais, cloretos e sulfatos. Ao final, foi armazenado para a próxima etapa, o tratamento por troca iônica com as Zeólitas NaP1.

Outra batelada de estudo foi conduzida precipitando a DAM entre os pH 4 a 12, para melhor compreender a precipitação dos quatro metais de interesse - Al, Fe, Mn e Zn - com os dois precipitantes escolhidos (Tabela 7).

Tabela 7. Tratamento por Precipitação/Neutralização da DAM – 2ª batelada – entre pH 4,0 a12,0.

Código do Tratamento por Precipitação/Neutralização	pH	Precipitante
P 7	4,0 ± 0,1	Ca(OH) ₂
P 8	5,0 ± 0,1	
P 9	6,0 ± 0,1	
P 10	7,0 ± 0,1	
P 11	8,0 ± 0,1	
P 12	9,0 ± 0,1	
P 13	10,0 ± 0,1	
P 14	11,0 ± 0,1	
P 15	12,0 ± 0,1	
P 16	4,0 ± 0,1	NaOH
P 17	5,0 ± 0,1	
P 18	6,0 ± 0,1	
P 19	7,0 ± 0,1	
P 20	8,0 ± 0,1	
P 21	9,0 ± 0,1	
P 22	10,0 ± 0,1	
P 23	11,0 ± 0,1	
P 24	12,0 ± 0,1	

Ainda, sobre o efluente residual do ensaio P1, precipitação com Ca(OH)₂, onde a concentração residual de Mn é ainda bastante elevada, conduziram-se ensaios de precipitação deste elemento em pH 9,0, 9,2, 9,4, 9,8, 10,0 e 11,0 para estabelecer em que ponto a precipitação deste elemento seria completa (Tabela 8).

Tabela 8. Estudo da precipitação/neutralização do manganês.

Código do efluente tratado	pH	Precipitante
P 25	9,0 ± 0,1	Ca(OH) ₂
P 26	9,2 ± 0,1	
P 27	9,4 ± 0,1	
P 28	9,6 ± 0,1	
P 29	9,8 ± 0,1	
P 30	10,0 ± 0,1	
P 31	11,0 ± 0,1	

4.2.3. Tratamento por troca iônica e Caracterização do Efluente Tratado

Os efluentes, após a etapa de precipitação/neutralização, foram colocados em contato com a zeólita NaP1, sintetizada a partir da cinza de carvão e também com a zeólita comercial NaP1. O contato foi estabelecido por 30 min, com 50 mL de efluente, sob agitação constante em agitador de Wagner, e a separação foi realizada por centrifugação durante 5 minutos, a uma velocidade de 7000 rpm. Após o contato, foram realizadas análises de pH, condutividade, metais (Fe, Al, Zn, Mn, Ca e Na), cloretos e sulfatos, conforme a Tabela 9.

Tabela 9. Tratamento por troca iônica da DAM, em diferentes pHs, com zeólita NaP1 sintética e comercial

Tratamento por Troca Iônica	Efluente Tratado			Zeólita
	Tratamento Precipitação	Agente Precipitante	pH	
A 1	P 1	Ca(OH) ₂	6,0 ± 0,1	NaP1 Sintética
A 2	P 2	Ca(OH) ₂	7,0 ± 0,1	
A 3	P 3	Ca(OH) ₂	8,0 ± 0,1	
A 4	P 4	NaOH	6,0 ± 0,1	
A 5	P 5	NaOH	7,0 ± 0,1	
A 6	P 6	NaOH	8,0 ± 0,1	
A 7	P 2	Ca(OH) ₂	7,0 ± 0,1	NaP1 Comercial
A 8	P 5	NaOH	7,0 ± 0,1	

Nesta etapa do tratamento do efluente, variou-se a razão sólido/líquido (S/L) entre 1 e 25 gL⁻¹, bem como o tempo de contato entre 5 e 60 minutos.

Ainda, realizou-se um teste com solução sintética de cloreto de manganês, em pH 6,0 ± 0,1, na concentração de íons Mn²⁺ de 58,85 mg L⁻¹, similar a da DAM, a qual foi comparada com o efluente utilizado neste trabalho. Essa solução foi colocada em contato com a NaP1, NaP1 lavada 1x e NaP1 lavada 2x (Tabela 10).

Tabela 10. Tratamento por Troca Iônica de uma solução de cloreto de manganês e efluente tratado por precipitação/neutralização em pH 6,0 ± 0,1, com Ca(OH)₂, em contato com a NaP1 sintética sem nenhum pré-tratamento e após um e dois ciclos de lavagem.

Tratamento Troca Iônica	Zeólita
A 42	NaP1
A 43	NaP1 1x
A 44	NaP1 2x

A DAM tratada por precipitação/neutralização, entre os pHs 4,0 a 12,0, foi colocada em contato com a zeólita NaP1 e a NaP1 lavada uma vez (1x), para comparação de tratamentos e tipos de zeólita para a etapa de troca iônica, conforme Tabela 11.

Tabela 11. Efluentes tratados em diferentes pHs, seguido de tratamento por troca iônica com NaP1 e NaP1 lavada 1x.

Efluente Tratado		Tratamento por Troca Iônica	
Ca(OH) ₂	pH 4,0 ± 0,1	NaP1	NaP1 1x
	pH 5,0 ± 0,1		
	pH 6,0 ± 0,1		
	pH 7,0 ± 0,1		
	pH 8,0 ± 0,1		
	pH 9,0 ± 0,1		
	pH 10,0 ± 0,1		
	pH 11,0 ± 0,1		
	pH 12,0 ± 0,1		

4.2.4. Estimativa Preliminar dos Custos de Tratamento Precipitação/Neutralização e Troca Iônica

No cálculo dos custos do tratamento inicial, considerou-se somente o alcalinizante Ca(OH)₂. Já no cálculo dos custos do tratamento por troca iônica, com a utilização da zeólita sintetizada a partir de cinza de carvão, foi levado em consideração os custos com NaOH, cinza leve, energia elétrica e água. As duas situações levaram em conta o tratamento de 1 m³ de DAM.

A estimativa de custos da Zeólita NaP1 está relacionada com a sua síntese em escala laboratorial, levando em consideração o valor do NaOH a granel, para a solução 3 molL⁻¹ e a potência da estufa utilizada durante a síntese, nas etapas de

reação e secagem, como mostra a Figura 12. Com relação ao hidróxido de cálcio, também foi considerado o Ca(OH)_2 a granel. Na Tabela 12 estão apresentados os custos dos materiais mencionados.

Tabela 12. Custos de materiais utilizados na síntese de NaP1.

Materiais	Custos (R\$)
Energia Elétrica ($\text{kW}\cdot\text{h}^{-1}$)	0,456
NaOH (25 kg)	100,00
Ca(OH)_2 (20 kg)	50,00
Cinza Leve (1 t)	15,00
Água (1 m^3)	2,74

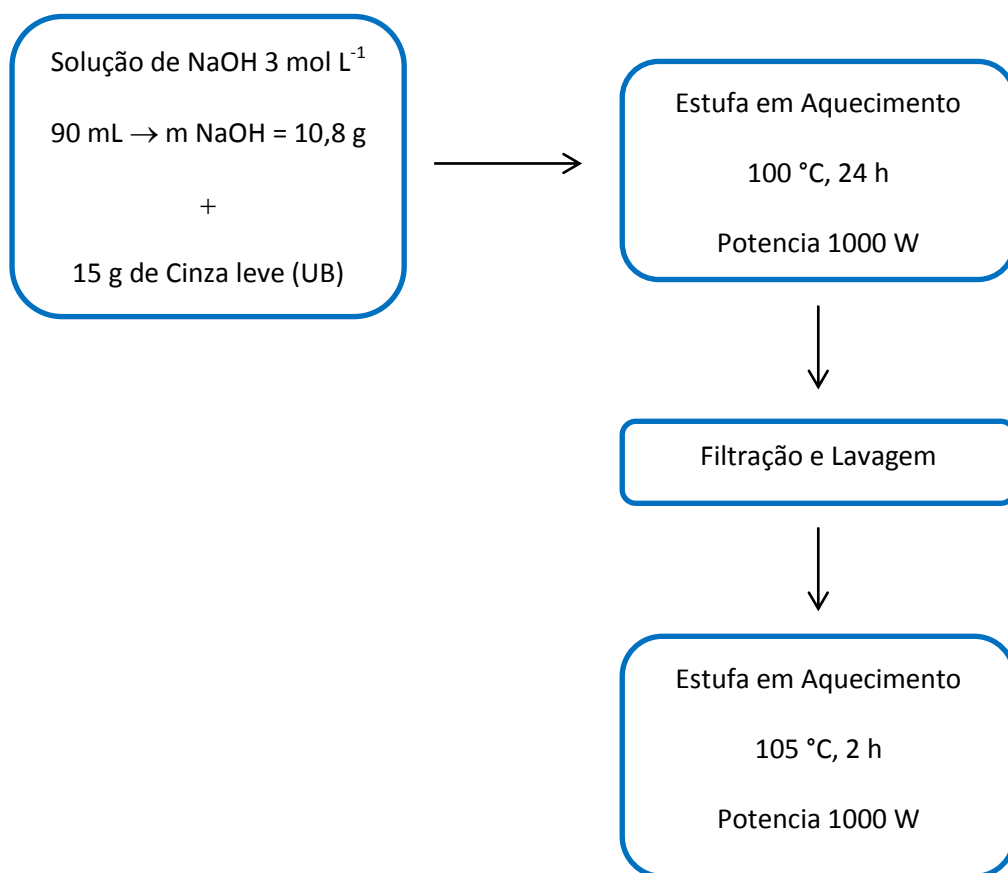


Figura 12. Fluxograma do processo de síntese e os materiais necessários.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da Zeólita NaP1

A Figura 13 mostra a morfologia típica da zeólita NaP1 obtida por MEV e a análise qualitativa da composição química por EDS. No resultado do EDS pode ser observado a relação entre Si e Al, que para a NaP1 deve ser o dobro.

