



UNILASALLE
CENTRO UNIVERSITÁRIO LA SALLE



DANIELA DA SILVA

**NEUTRALIZAÇÃO E REMOÇÃO DE CÁTIOS POLUENTES DA DRENAGEM
ÁCIDA DE MINAS (DAM) UTILIZANDO CALCÁRIOS E ZEÓLITAS**

CANOAS, 2016

DANIELA DA SILVA

**NEUTRALIZAÇÃO E REMOÇÃO DE CÁTIOS POLUENTES DA DRENAGEM
ÁCIDA DE MINAS (DAM) UTILIZANDO CALCÁRIOS E ZEÓLITAS**

Dissertação de Mestrado apresentada à banca examinadora do curso de Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais do Centro Universitário La Salle – UNILASALLE, com exigência parcial para obtenção do grau de Mestre em Avaliação de Impactos Ambientais.

Orientação: Prof.^a Dra. Cristiane Oliveira Rodrigues

CANOAS, 2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S586n Silva, Daniela da.

Neutralização e remoção de cátions poluentes da drenagem ácida de minas (DAM) utilizando calcários e zeólitas [manuscrito] / Daniela da Silva – 2016.
125 f.; 30 cm.

Dissertação (mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Centro Universitário La Salle, Canoas, 2016.

“Orientação: Prof^ª. Dra. Cristiane Oliveira Rodrigues”.

1. Carvão. 2. Meio ambiente. 3. Impacto ambiental. 4. Sustentabilidade. I. Rodrigues, Cristiane Oliveira. II. Título.

CDU: 504:553.94

Bibliotecário responsável: Melissa Rodrigues Martins - CRB 10/1380

DANIELA DA SILVA

**NEUTRALIZAÇÃO E REMOÇÃO DE ÍONS POLUENTES DA DRENAGEM ÁCIDA
DE MINAS (DAM) UTILIZANDO CALCÁRIOS E ZEÓLITAS**

Dissertação de Mestrado apresentada como exigência parcial para obtenção do grau de Mestre em Avaliação de Impactos Ambientais pelo Centro Universitário La Salle - UNILASALLE.

Aprovado pela banca examinadora em 07 de janeiro de 2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Cristiane Oliveira Rodrigues
Unilasalle

Prof. Dr. Delmar Bizani
Unilasalle

Prof. Dr. Sydney Sabedot
Unilasalle

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider
UFRGS

A minha mãe, Leni, as minhas irmãs Elisangela e Aline, a meu noivo, Charles, e aos meus sobrinhos, Caroline e Arthur, pelo amor e incentivo ao longo da minha trajetória pessoal e acadêmica.

AGRADECIMENTOS

A Deus e aos meus guias espirituais por me ajudarem a concluir mais um sonho em minha vida.

A minha família que esteve presente, apoiando e incentivando durante a minha vida acadêmica.

A minha orientadora Prof.^a Dr.^a Cristiane Oliveira Rodrigues pelos ensinamentos, incentivos, brigas e paciência ao longo dessa pesquisa.

A bolsista da FAPERGS Layra Gonçalves por ajudar nas pesquisas e nos estudos de tratamento da DAM.

A Copelmi Mineração Ltda por autorizar a utilização de dados confidenciais, pelo incentivo financeiro e por liberar os colaboradores no auxílio desse estudo.

Às empresas que forneceram, gratuitamente, as amostras de calcário: Dagoberto Barcellos[®], Unical[®], Rat Moll[®] e Calcário Andrezza[®].

Aos meus colegas, Gilmar Machado pela amizade, companheirismo e dedicação e ao Cristiano Weber por me ajudar na escolha do tema, na liberação dos recursos financeiros e, principalmente, pelo auxílio incansável durante todo estudo, a vocês o meu eterno agradecimento.

Aos meus amigos Cecília Nobre, Diego Peles, Karin Bender, Marília Becker, Priscila Vaz, Michele Algaçaburo, Rogério Marques e Izor Espinosa pelo apoio, incentivo e disposição em auxiliar durante a minha vida acadêmica.

Aos meus colegas, da Copelmi Mineração Ltda, do setor de manutenção que trabalharam no projeto e execução do aparato experimental. Ao setor de controle de qualidade que prepararam as amostras de calcário e zeólitas. Aos operadores da estação de tratamento de efluentes e da central de resíduos que realizaram os estudos no leito de calcário.

A vocês minha eterna gratidão.

“Você nunca sabe que resultados virão da sua ação.
Mas se você não fizer nada, não existirão
resultados.”

Mahatma Gandhi

RESUMO

Durante os processos de exploração e beneficiamento do carvão mineral, ocorre a geração de drenagem ácida de minas (DAM), cuja composição ácida e de íons metálicos requer um adequado tratamento e disposição para controle da poluição ambiental. Neste contexto, o presente trabalho desenvolveu e investigou, em escala de bancada, um sistema de tratamento passivo da DAM com canais abertos de leitos de calcário calcítico (CC-I e CC-II) e dolomítico (CD-I e CD-II) e misturas destes com zeólitas natural (ZN-3080) e funcionalizada (ZF-0410). Um levantamento histórico dos principais íons poluentes e suas concentrações na DAM gerada na área do Capão da Roça da Copelmi Mineração Ltda foi realizado. As amostras de calcário foram caracterizadas quanto ao poder de neutralização e índice de solubilidade. Um aparato experimental foi projetado e construído e estudos foram realizados utilizando uma recirculação de DAM nos leitos por um período de 1 h, sendo investigados pH, condutividade elétrica, acidez total, alcalinidade total e concentração dos íons alumínio, ferro e manganês. Os resultados mostraram que o CD-I, o CC-II e as misturas de CC-II/ZN-3080 e CC-II/ZF-0410 elevaram o pH de 3,3 para 7,9; de 3,2 para 8,2; de 3,2 para 7,9 e de 3,5 para 7,6, respectivamente. A alcalinidade total da DAM bruta ($0 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$) também foi elevada com estes materiais para 20, 107, 42 e $34 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. Concordando com estes resultados, foram observadas reduções da acidez total da DAM bruta em 95, 91, 90 e 90%, respectivamente. Adicionalmente, todos os leitos investigados promoveram remoções de íons alumínio, ferro e manganês de 96, 91 e 17%; 89, 87 e 34%; 93, 95 e 65% e 99, 99 e 97%, respectivamente. Corroborando com estas remoções de íons poluentes, a condutividade elétrica da DAM também foi reduzida em 21, 31, 24% para os três primeiros materiais e elevada em 1,5 vezes para a CC-II/ZF-0410. Assim, foi possível constatar que os leitos investigados promoveram tratamentos satisfatórios para a DAM, de modo que a mistura de CC-II/ZF-0410 permitiu alcançar uma composição semelhante aos demais materiais com a vantagem de aliar maiores remoções de íons manganês que são poluentes de difícil remoção. Assim, o presente estudo demonstrou uma possibilidade de inovação nos leitos de calcário com a aplicação de misturas de materiais não convencionais como as zeólitas, possibilitando aliar os mecanismos de neutralização e adsorção em um mesmo sistema de simples construção e manutenção, garantindo vantagens operacionais, econômicas e ambientais para os processos.

Palavras-chaves: Drenagem ácida de minas. Carvão mineral. Tratamento passivo. Canal aberto de calcário. Zeólitas.

ABSTRACT

During the processes of exploitation and beneficiation of mineral coal, there is the generation of acid mine drainage (AMD), whose acid composition and metal ions require a proper treatment and disposal, in order to control the environmental pollution. In this context, the present work developed and investigated bench-scale experiment for a passive treatment system of AMD, using open channels of calcitic (CC-I and CC-II) and dolomitic (CD-I and CD-II) limestone beds and their mixtures with natural (ZN-3080) and modified (ZF-0410) zeolites. A historical survey of the majors pollutants ions and their concentrations in the AMD generated at Capão da Roça of the Copelmi Mineração Ltda was carried out. The limestone samples were characterized according to their power of neutralization and solubility index. An experimental apparatus was designed and built and studies were conducted using a recirculating AMD in the beds for a period of 1 h, being investigated pH, electrical conductivity, total acidity, total alkalinity and concentration of aluminum, iron and manganese ions. The results showed that the CD-I, the CC-II and the mixtures of CC-II/ZN-3080 and CC-II/ZF-0410 increased the pH from 3,3 to 7,9; from 3,2 to 8,2, from 3,2 to 7,9 and from 3,5 to 7,6, respectively. The total alkalinity of the non-treated AMD ($0 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$) also raised to 20, 107, 42 and 34 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively with these materials. In accordance with such results, were observed up takes of the total acidity of non-treated AMD of 95, 91, 90 and 90%, respectively. Additionally, all beds investigated promoted removal of aluminum ions, iron and manganese of 96, 91 and 17%; 89, 87 and 34%; 93, 95, and 65% and 99, 99 and 97%, respectively. Corroborating with this removal of pollutant ions, the electric conductivity of AMD was also reduced by 21, 31, 24 for the first three materials and increased in 1,5 times to the CC-II/ZF-0410. Thus, it was possible realize that the investigated beds promoted satisfactory treatments for the AMD, as the mixtures of CC-II/ZF-0410 allowed reach a similar composition to the other materials with the advantage of combining greater removals of manganese ions, which are pollutants of difficult removal. Thus, the present work demonstrated a possibility of innovation in the limestone beds by applying unconventional materials mixtures, such as zeolites, enabling the combination of neutralization and adsorption mechanisms in the same system of simple construction and maintenance, providing operational, economic and environmental advantages for the processes.

Keywords: AMD – Acid Mine Drainage. Mineral coal. Passive treatment. Limestone open-channels. Zeolites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática dos processos de extração (<i>strip mining</i>) e beneficiamento do carvão em minas a céu aberto. Fonte: Adaptado Copelmi Mineração Ltda, 2007.	20
Figura 2 - Representação esquemática da geração da drenagem ácida de minas em uma pilha de rejeitos de mineração. Fonte: Adaptado de Pastore, 1990; Mito, 2000.	24
Figura 3 - Fluxograma das principais etapas desenvolvidas no trabalho.	43
Figura 4 - Localização do ponto de amostragem da DAM na área do Capão da Roça.	44
Figura 5 - Aparato experimental do leito utilizado para o tratamento da DAM.	47
Figura 6 - pH da DAM bruta no período de janeiro/2013 a setembro/2015.	54
Figura 7 - Acidez na DAM bruta durante o período de janeiro/2013 a setembro/2015.	55
Figura 8 - Alcalinidade na DAM bruta no período de janeiro/2013 a setembro/2015.	56
Figura 9 - Concentrações de íons alumínio total da DAM bruta durante o período de janeiro/2013 a setembro/2015.	57
Figura 10 - Concentrações de íons ferro total da DAM bruta durante o período de janeiro/2013 a setembro/2015.	58
Figura 11 - Concentrações de íons manganês total da DAM bruta durante o período de janeiro/2013 a setembro/2015.	59
Figura 12 - Cinética de elevação do pH da DAM no tratamento com calcário dolomítico (CD-I) e com o calcário calcítico (CC-II).	61
Figura 13 - Comportamento da condutividade elétrica da DAM no tratamento com calcário dolomítico (CD-I) e com o calcário calcítico (CC-II).	63
Figura 14 - Comportamento da acidez da DAM no tratamento com calcário dolomítico (CD-I) e com calcário calcítico (CC-II).	64
Figura 15 - Comportamento da alcalinidade da DAM no tratamento com calcário dolomítico (CD-I) e com calcário calcítico (CC-II).	65
Figura 16 - Concentração e remoção de íons alumínio total da DAM no tratamento com calcário dolomítico (CD-I) e com calcário calcítico (CC-II).	66
Figura 17 - Concentração e remoção de íons ferro total da DAM no tratamento com calcário dolomítico (CD-I) e com calcário calcítico (CC-II).	67
Figura 18 - Fotografias das amostras de calcário antes e após os estudos de tratamento da DAM. (a) Calcário dolomítico (CD-I) antes do tratamento com a DAM, (b) calcário	

dolomítico (CD-I) depois do tratamento com a DAM, (c) calcário calcítico (CC-II) antes do tratamento com a DAM, (d) calcário calcítico (CC-II) depois do tratamento com a DAM....	68
Figura 19 - Concentração e remoção de íons manganês total da DAM no tratamento com calcário dolomítico (CD-I) e calcário calcítico (CC-II).	69
Figura 20 - Cinética do pH da DAM após o tratamento da mistura do calcário calcítico (CC-II) com a zeólita natural (ZN-3080) e com a zeólita funcionalizada (ZF-0410).	71
Figura 21 - Comportamento da condutividade elétrica da DAM no tratamento no leito de calcário calcítico (CC-II) e zeólita natural (ZN-3080) ou com a zeólita funcionalizada (ZF-0410).	72
Figura 22 - Acidez total da DAM no tratamento no leito de calcário calcítico (CC-II) com zeólita natural (ZN-3080) ou com a zeólita funcionalizada (ZF-0410).	73
Figura 23 - Alcalinidade total da DAM no tratamento no leito de calcário calcítico (CC-II) com zeólita natural (ZN-3080) ou com zeólita funcionalizada (ZF-0410).	74
Figura 24 - Concentração e remoção de íons alumínio total da DAM no tratamento no leito de calcário calcítico (CC-II) com a zeólita natural (ZN-3080) ou com a zeólita funcionalizada (ZF-0410).	75
Figura 25 - Concentração e remoção de íons ferro total da DAM no tratamento no leito de calcário calcítico (CC-II) com zeólita natural (ZN-3080) ou com zeólita funcionalizada (ZF-0410).	77
Figura 26 - Concentração e remoção de íons manganês total da DAM no tratamento no leito de calcário calcítico (CC-II) com zeólita natural (ZN-3080) ou com zeólita funcionalizada (ZF-0410).	78

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Q	Vazão
(aq)	Aquoso
(g)	Gasoso
(l)	Líquido
(s)	Sólido
®	Marca registrada
BSR	Bactérias sulfatorredutoras
CaCO_3	Calcário calcítico
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Calcário dolomítico
CC-I	Calcário calcítico I
CC-II	Calcário calcítico II
CD-I	Calcário dolomítico I
CD-II	Calcário dolomítico II
CE	Condutividade elétrica
DAC	Dreno anóxido de calcário
DAM	Drenagem ácida de minas
DNPM	Departamento nacional de produção mineral
ETEDAM	Estação de tratamento de efluentes de DAM
min	Minutos
PEAD	Poliétileno de alta densidade
PN	Poder de neutralização
PVC	Policloreto de vinila
ROM	<i>Run of mine</i>
S	Solubilidade
SSPA	Sistema sucessivo de produção de alcalinidade
t	Tempo
t_c	Tempo de contato
t_r	Tempo de residência
V	Volume
ZF-0410	Zeólita clinoptilolita funcionalizada com óxido de manganês
ZN-3080	Zeólita clinoptilolita natural
ρ_{bulk}	Massa específica <i>bulk</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	ATIVIDADES DE MINERAÇÃO DE CARVÃO NO BRASIL	18
3.2	IMPACTOS AMBIENTAIS RELACIONADOS À MINERAÇÃO DE CARVÃO	21
3.2.1	Geração de drenagem ácida de minas (DAM).....	24
3.2.2	Características físicas, químicas e físico-químicas da DAM.....	27
3.2.3	Principais processos de tratamento da DAM.....	31
3.2.4	Reagentes e materiais aplicados no tratamento da DAM	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	MATERIAIS E REAGENTES	39
4.1.1	Drenagem ácida de mina	39
4.1.2	Amostras de calcário e de zeólitas.....	40
4.1.3	Equipamentos e reagentes.....	41
4.2	METODOLOGIA	42
4.2.1	Análise de dados histórico da DAM.....	43
4.2.2	Amostragem, preparo e caracterização das amostras de DAM, calcário e zeólita.....	44
4.2.2.1	Amostragem da DAM para estudos no leito	44
4.2.2.2	Preparo das amostras de calcário para caracterização química	45
4.2.2.3	Preparo das amostras de zeólitas para o leito	46
4.2.3	Projeto e construção do aparato experimental.....	46
4.2.4	Estudos de tratamentos da DAM.....	49
4.2.4.1	Definição dos parâmetros operacionais.....	49
4.2.4.2	Tratamento da DAM com calcário	50
4.2.4.3	Tratamento da DAM com calcário e zeólita.....	51
4.2.4.4	Análises físicas, químicas e físico-químicas da DAM	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	ANÁLISE HISTÓRICA DAS CARACTERÍSTICAS DA DAM	54
5.1.1	pH.....	54
5.1.2	Acidez total.....	55
5.1.3	Alcalinidade total.....	56
5.1.4	Íons alumínio	57

5.1.5	Íons ferro.....	58
5.1.6	Íons manganês	59
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CALCÁRIOS	60
5.3	TRATAMENTO DA DAM COM O CALCÁRIO	61
5.3.1	Elevação do pH.....	61
5.3.2	Condutividade elétrica	62
5.3.3	Acidez total	64
5.3.4	Alcalinidade total.....	65
5.3.5	Íons alumínio	66
5.3.6	Íons ferro.....	67
5.3.7	Íons manganês	69
5.4	TRATAMENTO DA DAM COM UMA MISTURA DE CALCÁRIO E ZEÓLITA	70
5.4.1	pH.....	70
5.4.2	Condutividade elétrica	72
5.4.3	Acidez total	73
5.4.4	Alcalinidade total.....	74
5.4.5	Íons alumínio	75
5.4.6	Íons ferro.....	76
5.4.7	Íons manganês	77
5.4.8	Taxa remoção de poluentes	79
6	CONCLUSÕES	82
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	84
ANEXO A		97
ANEXO B		99
ANEXO C		102
ANEXO D		108
ANEXO E		114
ANEXO F		120

1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral é um composto fóssil e sólido, sendo a sua formação sugerida por algumas teorias, sendo a mais amplamente difundida aquela que considera que a sua formação provem da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares, em decorrência de soterramentos e atividade orogênicas. Assim, devido à ação da pressão e da temperatura em ambientes redutores, as matérias vegetais ao longo do tempo geológico se solidificaram, perderam oxigênio e hidrogênio e se enriqueceram em carbono, em um processo denominado carbonificação. De acordo com esta teoria, quanto maior a pressão, a temperatura e o tempo de duração deste processo, maior é o grau de carbonificação atingido (ou *rank*) e, portanto, maior a qualidade do carvão. Além do *rank*, existe outro índice qualitativo do carvão chamado *grade* que mede de forma inversamente proporcional o percentual em massa de matéria mineral incombustível (cinzas) presente na camada carbonífera (BORBA, 2001).