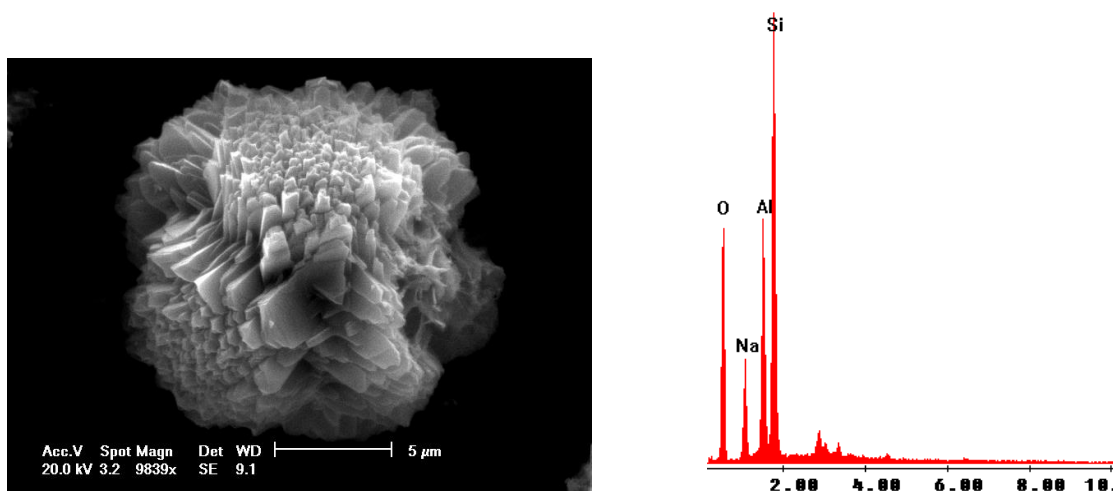


Figura 13. Imagem e EDS da NaP1 obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os resultados da análise de FRX podem ser verificados na Tabela 13. A relação entre Si/Al para a zeólita sintética ficou em torno de 3,5:1. A relação da zeólita comercial foi medida em 2,8:1. Segundo a classificação de Auerbach et al. (2003), a zeólita sintética apresenta um teor intermediário de Si, o que a caracteriza como uma zeólita NaP1. Pode-se observar também uma diferença na quantidade de Na₂O. Na zeólita comercial tem-se um valor maior, o que pode ser um indício de maior CTC, pois há uma maior quantidade de íons de Na⁺ disponíveis para a troca iônica.

Tabela 13. Composição química percentual dos elementos majoritários, obtida por FRX, para as zeólitas NaP1.

Composição	NaP1	NaP1 Comercial (IQE)
SiO ₂	59,6%	67,7%
Al ₂ O ₃	16,8%	24,3%
Relação SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,5	2,8
Na ₂ O	3,8%	7,2%

O resultado da CTC, para a zeólita sintética NaP1, foi de 2,3 meq g⁻¹, valor dentro do esperado por ser uma zeólita menos pura, sintetizada a partir de cinza leve de carvão (Tabela 14). Na mesma Tabela 14 é feita uma comparação do resultado obtido com outros autores, mostrando que o valor obtido se encontra dentro da faixa de valores reportados na literatura. O valor medido na zeólita comercial NaP1 (IQE) também é apresentado, e a CTC foi 4,7 meq g⁻¹.

Tabela 14. Resultados de CTC para zeólitas NaP1 obtidas nesse estudo e em outros trabalhos.

CTC NaP1 meq NH ₄ ⁺ g ⁻¹	Referência
2,3	esse trabalho
2,7	Querol, et al., 2002
1,9 – 3,9	Paprocki, 2009
1,8 – 2,5	Cardoso, 2012
4,7	NaP1 comercial (IQE)

Na Tabela 15 são apresentados os resultados do teste da alcalinidade livre das zeólitas NaP1 sintetizada e comercial.

Tabela 15. Resultados da alcalinidade entre a NaP1 após 1 e 2 ciclos de lavagem e NaP1 comercial.

Zeólita	Alcalinidade (% Na ₂ O)
NaP1 1 ciclo	2,18
NaP1 2 ciclos	1,21
NaP1 comercial (IQE)	0,35

A alcalinidade das zeólitas NaP1 sintetizada é bastante elevada após o primeiro ciclo de lavagem. Isso demonstra que há uma significativa quantidade de OH⁻ livres em sua estrutura, o que faz com que o pH do meio aquoso se altere em contato com a zeólita. Esse efeito é significativamente menor após a segunda lavagem e quase inexistente na zeólita comercial.

5.2. Caracterização da DAM

Foram analisados alguns parâmetros na DAM como pH, condutividade, metais (Fe, Al, Mn, Zn, Ca e Na), cloretos, sulfatos e materiais sedimentáveis. Na Tabela 16 estão apresentados resultados médios desses parâmetros. Em função de possíveis variações nas concentrações dos elementos de interesse, a cada sequência de testes a DAM foi caracterizada novamente. Com estes resultados foi realizada uma comparação com a legislação ambiental vigente, CONAMA 430/2011, que mostra a real necessidade de tratamento deste efluente, pois o mesmo apresenta diversos parâmetros fora dos padrões ideais de emissão.

Tabela 16. Resultados da caracterização da DAM, comparados aos limites de emissão estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011.

Parâmetros	Resultados	CONAMA 430/2011
pH	2,0	6,0 a 9,0
Condutividade (mS cm ⁻¹)	7,5	n.a.
Sólidos Sedimentáveis (mL L ⁻¹)	5	1
Ferro (mg L ⁻¹)	1476	15
Alumínio (mg L ⁻¹)	286	n.a.
Manganês (mg L ⁻¹)	45,1	1
Zinco (mg L ⁻¹)	17,4	5
Sódio (mg L ⁻¹)	592	n.a.
Cálcio (mg L ⁻¹)	427	n.a.
Cloreto (mg L ⁻¹)	117	n.a.
Sulfato (mg L ⁻¹)	12891	n.a.
Fosfato (mg L ⁻¹)	219	n.a.
Nitrato (mg L ⁻¹)	83,3	n.a.

n.a – não há um limite de emissão estabelecido na Resolução

Observando os resultados acima pode-se constatar que a DAM utilizada neste trabalho apresenta um pH 2, e altas concentrações de Fe e sulfato; que são as características típicas de uma DAM formada a partir da oxidação da pirita.

5.3. Tratamento dos Efluentes por Neutralização/Precipitação

Nos testes do tratamento por neutralização/precipitação foram utilizados 200 mL de DAM, precipitada com dois agentes alcalinizantes, hidróxido de cálcio sólido e uma solução de hidróxido de sódio 2 mol L⁻¹. A quantidade das bases foi variada de forma a obter-se uma ampla faixa de pHs. A Figura 15 mostra um gráfico que relaciona a quantidade de agente alcalinizante e o pH final.

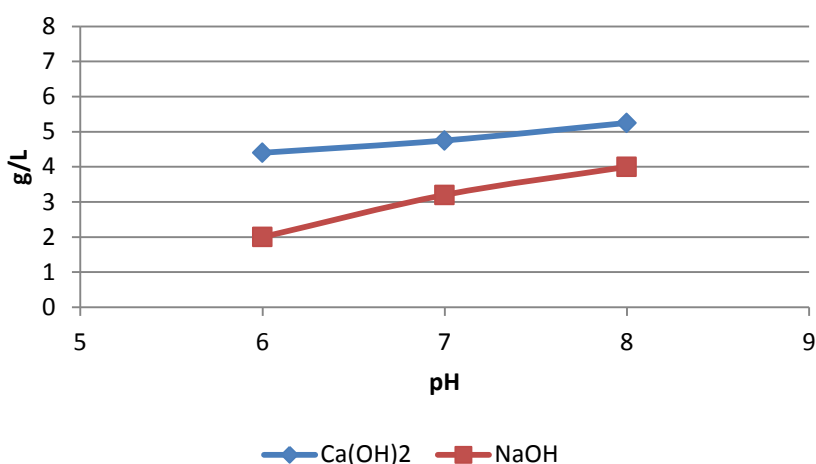


Figura 14. Quantidade de Ca(OH)_2 e NaOH , em g L^{-1} , necessária para alcançar os pHs 6, 7 e 8.

Ao analisar a Figura 14, observa-se que o consumo de Ca(OH)_2 foi maior que NaOH . Fenômeno que pode ter ocorrido, pois na adição da base Ca(OH)_2 ocorrem reações paralelas, entre o cálcio e o sulfato que causa a formação da gipsita.

Na Tabela 17 é apresentada a caracterização da DAM antes e após a precipitação/neutralização.

Tabela 17. Caracterização da DAM antes e após o tratamento por precipitação/neutralização.

	DAM	P1	P2	P3	P4	P5	P6
		Ca(OH)_2			NaOH		
pH final	1,8	$6,0 \pm 0,1$	$7,0 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,1$	$7,0 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,1$
Cond. (mS cm^{-1})	8	4	3,9	3,5	10,9	10,5	11,5
Fe (mg L^{-1})	1284	< 1,5	< 1,5	< 1,5	2,9	< 1,5	< 1,5
Al (mg L^{-1})	316	< 1	< 1	< 1	2,6	< 1	< 1
Zn (mg L^{-1})	18,4	< 0,3	< 0,3	< 0,3	0,8	< 0,3	< 0,3
Mn (mg L^{-1})	47,4	41,5	5,19	< 1	28,2	17,6	< 1
Na^+ (mg L^{-1})	755	725	743	743	2029	4561	5200
Ca^{2+} (mg L^{-1})	427	538	538	533	391	333	278
Cl^- (mg L^{-1})	118	118	91,6	83,9	68,1	74,1	75,7
SO_4^{-2} (mg L^{-1})	12891	2486	2799	3122	6769	8096	12482

A partir da Tabela 17, pode-se observar o comportamento dos elementos em diferentes pHs e agentes precipitantes. Os metais Fe, Al e Zn foram removidos nos três pHs estudados (pHs 6,0, 7,0 e 8,0). O Mn só foi efetivamente removido em pH 8,0. O sódio aumentou quando houve a adição de NaOH como agente alcalinizante. O mesmo não ocorreu com o Ca(OH)_2 , pois o cálcio reage com o sulfato precipita na forma de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); o que explica também os valores mais baixos de sulfato quando hidróxido de cálcio foi adicionado. Os valores de cloretos mantiveram-se relativamente constantes.

Os gráficos da Figura 15, 16, 17 e 18 mostram os resultados obtidos em um estudo similar, porém em uma faixa mais ampla de pH, entre 4,0 e 12,0 ($\pm 0,1$). Pode-se observar que o Fe precipita em pH próximo a 6,0, o que pode ser explicado pela presença de Fe^{2+} , no qual a precipitação ocorre em pH entre 6,0 e 8,0, diferentemente do Fe^{3+} que precipita em pH 3,0. O Al a partir de pH 5,0 e o Zn a partir de pH 6,0. O Mn foi removido somente a partir de pH 8,0. O comportamento de ambos alcalinizantes foi similar, todavia houve uma tendência do hidróxido de cálcio promover índices de remoções um pouco maiores e em uma faixa um pouco mais ampla de pH. Houve a necessidade de um pH elevado para ocorrer a precipitação do Mn, mesmo que parte tenha sido removido por co-precipitação com o ferro.

Com base nestes resultados, definiu-se que o melhor agente precipitante seria o hidróxido de cálcio e o pH de precipitação da DAM seria 6,0 (condição P1, que será também denominada, neste trabalho, como efluente tratado na etapa primária - EF). Vários fatores levaram a esta escolha: (a) foi o pH com menor consumo de Ca(OH)_2 ; (b) o Ca(OH)_2 é o reagente usualmente empregado nas estações de tratamento de DAM; (c) houve uma concentração residual maior de manganês, o metal tóxico de interesse neste trabalho; e (d) as concentrações de Ca^{2+} e Na^+ são menores na precipitação com Ca(OH)_2 , e ambos são concorrente do Mn^{2+} na troca iônica com a zeólita.

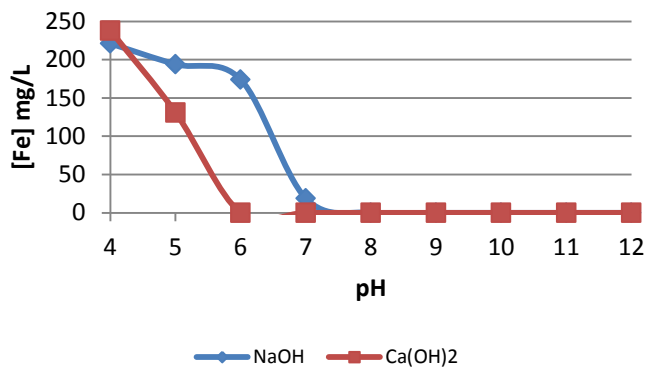


Figura 15. Comparação entre alcalinizantes para a precipitação de Ferro.

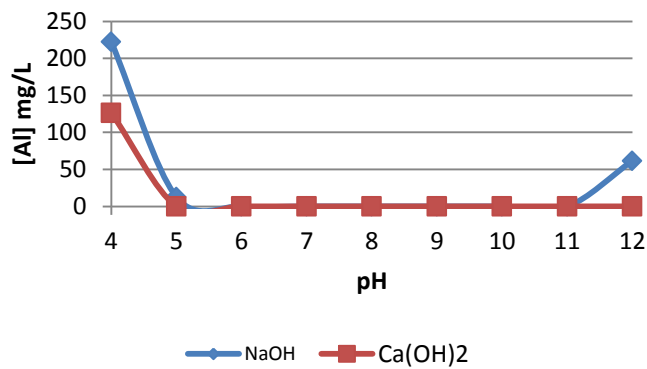


Figura 16. Comparação entre alcalinizantes para a precipitação de Alumínio.

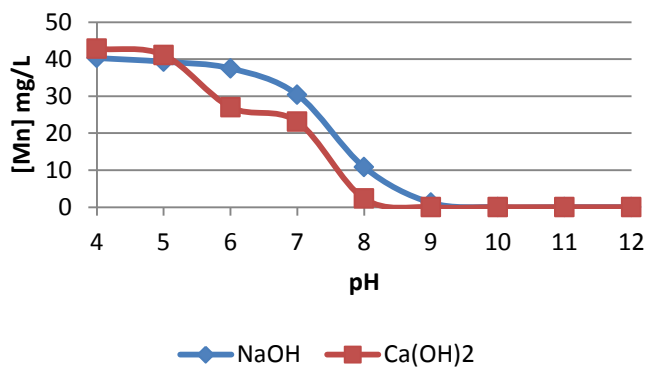


Figura 17. Comparação entre alcalinizantes para a precipitação de Manganês.

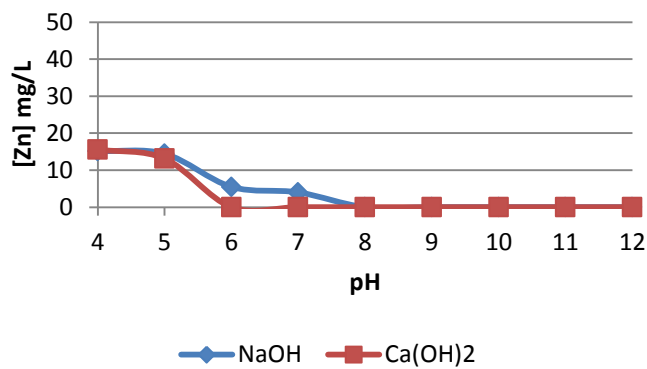


Figura 18. Comparação entre alcalinizantes para a precipitação de Zinco.

A precipitação do manganês residual, em função do pH, após o tratamento na condição P1 é apresentada na Figura 19. A remoção completa só ocorreu a partir de pH 9,8; em valores de pHs bem acima do permitido pela legislação, ou seja, acima de 9,0. Neste caso, o manganês precipitou muito provavelmente como óxido e hidróxidos. Nas Figuras 20 e 21, estão as imagens das fases líquidas e sólidas da precipitação do Mn

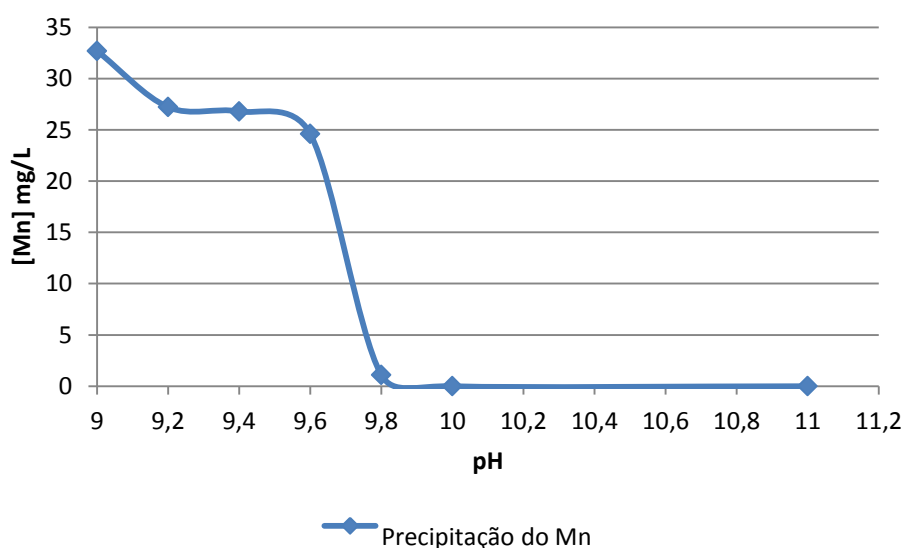


Figura 19. Variação da concentração do manganês em função do pH do efluente após o tratamento por precipitação/neutralização.