Alguns dos principais problemas associados à mineração do carvão mineral estão relacionados à inexistência de práticas ambientais que geram alterações na paisagem, erosão do solo, poluição do ar, poluição sonora, impactos na biodiversidade local e poluição das águas superficiais e subterrâneas (TRINDADE *et al.*, 2004; WORLD COAL INSTITUTE, 2005). Dentre estes impactos, um resíduo líquido muito comum, denominado, drenagem ácida de minas (DAM) aparece com grande destaque em áreas de mineração de carvão, e depósitos de rejeitos minerais sulfetados como a pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2) e arsenopirita (FeAsS), sendo resultado da oxidação natural de minerais sulfetados quando expostos à ação combinada da água e oxigênio na presença de bactérias específicas presentes nas rochas. Em geral, a DAM possui um pH ácido, elevadas condutividade elétrica e concentrações de íons metálicos poluentes como, por exemplo, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , de modo que se não controlada, podem atingir solo, subsolo e águas superficiais e subterrâneas, gerando sérios problemas ambientais (MENDONÇA *et al.*, 2001; ROSA, 2008).

Embora a DAM seja um resíduo bastante complexo, existem diversos processos de tratamento que permitem a segurança ambiental das atividades. Estes processos podem ser classificados em três categorias como métodos de prevenção, de contenção e de tratamento. Os métodos de prevenção usam aditivos alcalinos, agentes bactericidas, exclusão de oxigênio por coberturas secas e de água, prevenção do fluxo de água, remoção ou isolamento dos sulfetos com o objetivo de impedir o contato dos sulfetos com o oxigênio, água e bactérias que aceleram a reação de oxidação da pirita. Já os métodos de contenção utilizam estruturas de contenção e paredes reativas porosas para conter a migração da DAM para o ambiente.

Adicionalmente, os métodos de tratamento da DAM são aplicados quando o resíduo já foi gerado, sendo classificados em sistemas ativos (adsorção de íons metálicos em leito de carvão ativo ou em leito de turfa, adsorção de cátions em áreas alagadas, troca catiônica, flotação, neutralização do pH por adição de reagentes alcalinos e precipitação dos íons metálicos) e passivos (banhados construídos, drenos anóxicos de calcário, canais abertos de calcário e sistemas sucessivos de produção de alcalinidade) (KONTOPOULOS, 1998; SKOUSEN *et al.*, 2000).

Assim, técnicas de tratamento aparecem sempre como uma grande necessidade, sendo os sistemas ativos de neutralização da DAM os mais comumente aplicados na mineração utilizando reagentes alcalinos e flocculantes/coagulantes para elevar o pH, precipitar íons poluentes e agregar os precipitados para uma subsequente separação sólido-líquido. Embora produzam boas eficiências, em geral, estes tratamentos ativos são onerosos, principalmente, devido ao valor dos reagentes, os custos de instalação e manutenção dos equipamentos, custos operacionais e a disposição final do lodo gerado.

Diante de tais considerações, nos últimos anos, uma grande variedade de tratamentos passivos tem sido desenvolvida e vem despertando o interesse das empresas, principalmente, porque não necessitam de adição contínua de reagentes e se beneficiam da topografia do terreno, dos processos químicos e biológicos que ocorrem naturalmente para o tratamento da DAM (SKOUSEN *et al.*, 1998; WATZLAF *et al.*, 2004). Além disso, as mineradoras têm buscado a otimização dos seus sistemas de controle e tratamento, visando dimensionar sistemas passivos de tratamento de efluentes para DAM, principalmente, considerando o conceito de fechamento das minas extintas para reduzir ou eliminar passivos ambientais da DAM. Contudo, a nova legislação sobre fechamento de minas conduzirá, obrigatoriamente, as mineradoras brasileiras a migrarem para essa linha de tratamento passivo, pois os tratamentos ativos apresentam-se inviáveis para manutenção e controle operacional, além dos custos inerentes aos processos.

Nesse contexto, e em nível internacional, embora alguns autores tenham empregado diversos tipos de tratamentos para DAM, tanto ativo como o passivo, esse tema ainda está pouco explorado em nível nacional. Considerando que a DAM tem características de qualidade e quantidade específicas que variam de região para região, é necessário à ampliação do conhecimento das técnicas de tratamento, principalmente o passivo, no Brasil. Por esse motivo, na presente pesquisa, foi estudado o tratamento passivo de DAM através de um leito utilizando diferentes tipos de calcários (calcítico e dolomítico) e zeólitas.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho foi o desenvolvimento de um tratamento passivo da drenagem ácida de minas (DAM), proveniente da área do Capão da Roça da empresa Copelmi Mineração Ltda, localizada no município de Charqueadas/RS.

Os objetivos específicos foram:

- 1) Realizar um levantamento histórico, durante o período de janeiro/2013 a setembro/2015, das características da DAM identificando os principais íons poluentes e suas concentrações;
- 2) Caracterizar diferentes amostras de calcário calcítico e dolomítico quanto ao potencial de neutralização e índice de solubilidade com consequente seleção daqueles com maiores potenciais para o tratamento via neutralização/precipitação;
- 3) Projetar e construir um aparato experimental, em escala de bancada, para desenvolvimento dos estudos de tratamento passivo em leitos de calcário e de misturas de calcário com zeólitas (natural e funcionalizada);
- 4) Estudar, em escala de bancada, o tratamento da DAM em leitos de calcário e leitos de calcário com zeólitas (natural e funcionalizada), avaliando parâmetros de controle ambiental como pH, condutividade elétrica, acidez total, alcalinidade total e os íons metálicos alumínio total, ferro total e manganês total.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Atividades de mineração de carvão no Brasil

A extração de carvão mineral no Brasil vem sendo praticada especialmente nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, responsáveis pela maior parte da produção e detentores de 99,4% das reservas de carvão nacional, aproximadamente 32 milhões de toneladas. Dentre estas, a maior quantidade de carboníferas encontra-se no sul do estado de Santa Catarina, onde são mineradas, em sua maioria, as camadas Barro Branco e Bonito (REDIVO, 2002).

No Rio Grande do Sul, as reservas de carvão se distribuem através de uma compartimentação geográfica-geológica bem definida, de modo que no município de Candiota encontram-se as jazidas com, aproximadamente, 23% das reservas oficiais do país (1.722.860.000 t) e cerca de 51% das já provadas e prováveis (475.360.000 t) reservas de carvão. Assim, esse município caracteriza-se como a principal jazida carbonífera do Brasil, pois além das grandes reservas, possui camadas de carvão de maior espessura, grande continuidade e menor camada de cobertura, proporcionando dessa forma, uma lavra em larga escala com alta rentabilidade (BORBA, 2001).

Também há jazidas da região do Baixo Jacuí, na região central do Rio Grande do Sul, a oeste da cidade de Porto Alegre. São dez jazidas contabilizadas, dispostas da seguinte forma, de oeste para leste, São Sepé, Capané, Iruí, Pantano Grande, Minas do Leão, Butiá, Água Boa, Faxinal, Arroio dos Ratos e Charqueadas. Apresentam, aproximadamente, 39% das reservas brasileiras (2.858.462.995 t) e 26% das provadas e prováveis (241.010.000 t), com um carvão de qualidade energética variando de pobre a médio, passível de algum beneficiamento e transporte a menores distâncias (CORRÊA *et al.*, 1991).

O carvão mineral, segundo Borba (2001), aparece em evidência no cenário mundial dos recursos energéticos não renováveis, principalmente, devido à sua quantidade e perspectiva de tempo de exploração, configurando a mais importante reserva energética mundial passível de exploração em longo prazo. Dentre as principais características desse mineral, em relação a outros combustíveis, destaca-se a abundância das reservas, a ampla distribuição geográfica das mesmas, os baixos custos e a estabilidade nos preços de mercado (ANEEL, 2005).

De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2013), houve um crescimento de 2,18% da produção mundial do carvão mineral no ano de 2012 em relação ao ano de 2011. Este aumento decorre da tendência atual da busca da eficiência energética e

diminuição das emissões de gás CO₂ e do aumento da demanda do gás natural com preços competitivos no mercado internacional. Segundo esses dados, o Estado do Rio Grande do Sul liderou o *ranking* de maior produtor de carvão no ano de 2012, com 63,6% da produção, sendo seguido pelos Estados de Santa Catarina e Paraná com 35,1% e 1,3%, respectivamente.

A importação de carvão mineral, em 2012, apresentou uma queda de 17% quando comparado ao ano de 2011. A demanda do carvão importado esteve relacionada à necessidade de consumo e ao desempenho siderúrgico, onde os fatores econômicos desfavoráveis provocaram desvantagens competitivas com a depreciação da moeda Real em relação às demais moedas. Com isso o custo interno permaneceu maior do que os preços de venda dos produtos siderúrgicos brasileiros no mercado externo. As exportações, por sua vez, mantiveram-se relativamente baixas no ano de 2012 (DNPM, 2013), de forma que o Brasil não foi contemplado na lista dos pequenos exportadores no mercado mundial de carvão mineral (ARAÚJO, 2013). Dentro desse cenário, o Brasil possui um consumo irrelevante de carvão mineral, pois apesar de ser um país industrialmente desenvolvido, possui apenas 0,5% do consumo mundial de carvão. A indústria siderúrgica consome 62% do carvão nacional, a atividade de geração térmica, 33%, a indústria de celulose, 1,3%, a indústria petroquímica, 1% e outros setores, 2,7% (BORBA, 2001).

No que diz respeito à formação, o carvão mineral ocorre associado a folhelhos, siltitos e arenitos da Formação Rio Bonito, de idade permiana. Dependendo das condições geológicas das jazidas, a lavra é desenvolvida tanto a céu aberto, quanto em subsolo. No Rio Grande do Sul a mineração de carvão está concentrada em lavras do tipo céu aberto, enquanto que em Santa Catarina os principais trabalhos se desenvolvem em subsolo (SANTOS *et al.*, 1998).

Na mineração a céu aberto utiliza-se o método de lavra em tiras (*strip mining*), conforme esquema mostrado na Figura 1. Nesse método, as camadas de solo superficial e de outras formações sedimentares que recobrem as camadas de carvão (cobertura de estéril) são removidas no estágio inicial de lavra, propiciando a descobertura das camadas de carvão que são, posteriormente, lavradas (HARTMAN, 1992).

A principal característica do método de lavra é a possibilidade de preenchimento dos cortes que foram minerados com o material estéril retirado pela operação de lavra, dos cortes subsequentes. Dessa maneira, pode-se dizer que a recuperação ambiental é parte integrante da operação de lavra, pois todo material estéril removido é disposto de maneira a preencher os cortes de lavra exauridos (COPELMI, 2007).

Devido ao fato de que o carvão mineral sofreu diversas transformações geológicas, normalmente, existe uma fração de material inorgânico (principalmente, argila e pirita) que

devem ser removidas para melhor desempenho do carvão nas suas diversas aplicações. As operações unitárias aplicadas para separação desse material que aparece como impurezas são denominadas operações de beneficiamento do minério, sendo compostas por cominuição (britagem e moagem) das partículas minerais, seguida de concentração das partículas minerais de interesse comercial (SAMPAIO, 2002). A Figura 1 demonstra uma representação esquemática de um processo de cominuição e classificação do carvão aplicado nas mineradoras.

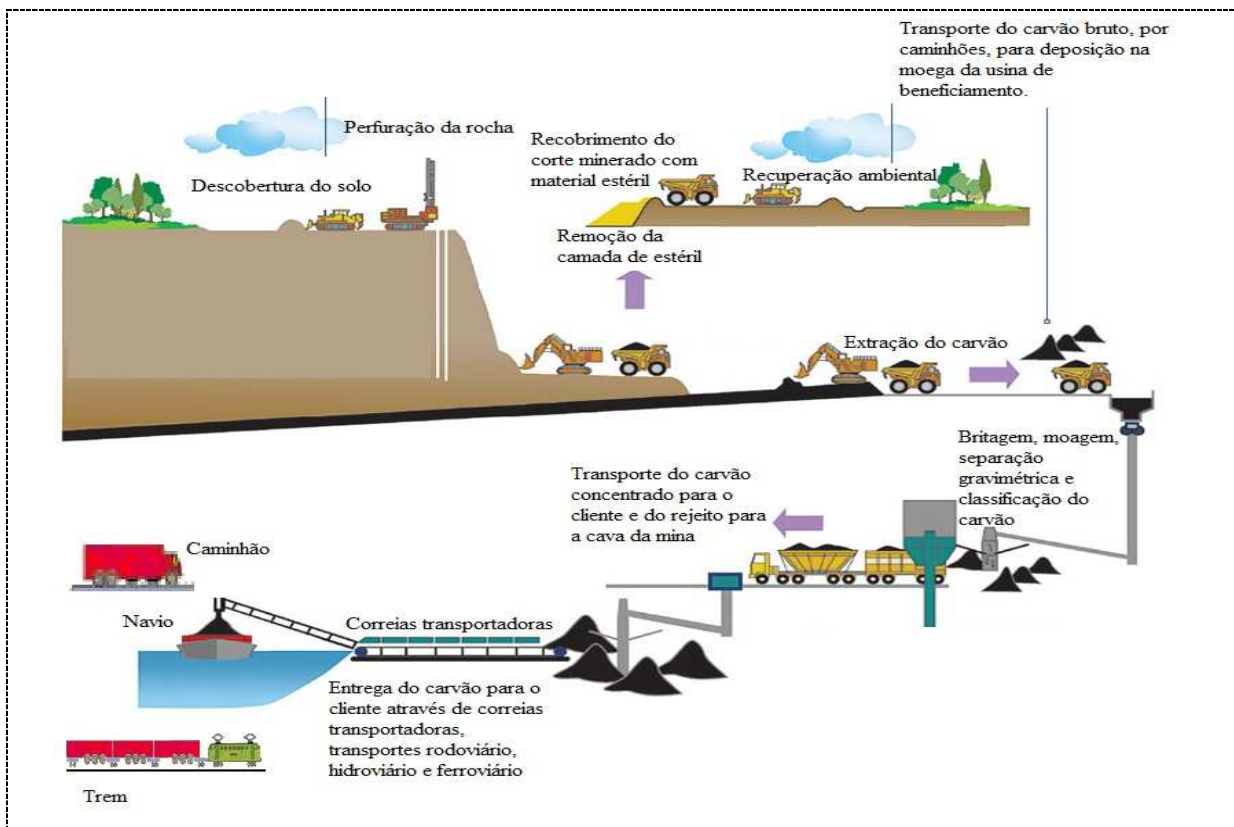


Figura 1 - Representação esquemática dos processos de extração (*strip mining*) e beneficiamento do carvão em minas a céu aberto. Fonte: Adaptado Copelmi Mineração Ltda, 2007.

Na Figura 1, após a lavra, o carvão direto da mina (*run of mine*) é transportado em caminhões e depositado em uma moega que transfere por correias transportadoras o material para os britadores primário, secundário, onde ocorrem as reduções de tamanho das partículas de carvão (SAMPAIO, 2002). Posteriormente a etapa de britagem, todo o carvão é enviado para um leito de jigagem, onde um fluido, no caso a água, é forçado a passar nesse leito, por meio de pressões positivas ou negativas, no sentido ascendente e descendente, fazendo com que o leito expanda e compacte. Esse movimento faz com que ocorra a estratificação do

leito de partículas. Após, no lado oposto à alimentação, ocorre à separação física das partículas pesadas (rejeito) das partículas leves (carvão) (MULAR e BHAPPU, 1978).

Na operação de separação gravimétrica, o produto (carvão mineral concentrado) é conduzido através das correias transportadoras até o sistema de peneiramento, onde ocorre a classificação granulométrica, de acordo com as necessidades comerciais (COPELMI, 2007), enquanto que os rejeitos, subprodutos do beneficiamento, retornam para as áreas mineradas. As concentrações de enxofre no rejeito variam conforme as características químicas da camada de carvão. Em média, os rejeitos possuem em torno de 10% de enxofre, e, quando expostos ao oxigênio e à água, são oxidados ocasionando a formação de DAM, caracterizada por pH ácido e elevadas concentrações de íons metálicos (GALATTO *et al.*, 2007).

Devido à carência de planejamento, tecnologia e políticas ambientais, as carboníferas, durante muitos anos, não adotaram técnicas adequadas para a disposição dos rejeitos. À medida que as reservas eram exauridas, as mineradoras se deslocavam para novos sítios de extração, deixando para trás, expostas ao ambiente, pilhas de rejeitos e lagoas de águas ácidas formadas nas antigas cavas de extração de carvão (MACHADO *et al.*, 1984).

3.2 Impactos ambientais relacionados à mineração de carvão

Embora as atividades de mineração venham apresentando, ao longo dos anos, grandes desenvolvimentos e inovações, algumas ainda provocam muitas alterações no meio ambiente, como, por exemplo, desmatamentos, mudança da superfície topográfica e paisagem, perda ou destruição de solos e subsolos, alterações no sistema de estabilização de encostas e terrenos em geral, alteração nos níveis dos lençóis freáticos e na qualidade dos corpos hídricos, principalmente, pela geração da DAM (KOPEZINSKI, 2000; BARBOSA *et al.*, 2002; LIMA e CURI, 2002; CAROLA, 2004).

No caso da mineração de carvão, os resíduos gerados estão diretamente relacionados à composição da jazida e, assim, poderão apresentar uma composição variada de compostos orgânicos (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre) e inorgânicos (SILVA, 1999). De acordo com alguns autores (GAIVIZZO *et al.*, 2000; GALATTO *et al.*, 2007) esses resíduos contendo partículas minerais de fragmentos de rochas, em especial, a pirita (FeS_2) são ricos em sulfetos e, conseqüentemente, quando expostos a condições que propiciam a oxidação, são responsáveis pela formação de quantidades expressivas de DAM composta, especialmente, por ácido sulfúrico e íons metálicos pesados. Assim, em períodos de maior precipitação pluviométrica, a água proveniente do escoamento superficial ou percolada

através desse resíduo, gera a DAM composta, principalmente, por baixos valores de pH, elevados teores de íons ferro, sulfato e outros íons metálicos. De acordo com Koppe e Costa (2002), os principais problemas são o impacto visual causado pela remoção de grandes volumes de rocha/estéril e pelas grandes modificações da topografia, da vegetação e das condições hidrológicas da área. Também ocorrem problemas associados à erosão, geração de poeira, ruídos, vibrações decorrentes da detonação e deposição de rejeitos. Secundariamente, esse conjunto de atividade pode causar problemas na água em torno da mineração como a geração de DAM, sedimentação de materiais finos, íons metálicos traços e sólidos dissolvidos e suspensos.

A etapa do beneficiamento do carvão visa sempre à comercialização de produtos utilizáveis. Para isso, são produzidos rejeitos constituídos de pirita, marcassita, carbonatos, argila, elementos menores como Ni, As, Se, Cd, Cr, Hg e Pb (AKERS e DOSPOY, 1994). Nesse contexto, alguns autores (FREITAS, 2006; BANDEIRA e MENDES, 2009) enfatizaram que estes rejeitos são, normalmente, depositados em pilhas ou barragens próximas às áreas mineradas, sendo expostos ao ar livre e sob a ação das intempéries, sendo que, em alguns casos, tais áreas encontram-se nas proximidades do perímetro urbano, aumentando os riscos de exposição de animais e seres humanos.

Segundo Waterloo (2001), um dos impactos ambientais mais significativos é relacionado às rochas encaixantes, ricas em pirita e marcassita e, conseqüentemente, compostas por enxofre, ferro, manganês, alumínio e demais íons metálicos. Neste caso, em uma tonelada de produto bruto extraído, somente 350 kg de carvão, com 42% de cinza, são de fato recuperados através das usinas de beneficiamento. Do restante do material (650 kg de rejeitos ricos em pirita), uma parte é depositada em áreas próximas ao beneficiamento e a outra utilizada para construção de estradas.

Ubaldo e Souza (2008) estimaram que para cada tonelada de carvão comercializada são gerados 0,5 t à 0,6 t de rejeito. Estes autores relataram que no ano de 2005 foram produzidas 7.809×10^3 t de carvão bruto (*ROM*) no estado de Santa Catarina e 4.250×10^3 t no estado do Rio Grande do Sul. Logo, são gerados, por ano, milhões de toneladas de rejeitos contendo pirita e outros íons poluentes, sendo, em alguns casos, os rejeitos depositados inadequadamente e, assim, predispostos à geração de DAM. Assim, a DAM é um dos resíduos causadores de maiores impactos ambientais que estão relacionados à atividade de extração do carvão, isso em virtude do seu potencial poluidor (TRINDADE *et al.*; 2004).

Considerando todas as fontes de poluentes da mineração, Benzaazoua *et al.* (2008) relataram a necessidade de propor mecanismos de restauração, uma vez que as questões

ambientais têm se tornado um importante fator na viabilidade econômica de projetos de mineração, em especial os que dizem respeito à exploração de minérios ricos em sulfetos, em que a DAM pode tornar-se o principal problema para o meio ambiente. Nesse sentido, muitas empresas mineradoras buscam e aplicam técnicas avançadas de prevenção e mitigação de impactos ambientais. Em geral, a recuperação das áreas mineradas é efetuada quando a vegetação e a fauna são destruídas, removidas ou expulsas e/ou quando a camada de solo fértil é perdida, removida ou coberta, afetando a vazão e qualidade ambiental dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos, pois esses impactos ocasionam problemas nas características físicas, químicas e biológicas da área, afetando seu potencial social, econômico e ambiental (BUGIN, 2002).

Segundo Kopezinski (2000), independente de como é realizada a avaliação dos impactos ambientais, é imprescindível que haja condições para restabelecer alguma condição de uso futuro nas áreas mineradas. Assim, a quantificação e qualificação da degradação em áreas resultantes da mineração dependerão das características do meio físico investigado. Desta forma, estudos relacionados às regiões de mineração devem levar em consideração não somente as áreas alteradas pela mineração de carvão, mas também abranger componentes sociais, políticos, econômicos e ambientais da região.

Diante desse contexto, observa-se uma tendência na tentativa de minimizar os impactos ambientais durante as operações de lavra, beneficiamento, fechamento e pós-fechamento de um empreendimento de mineração, e os impactos ambientais devem ser contabilizados e/ou previamente considerados na fase de projeto. Esses fatos têm resultado em maiores preocupações com os problemas associados às atividades de mineração, proporcionando uma melhoria nos processos de extração e beneficiamento do carvão, bem como no tratamento e disposição dos rejeitos, causando menores impactos ambientais (LIMA e CURI, 2002). Neste caso, segundo Mendonça *et al.* (2001) e Ubaldo e Souza (2008), durante a avaliação dos impactos resultantes da extração de carvão e geração da DAM, é importante avaliar a extensão do impacto, considerando que esta não se restringe à área do empreendimento, mas também com potencial para contaminar cursos d'água superficiais e subterrâneos. Adicionalmente, as reações químicas envolvidas no processo de geração da DAM também devem ser consideradas, pois muitas podem ser lentas, ocasionando um impacto por longos períodos, mesmo depois de encerrada a extração mineral.

3.2.1 Geração de drenagem ácida de minas (DAM)

O termo drenagem ácida de minas (DAM) é utilizado para descrever a drenagem proveniente da oxidação natural de minerais sulfetados que ocorrem em rochas e rejeitos expostos ao oxigênio e a água (KONTOPOULOS, 1998), gerando a oxidação do enxofre da pirita e liberando íons metálicos poluentes como, por exemplo, Fe^{2+} , Fe^{3+} .

A geração da DAM pode ser compreendida através da Figura 2, cujo esquema apresentado por Yanful e Starnauld (1990) *apud* Pastore e Míoto (2000) demonstra a sua formação em uma pilha de rejeito de mineração vulnerável à ação da chuva. Após o contato com a água e o oxigênio atmosférico, ocorre a oxidação do sulfeto de ferro pelo oxigênio, formando uma zona saturada que promove a dissolução de carbonatos, aluminossilicatos e hidróxido de alumínio que geram alcalinidade. Após lixiviação resultante de todos esses processos é formada a ressurgência ácida, ou seja, a DAM.

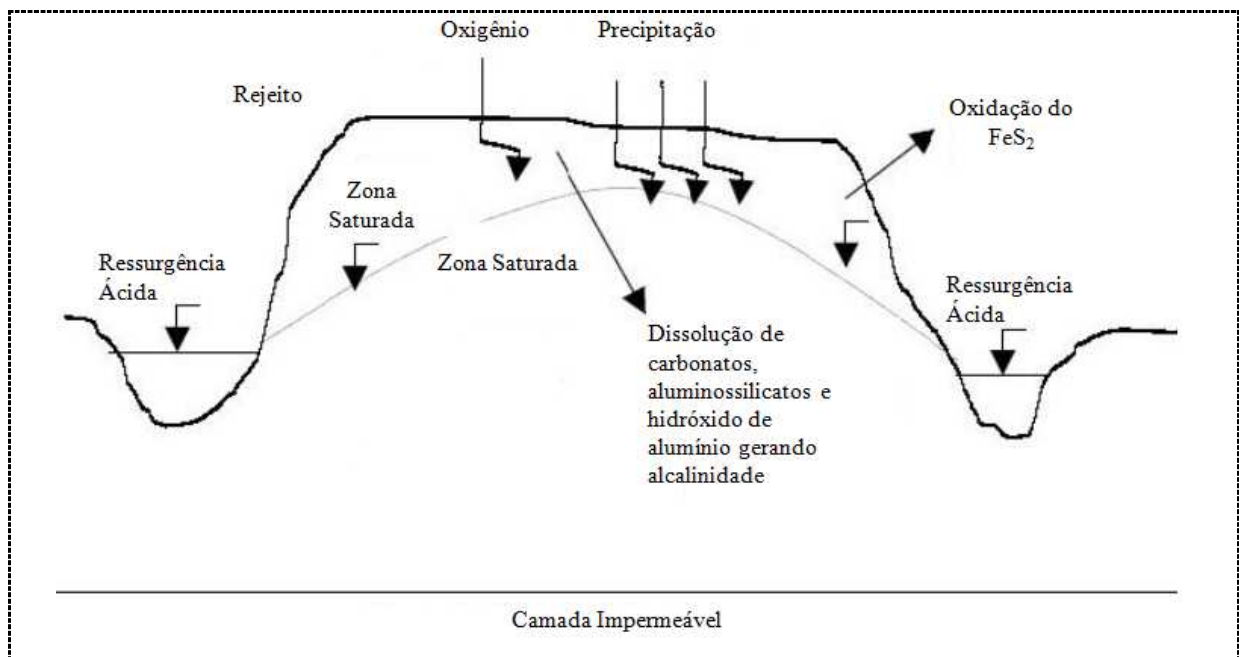
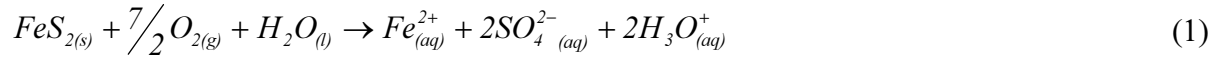


Figura 2 - Representação esquemática da geração da drenagem ácida de minas em uma pilha de rejeitos de mineração. Fonte: Adaptado de Pastore, 1990; Míoto, 2000.

Conforme Rigotti (2002) a formação da DAM ocorre em três estágios: i) redução sulfídrica do enxofre presente no meio por bactérias, formando H_2S ; ii) reação de H_2S com minerais de ferro, formando FeS ; e iii) transformação de FeS em FeS_2 pela combinação com enxofre elementar.

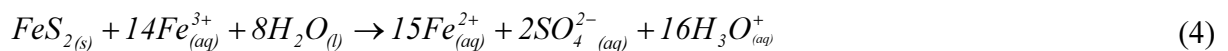
Um dos principais minerais sulfetados capaz de produzir drenagem ácida de minas é a pirita. A reação inicial de gênese Equação (1) é a oxidação do sulfeto ferroso pelo O_2 atmosférico, produzindo sulfato, Fe ferroso e íons H^+ em solução (SINGER e STUMM, 1970):



Na sequência, o íon ferroso (Fe^{2+}) é oxidado à íon férrico (Fe^{3+}) Equação (2), o qual, por sua vez, sofre hidrólise, produzindo hidróxido férrico e acidez (Equação (3)).



A reação de hidrólise do íon Fe^{3+} geralmente ocorre prontamente nos estágios iniciais de oxidação da pirita, limitando a atividade de íon Fe^{3+} livre na solução. No entanto, à medida que há acúmulo de acidez no meio e o pH diminui para 3,5, a reação de hidrólise é limitada, aumentando significativamente a concentração de íons Fe^{3+} na solução. Nessas condições, os íons Fe^{3+} passam a atuar como receptores de elétrons na superfície da pirita, tornando-se o principal mecanismo de oxidação de sulfetos e produção de ácido, conforme a Equação (4).



Quando o pH do meio é ácido, o íon férrico passa a ser o principal oxidante da pirita, sendo reduzido a íon ferroso. O gás oxigênio (O_2) passa a ter um papel indireto na reoxidação do íon Fe^{2+} , regenerando o íon Fe^{3+} , conforme a Equação (2). O processo torna-se autopropagante, constituindo um ciclo capaz de gerar quantidades de acidez (MELLO e ABRAHÃO, 1998).

O papel da atividade bacteriana no processo da oxidação da pirita foi destacado pelos autores Kleimann e Erickson (1983). As bactérias aeróbias como *Thiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*, ambas utilizam o CO_2 como fonte de carbono e se proliferam em pH ácido na faixa de 2,8 a 3,2, aumentando a acidez e a dissolução de íons metálicos traços.

Devido à oxidação de sulfetos, há uma acidificação das águas que podem percolar em áreas de disposição de rejeitos, que, inicialmente, apresenta um caráter cinético lento. Entretanto, através de processos microbiológicos, essas reações podem ser catalisadas, em geral quando o pH das águas atinge valores inferiores a 3,5 (CETEM, 2004). O processo da gênese da DAM ocorre pela lixiviação dos rejeitos, o que provoca a modificação do pH natural dos corpos d'água, em geral compreendidos entre 4,5 e 8,5, para valores entre 2,0 a 3,0, devido à formação de ácido.

Essas reações, por serem extremamente lentas, podem resultar em acidificação do meio nos estágios iniciais, sendo observado algum tempo depois de iniciado o processo de oxidação da DAM (BORMA e SOARES, 2002). Como resultado da acidificação do meio, têm-se maiores concentrações de metais dissolvidos, tais como: Cu, Ni, Cd, Zn, Pb, Cr, Fe, Hg e Mn, entre outros, dependendo da composição mineral da rocha. Segundo Yong *et al.* (1993) a concentração desses metais pode variar de 0 a 100 mg.L⁻¹ em resíduos sólidos urbanos e atingir valores na ordem de 100 a 10000 mg.L⁻¹ na DAM.

Com base neste potencial poluente, diversos autores (DE LUCA, 1991; CLARKE, 1994; SALOMONS, 1995; KONTOPOULOS, 1998; RIGOTTI, 2002; SILVA, 2010) enfatizam que a DAM é um dos mais sérios problemas ambientais decorrentes da mineração de minerais sulfetados como a pirita e a marcassita (ambos FeS₂, porém em formas cristalinas distintas) que são encontradas nas jazidas de carvão. Conforme descrito anteriormente, os poluentes da DAM produzem diferentes impactos ambientais que podem permanecer por décadas e até mesmo por séculos após a sua produção. No Brasil, esse problema é evidenciado de forma expressiva na região carbonífera de Criciúma, no estado de Santa Catarina e, em menor escala, na mineração de carvão no estado do Rio Grande do Sul, na bacia hidrográfica do Baixo Jacuí. Nessas regiões, a DAM é responsável pela poluição de águas superficiais e freáticas, conferindo diminuição do pH e inclusão de íons metálicos que, na maioria dos casos, são de elevada toxicidade. Além desses fatores, ao ser lançada nos mananciais, a DAM pode também ter seus íons precipitados na forma de hidróxidos que sedimentam e poluem o solo.

Considerando todos os potenciais de poluição da DAM, Gray (1997) cita que os principais impactos desse resíduo sobre os recursos hídricos estão relacionados à acidificação e a elevada toxicidade dos íons metálicos. Tais fatores provocam efeitos negativos nos ecossistemas aquáticos, incluindo efeitos químicos, físicos e biológicos, uma vez que a supressão das espécies e, conseqüentemente, a redução da cadeia alimentar, pode afetar a estabilidade do ecossistema.

3.2.2 Características físicas, químicas e físico-químicas da DAM

A DAM é um resíduo caracterizado por baixo pH (menor que 3,5), elevada acidez (maior que $500 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$) e altas concentrações de íons metálicos (maior que $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), por exemplo, alumínio, ferro e manganês, entre outros (ZIEMKIEWICZ, 1997; MENEZES *et al.*, 2002).