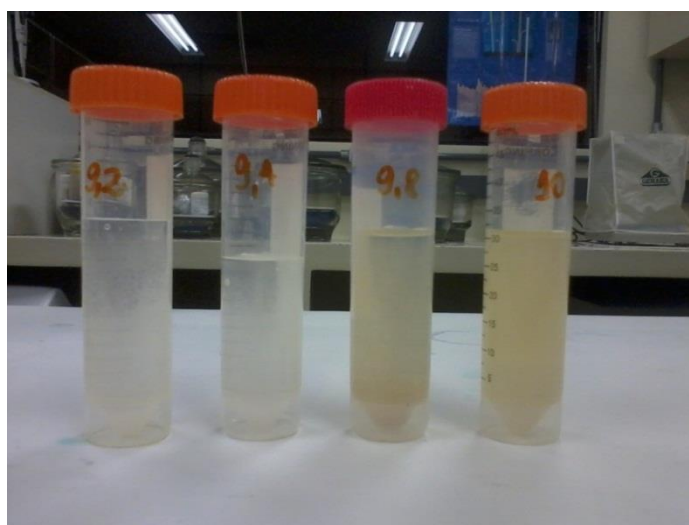


Figura 20. Imagem mostrando a precipitação do manganês, presente na DAM (fase líquida), em diferentes pHs.

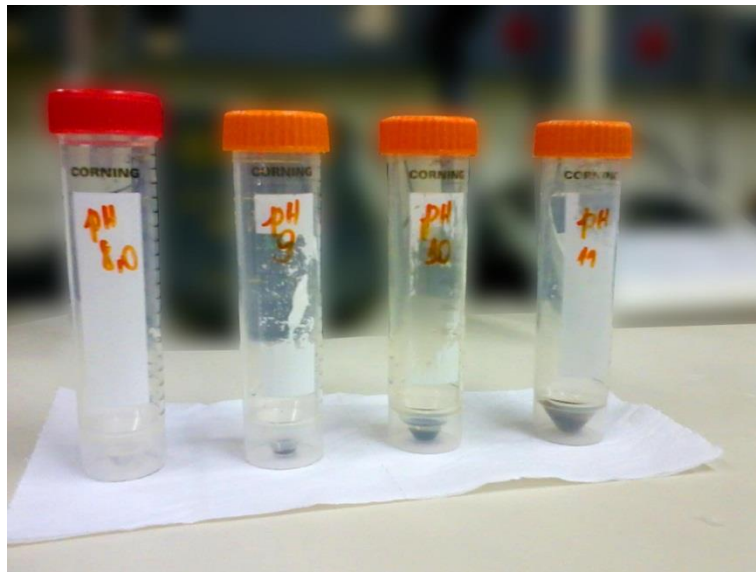


Figura 21. Imagens do precipitado de manganês, obtidos em diferentes pHs, após separação por centrifugação.

Através do gráfico, Figura 19 e das Figuras 20 e 21, pode-se observar que o manganês presente na DAM precipita efetivamente a partir do pH 10. Na Figura 20, a coloração do precipitado, se comparados o pH 9,2 e o 10, tem-se uma mudança na coloração de leitosa para castanho (Lima, 1996). Na Figura 21, é possível visualizar as massas crescentes de precipitados com o aumento do pH, com a maior massa de manganês ocorrendo em pH 11.

5.4. Caracterização dos Lodos Gerados no Tratamento por Precipitação/Neutralização

Os testes de caracterização dos lodos foram realizados após a etapa de filtração e secagem (100 °C, durante 2 h). O objetivo desta etapa foi observar a influência dos diferentes agentes precipitantes na composição do lodo.

Neste estudo foi escolhido o pH 6, tanto empregando-se $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (P1 - que foi a condição ideal para o tratamento por precipitação/neutralização) como o NaOH

(P4). Foram feitas análises de FRX e MEV-EDS. A Tabela 18 apresenta os dados da composição química, determinada por FRX, das amostras do lodo dos testes P1 e P4.

Tabela 18. Resultados das análises de FRX, para pH 6,0, com a adição de Ca(OH)_2 e NaOH.

Lodo	Condição do tratamento Neutralização/Precipitação	
	P1 (pH 6, Ca(OH)_2)	P4 (pH 6, NaOH)
Massa	2,37 g L ⁻¹	1,05 g L ⁻¹
Composição		
Al	1,48%	3,65%
Si	1,28%	1,58%
Ca	35,84%	0,94%
Mn	0,83%	0,92%
Fe	33,14%	83,85%
Zn	0,31%	0,80%
S	27,10%	8,26%

Primeiramente, pode-se observar que a massa de lodo gerada foi 2,37 g L⁻¹ quando empregou-se Ca(OH)_2 e 1,05 g L⁻¹ quando empregou-se NaOH; mais do que o dobro. Ao observar os resultados de FRX, constata-se que o lodo gerado com o uso de Ca(OH)_2 é rico em sulfato de cálcio (gipsita – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Já o lodo gerado pela adição de NaOH apresenta um menor teor de Ca e S, concentrando o ferro. As diferenças morfológicas dos lodos podem ser observadas também pelo MEV-EDS (Figuras 22 e 23). Os resultados do MEV-EDS confirmaram os dados do FRX, com a precipitação maior dos elementos enxofre, cálcio e ferro para o P1 e basicamente o ferro na P4.

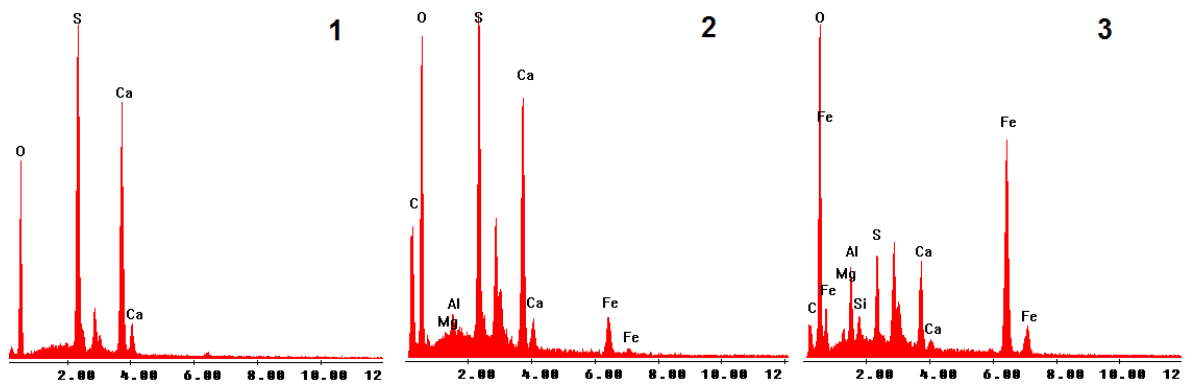
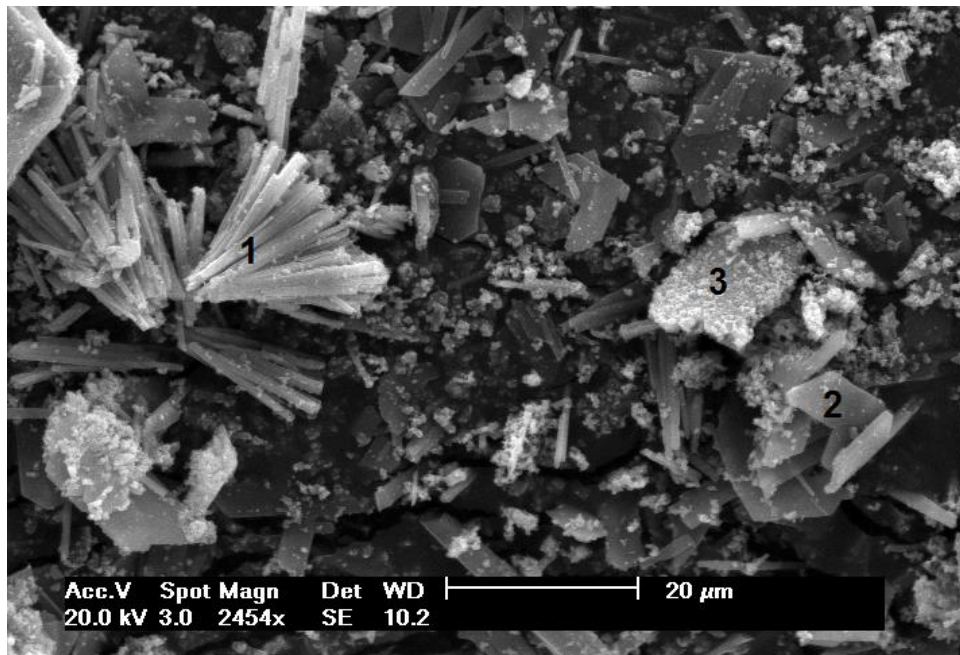


Figura 22. Imagem de MEV e EDS dos precipitados secos de DAM em pH 6,0 com precipitante $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (P1).