Conforme Skousen *et al.* (1996) a DAM pode ser classificada em diferentes tipos: i) Tipo 1 – pH menor que 4,5, pouca ou ausência de alcalinidade residual, elevada acidez e concentrações de íons alumínio, ferro, manganês e entre outros íons tóxicos. Trata-se de uma típica DAM com pH inferior a 6,0 e o potencial de acidez maior que o da alcalinidade; ii) Tipo 2 – pH maior que 6,0, possui altas concentrações de sólidos totais dissolvidos (STD) e de íons ferro e manganês e baixa concentração de oxigênio dissolvido, porém, se houver a aeração da DAM o pH diminui e torna-se do tipo 1; iii) Tipo 3 – pH maior que 6,0 e alcalinidade residual maior que a acidez com concentração de STD moderada à alta e baixa concentração de oxigênio dissolvido; iv) Tipo 4 – pH maior que 6,0 e elevada quantidade de sólidos totais em suspensão; v) Tipo 5 – o pH acima de 6,0 e baixa concentração de sólidos totais em suspensão, com presença de íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , sulfatos e bicarbonatos. Adicionalmente, relatou que a mistura de diversos tipos de DAM pode promover uma drenagem com pH, aproximadamente neutro, baixa condutividade elétrica (menor que $100 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) e concentrações de acidez e de alcalinidade próximas ao equilíbrio.

Na Região Sul do Brasil ocorrem dois tipos de DAM. A primeira é gerada, principalmente, em zonas de fluxo corrente de água, onde o material piritoso (FeS_2) e a água entram em contato por um curto período de tempo. Já a segunda é característica de regiões ativas de mineração (barragens de rejeitos) onde a DAM mantém um contato longo com o rejeito (SILVEIRA *et al.*, 2009).

Assim, a composição de uma DAM varia de acordo com as características dos minerais onde elas são geradas, havendo alguns parâmetros importantes e comumente avaliados neste tipo de resíduo como, por exemplo, pH, condutividade elétrica, acidez, alcalinidade e íons poluentes que, sendo no caso do presente estudo, o foco direcionado para os íons alumínio, ferro e manganês.

O pH (potencial hidrogênio) indica a concentração de íons hidrogênio (H^+), determinando a acidez ou alcalinidade de um efluente. Segundo Schneider (2006), qualquer alteração que afete o equilíbrio entre os íons H^+ e OH^- poderá interferir no ambiente receptor,

podendo alterar diversos aspectos ambientais do recurso hídrico, como nos processos bioquímicos, no balanço de CO₂, no tipo de comunidade biótica, na solubilidade de sais, e na especiação geoquímica de sais, podendo comprometer a sua biodisponibilidade de nutrientes, entre outros. O pH é um parâmetro que influencia a concentração de íons metálicos dissolvidos nas águas, pois de acordo com os diagramas de solubilidade das espécies, pode promover a precipitação destes no meio aquoso (BRAGA *et al.*, 2004).

Pastore e Miotto (2000) enfatizam que os efluentes do beneficiamento do carvão mineral e a DAM são caracterizados pelos baixos valores de pH e pelas elevadas concentrações de íons sulfatos e metálicos, que ao serem lançados inadequadamente em corpos receptores prejudicam a qualidade destes recursos, alterando o pH natural (normalmente, entre 4,5 e 8,5) para valores da ordem de 2,0 a 3,0. Já Menezes *et al.* (2002) relataram que a solubilização dos íons metálicos de minérios de carvão pode provocar a diminuição do pH acima de 6,0, na região carbonífera de Santa Catarina, para faixa de pH 2,5 a 4,0. Adicionalmente, Sanchez (1994), Mello e Abrahão (1998) confirmaram que o pH de DAM, geradas na mineração de carvão, é na maioria das vezes menor que 3,5, sendo que esta condição ácida tende a aumentar a solubilização de íons metálicos e, conseqüentemente, comprometer a integridade dos ecossistemas hídricos, além das populações que se utilizam de seus recursos, se estes resíduos foram lançados de forma inadequada no meio ambiente.

Outro parâmetro usualmente investigado nos efluentes da mineração é a condutividade elétrica que pode dar uma estimativa da concentração de íons em solução e do teor de sólidos dissolvidos no meio aquoso, indicando a presença, concentração, mobilidade e valência dos íons presentes, especialmente os inorgânicos. Assim, a condutividade elétrica pode fornecer um subsídio das alterações na composição das águas (SCHNEIDER, 2006; CETESB, 2011).

Um diagnóstico realizado por CETEM (2001) mostrou que as águas da Bacia do Rio Araranguá, próximo às mineradoras de carvão, no estado de Santa Catarina, apresentaram pH entre 2,0 e 3,0 e condutividade elétrica de 6000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, indicando uma poluição causada por DAM, cuja condutividade elétrica afetou os corpos receptores. Concordando com estes resultados, Campaner e Silva (2009) caracterizaram uma DAM de uma mineradora no município de Figueira, no estado do Paraná, e mostraram valores de pH de 3,2 e condutividade elétrica entre 4130 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e 4850 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Complementarmente, a acidez é também um parâmetro importante na avaliação do potencial poluente de uma DAM, sendo uma medida da capacidade da água em neutralizar bases. Em águas naturais a principal fonte de acidez é o dióxido de carbono proveniente de trocas atmosféricas ou da oxidação biológica da matéria orgânica. No entanto, outras fontes

podem contribuir com a acidez, sobretudo de efluentes industriais e de ambientes que geram DAM. Sais de íons metálicos, particularmente aqueles que hidrolisam como íons de ferro e de alumínio, também liberam a acidez (GREENBERG *et al.*, 1992).

Segundo Hem e Lind (1983), a acidez pode estar relacionada a compostos orgânicos dissolvidos; ao dióxido de carbono e ao ácido carbônico; ao pH e/ou aos íons metálicos presentes no meio aquoso. Uma estimativa da acidez da DAM geradas na exploração de carvão pode ser exemplificada com os estudos Soares (2001) que focaram para a recuperação ambiental da bacia carbonífera de Santa Catarina, mostrando que os pontos amostrados de água superficiais apresentaram uma concentração média de acidez maior que $400 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$, e as subterrâneas é maior que $340 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$.

Similarmente, a alcalinidade é uma das principais propriedades físico-químicas da água, e de grande interesse no tratamento de DAM. Este parâmetro é definido como a concentração de íons presentes na água que reagem para neutralizar os íons H^+ , sendo, portanto, uma medida da capacidade da água de neutralizar ácidos e, frequentemente, descrita também como a sua capacidade de tamponamento (TRINDADE *et al.*, 2004). As principais espécies iônicas produtoras de alcalinidade são os hidróxidos $[\text{OH}^-]$, os carbonatos $[\text{CO}_3^{2-}]$, os bicarbonatos $[\text{HCO}_3^-]$ e o dióxido de carbono $[\text{CO}_2]$. Neste caso, a dissociação do ácido carbônico promove a formação do íon bicarbonato, estabelecendo um efeito tampão que impede a variação do pH mesmo quando a reação de precipitação dos íons metálicos dissolvidos for iniciada (STUMM e MORGAN, 1996; TRINDADE *et al.*, 2004).

A maioria dos estudos envolvendo DAM não apresenta valores de alcalinidade do resíduo. No entanto, estudos de caracterização de águas superficiais e subterrâneas de regiões carboníferas indicam possíveis impactos relacionados a concentrações elevadas deste parâmetro. Um exemplo são os estudos de Soares (2001), onde os pontos de monitoramento de água subterrânea na região de bacia carbonífera, em Santa Catarina, apresentaram elevada acidez (maior que $340 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$) e baixa alcalinidade (menor que $12 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$).

Neste contexto, alguns estudos mostram que a produção de alcalinidade sob condições atmosféricas pode ser elevada em quase 10 (dez) vezes em um sistema isolado como, por exemplo, dreno anóxico, pelo aumento da pressão parcial de CO_2 (HEDIN e WATZLAF, 1994).

A presença de íons metálicos poluentes na DAM é um dos principais problemas ambientais que devem ser controlados e monitorados, pois em geral, até mesmo baixas concentrações podem ser tóxicas a uma diversidade de organismos. Neste contexto, os íons

alumínio são frequentemente encontrados na DAM. A precipitação destes íons ocorre em pH acima de 5,5, sendo novamente solúveis em valores de pH acima de 9,0 (POSSA e SANTOS, 2003). Com relação à saúde humana, é um poluente que está sendo diretamente associado à doença de Alzheimer (FREITAS *et al.*, 2001). Por isso, a Portaria de Potabilidade da Água nº 2914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011) estabelece um valor máximo de 0,2 mg.L⁻¹ e a Resolução do CONSEMA nº 128/2006 (RIO GRANDE DO SUL, 2006) estabelece uma concentração máxima de 10,0 mg.L⁻¹ para a emissão de efluentes.

Adicionalmente, os íons ferro (Fe³⁺ e Fe²⁺) são poluentes considerados moderadamente tóxicos para diversas espécies de plantas aquáticas e para a maioria dos invertebrados. O valor máximo de aceitação para águas de abastecimento para consumo humano é de 0,3 mg.L⁻¹ (BRASIL, 2011) e para o lançamento de efluentes é de 10,0 mg.L⁻¹ (RIO GRANDE DO SUL, 2006).

Em DAM, onde a concentração de oxigênio dissolvido é reduzida, os íons ferro encontram-se predominantemente sob a forma de Fe²⁺ e deve-se adicionar uma quantidade suficiente de reagente alcalino para elevar o valor do pH acima de 8,5 para que ocorra a precipitação do hidróxido ferroso, Fe(OH)₂ (CETEM, 2004).

Da mesma forma, os íons manganês são usualmente encontrados na composição da DAM geradas na exploração e beneficiamento do carvão mineral, sendo um poluente de difícil remoção. Freitas (2006) afirma que a contaminação pelo íon manganês é perceptível e que no estado de Santa Catarina pode ser encontrado em concentração até 150 vezes maiores do que o limite estabelecido pela Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011) para lançamento de efluentes. Estes íons manganês podem alterar as propriedades organolépticas da água e a sua oxidação pode ter efeito sobre a biodisponibilidade e a toxicidade (VECCHIO, 2001). Adicionalmente, é importante enfatizar que muitos autores (POSSA e SANTOS, 2003) explicam que a remoção de íons manganês, quando presente em DAM, é bastante complexa, devido aos seus estados de oxidação e a dinâmica do pH. O íon metálico precipita em valores de pH variando de 9,0 a 9,5, sendo por vezes necessária a sua elevação a 10,5 para se obter uma completa precipitação.

De uma forma geral, pode-se dizer que, muitas vezes, a DAM originada nas minerações de carvão na região sul do Brasil, apresenta concentrações de íons alumínio, ferro e manganês acima do limite máximo estabelecido pela Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), cujas concentrações máximas de lançamento são de 10,0 mg.L⁻¹, 10,0 mg.L⁻¹ e 1,0 mg.L⁻¹, respectivamente. Um exemplo disso foi mostrado por Campaner e Silva (2009), para uma DAM gerada em uma mineradora do município de Figueira, no estado do Paraná,

onde este resíduo apresentou concentrações médias de 49,2 mg.L⁻¹, 364,4 mg.L⁻¹ e 11,4 mg.L⁻¹, para íons alumínio, ferro e manganês, respectivamente. Adicionalmente, Silva (2011) mostrou que uma DAM oriunda de um depósito de rejeitos e cinzas de carvão no município de Charqueadas, no estado do Rio Grande do Sul, apresentou concentrações de íons alumínio, ferro e manganês de 21,0 mg.L⁻¹, 57,0 mg.L⁻¹ e 3,0 mg.L⁻¹, respectivamente.

Além disso, estudos de caracterização de águas impactadas próximas às regiões carboníferas podem mostrar que estas concentrações de fato são elevadas nos resíduos de DAM descartados inadequadamente no meio ambiente. Um exemplo disso é o diagnóstico ambiental realizado por Soares (2001), as águas superficiais na região carbonífera do estado de Santa Catarina tiveram as concentrações médias destes poluentes maiores que 20,0 mg.L⁻¹, 30,0 mg.L⁻¹ e 2,0 mg.L⁻¹, para estes mesmos íons.

3.2.3 Principais processos de tratamento da DAM

O controle da drenagem ácida é de suma relevância para prevenir a liberação de íons metálicos para os corpos hídricos, tendo em vista o potencial tóxico e a solubilização de diversos sais metálicos sob a condição de pH ácido. Os métodos de controle e tratamento da DAM classificam-se em métodos preventivos, de contenção e de tratamento. As técnicas mais usadas nos métodos são reposição do estéril para cobertura de cavas e revegetação das áreas, remoção dos minerais sulfetados e isolamento destes, exclusão do oxigênio por submersão via inundação das áreas mineradas ou via coberturas secas e adição de álcalis ou bactericidas. Os métodos de contenção incluem a prevenção do fluxo de água contaminada, o uso de paredes reativas porosas ou a disposição em barragens de rejeitos. Logo, os métodos de tratamento incluem a aplicação de operações de tratamento ativo ou passivo para remoção dos poluentes da DAM, sendo os métodos ativos os mais efetivos e amplamente aplicados em grandes mineradoras, devido às suas vantagens ambientais (KONTOPOULOS, 1998).

Um dos sistemas convencionais de tratamento ativo da DAM aplica mecanismos de neutralização da acidez e precipitação de íons metálicos (TEXEIRA *et al.*, 2002), de forma a se obter um efluente para descarte de acordo com estabelecido pela Resolução CONSEMA nº 128/2006 (RIO GRANDE DO SUL, 2006). Após o tratamento por neutralização são aplicados coagulantes ou floculantes para precipitar e/ou agregar sólidos em suspensão que, posteriormente, são separados por sedimentação, flotação ou filtração (CETEM, 2004). A eficácia desse tipo de tratamento depende do reagente neutralizante utilizado, sendo o hidróxido de sódio duas vezes mais eficaz que a cal, porém, seu custo é mais elevado

(JOHNSON e HALLBERG, 2005). É importante também enfatizar que, uma vez que cada íon metálico precipita em condições específicas de pH, as concentrações residuais de alguns íons metálicos podem ser bastante elevadas (KALIN *et al.*, 2006).

As desvantagens do sistema de tratamento ativo são, principalmente, os altos custos para implantar e manter um sistema contínuo de neutralização e elevados volumes de lodos que necessitam de disposição final adequada (CETEM, 2004). Por outro lado, os sistemas passivos de tratamento da DAM são projetados para utilizar processos físicos, químicos e biológicos de origem natural que procedem das interações entre a água, solo, plantas, microorganismos e atmosferas com objetivo de tratar o efluente líquido, dimensionados para que não necessitem de manutenção e emprego de mão de obra (PIRAMID CONSORTIUM, 2003; TRINDADE *et al.*, 2004). A eficiência destes sistemas está interligada às condições específicas do local da instalação, topografia do terreno e a qualidade físico-química do efluente bruto (SOARES e TRINDADE, 2003).

Os sistemas passivos são apropriados para fluxos e alcalinidade relativamente baixos, mas também podem ser usados para aumentar os níveis de alcalinidade nas águas que se infiltram nas pilhas de estêreis sulfetados (CETEM, 2004). Uma variedade de sistemas de tratamento passivos vem sendo desenvolvidos, os quais não necessitam de reagentes químicos, que tiram proveito dos processos químicos e biológicos que ocorrem naturalmente para tratar a DAM. Os tratamentos passivos incluem *wetlands* construídos, drenos anóxidos de calcário, sistemas sucessivos de produção de alcalinidade, canal aberto de calcário e outros (SKOUSEN *et al.*, 1998).

O método de tratamento por dreno anóxido de calcário (DAC) consiste na passagem da DAM através de um canal construído de forma a não permitir a presença de oxigênio e com partículas de calcário de tamanho grosso, em geral, de 50,0 a 75,0 mm (CETEM, 2004). O calcário deve ter uma concentração de carbonato de cálcio maior que 80%, sendo o calcário calcítico mais apropriado que o dolomítico. Neste tipo de tratamento, o calcário permanece submerso para propiciar condições anóxicas, de modo que todo o ferro dissolvido permaneça na forma ferrosa, ao invés de ferro férrico, o qual conduziria rapidamente à hidrólise e à blindagem do calcário com os precipitados de ferro, reduzindo a taxa de dissolução do calcário (PIRAMID CONSORTIUM, 2003).

Os autores Hedin e Watzlaf (1994) sugerem que o tempo de retenção do efluente, a ser tratado em um DAC, deve ser de 15 a 23 horas para atingir a máxima alcalinidade. Conforme os pesquisadores Soares e Trindade (2003), para atingir a máxima eficiência do DAC é necessário que o ferro e o alumínio dissolvido estejam na forma reduzida e que a

concentração de oxigênio dissolvido seja menor que $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, para que não ocorra a precipitação dos íons metálicos e, conseqüentemente, a passivação do dreno. Na mesma linha, Hedin *et al.* (1994) sugeriram que a DAM deve possuir uma concentração máxima de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ para os parâmetros: oxigênio dissolvido, ferro férrico e alumínio, pois, caso contrário, o dreno anóxico não será eficiente.

Os drenos anóxidos de calcário geralmente são de pouca durabilidade, uma vez que o material alcalino é consumido, requerendo contínua manutenção do sistema. Entretanto, esse sistema não cessa de funcionar abruptamente, sua eficiência vai se reduzindo com o passar do tempo (CETEM, 2004).

Diferentemente do DAC, o canal aberto de calcário, CAC, trata a DAM em condições oxidantes. Para que o CAC seja eficiente no tratamento da DAM, é necessário que todo o ferro dissolvido esteja na forma reduzida, a concentração de oxigênio dissolvido seja maior que $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e as concentrações dos íons metálicos devem estar abaixo de 25 mg.L^{-1} (FRIPP *et al.*, 2000).

Outros parâmetros são importantes para o dimensionamento e construção do CAC. A vazão e a acidez da DAM, a declividade disponível para a construção do canal e a qualidade do calcário são informações determinantes para o cálculo da massa de calcário necessária da secção transversal do canal, do comprimento e, por fim, do tempo de contato entre o calcário e a DAM para determinação do projeto do CAC. A declividade do canal é de suma importância, pois previne que os precipitados metálicos ocasionem a passivação do calcário. Caso haja passivação, a DAM percorre o leito sem que ocorra a neutralização (ZIEMKIEWICZ *et al.*, 1994). Nesse caso, canais superficiais são construídos e preenchidos com calcário, considerando o comprimento e a declividade do mesmo que, em geral, é de 10% para manter uma velocidade do fluxo do efluente que evita a deposição de hidróxidos de alumínio e ferro sobre o calcário (ZIEMKIEWICZ *et al.*, 1994; SKOUSEN *et al.*, 1996).

Estudos realizados para estimar a longevidade de canais de calcário (SANTOMARTINO E WEBB, 2007) demonstraram que, com o tempo, o precipitado de hidróxido de ferro recobre o calcário, formando um encapsulamento do mineral, diminuindo a eficiência do sistema de tratamento, ou seja, passivando-o. Quando isso acontece, é necessário trocar o material alcalinizante ou, então, promover uma agitação mecânica para dispersão dessa capa protetora do precipitado, possibilitando que o sistema continue a operar eficientemente.

Após a passagem da DAM em um canal aberto de calcário ou em um dreno anóxico de calcário, o efluente é, normalmente, enviado para uma lagoa de sedimentação para elevação

do pH e precipitação dos íons metálicos (PIRAMID CONSORTIUM, 2003). Além disso, podem ser enviados aos banhados naturais ou construídos (*wetlands*) que são áreas alagadas por onde o efluente receberá novos tratamentos.

A construção de áreas alagadas para o tratamento de drenagens ácidas passou a existir através da observação de áreas alagadas naturais. As *wetlands* utilizam plantas, algas e/ou bactérias sulfatorredutores (BSR) que podem ser criadas para tratar os efluentes oriundos de um tratamento prévio (CETEM, 2004). De acordo com Watzlaf *et al.* (2004), os banhados aeróbios são efetivos no tratamento de drenagem de minas de teor alcalino. Tipicamente, esse tratamento consiste de uma estrutura de aeração (brejos e pântanos), uma lagoa profunda vegetada (com 1,2 m a 2,4 m de profundidade) e uma zona úmida rasa (aproximadamente 0,2 m de profundidade) que, geralmente, contém a espécie vegetal *Taboa* (*Typha latifolia*).

Os banhados anaeróbios são caracterizados por grandes superfícies com substrato orgânico recoberto por uma lâmina d'água com espessura superior às áreas aeróbias. O substrato redutor favorece os processos químicos e microbiológicos, que geram alcalinidade e elevam o pH, ao mesmo tempo em que se consomem o oxigênio e reduzem a quantidade de sulfato. A presença da vegetação auxilia na estabilização do substrato e fornece matéria orgânica adicional, favorecendo as reações de neutralização (BORMA e SOARES, 2002).

O método de tratamento passivo através de um DAC em conjunto com um banhado aeróbio é denominado Sistema Sucessivo de Produção de Alcalinidade (SSPA), onde a DAM flui ao longo de um canal de água, contendo um substrato orgânico e um leito de calcário. O substrato orgânico e a profundidade da água são os fatores responsáveis pela criação de condições anaeróbias favoráveis ao sistema (FRIPP *et al.*, 2000).

De acordo com Trindade *et al.* (2004), no SSPA a DAM não precisa, necessariamente, ter reduzidas concentrações de oxigênio dissolvido ou íons Fe^{3+} , pois o substrato orgânico retira o oxigênio e cria um ambiente capaz de reduzir à Fe^{2+} todo o ferro presente ou impedir a oxidação deste à Fe^{3+} . Em um SSPA os mecanismos de neutralização incluem várias reações químicas e bioquímicas que removem os íons metálicos e aumentam a alcalinidade da solução. Esse sistema é apropriado para o tratamento da DAM com alta concentração de oxigênio e íons metálicos. Caso a concentração de íons sulfatos seja superior a 2000 mg.L^{-1} , a precipitação da gipsita resultará em um problema para o tratamento (FRIPP *et al.*, 2000).

O sistema de tratamento passivo, em longo prazo, é menos oneroso que um sistema ativo, pois não necessita da adição contínua de reagentes, não há consumo de energia e as necessidades operativas e de manutenção são menores (SKOUSEN *et al.*, 1998; YOUNGER *et al.*, 2002).

3.2.4 Reagentes e materiais aplicados no tratamento da DAM

Dentre os diversos tratamentos existentes para remoção de poluentes da DAM, existe uma ampla gama de materiais e reagentes comercialmente disponíveis, bem como, em desenvolvimento científico para fornecer o controle da poluição ambiental. No caso dos tratamentos passivos com canais, o calcário é o mineral mais amplamente aplicado para realizar a neutralização da DAM. Segundo Souza (2001), o calcário tem sido muito aplicado na correção do pH e acidez de efluentes ácidos devido ao seu alto poder de neutralização (PN) quando comparado a outros materiais alcalinos também utilizados para este fim, tornando-se um dos materiais mais eficientes no controle da acidez da DAM.

A minimização da geração da DAM acontece quando o poder de neutralização é maior do que o potencial de acidez, causando a dissolução do componente alcalino presente no próprio material. A reação ácido-base é constituída pelos íons hidroxila e carboxila, que são reagentes fundamentais na neutralização gerada (IPAT, 2001; GALLATO, 2003).

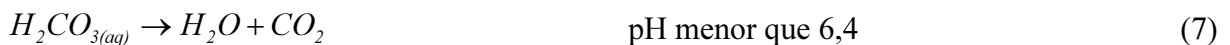
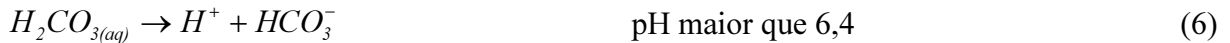
Bernier *et al.* (2001) explicaram que o calcário calcítico (CaCO_3) e o calcário dolomítico ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) são amplamente utilizados para o tratamento da DAM devido a sua concentração alcalina oferecendo alta capacidade de neutralização da acidez do efluente. Contudo, o uso do calcário calcítico, de elevado PN, apresenta algumas desvantagens como, por exemplo, a limitação da velocidade de solubilização do carbonato (CARUCCIO e GEIDEL, 1996; *apud* MELLO, 1998), quando comparado a outros neutralizantes, como o hidróxido de sódio. Já Inap (2011), relatou que o calcário dolomítico, por apresentar constituintes majoritários (Ca^{2+} e Mg^{2+}) na forma de carbonatos, pode tornar o mecanismo de neutralização ainda mais lento.

Segundo Galatto (2007) esta reatividade do calcário está diretamente ligada aos tipos de carbonatos presentes na rocha, à pureza e a granulometria. Além disso, os carbonatos, constituintes, principalmente, dos calcários, são os principais minerais capazes de neutralizar os efluentes ácidos, influenciando de maneira determinante na qualidade da DAM.

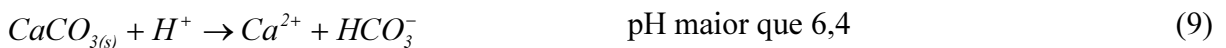
O emprego de CaCO_3 , como corretivo de acidez produzida pela DAM, baseia-se no efeito neutralizante dos carbonatos, tamponamento do pH na faixa alcalina, e, também, a cinética de oxidação da pirita também pode ser afetada. A reação típica de neutralização da acidez por carbonato de cálcio é expressa pela Equação (5) (KONTOPOULOS, 1998):



O ácido fraco, H_2CO_3 , produzido pela Equação (5) decompõem-se em CO_2 , HCO_3^- e CO_3^{2-} , sendo que distribuição dessas espécies é em função do pH. Para valores de pH entre 7,0 e 10,0, a espécie dominante é o HCO_3^- , enquanto que, para pH menor 6,0, a espécie predominante é CO_2 . Portanto, as reações de dissociação podem ser descritas conforme as Equações (6) e (7):



Já as combinações das Equações (5), (6) e (7) da neutralização da DAM com o calcário geram as Equações (8) e (9):



Durante as reações de neutralização da DAM, o pH se eleva proporcionando que os íons metálicos (Me) precipitem na forma de hidróxidos de acordo com as Equações (10) e (11). Esses precipitados podem ser removidos por operações de separação sólido-líquido como sedimentação, centrifugação, flotação e filtração (SCHNEIDER, 2006).



No caso da DAM, se evidenciam concentrações elevadas de íons metálicos como Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} e Mn^{2+} . O íon metálico Fe^{3+} começa sua precipitação na faixa de pH entre 2,8 e 3,0, enquanto que o Fe^{2+} em pH próximo a 8,0. Já o Al^{3+} , precipita no pH entre 4,5 e 9,0. Enquanto que Mn^{2+} é de difícil remoção, necessitando de um pH entre 9,5 e 10,0 para que ocorra um precipitado, em princípio de cor leitosa e, posteriormente, de cor escura (BARBOSA *et al.*, 2002).

Entretanto, outro fator deve ser considerado no uso do calcário como neutralizante da DAM, é a possibilidade de formação de hidróxidos férricos na superfície do calcário. Esse fator foi observado por diversos autores (LOEPERT e HOSSNER, 1984; ZIEMKIEWICZ *et al.*, 1994; SKOUSEN *et al.*, 1996), sendo considerado uma limitação adicional à solubilização

do calcário. Um estudo realizado por Ziemkiewicz *et al.* (1997) indicou que o calcário passivado foi de 2 a 49% menos eficiente na neutralização da DAM do que um calcário que não havia sido utilizado. Além disso, Cravotta e Trahan (1999) demonstraram que mesmo com a deposição de hidróxido de alumínio e ferro sobre o calcário, o CAC foi ainda eficiente no tratamento da DAM.

Neste contexto, visando buscar alternativas para a remoção de poluentes na DAM, muitos materiais não convencionais vêm sendo investigados para otimizar os sistemas de tratamento existentes. Um exemplo importante são as zeólitas, que são aluminossilicatos hidratados cujas elevadas capacidades de troca catiônica que promovem a adsorção de íons poluentes (LUZ, 1994).

As zeólitas naturais apresentam alta seletividade por metais pesados em solução, de modo que esta característica pode ser vantajosa para o tratamento da DAM. De uma forma geral, os íons metálicos podem ser retidos pelas zeólitas pelo mecanismo de adsorção química ou, principalmente, por troca iônica. A adsorção química (quimiossorção) envolve a interação química entre o adsorvato (poluente) e o sólido adsorvente, resultando em um complexo ou precipitado sobre a superfície do adsorvente mediante ligações químicas dos grupos funcionais envolvidos (JENNE, 1998). Já a adsorção por troca iônica é um mecanismo que ocorre por troca de íons que saem da superfície do material adsorvente e migram para a solução concomitantemente com a migração dos íons poluentes do meio aquoso para a superfície do material, sendo a eficiência definida pela capacidade de troca catiônica (CTC) do material (SHINZATO, 2007).

Em geral, o comportamento de troca iônica das zeólitas depende do tamanho do íon, configuração e dimensão dos poros que determinam diretamente se um cátion pode ou não entrar em uma estrutura cristalina, da densidade de carga das partículas e da valência e concentração dos íons que se deseja remover (PABALAN e BERTETTI, 2001).

Assim, devido a estas boas propriedades de adsorção, as zeólitas naturais e naturais modificadas têm sido aplicadas em estudos para remoção de íons poluentes de DAM. Um exemplo pode ser citado com os estudos de Oliveira e Rubio (2007) em que foram aplicadas zeólitas natural e funcionalizadas com íons cobre e bário a fim de remover íons sulfato e isopropilxantato por quimiossorção. Estes autores mostraram que com a zeólita natural não apresentou boa capacidade de adsorção de íons sulfato e do isopropilxantato, porém, a zeólita ativada e, posteriormente, funcionalizada proporcionou uma capacidade de adsorção $1,33 \text{ meq.g}^{-1}$ para o íon sulfato e $0,34 \text{ meq.g}^{-1}$ para íon isopropilxantato. Também, Taffarel e Rubio (2009) estudaram a utilização uma zeólita do tipo clinoptilolita natural e a natural

funcionalizada na remoção de íons manganês de uma solução sintética e do surfactante dodecil benzeno sulfonato. Neste caso, a zeólita natural também não removeu esses poluentes, porém, a zeólita funcionalizada apresentou uma capacidade máxima de adsorção para íons manganês de $30,9 \text{ mg.g}^{-1}$ e para o dodecil benzeno sulfonato de $30,7 \text{ mg.g}^{-1}$. Adicionalmente, Motsi *et al.* (2009) estudaram o comportamento da adsorção através da aplicação de zeólita natural, do tipo clinoptilolita, no tratamento da DAM que apresentava concentrações de 400 mg.L^{-1} , 20 mg.L^{-1} , 20 mg.L^{-1} e 120 mg.L^{-1} , de íons Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. Os resultados obtidos mostraram uma absorção rápida, em geral, nos primeiros minutos de tratamento, correspondendo, aproximadamente, 80% da remoção dos íons poluentes.

Assim, é importante enfatizar que, acompanhando estes desenvolvimentos, o presente estudo também vem contribuir para a continuidade de aplicação e investigação do uso das zeólitas, neste caso, aliando às propriedades de neutralização do calcário, visando otimizar sistemas de tratamentos passivos convencionais que requerem as remoções de íons de difícil remoção.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e reagentes

4.1.1 Drenagem ácida de mina

A drenagem ácida de mina (DAM) foi amostrada em uma área da empresa Copelmi Mineração Ltda denominada Capão da Roça. Localizada no município de Charqueadas, estado do Rio Grande do Sul, essa área abriga rejeitos de operações do meio denso, provenientes do beneficiamento de carvão da empresa Aços Finos Piratini Ltda[®]. Embora esses rejeitos não sejam mais recebidos desde a década de 90, os rejeitos depositados permanecem gerando DAM, a qual requer tratamento antes de seu lançamento nos corpos receptores da região. Dentre as ações de tratamento do rejeito, a empresa aplicou uma camada de cinzas de carvão na parte superior do depósito e, sobre ela, uma cobertura de argila, solo e recobrimento vegetal. Esse tipo de cobertura minimiza a infiltração da água pluvial e, conseqüentemente, reduz o contato do rejeito com a umidade, mitigando, por conseguinte, a geração de DAM. A camada de cinzas, por sua vez, forma uma barreira alcalinizante com a propriedade de neutralizar a acidez da água pluvial que infiltra pela camada impermeabilizante da superfície, reduzindo a mobilidade dos íons metálicos da DAM.

Estas barreiras de cinzas visam prevenir a formação da DAM ou minimizá-la. Logo, tendo em vista que as barreiras não constituem um controle ambiental capaz de atuar sozinho, um sistema de tratamento ativo, com capacidade de tratamento de $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de DAM foi projetado e construído no Capão da Roça. Esse sistema utiliza a neutralização da DAM através da dosagem de cal calcítico e posterior floculação com polímero aniônico. Os flocos desenvolvidos no tratamento formam um lodo físico-químico que é sedimentado em bacias de decantação e desidratado em leitos de drenagem. O tratamento da DAM atua, portanto, como uma ação corretiva de controle ambiental, ou seja, mitiga os impactos da DAM depois da formação.

Muito embora os resultados analíticos da DAM tratada na estação de tratamento de efluentes (ETEDAM) do Capão da Roça demonstrem que o sistema de controle é eficaz, ainda existem desafios que justificam o desenvolvimento do presente trabalho como, por exemplo, redução de custos com a utilização de reagentes, emprego de mão-de-obra especializada, manutenção dos equipamentos e consumo de energia elétrica, otimização do

sistema de tratamento e controle ambiental com atendimento às legislações aplicáveis ao fechamento de minas.

4.1.2 Amostras de calcário e de zeólitas

Amostras de 500 kg de calcário calcítico e dolomítico, com diâmetro médio de 10,0 cm, foram utilizadas nos experimentos. As amostras de zeólitas, 20 kg de cada, foram do tipo clinoptilolita natural e clinoptilolita funcionalizada com óxido de manganês, com granulometria de 3,0 mm à 8,0 mm e 0,4 mm à 1,0 mm, respectivamente.