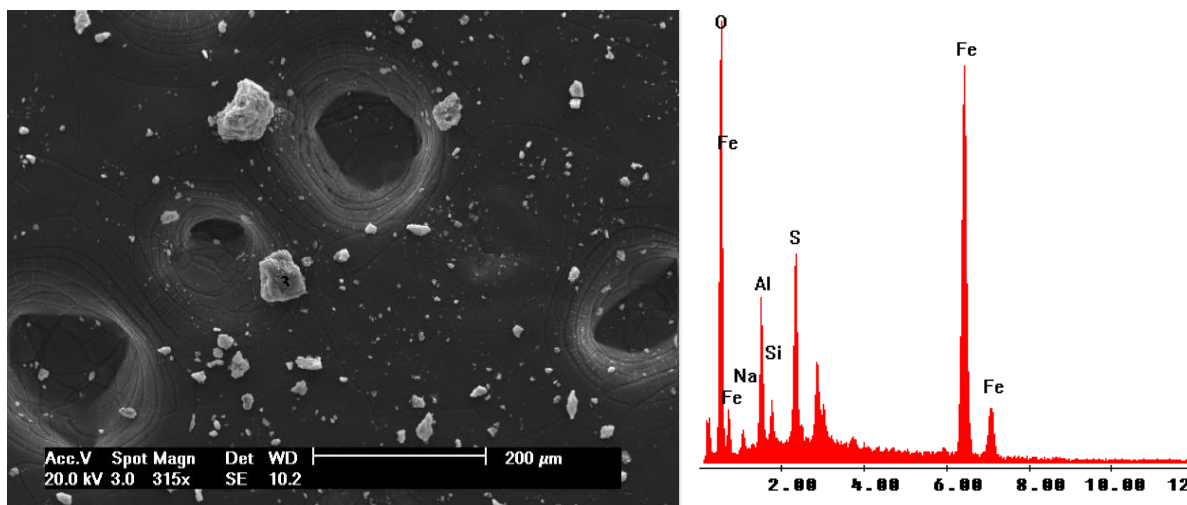


Figura 23. Imagem de MEV e EDS do precipitado seco de DAM em pH 6,0 com o precipitante NaOH (P4).

5.5. Caracterização do Efluente Resultante do Tratamento com Zeólita NaP1

O tratamento com zeólita do efluente foi realizado com a zeólita sintética e a comercial do tipo NaP1, após o tratamento por precipitação/neutralização. Nesta etapa, foram feitos ensaios variando a razão S/L, o tempo de contato e analisando o comportamento do Mn após o tratamento inicial, em diferentes pHs iniciais.

Os parâmetros avaliados antes e após este tratamento foram pH, condutividade, concentração de metais e íons, os quais foram comparados com a legislação vigente.

Os primeiros ensaios foram com as amostras precipitadas em pHs entre 6,0 a 8,0, com Ca(OH)_2 e NaOH, colocadas em contato com a zeólita sintética (A1 ao A6) e a comercial (IQE) (A7 e A8), no tempo de contato de 30 min e razão de 10 g L^{-1} , conforme Tabela 19.

Tabela 19. Valores dos parâmetros da DAM antes e após o tratamento com zeólita NaP1 com 10 g L^{-1} e contato de 30 minutos.

Parâmetros	DAM	P1	A1	P2	A2	P3	A3	P4	A4	P5	A5	P6	A6	P2	A7	P5	A8	CONAMA 430/2011
		Ca(OH) ₂	Zeólita Sintética	Ca(OH) ₂	Zeólita Sintética	Ca(OH) ₂	Zeólita Sintética	NaOH	Zeólita Sintética	NaOH	Zeólita Sintética	NaOH	Zeólita Sintética	Ca(OH) ₂	Zeólita Comercial	NaOH	Zeólita Comercial	
pH	1,8	6	9,8	7	9,2	8	9,6	6	8,6	7	8,5	8	10	7	8,9	7	7,7	6 a 9
Cond. (mS cm ⁻¹)	8	4	3,9	3,9	4	3,5	3,8	10,9	10,6	10,5	10,4	11,5	10,6	3,9	4,6	10,6	10,6	n.a.
Fe (mg L ⁻¹)	1284	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	2,9	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	15
Al (mg L ⁻¹)	316	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2,6	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	n.a.
Zn (mg L ⁻¹)	18,4	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	0,8	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	5
Mn (mg L ⁻¹)	47,41	41,57	< 1	5,19	< 1	< 1	< 1	28,24	< 1	17,63	< 1	< 1	< 1	5,19	< 1	17,63	10,3	1
Na ⁺ (mg L ⁻¹)	755,53	725,66	1171	743,38	1186	743,13	1182	2028,9	4374	4561,5	4708	5200,6	9297	743,38	1595	4561,5	4600	n.a.
Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	427,13	537,73	358	537,8	317	532,7	335	391,28	268	333,44	295	278,61	153	537,8	114	333,44	78	n.a.
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	117,95	117,74	122	91,64	83	83,97	88	68,09	65	74,13	69	7,68	86	91,64	86	74,13	72	n.a.
SO ₄ ⁻² (mg L ⁻¹)	12891,6	2486,1	2474	2799,7	4847	3122,8	7335	6769,6	6671	8096,1	6366	12482,3	7409	2799,7	2799	8096,1	7269	n.a.

n.a. = não se aplica.

Os resultados obtidos na Tabela 19, apresentaram apenas dois parâmetros fora das condições de lançamento de efluentes estabelecidos pelo CONAMA e pelo CONSEMA, que foi o pH final (após o contato) e a concentração de manganês com a zeólita comercial (condição A8).

O pH final elevado pode ser resolvido com a etapa de lavagem das zeólitas sintéticas, procedimento este realizado durante o processo de produção da mesma na indústria. Já a concentração elevada de manganês no teste A8 com a NaP1 comercial pode ser explicado pelo pH final 7,7; bem abaixo dos demais. Esse fato, de alguma forma, mostra que o processo de remoção do Mn não ocorre somente por troca iônica, mas talvez a zeólita seja simplesmente responsável pelo aumento do pH com a consequente precipitação do manganês na forma de óxidos/hidróxidos.

5.5.1.Otimização do tempo de contato e razão S/L

Os parâmetros de tratamento na etapa de precipitação/neutralização ficaram estabelecidos como sendo a utilização de hidróxido de cálcio e pH 6,0. Nesta condição, foram realizados ensaios variando a razão sólido/líquido e o tempo de contato.

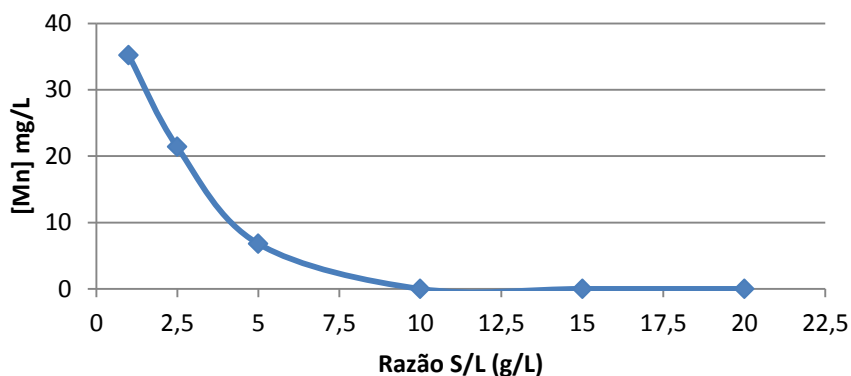


Figura 24. Resultados do tratamento em diferentes razões S/L, tempo de contato de 30 min e efluente tratado com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e pH 6.

Com os resultados obtidos na Figura 24, foi constatado que duas boas condições seriam empregando razões S/L de 5 g L^{-1} e 10 g L^{-1} , com 30 minutos de contato. A partir destas informações, variou-se o tempo de contato para observar qual seria o melhor desempenho da zeólita NaP1 em relação a remoção de manganês e também a concentração do sódio liberado na troca.