A Tabela 1 apresenta as informações como as identificações das amostras utilizadas nos experimentos, os tipos, as empresas provenientes e as origens das jazidas. Adicionalmente, no Anexo A, encontram-se as características disponibilizadas pelo fornecedor das zeólitas.

Tabela 1 - Identificação, tipo e origem das amostras de calcário e de zeólitas.

Identificação	Tipo	Empresa	Origem
CC-I	Calcário calcítico	Rat Moll [®]	Trienta Y Tres/Uruguai
CC-II	Calcário calcítico	Calcário Andreazza [®]	Vila Nova do Sul/RS
CD-I	Calcário dolomítico	Calcário Dagoberto Barcellos S/A [®]	Caçapava do Sul/RS
CD-II	Calcário dolomítico	Unical LTDA [®]	Pantano Grande/RS
ZN-3080	Zeólita clinoptilolita – natural	Celta Brasil [®]	Bystré/ Eslováquia
ZF-0410	Zeólita clinoptilolita – funcionalizada com óxido de manganês	Celta Brasil [®]	Bystré/ Eslováquia

4.1.3 Equipamentos e reagentes

Estufa (Biomatic[®]), pás, britadores de mandíbula (CDC[®]) e de martelos (Furlan[®]), moinho excêntrico de bolas (Equipamentos Cerâmicos[®]), quarteador tipo cruzeta (Dialmática[®]), peneira de 60 *mesh* (Bertel[®]) e balança analítica (Ohaus[®]), foram usados para o preparo das amostras de calcário para análises de solubilidade e poder de neutralização.

Ácido clorídrico 37% (Química Moderna[®]), fenolftaleína P.A (Cinética Química[®]), hidróxido de sódio 98% (Dinâmica[®]), agitador magnético microcontrolado (Tecnal[®]), chapa aquecedora (Tecnal[®]), forno mufla (Marconi[®]), peagâmetro (Hach Company[®]) e termocompensador (Analion[®]) foram utilizados nas análises de poder de neutralização dos calcários.

Ácido clorídrico 37% (Química Moderna[®]), balança analítica (Sciencetech[®]), bomba a vácuo (Tecnal[®]), cacinho de placa porosa n.º 04 (Schott Duran[®]), chapa aquecedora (Tecnal[®]) e estufa (Marconi[®]) foram usados nas análises de solubilidade das amostras de calcário.

Um britador de martelos (Furlan[®]), um quarteador tipo cruzeta (Dialmática[®]), peneiras (Abronzinox[®]), um agitador elétrico (Vibramotor[®]) e uma balança eletrônica (Libratek[®], precisão 0,1 kg) foram utilizados para o preparo das amostras de calcário e zeólitas aplicados nos estudos de tratamento da DAM.

Um tubo de policloreto de vinila (PVC) de 150 mm de diâmetro com 3000 mm de comprimento, dois tampões de 150 mm de diâmetro (Tigre[®]); dois reservatórios (Newsul[®]) de polietileno de alta densidade (PEAD) com capacidade de 50 L cada; uma bomba centrífuga com motor de ½ HP, vazão nominal de 35 L.min⁻¹ e altura manométrica de 20 m (modelo BP212, Future Energy[®]); quatro metros de mangueira de PVC transparente de ¾” de diâmetro (Cristal[®]); duas botoeiras de acionamento elétrico (Siemens[®]); tubulações, oito joelhos, quatro uniões rosqueáveis, quatro registros de esfera, onze luvas e uma redução (todos com ¾” de diâmetro, em PVC, da marca Akros[®]), além de materiais metálicos como abraçadeiras, parafusos e buchas foram utilizados para a construção do aparato.

Para os testes de vazão da bomba e do tempo de contato da DAM no leito, foram utilizados um copo de béquer com capacidade de 1 L (Satelit[®]), uma proveta graduada com capacidade de 2 L (Satelit[®]), um cronômetro digital e uma balança com capacidade de 15 kg (Urano[®], precisão de 0,005 kg).

Para as análises de pH e condutividade elétrica da DAM, foram utilizados um peagâmetro (modelo DM-2P, Digmed[®]) com um eletrodo combinado universal de vidro (modelo QA338-ECV, Quimis[®]) e um condutivímetro (modelo DM-3P, Digmed[®]) com uma

célula de condutividade (modelo DCM-010M, Digmed[®]). Para calibração do peagâmetro, foram empregadas as soluções tampão pH 4,0 e o pH 7,0 (Top Glass[®]) e a solução repouso de cloreto de potássio 3 M (Top Glass[®]) para o eletrodo. Enquanto que para a calibração do condutivímetro foi utilizado o padrão de condutividade de 1412 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Digmed[®]). Para coleta das amostras foram usados copos béquer de vidro com capacidade para 400 mL (Phox[®]).

As amostras de DAM bruta e tratada no leito passaram por análise de acidez total, utilizando o reagente hidróxido de sódio 99% (Qhemis[®]) e, foi analisada, também, a alcalinidade total, empregando ácido sulfúrico 96% (Merck[®]). Para a titulação das amostras de DAM, foram usados um titulador automático (modelo Titrino plus 848, Metrohm[®]) e vidrarias classe A (Pyrex[®] e Vidrolabor[®]).

A preservação das amostras de DAM, para análise dos íons metálicos, foi realizada com ácido nítrico 65% (Merck[®]). Os equipamentos utilizados para determinação dos íons metálicos, contaram com sistema de digestão de amostras por bloco de grafite (SCP-Science[®]), tubo de polipropileno (SCP-Science[®]), espectrômetro de absorção atômica (Optima 7300 DV, Perkin Elmer[®]) e vidrarias classe A (Pyrex[®] e Vidrolabor[®]).

Adicionalmente, todos os demais materiais e equipamentos que foram empregados nos procedimentos experimentais do presente estudo, são descritos detalhadamente ao longo dessa seção experimental.

4.2 Metodologia

A pesquisa que originou o presente trabalho ocorreu em quatro etapas distintas: i) análise de dados históricos da DAM; ii) amostragem, preparo e caracterização das amostras de DAM, calcário e zeólita; iii) projeto e construção do aparato experimental; iv) estudos de tratamento da DAM. A Figura 3 apresenta um fluxograma destas etapas e principais ações associadas às mesmas.

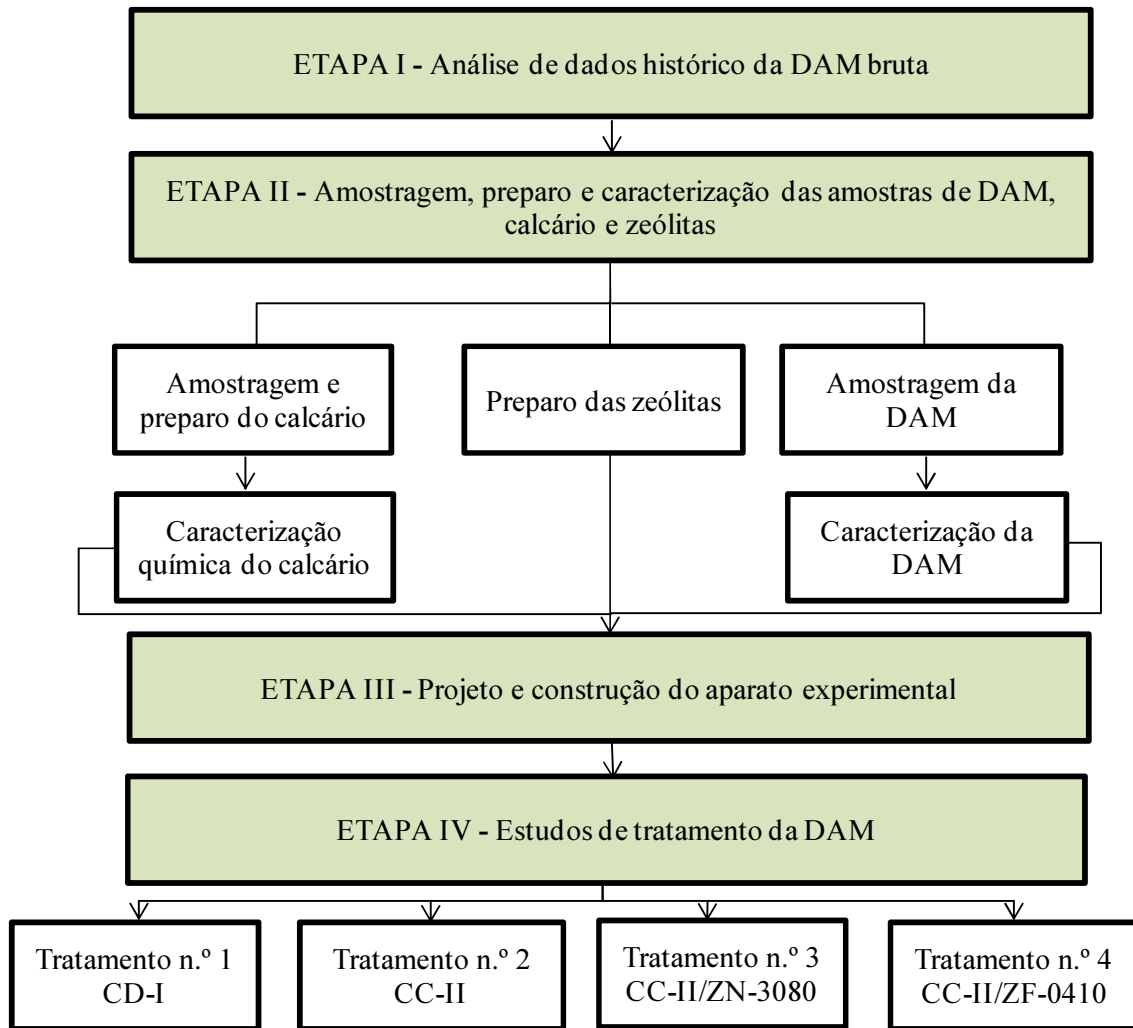


Figura 3 - Fluxograma das principais etapas desenvolvidas no trabalho.

4.2.1 Análise de dados histórico da DAM

O levantamento histórico dos resultados analíticos para a identificação dos principais tipos e concentrações dos poluentes que compõem a DAM do Capão da Roça foi realizado a partir de uma pesquisa detalhada nos relatórios técnicos da Copelmi Mineração Ltda, considerando o período de análise de janeiro/2013 a setembro/2015. Os resultados obtidos nesta primeira etapa delinearão o projeto de experimentos, incluindo a seleção dos principais poluentes a serem investigados, bem como, as formas de tratamento aplicadas.

4.2.2 Amostragem, preparo e caracterização das amostras de DAM, calcário e zeólita

4.2.2.1 Amostragem da DAM para estudos no leito

As amostras da DAM bruta foram coletadas no ponto de captação da Estação de Tratamento de Drenagem Ácida de Minas - ETEDAM (Figura 4). Para tanto, foram utilizados recipientes de polietileno de alta densidade (PEAD, da marca Newsul[®]) com 250 L de capacidade volumétrica cada. O volume total de DAM amostrada foi de 1000 L, sendo que as coletas foram realizadas nos períodos de julho a setembro de 2015.

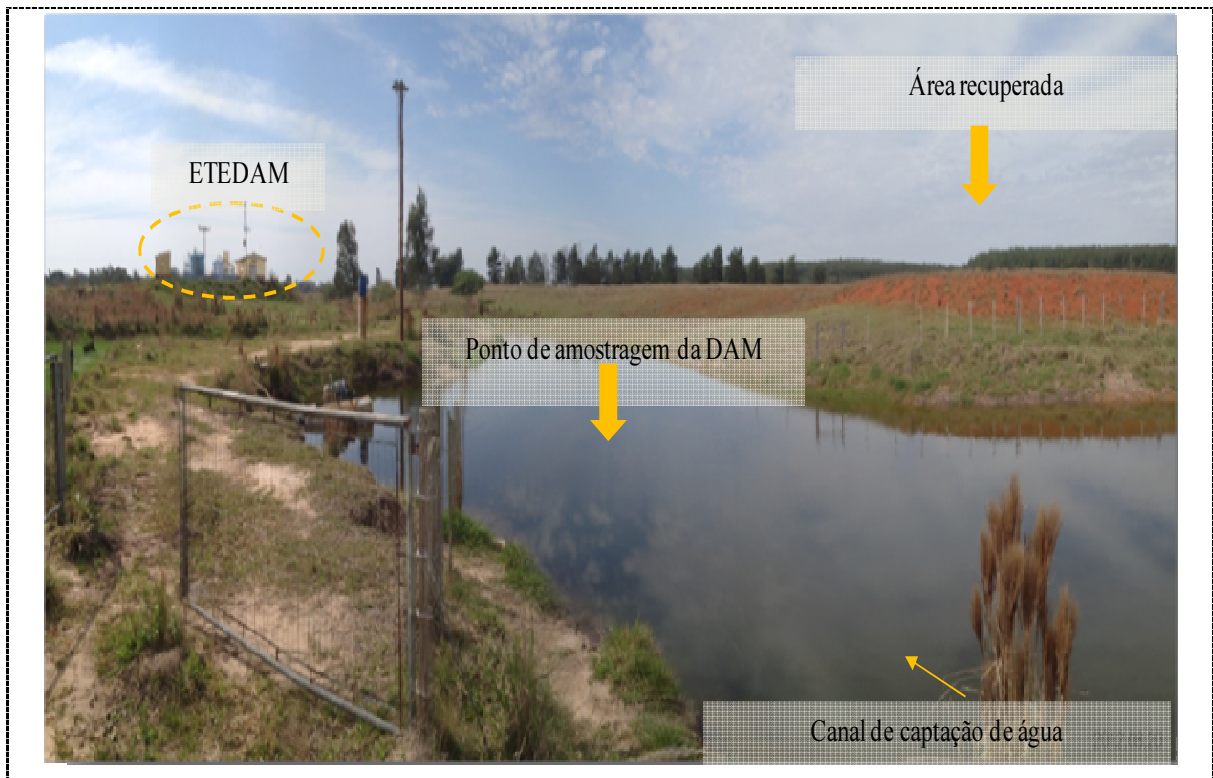


Figura 4 - Localização do ponto de amostragem da DAM na área do Capão da Roça.

As amostras de DAM coletadas foram transportadas, em reservatórios, da área do Capão da Roça para Mina do Recreio, pertencente à Copelmi Mineração Ltda, em Butiá/RS, onde foi montado o aparato experimental.

4.2.2.2 Preparo das amostras de calcário para caracterização química

No setor de controle de qualidade, da Copelmi Mineração Ltda, as amostras de calcário, 500 kg de cada, foram secas na estufa, em temperatura de 60 °C, e posteriormente, reduzidas em sua dimensão em um britador de mandíbulas com diâmetro maior que 12,7 mm, a seguir foram homogeneizadas, através do método de lonas, quarteadas, cominuídas no britador de materlos, pulverizadas no moinho excêntrico de bolas e classificadas em peneira de 60 mesh. Posteriormente ao preparo das amostras, 400 g de cada tipo de calcário, foram enviadas ao Instituto de Pesquisas Ambientais Tecnológicas (IPAT), em Criciúma/SC, para as análises químicas de poder de neutralização e solubilidade. Enquanto que, aproximadamente, 400 kg de cada amostra bruta de calcário, foram identificadas, armazenadas em sacos plásticos para posterior utilização no estudo do tratamento da DAM.

a. Poder de neutralização

A análise do poder de neutralização iniciou pela pesagem em balança analítica, de 1,0 g de calcário em um copo béquer, no qual foram adicionados 50 mL de HCl 0,5 M; logo em seguida, o copo béquer foi coberto com vidro de relógio. A solução foi fervida, gradativamente, por 5 minutos em uma chapa aquecedora. Depois de aquecida, a solução ficou em repouso, resfriando, até atingir a temperatura ambiente. Por conseguinte, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, sendo o volume completo com água destilada. Uma alíquota de 50 mL, dessa solução, foi transferida para um erlenmeyer de 125 mL na qual foram acrescentadas 2 a 3 gotas da solução indicadora de fenolftaleína. Posteriormente, a amostra foi titulada com solução padronizada de NaOH 0,25 M até o aparecimento de uma cor suavemente rosada. Esse procedimento foi realizado em duplicata conforme recomenda a instrução normativa n.º 28 (MAPA, 2007). O poder de neutralização (*PN*), expresso em (% de CaCO₃), foi determinado pela Equação (12).

$$PN = \frac{10 \times (25 \times M_1 - V_2 \times M_2)}{m} \quad (12)$$

onde, M_1 é a concentração molar da solução de HCl, V_2 é o volume (mL) de NaOH utilizado na titulação, M_2 é concentração molar de NaOH e m é a massa inicial (g) da amostra de calcário.

b. Solubilidade

A solubilidade das amostras foi realizada a partir da pesagem de 1,0 g de calcário em um copo béquer. A amostra foi lavada com três porções de 20 mL de HCl 1:1, em seguida fervida em chapa aquecedora por 5 minutos em temperatura de, aproximadamente, 100 °C; o resíduo foi filtrado em cadinho de placa porosa n.º 04 para, então, ser seco em estufa à temperatura de 105 °C por 60 minutos. A análise de solubilidade (S) foi realizada em duplicata, segundo a metodologia n.º 48 descrita por SINDIRAÇÕES (2013). A solubilidade foi determinada pela Equação (13) e expressa em g.kg^{-1} .

$$S = \frac{(A - B)}{m} \times 1000 \quad (13)$$

onde, A é a massa (g) do cadinho com amostra de calcário seco, B é massa (g) do cadinho e (m) é a massa (kg) da amostra de calcário.

4.2.2.3 Preparo das amostras de zeólitas para o leito

As amostras de zeólitas foram homogeneizadas e quarteadas, sendo que a amostra de zeólita natural (ZN-3080) foi cominuída no britador de materlos e classificada, com auxílio do agitador elétrico, através das peneiras com malhas de 2,0 mm, 1,0 mm, 0,4 mm e 0,15 mm. Esse procedimento foi adotado somente na ZN-3080, para que o diâmetro da amostra empregada no leito atingisse a faixa de 1,0 mm a 0,4 mm, ou seja, mesma faixa granulométrica comercial da amostra de clinoptilolita natural funcionalizada com óxido de manganês (ZF-0410) adquirida.

4.2.3 Projeto e construção do aparato experimental

Um canal aberto foi dimensionado e construído, em escala de bancada, (Figura 5) similarmente a um canal aberto de calcário construído em escala real, em tubo de PVC de 3000 mm de comprimento, com 150 mm de diâmetro e aberturas de inspeção de 20 mm de comprimento distribuídas ao longo de leito para verificação visual do tratamento. O desnível do canal foi de 300 mm, representando uma declividade de 10% que, segundo os autores Ziemkiewicz *et al.* (1994) e Skousen *et al.* (1998), deve ser mínima de 10%, de modo a

manter uma velocidade de escoamento que minimize a deposição de hidróxidos de alumínio e ferro sobre o material de enchimento do leito e sua consequente colmatção. Nas extremidades do canal foram utilizados tampões de 150 mm de diâmetro, de modo que o tampão da extremidade inferior recebeu perfurações de 0,3 mm de diâmetro para permitir a passagem da DAM tratada e seu escoamento para o reservatório n.º 02.

O sistema de recalque da DAM foi composto por: um reservatório para armazenamento da DAM bruta; um sistema de botoeiras elétricas para o acionamento da bomba centrífuga; tubulação e mangueira de PVC; registros de esfera em PVC que permitiram que a vazão da bomba fosse regulada; e um reservatório para armazenamento da DAM tratada. A Figura 5 demonstra um esquema do aparato experimental.

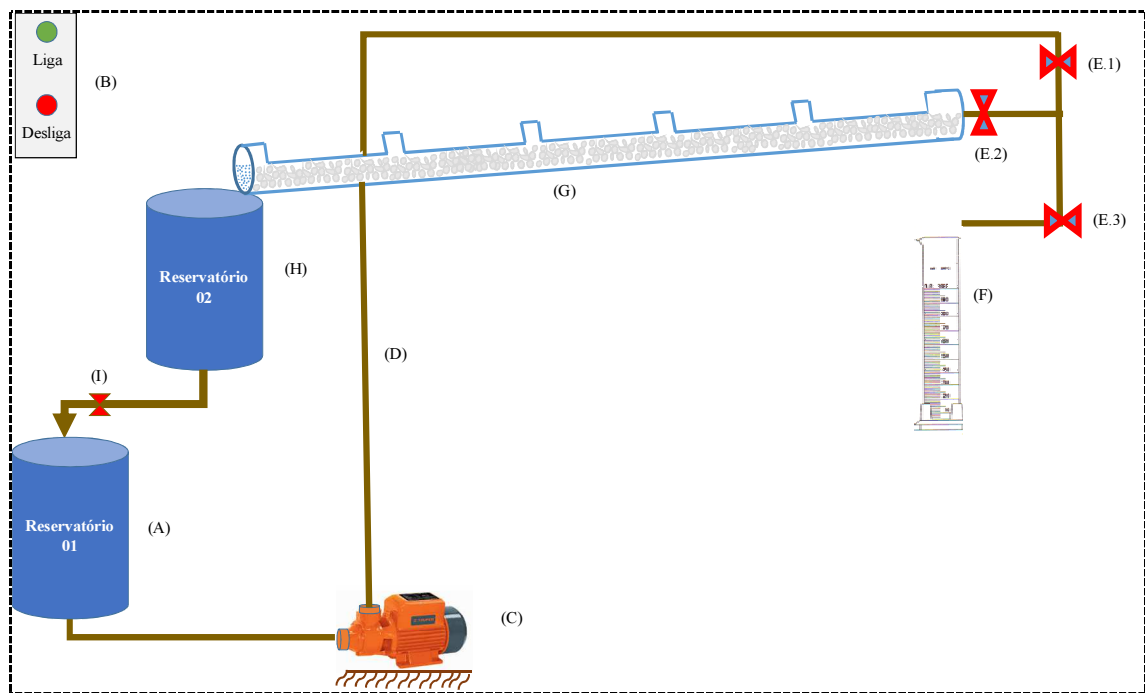


Figura 5 - Aparato experimental do leito utilizado para o tratamento da DAM.

(A) reservatório da DAM bruta, (B) botoeiras elétricas para acionamento do sistema de recalque, (C) bomba centrífuga para recalque da DAM para o leito, (D) tubulação para envio da DAM para o leito, (E.1, E.2 e E.3) registros de esfera, (F) proveta volumétrica para o teste de vazão, (G) leito para o tratamento da DAM, (H) reservatório da DAM tratada e (I) registro de esfera para o envio da DAM tratada para o reservatório n.º 01.

O ajuste da vazão da bomba centrífuga foi realizado a partir do estrangulamento do fluxo por manobra do registro (E.1). Buscou-se restringir o fluxo ao mínimo possível, de modo a manter um tempo de contato (t_c) da DAM que permitisse a simulação de 1 hora de

contato com o material de enchimento do leito sem que houvesse a necessidade de realizar diversas trocas de reservatório da DAM tratada. Por outro lado, visando não danificar a bomba do aparato, foi utilizado como parâmetro para mínima vazão de 20% da vazão nominal do equipamento.

A medida da vazão da bomba (Q) ocorreu através de manobra dos registros E.1, E.2 e E.3. Mantendo o registro E.3 fechado e os registros E.1 e E.2 abertos, a bomba foi acionada e mantidos os registros nessas posições durante 1 minuto de bombeamento. Quando a vazão atingiu regime constante, foi aberto o registro E.3 e, na sequência, fechado o registro E.2. Usando uma proveta graduada e um cronômetro digital, o tempo necessário para a passagem de um volume de 2 L de amostra foi medido e a vazão foi calculada de acordo com a Equação (14) e expressa em $L \cdot \text{min}^{-1}$. Esse procedimento foi realizado em triplicata e uma vazão média foi calculada.

$$Q = \frac{V}{t} \times 10^{-3} \quad (14)$$

onde, V é o volume (mL) da proveta e t é o tempo (minutos) necessário para o preenchimento da proveta.

Após o preparo do esquema hidráulico do aparato, o canal foi preenchido com calcário ou com calcário e a zeólita, dependendo da condição investigada. A escolha do diâmetro do calcário foi fundamentada na análise da bibliografia. Alguns autores citam uma ampla faixa de uso do calcário, sendo um exemplo o diâmetro de 10,0 cm sugerido por Ziemkiewicz *et al.* (1994). Outros sugerem que o diâmetro do calcário seja entre 6,0 cm a 20,0 cm (HEDIN e WATZLAF, 1994). As amostras de calcário foram classificadas, separadamente, utilizando a seguinte ordem de peneiras nas malhas de 37,5 mm, 12,7 mm, 9,5 mm, 6,4 mm, 3,4 mm e 1,0 mm. Para o experimento em escala de bancada, foi adotada a faixa de 9,5 mm a 12,7 mm para o diâmetro do calcário utilizado no leito.

4.2.4 Estudos de tratamentos da DAM

4.2.4.1 Definição dos parâmetros operacionais

Para aplicação do tratamento à DAM, o reservatório n.º 01 foi preenchido (Figura 5-A) com 50 L de DAM bruta e o leito foi revestido com 16,7 kg do calcário. O sistema de recalque da bomba foi acionado e a vazão foi ajustada para 7,7 L.min⁻¹, através dos registros E.1 e E.2, de forma que as amostras de calcário fossem inteiramente recobertas através de lâmina d'água da menor espessura e que se fosse possível garantir o maior tempo de residência (t_r) no canal.

A massa específica *bulk* (ρ_{bulk}) do calcário foi calculada, visando determinar o volume de vazios do leito e, conseqüentemente, calcular o tempo de residência (t_r) do efluente no leito. Assim, uma massa de calcário ($m_{calcário}$) foi inicialmente pesada em um béquer de 1 L e, posteriormente, água destilada foi inserida com subsequente pesagem da massa final da mistura ($m_{calcário+água}$). A relação da Equação (15) possibilitou a determinação da massa de água ($m_{água}$) que preencheu os espaços vazios do leito.

$$\rho_{bulk} = \frac{m_{calcário+água} - m_{calcário}}{m_{calcário}} = \frac{m_{água}}{m_{calcário}} \quad (15)$$

Conseqüentemente, considerando a Equação (16), o volume de água ($V_{água}$), em L, que preencheu os poros do leito de calcário foi determinado, sendo este valor igual ao volume de espaços vazios no béquer ($V_{vazios\ béquer}$).

$$V_{água} = V_{vazios\ béquer} = \frac{m_{água}}{\rho_{água}} \quad (16)$$

Essa análise demonstrou uma relação de 0,311 mL_{vazios}.g⁻¹ calcário. Então, considerando a massa do calcário de 16,7 kg o volume de vazios no leito do presente estudo foi de, aproximadamente, 5,2 L. Assim, o tempo de residência (t_r) do efluente no leito, em minutos, foi determinado pela Equação (17), relacionando o volume de espaços vazios do leito ($V_{vazios\ leito}$), em L, e a vazão de DAM alimentada (Q) de 7,7 L.min⁻¹, resultando em um tempo de residência de, aproximadamente, 0,67 minutos.

$$t_r = \frac{V_{\text{vazios leito}}}{Q} \quad (17)$$

Considerando que a literatura recomenda, para tratamentos em leitos de calcário, um tempo de contato (t_c) do efluente com o leito de calcário de no mínimo 1 hora (EPA, 1999), o presente trabalho realizou 90 passagens da DAM pelo leito visando atingir este tempo de contato mínimo. Assim, em todos os estudos foram realizadas sequências de passagem de todo o conteúdo da DAM bruta e, posterior reciclo da DAM tratada no leito visando atingir este tempo mínimo de 1 hora. Assim, quantidade de passagens da DAM pelo leito (N) foi determinada pela relação entre este período (foi de 60 min) e o tempo de residência (t_r) do experimento, conforme exposto na Equação (18).

$$N = \frac{t_c}{t_r} \quad (5)$$

4.2.4.2 Tratamento da DAM com calcário

Assim, o tratamento da DAM no leito foi iniciado através do acionamento elétrico da bomba centrífuga. A DAM armazenada no reservatório n.º 01 (Figura 5) passou pelo leito forrado com calcário, posteriormente o volume total foi armazenado no reservatório n.º 02, a bomba de recalque foi desligada após o esvaziamento do reservatório n.º 01, encerrando-se a passagem. A amostra de DAM tratada foi então transferida novamente para o reservatório n.º 01, através da abertura do registro (I). Durante essa operação, aproximadamente, depois de 1 minuto de escoamento, foram coletados 400 mL da DAM tratada para análise de pH e condutividade elétrica. Essas análises foram realizadas a cada passagem, durante todo o experimento, com o uso de equipamentos analíticos de bancada.

O tratamento da DAM foi realizado em duplicata com o CD-I para verificar a variabilidade dos parâmetros pH e condutividade elétrica ao se mudar o leito de calcário. As leituras de pH, condutividade elétrica e o número de passagem permitiu identificar em quais passagens e, conseqüentemente, t_c , ocorriam às faixas de pH de interesse ao experimento. Adotou-se um padrão para o momento da coleta de amostras para realização de ensaios laboratoriais tomando como base o número de cada passagem, conforme verificado anteriormente. O experimento mencionado foi aplicado para os tratamentos n.º 01 e n.º 02 conforme planejados na Figura 3.

Para a realização de análises dos parâmetros acidez total, alcalinidade total e os íons metálicos alumínio total, ferro total e manganês total, foram coletadas amostras conforme as passagens específicas em duplicata. Cada amostra continha o volume de 1,25 L de DAM as quais foram analisadas em laboratório externo, de acordo com a metodologia de APHA (2012).

4.2.4.3 Tratamento da DAM com calcário e zeólita

Para aumentar a eficiência de tratamento da DAM, foi utilizada uma mistura de calcário e zeólita, preenchendo o leito com 87% de calcário na faixa granulométrica de 9,5 mm a 12,7 mm e 13% de zeólita, em massa, com granulometria na faixa de 1,0 mm a 0,4 mm. A massa total de calcário foi mantida a mesma dos estudos anteriores utilizando somente calcário, sendo a massa de zeólita acrescentada no leito quando comparada aos tratamentos anteriores. Os demais passos da metodologia de tratamento utilizando a zeólita foram os mesmos descritos na seção 4.2.4.2.

4.2.4.4 Análises físicas, químicas e físico-químicas da DAM

Em todos os estudos de tratamento, amostras de DAM (bruta e tratada) foram coletadas e analisadas quanto ao pH e condutividade elétrica *in situ*. Adicionalmente, a acidez total, alcalinidade total e os íons metálicos alumínio total, ferro total e manganês total, foram medidos conforme os procedimentos 4500H+B, 2510B, 2310B, 2320B e 3120B de APHA (2012), no laboratório Merieux Nutrisciences em Canoas/RS.

a. pH e condutividade elétrica

Após as coletas da DAM bruta e a tratada no leito, o peagâmetro foi ligado, o eletrodo que estava na solução de repouso foi levado com água destilada e enxugado com papel absorvente; o equipamento foi calibrado com as soluções tampão pH 4,0 e pH 7,0 e lavado novamente com água destilada; o eletrodo foi introduzido nos 400 mL da amostra de DAM contida no copo béquer; o resultado expresso foi registrado na planilha de controle do sistema de tratamento.

Já a condutividade elétrica das amostras foi analisada em um condutivímetro que foi ligado e a célula de condutividade elétrica que estava na solução repouso foi lavada com água

destilada e enxugada com material absorvente; o condutivímetro foi calibrado com solução padrão de condutividade elétrica de $1412 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e lavado novamente com água destilada; a célula de condutividade foi introduzida na amostra de DAM contida no copo béquer e o resultado obtido foi registrado na planilha de controle do sistema de tratamento. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

b. Acidez total

Para as análises de acidez total, uma amostra de 100 mL de DAM foi transferida para um copo béquer utilizando uma pipeta volumétrica e, posteriormente titulada em um titulador automático, com hidróxido de sódio 0,02 M até o pH 8,3. Todas as análises foram realizadas em duplicata. A Equação (19) foi utilizada para calcular a acidez total, expressa em % CaCO_3 , da DAM.

$$\text{Acidez} = \frac{(A \times B) \times 50000}{V} \quad (6)$$

onde, A é o volume (mL) de NaOH utilizado na titulação, B é a molaridade da solução de NaOH, 50000 é o fator de correção e V é o volume (mL) da amostra de DAM analisada.

c. Alcalinidade total

Nesta análise, um volume de 100 mL, de DAM, foi transferido para um copo béquer de vidro utilizando uma pipeta volumétrica e, posteriormente, titulado em um titulador automático com a solução de ácido sulfúrico 0,01 M até o pH 4,5. Todas as análises foram realizadas em duplicata. A Equação (20) foi utilizada para calcular a alcalinidade total, expressa em % de CaCO_3 , da DAM.

$$\text{Alcalinidade} = \frac{(VT \times M) \times 50000}{V} \quad (20)$$

onde, VT é o volume (mL) de H_2SO_4 utilizado na titulação, M é a molaridade da solução de H_2SO_4 , 50000 é o fator de correção e V é o volume (mL) da amostra de DAM analisada.

d. Concentração de íons metálicos alumínio total, ferro total e manganês total

A amostra de DAM foi coletada em frasco de plástico, com capacidade de 250 mL, em duplicata e preservada com a utilização de ácido nítrico até pH 2,0. Uma alíquota de 50 mL, da amostra de DAM, foi transferida para um tubo digestor, na qual foram adicionados 3 mL de ácido nítrico, posteriormente, o tubo digestor foi tampado com um vidro de relógio e amostra foi aquecida em temperatura de 120 °C até a digestão completa, conforme o procedimento EPA 3010A (1992). Após a digestão das amostras, foram analisados os íons metálicos alumínio total, ferro total e manganês total, no espectrômetro de absorção atômica, em comprimentos de onda de 308,22 nm, 259,94 nm e 257,61 nm, respectivamente. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise histórica das características da DAM

A presente seção apresenta os resultados obtidos através do levantamento histórico dos dados da DAM. Para tanto, considerando-se que o efluente estudado é característico de drenagem ácida de mina, foi dado enfoque naqueles parâmetros relacionados a essa tipologia, mais especificamente o pH, a acidez, a alcalinidade e os íons metálicos alumínio total, ferro total e manganês total.