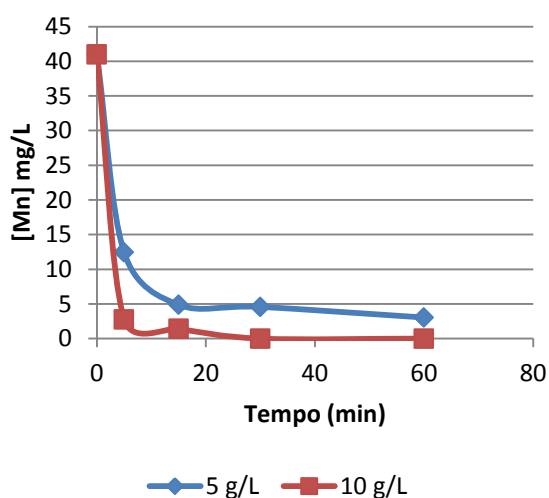


Figura 25. Concentração de Mn por tempo

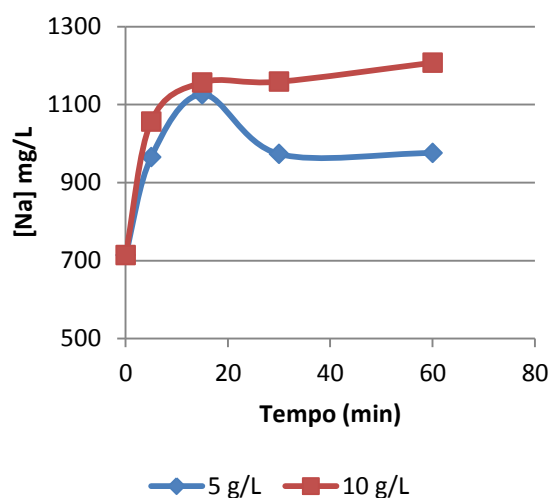


Figura 26. Concentração de Na por tempo

Pode-se observar, nas Figuras 25 e 26, que a remoção de Mn está associada ao aumento da concentração de Na, o que explica o processo de troca iônica. Ainda, verificou-se que a razão 10 g L^{-1} e o tempo de 30 minutos foi a melhor condição, pois permitiu a obtenção de concentrações residuais próximas a zero. Na razão de 5 g L^{-1} , os valores residuais estariam ainda acima dos limites de emissão estabelecido pelo CONAMA (1 mg L^{-1}).

5.5.2. Comparação entre tratamento por precipitação/neutralização e precipitação/neutralização seguido de troca iônica

Como o parâmetro pH ultrapassava os limites máximos de emissão, foram realizados os testes comparativos entre a precipitação simples com Ca(OH)_2 , precipitação com Ca(OH)_2 + NaP1 não lavada e precipitação com Ca(OH)_2 + NaP1 lavada 1x. Vale lembrar que na lavagem, há uma redução de alcalinidade livre na estrutura da zeólita. Nesta etapa do trabalho, observou-se o comportamento dos principais metais presentes no efluente em diferentes pHs, ou seja na faixa de 4 a 12.

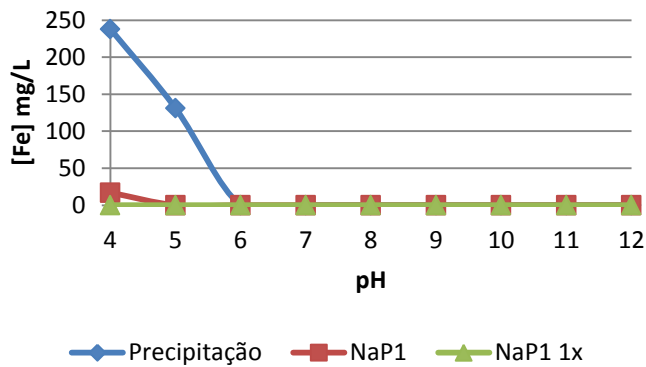


Figura 27. Comparação da [Fe] entre precipitação, NaP1, NaP1 1x, em diferentes pHs.

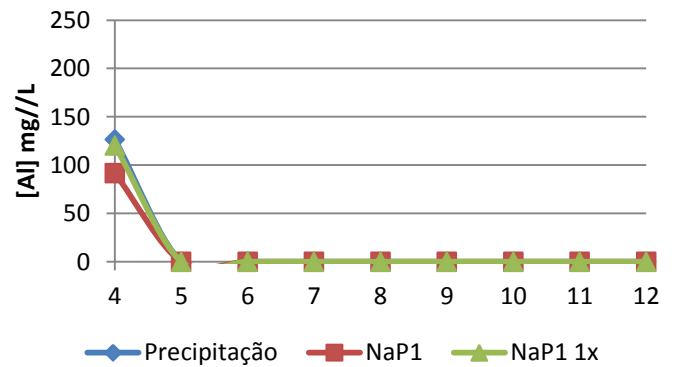


Figura 28. Comparação da [Al] entre precipitação, NaP1, NaP1 1x, em diferentes pHs.

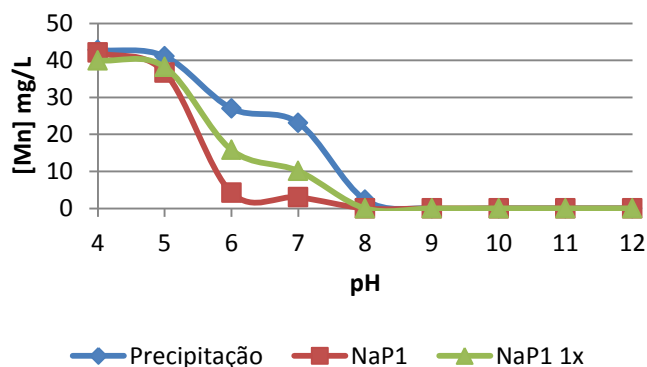


Figura 29. Comparação da [Mn] entre precipitação, NaP1, NaP1 1x, em diferentes pHs.

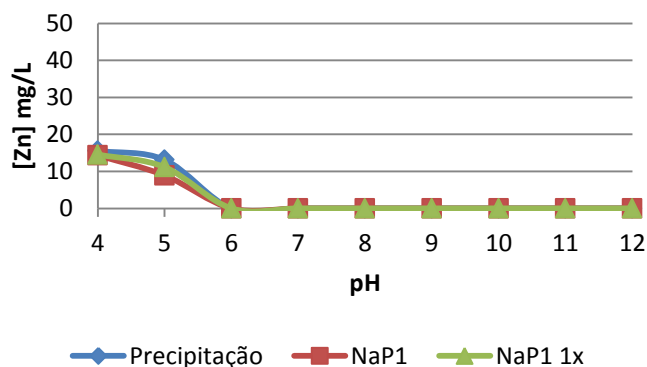


Figura 30. Comparação da [Zn] entre precipitação, NaP1, NaP1 1x, em diferentes pHs.

Pode-se observar que para os metais Fe, Al e Zn não houve uma diferenciação entre os processos. O processo de precipitação química já promoveu uma adequada remoção de metais em toda a faixa de pH estudada. Contudo, para o Mn, a adição da zeólita em uma etapa posterior promoveu melhorias principalmente na faixa de pH entre 6 e 8, justamente a faixa de maior interesse para emissão de efluentes no meio ambiente.

O tratamento inicial (precipitação/neutralização), seguido de troca iônica, além de ser suficiente principalmente para remoção do manganês manteria o pH dentro das especificações do CONAMA 307/2011. Enquanto que somente com o tratamento de precipitação/neutralização, seria ultrapassado o parâmetro pH, para a remoção completa do mesmo.

5.5.3. Comparação entre efluente sintético e efluente tratado

Os novos ensaios foram realizados com o efluente tratado e com uma solução sintética de $MnCl_2$, com concentração semelhante ao efluente em pH 6. Os resultados podem ser vistos na Tabela 20.

As amostras A 42, A 43 e A 44, são dos efluentes colocados em contato com a NaP1, NaP1 lavada 1x e NaP1 lavada 2x, respectivamente.

Tabela 20. Resultados e comparativos entre a DAM e efluente sintético de Mn em contato com NaP1, NaP1 lavada 1x e NaP1 lavada 2x.

	Efluente Tratado com $Ca(OH)_2$		Solução Sintética	
	pH	Mn ($mg L^{-1}$)	pH	Mn ($mg L^{-1}$)
Efluente	6,00	33,87	6,00	58,85
A 42	8,76	< 1	10,18	< 1
A 43	8,18	13,14	9,20	< 1
A 44	7,83	15,91	8,90	< 1

Maiores valores de Mn foram obtidos na solução sintética. Pode-se tentar justificar isso pelo fato de que a DAM tem uma composição mais complexa, com cátions e ânions solúveis que concorrem com os íons manganês na troca catiônica. Contudo, pode-se observar, uma elevação do pH com adição das zeólitas, na seguinte sequência: NaP1 > NaP1 lavada 1x > NaP1 lavada 2x. Em qualquer uma das situações em que o pH esteve acima de 8,5, a remoção de Mn foi completa. As razões para tal comportamento podem ser explicadas pela precipitação do Mn, sendo removido adsorvido na superfície das partículas de zeólitas.

Estes resultados confirmam e complementam estudos previamente realizados por outros pesquisadores. Taffarel e Rubio (2009), estudando uma zeólita natural

chilena na remoção de Mn de soluções sintéticas, verificaram que o material é negativamente carregado em uma ampla faixa de pH e que o processo de ativação com NaOH ou NaCl são mais eficientes. O mineral, na faixa de pH entre 4 e 8, remove Mn por troca iônica. Também, Motsie et al (2009), trabalhando com zeólitas com uma DAM, verificaram que a remoção de metais ocorreu por troca iônica na faixa ácida/neutra. Esse fato também foi observado neste trabalho, contudo em valores de pH acima de 8,5 aparentemente o processo dominante é o de precipitação superficial.

5.6. Comparação de Custos entre Tratamento por Precipitação/neutralização e Troca Iônica

O custo de preparação da zeólita NaP1 a partir de cinza leve de carvão estão expressas nas Tabelas 21 e 22.

Para os cálculos do custo da NaP1, a seguir foram realizados conforme a metodologia citada neste trabalho. O cálculo, representado para 10 kg de NaP1, necessário para tratar 1 m³ de DAM. Foi considerada a perda de massa da mesma, durante o processo de síntese.

Tabela 21. Estimativa de custos de reagentes para a síntese da Zeólita NaP1.

Reagentes	Quantidade	Custo dos reagentes R\$
NaOH	7,2 kg	28,80
Cinza leve	10 kg	0,15
Água potável	60 L	0,16
Total		29,11

Os dados referentes ao custo com energia elétrica, foram calculados a partir da potência da estufa, temperatura e tempo de reação, com base no valor de tarifas e custos fornecidos pela CEEE.

O consumo exigido pela estufa foi realizado pela equação 3:

$$\text{Consumo (kWh)} = \text{Potência (kW)} \cdot \text{tempo (h)}$$

$$\text{Consumo (kWh)} = 1\text{kW} \cdot 24\text{h}$$

$$\text{Consumo} = 24 \text{ kWh}$$

Portanto se levarmos em consideração os dados da Tabela 22, teremos um consumo de 24kWh, considerando o custo de preço do kWh estabelecido pela CEEE, em R\$ 0,456620, temos um custo total de R\$ 10,55, por batelada.

Tabela 22. Estimativa de custos da energia elétrica da síntese da Zeólita NaP1

Potencia	Temperatura	Tempo	Custo	Custo total
W	°C	h	R\$	R\$
1000	100	24	0,456620	10,95

A comparação entre a NaP1 e o precipitante Ca(OH)_2 , foram calculados e pode ser observada na Tabela 23, são valores calculados para tratar 1 m^3 de DAM.

Tabela 23. Comparativo entre custos da Zeólita NaP1 e reagente alcalinizante Ca(OH)_2 até o pH 10, para tratar 1 m^3 de DAM.

Produtos	Quantidade	Custo
	kg	R\$
Zeólita NaP1	10	40,06
Ca(OH)_2	8	20,00

Com os dados apresentados nas Tabelas 21, 22 e 23, pode-se perceber uma grande diferença de custos entre os dois produtos mencionados.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, pode se concluir que:

- A zeólita NaP1, sintetizada a partir de cinza leve de carvão de Candiota, mostrou-se dentro dos padrões característicos desta zeólita, apresentando morfologia característica e relação Si/Al de uma zeólita de valor de Si intermediária, com CTC de $2,3 \text{ meq g}^{-1}$.
- O tratamento por precipitação/neutralização mostrou que a precipitação é mais rápida para o NaOH do que com o Ca(OH)_2 o que muitas vezes torna a etapa menos seletiva. A remoção do manganês só foi completa acima do pH 8 com Ca(OH)_2 e pH 9 com NaOH. Na ausência de outros metais para co-precipitação, constatou-se que para o pH ideal para remoção de Mn é acima de 9,8, valor este que está fora do parâmetro de emissão exigido pela legislação CONAMA 430/2011 – pH 6,0 e 9,0.
- Em função da dificuldade de remoção do Mn, o tratamento consistiu em uma etapa inicial de neutralização/precipitação seguida de uma etapa posterior com o uso da zeólitas NaP1. A condição operacional escolhida no tratamento por precipitação/neutralização foi o uso de Ca(OH)_2 em concentração mínima para obter-se o efluente em pH 6. A melhor condição para o tratamento por troca iônica foi a zeólita NaP1 (após 1 ciclo de lavagem), na razão de 10 g L^{-1} , 30 minutos de agitação.
- O mecanismo de remoção de Mn^{2+} ocorre por troca iônica na faixa neutra (pH 6 e 7) e por precipitação superficial em valores de pH acima de 8,5.
- Em condições de laboratório, o custo do tratamento por precipitação/neutralização foi estimado em R\$ 20 m^{-3} e o por troca iônica em R\$ 40 m^{-3} . O tratamento inicial se faz necessário para elevar o pH da DAM e para que ocorra a remoção de metais como Fe que está presente em concentrações elevadas. O tratamento posterior com a utilização de zeólitas, seria uma alternativa visando a diminuição do consumo de cal hidratada com elevação do pH e remoção do Mn residual.

- Após o estudo realizado, foi constatado que é possível a realização do tratamento de precipitação/neutralização, seguido de tratamento por troca iônica, visando o tratamento do efluente DAM, especialmente para a remoção de íons Mn^{2+} , conservando assim parâmetros como o pH dentro do limite fixado pela legislação vigente (CONAMA 430/2011).

7. REFERÊNCIAS

AKCIL, A.; KOLDAS, S. **Acid Mine Drainage (AMD): Causes, Treatment and Case Studies**. Journal of Cleaner Production 14, p. 1139-1145, 2006.

ARAÚJO, A. C. Introdução. Em: VALADÃO G. E. S.; ARAÚJO, A. C. **Introdução ao Tratamento de Minérios**. Belo Horizonte: editora UFMG, cap.1, p.11 – 16, 2007.

AUERBACH, S.M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolites Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003. 585p.

BANEFIELD, L.D.; JUDKINS, J.; WEAND, B. L. Process Chemistry for Water Wastewater Treatment. Engiewood Cliffs. Pretice-Hall. 35-54, 1982

BIZZI, L.A., SCHOBENHAUS, C., VIDOTTI, R. M., GONÇALVES, J. H. (eds). **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil**. CPRM, Brasília, 2003. Capítulo XI.

BORTOT, A.; ZIM, A. N. Programa de Proteção e Melhoria da Qualidade Ambiental da Bacia do Rio Tubarão e Complexo Lagunar. Revista Tecnologia e Ambiente, Criciúma, V.1, p. 55- 74, 1995.

BP Statistical Review of World Energy. <<http://www.bp.com/worldenergy>. Acesso em: outubro de 2014.

BUTLER, J. A. **Ionic Equilibrium: Solubility and ph Calculations**. New York: John Wiley e Sons, 1998.

COELHO, C. F.; BARBOZA, J. P.; SOUZA, V. P. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão do sul do Brasil para aplicação ambiental**. Rio de Janeiro: CETEM, 2004. 11p

CARDOSO, A.M. **Síntese Integrada em Condições Brandas de Zeólitas 4A e NaP1, a partir de cinzas de carvão, para uso de detergentes e descontaminação ambiental**. Porto Alegre. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), PUCRS.

CARDOSO, A. M.; HORN, M. B.; FERRET, L. S.; AZEVEDO, C. M. N.; PIRES, M.. **Integrated synthesis of zeolites 4 A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment.** Journal of Hazardous Materials. V. 287, p. 69 – 77, 2015.

CEEE Distribuição. Tarifas e Custos de Serviços Classe Industrial. - <http://www.ceee.com.br>. Acessado em 20/10/2014.

CHIES, F.; SILVA, N. I. W., ZWONOK, O. **Desenvolvimento de blocos e tijolos a partir de cinzas de fundo de carvão.** CIPECAL. In: ROCHA, J. C.; JOHN, U. M. Utilização de resíduos na construção habitacional. P. 218 – 239. Porto Alegre, 2003 (Coleção Habitare, V. 4)

COUGHLIN, R. W.; MATSUI, I. **Catalytic Oxidation os aqueous Mn(II).** J. Catalysis 411108-123, 1976.

DABROWSKI, A. **Adsorption: from theory to practice.** Advances Colloid and Interface Science – 93, 135 – 224, 2001.

ENGLERT, A. H.; RUBIO, J. In: Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. **Int. Miner. Process**, V. 75, p. 21 – 29, 2005.

ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. Journal of Colloid and Interface Science. V. 280, p. 309 – 314, 2004.

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso.** 2004. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C. **Remediação de Drenagem Ácida de Minas Usando Zeólitas Sintetizadas a Partir de Cinzas Leves de Carvão.** Química Nova, São Paulo, SP, Vol. 29, nº 4, 735-740, 2006.

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. **Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água.** Química Nova, v. 25, p.1081-1085, 2002.

GARAU, G.; CASTALDI, P.; SANTANA, L.; DEIANA, P.; MELIS, P. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminates soil. **Geoderma**. V. 142, p.47 – 57, 2007.

GIANNETO, P. **Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales**. In: Síntese de Zeolitas. [s.l.]; Editorial Innovación Tecnológica, 1989. cap. 2 e 4.

HOLLER, H. & WIRSCHING, G.U. **Zeolite formation from fly ash**. Fortschr. Mineral., v.63, p. 21-43, 1985.

IZIDORO, J. D. **Estudo sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. São Paulo. 2008. 94p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais). USP, Brasil.

International Energy Agency (IEA). Disponível em : <http://www.iea.org>. Acesso em: outubro de 2014.

KALLÓ, D. Applications of Natural Zeolites in Water and Wastewater Treatment. In: D. L. BISH; D. W. MING (ed). **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**. V. 45, p. 519 – 550, 2001.

KONTOPOULOS, A. **Acid Mine Drainage Control**. In: **Effluent Treatment in the Mining Industry**. Castro, S.H.; Vergara, F.; Sánchez, M.A.; (Eds). University of Concepción, Chile, 1998.

LEFEBVRE, R.; HOCKLEY, D.; SMOLENSKY, J.; GÉLINAS, P. **Multiphases transfer processes in waste rock piles producing acid mine drainage 1: Conceptual model and system characterization**. Journal of Contaminant Hydrology. V. 52, p. 137 – 164, 2001.

LIMA, A. F. **Problemas de engenharia Sanitária**. Editora Universitária de UFPE – Pernambuco. P. 175 – 192, 1996.

LOVETT, R. J. **Removal of Manganese from Acid Mine Drainage**. J. Environ. Quality, 26 (4), p. 1017 – 1024.

LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 35 p. 1995.

MING, D.W.; ALLEN, E. R. Use of natural zeolites in agronomy, horticulture, and environmental soil remediation. In: D. L. BISH, D. W. MING (ed). **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**. V. 45, p. 453 – 518, 2001.

Ministério do meio Ambiente. Resolução CONAMA nº. 430 de 13 de Maio de 2011, Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. Acesso: em 09 agosto 2014. DECRETO 14250. Legislação dos Recursos Hídricos, Cap. II, Seção I, Subseção II Da Classificação e Utilização dos Corpos de Água.

MME/ANEEL. Ministério das Minas e Energia, Agência Nacional de Energia Elétrica. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br>>. Acesso em: abril de 2015.

MONTEIRO, K.V. (Coordenadora Geral). **Carvão: O Combustível de Ontem**. Porto Alegre: Núcleo Amigos da Terra Brasil, 2004.

MOTSI, T.; ROWSON, N.A.; SIMMONS, M. J. H. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. Int. J. Miner. Process. V. 92, p. 42 – 48, 2009.

NASCIMENTO FILHO, V.F. Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (RTFRX). Departamento de Ciências Exatas / ESALQ, USP, SP. Julho, 1999. Disponível em: http://www.raiosx.ufc.br/site/wpcontent/uploads/downloads/2012/10/EDXRF_TXRF.pdf Acesso em: 21 de março de 2015.

NASCIMENTO, M.; SOARES, P. S. M.; SOUZA, V. P. **Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hidrotermal method**. Fuel. V. 88, p 1714 – 1719, 2009.

NBR 10004. **Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, 2004. 71p.

PABALAN, R. T. e BERTETTI, F. P. **Cation-exchange properties of natural zeolites.** In: D.L. BISH; D.W. MING (ed). Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 45, 453 – 518, 2001.

PAPROCKI, A. **Síntese de Zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina.** Porto Alegre. 2009. 156p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Física e Química, PUCRS, Brasil.

PÉREZ, F. P.; CASES, V. **Equilibrios Iónicos em Dissolución.** Análisis Volumétrico, Universidad de Sevilla – URMO AS. Ediciones, Sevilla, 1978.

PIRES, M.; QUEROL, X. **Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product.** International Journal of Coal Geology, v. 60, p. 57-72, 2004.

PETERSON, M. **Produção de Sulfato Ferroso a partir da Pirita: Desenvolvimento Sustentável.** Tese Doutorado, Florianópolis (SC), Universidade Federal de Santa Catarina, p. 127, 2008.

PITT, G. J.; MILLWARD, G. R. **Coal and Modern Coal Processing Introduction.** Ed. Academic Press, p. 210, 1979.

QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ-SOLER, A.; PLANA, F.; ANDRÉS, J. M.; JUAN, R.; FERRER, P.; RUIZ, C. R. **A Fast method for recycling fly ash: microwave-assisted zeólita synthesis.** Environmental Science and Technology, v. 31, p. 2527-2533, 1997.

QUEROL, X.; UMAÑA, J.C.; PLANA, F.; ALASTUEY, A.; LOPEZ-SOLER, A.; MEDINACELI, A.; VALERO, A.; DOMINGO, M. J.; GARCIA-ROJO, E. **Synthesis of Zeolites from Fly Ash at Pilot Plant Scale. Examples of Potential Applications.** Fuel, v. 80, p. 857 – 865, 2001.

RÍOS, C. A.; WILLIAMS, C. D.; ROBERTS, C. L. **Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites.** Journal Hazardous Materials. V. 156, p. 23 – 35, 2008.

ROHDE, G. M., ZWONOK, O., CHIES, P., SILVA, N. I. W. **Cinzas de carvão fóssil no Brasil** - Aspectos técnicos e ambientais. Porto Alegre: CIENTEC. V. 1 (202 p), 2006.

ROSE, A. W. , MEANS, B., SHAH, P.J. Methods for Passive Removal of Manganese from Acid Mine Drainage. Em: West Virginia Mine Drainage Task Force Symposium Paper. Disponível em: www.wvmdtaskforce.com.

ROSSI, C. S. **Estudo da Utilização de Rejeitos de Carvão Mineral na Fabricação de Blocos de Concreto para Pavimentação em Substituição ao Agregado Miúdo Natural**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

RUBIO, J.; TESSELE, F. **Processos para o tratamento de efluentes da mineração**. In: Tratamento de Minérios. Rio de Janeiro, 2001, p. 637 – 700.

SALOMONS, W. **Environmental Impact of Metals Derived from Mining Activities: Processes, Predictions, Prevention**. Journal of Geochemical Exploration, V. 52, p. 5-23, 1995.

SAMPAIO, C. H. **Caracterização para o Beneficiamento do Carvão de Candiota**. Monografia (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1983.

SCHNEIDER, C. L. **Caracterização do Beneficiamento do Carvão por Jigagem no Brasil**. Monografia (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1987.

SCHNEIDER, C.H. **Caracterização do Impacto Ambiental e Tratamento da Drenagem Ácida de Minas com Resíduos Alcalinos na Mineração Um Il Verdinho, Criciúma**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

SCHNEIDER, W. **Hydrolysis of Iron (III)**. Chaotic Olation versus Nucleation. Comments Inorganics Chemicals, 1984.

Secretaria do Meio Ambiente. Resolução CONSEMA n.º 128 de 07 de dezembro de 2006. Disponível em: http://www.sema.rs.gov.br/conteudo.asp?cod_menu=216&cod_conteudo=7206 Acesso em 09 de agosto de 2014.

SILVA, N. W.; CALARGE, L. M.; CHIES, F.; MALLMAN, J. E.; ZWONOK, O. **Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico**. Cerâmica. V. 45. P. 184 – 187. 1999.

SILVA, R.A. **Recuperação Hidrometalúrgica de Metais da Drenagem Ácida de Minas por Precipitação Seletiva**. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

SINGER, A.; BERKGAUT, V. **Cation Exchange Properties of Hydrothermally Treated Coal Fly Ash**. Environmental Science and Technology, v. 29, p. 1748-1753, 1995.

SINGER, P. C., STUMM, W. **Ácid Mine Drainage – The rate – Determining Step**. Science, p. 1121 – 1123, 1970.

STACH, E. **Coal Petrology**. 2ª ed. Gebruder Borntraeger: Berlin, 1957.

TAFFAREL, S. R. **Mecanismos e parâmetros de adsorção de íons Mn²⁺ e dodecil benzeno sulfato em zeólitas naturais modificadas**. Tese de doutorado. Escola de engenharia Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

TAFFAREL, S, R.; RUBIO, J. On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. Minerals Engineering. V. 22, p. 336 – 343, 2009.

TAN, H.; ZHANG, G.; HEANEY, P. J.; WEBB, A. M.; BURGOS, W. D. **Characterization of manganese oxide precipitates from Appalachian coal mine drainage treatment systems**. Applied Geochemistry. V. 25, p. 389 – 399, 2010.

TAVARES, L. M. M. ; SAMPAIO, C. H. **Beneficiamento Gravimétrico**. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 601p, 2005.

TRINDADE, R. B. E., SOARES, P. S. M. **Tecnologia de sistema Passivo para Tratamento de Drenagem Ácida de Minas**, CETEM – Série Tecnologia Ambiental, 2004.

TYRREL, W. R.; MULLIGAN, D. R.; SLY, L. I.; BELL, L. C. **Trialing wetlands to treat coal mining wastewaters in low rainfall, high evaporation environment**. Water Science Technology. V. 35, n 5, p. 293 – 299, 1997.

UMAÑA, J.C.P. **Síntesis de Zeolitas a partir de Cenizas Volantes de Centrales Termoeléctricas de Carbón**. Tese (Doutorado). Universitat Politècnica de Catalunya. Catalunha, 2002.

WEBER, W.J. **Physicochemical Process for Water Quality Control**. John Wiley & Sons. New York, 639, 1972.

WILDEMAN, T.R; BRODIE, G.A., GUSEK, J.J. **Wetland Design for Mining Operation**. Vancouver, BC – Canadá. Bitech Publishing CO, 1992. P. 300.

WU, D.; SUI, Y.; CHEN, X.; HE, S.; WANG, X.; KONG, H. **Changes of Mineralogical-Chemical Composition, Cation Exchange Capacity, and Phosphate Immobilization Capacity During the Hydrothermal Conversion Process of Coal Fly Ash into Zeolite**. Fuel, V. 87, p. 2194 – 2200, 2008.