5.1.1 pH

Tratando-se de acidez, o primeiro histórico levantado foi o que explicita o comportamento do pH no período delimitado. A análise do gráfico presente na Figura 6 permite observar que a média do pH obtido na DAM bruta foi de 2,9 e que seus valores máximos ficaram abaixo de 3,6.

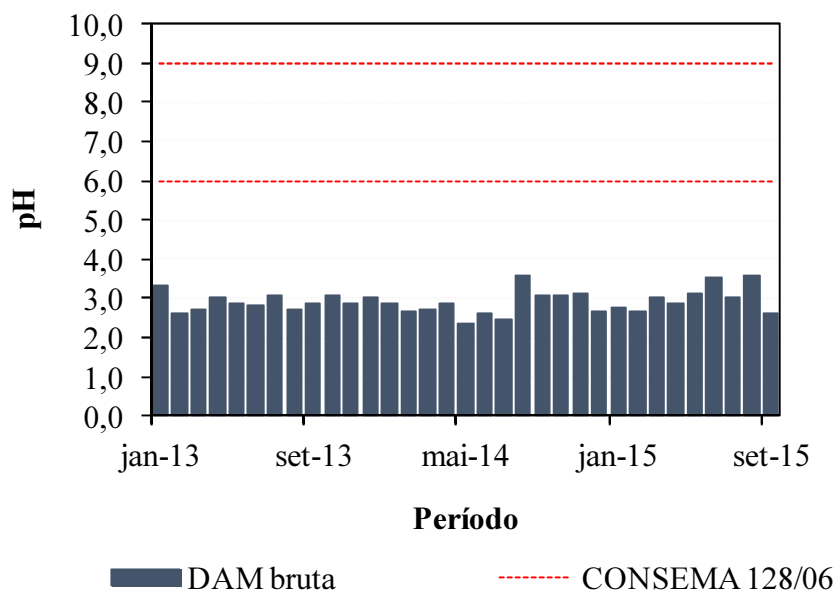


Figura 6 - pH da DAM bruta no período de janeiro/2013 a setembro/2015.

Ao comparar os valores de pH da DAM bruta com os limites estabelecidos pela legislação ambiental aplicável ao lançamento de efluentes, no caso a Resolução CONSEMA nº 128/2006 que determina que o pH de efluentes lançados nos corpos receptores não pode ser inferior a 6,0 e não superior a 9,0, verifica-se que a DAM não atende a especificação em

100% dos resultados analíticos levantados. Conforme Ziemkiewicz e Skousen (1996), tais valores de pH, ou seja, inferiores a 4,5, caracterizam a DAM como tipo 1 a qual assume, portanto, a classificação mais elevada da escala de acidez. É importante ressaltar que o pH ácido obtido durante o período monitorado é devido à presença da pirita nesta área, a qual, sob condições favoráveis, presença de oxigênio e água, degrada-se e promove a geração da DAM. A elevada acidez da DAM e a impossibilidade de seu lançamento no estado bruto requerem a obrigatoriedade de seu tratamento previamente à chegada desse efluente ao corpo receptor.

5.1.2 Acidez total

Com base nos resultados da Figura 7, observa-se que a acidez total foi acima de $70 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$, apresentando o valor mais elevado de $585 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ em junho de 2015. Considerando-se os dados históricos e sua variabilidade em torno da média, foi observado que tal valor não é representativo e pode ser decorrente de alguma situação pontual como o elevado índice pluviométrico do mês (162 mm) ou de erro analítico. Assim, a concentração média de acidez, no período monitorado foi de $175 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$. Este fato possivelmente decorreu do pH ácido da DAM bruta e a mobilização dos íons metálicos alumínio, ferro e manganês (KIRBY e CRAVOTTA *et al.*, 2005).

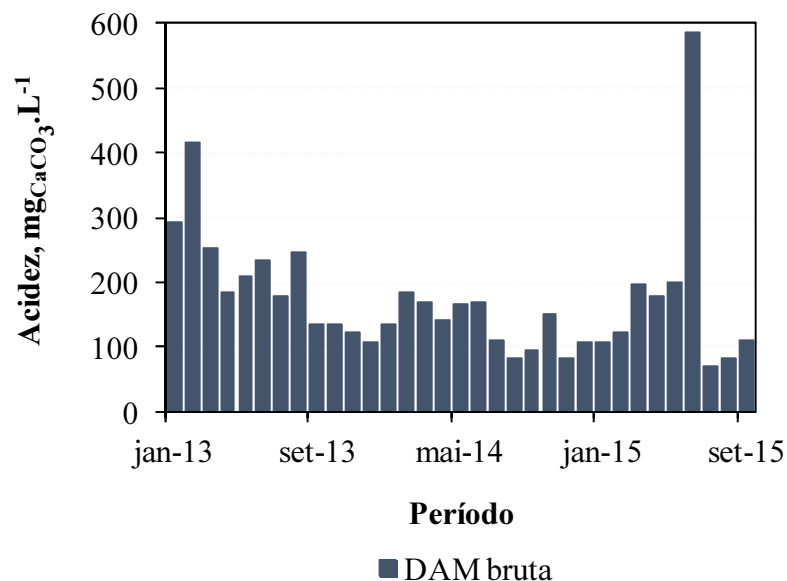


Figura 7 - Acidez na DAM bruta durante o período de janeiro/2013 a setembro/2015.

Entretanto, no projeto de recuperação ambiental da bacia carbonífera do estado de Santa Catarina, realizado por Soares (2001), os pontos de água superficial amostrados apresentaram concentrações de acidez que variaram entre $33 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ a $10424 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ e elevadas concentrações de íons metálicos. Porém, os piezômetros amostrados apresentaram concentrações de acidez entre menor que $0,1 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ a $343,7 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$. Esses resultados colaboram com os obtidos no levantamento histórico da DAM estudada.

5.1.3 Alcalinidade total

A Figura 8 mostra que a alcalinidade da DAM bruta foi inversamente proporcional à acidez, ou seja, quando comparada aos dados da Figura 7, quanto maior a concentração de acidez total da DAM bruta menor foi a concentração obtida de alcalinidade. Enquanto que a concentração média da acidez foi de $175 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ a concentração média de alcalinidade foi de $1,6 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$. Também foi possível observar, na Figura 8, que em alguns meses a concentração de alcalinidade total sequer foi detectada pelo método analítico o que é coerente com o tipo de efluente que se está estudando (DAM).

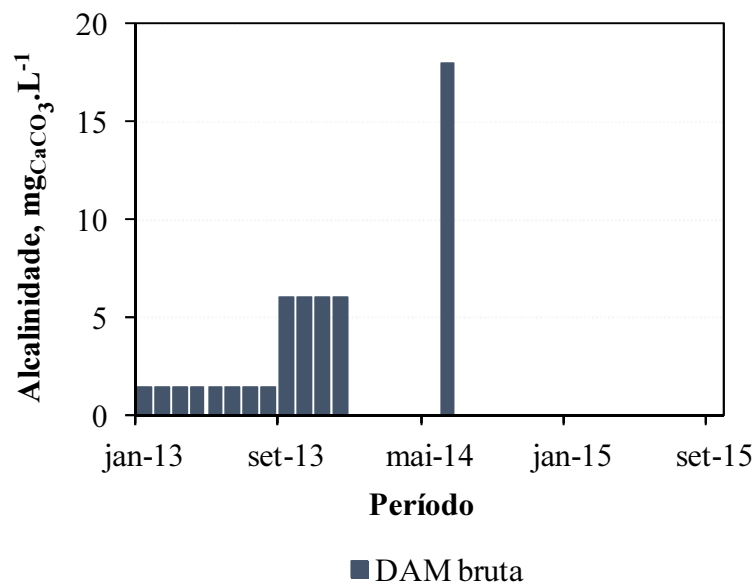


Figura 8 - Alcalinidade na DAM bruta no período de janeiro/2013 a setembro/2015.

Tais resultados corroboram com os apresentados por Schneider (2006) a partir da caracterização da DAM de uma mina subsolo de carvão, em que a acidez foi $177,0 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ e alcalinidade foi menor que $1,0 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$. Similarmente, nesse mesmo estudo, a acidez foi de $141 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ enquanto que a concentração de alcalinidade foi

menor que $1,0 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3}\cdot\text{L}^{-1}$, em uma DAM oriunda de um ponto de captação de água subterrânea.

5.1.4 Íons alumínio

A concentração de íons alumínio na DAM foi mantida dentro dos limites de lançamento estabelecidos pela Resolução CONSEMA nº 128/2006 em 97% dos resultados analíticos compilados (Figura 9). Isso significou que em uma série histórica composta por 33 resultados, apenas no mês de março de 2013 este parâmetro apareceu acima do limite superior permitido de $10,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Também, vale reassaltar que as concentrações de alumínio total diminuíram ao longo do período monitorado, assim como a acidez, indicando que a DAM gerada estava sendo atenuada com o passar do tempo.

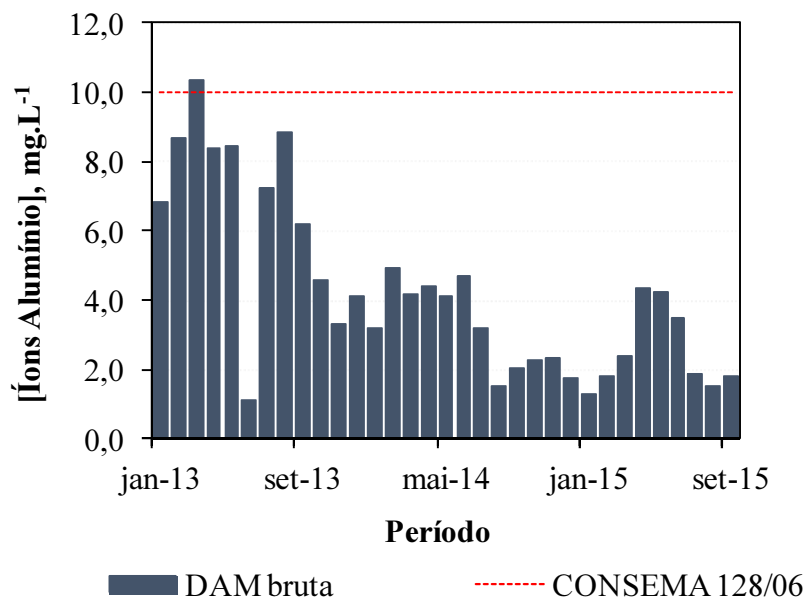


Figura 9 - Concentrações de íons alumínio total da DAM bruta durante o período de janeiro/2013 a setembro/2015.

Esses dados são vantajosos, pois em geral, as concentrações encontradas para esse tipo de poluente são superiores à legislação vigente. Conforme o estudo realizado por Menezes *et al.* (2002) em uma DAM de uma mina de carvão, em Criciúma/SC, a concentração média deste íon foi de $34,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Já, no diagnóstico realizado na bacia do Rio Araranguá, também no estado de Santa Catarina, foi demonstrada uma concentração de íons

alumínio de 63 mg.L^{-1} (CETEM, 2001). Essa concentração foi 15 vezes mais elevada do que a concentração média obtida da DAM estudada no presente trabalho ($4,2 \text{ mg.L}^{-1}$).

5.1.5 Íons ferro

Com relação ao ferro iônico, a DAM investigada mostrou, entre os anos de 2013 e 2015, concentrações mínimas e máximas de $4,6 \text{ mg.L}^{-1}$ e $51,3 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente, conforme mostra a Figura 10. Isso representou uma variação de até 91% na sua concentração.

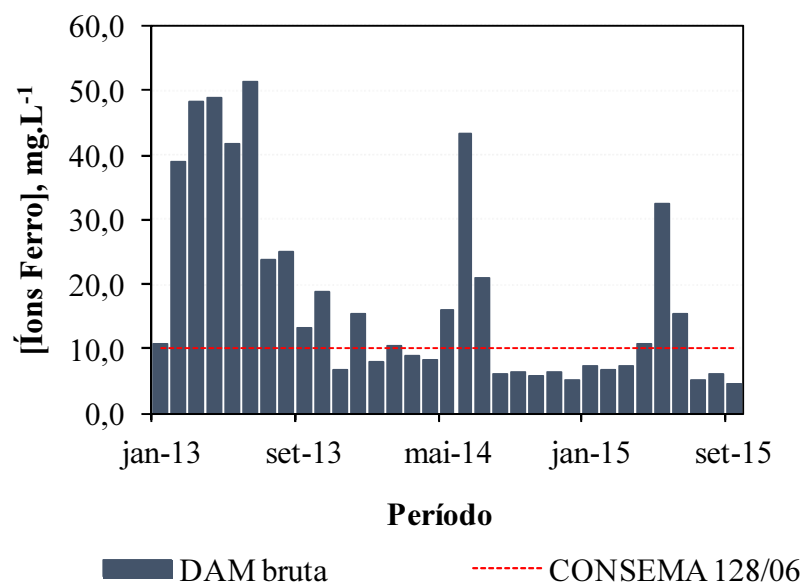


Figura 10 - Concentrações de íons ferro total da DAM bruta durante o período de janeiro/2013 a setembro/2015.

Embora estes valores mostraram eventos com concentrações acima daquela requerida pela legislação, estes valores aparecem ainda como baixas concentrações quando comparados à outras DAM. Neste contexto, Cesaro (2008) estudou uma DAM oriunda de uma mina subsolo, localizada em Forquilha/SC, e mostrou uma concentração de íons ferro da DAM de $202,1 \text{ mg.L}^{-1}$, demonstrando concentrações quatro vezes maiores que a DAM estudada no presente trabalho. Similarmente, Pizzatto (2010) mostrou que uma DAM da empresa Cooperminas, em Criciúma/SC, foi composta por $126,3 \text{ mg.L}^{-1}$ de íons ferro. Essas diferenças de valores entre a DAM estudada e a DAM da região carbonífera de Santa Catarina, possivelmente estejam relacionadas com a concentração elevada de pirita presente nos carvões dessa região.

5.1.6 Íons manganês

A Figura 11 apresenta a concentração dos íons manganês da DAM bruta, com uma média de $1,4 \text{ mg.L}^{-1}$ no período investigado. Neste caso nos meses de julho de 2013, agosto de 2014 e janeiro, julho e agosto de 2015, estas concentrações ficaram abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação vigente ($1,0 \text{ mg.L}^{-1}$), atendendo cerca de 15% dos limites de lançamento nestes monitoramentos. Esses resultados podem ser associados à influência direta da disposição inadequada de rejeitos e cinzas e ao pH ácido que auxilia a lixiviação dos íons metálicos presentes nas fases minerais, concentrando-os dissolvidos na fase aquosa (BINOTTO, 1997).

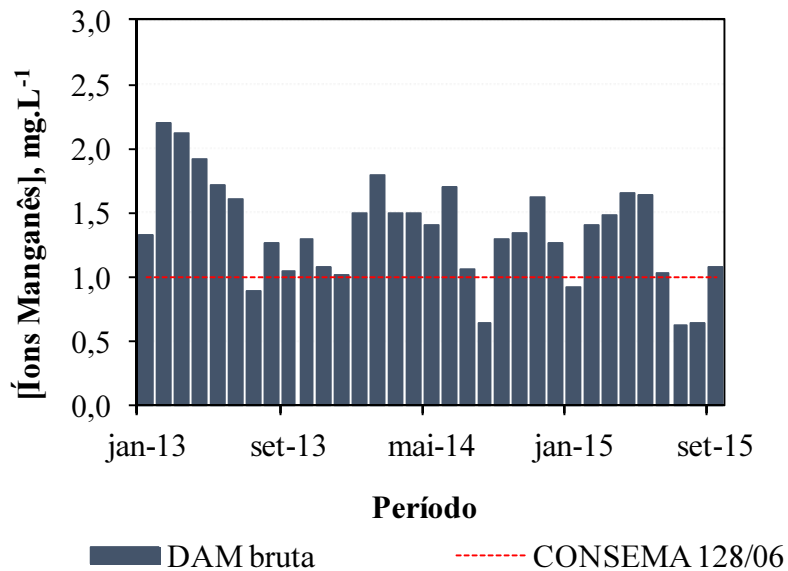


Figura 11 - Concentrações de íons manganês total da DAM bruta durante o período de janeiro/2013 a setembro/2015.

Adicionalmente, estes dados concordam com Rubio *et al.* (2007) que caracterizaram uma DAM proveniente de uma mina subterrânea de carvão desativada localizada na bacia hidrográfica do Rio Urussanga, em Criciúma/SC, apresentando uma concentração de íons manganês de $1,8 \text{ mg.L}^{-1}$. Similarmente, Schneider (2006) realizou a caracterização de alguns locais possíveis geradores de DAM na Unidade de Mineração – II, em Santa Catarina, sendo um destes, o efluente de uma galeria inativada que apresentou $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de íons manganês.

Convém enfatizar que na área investigada no presente trabalho (Capão da Roça), existe uma estação de tratamento de ativo da DAM (ETEDAM) instalada e em funcionamento que opera via neutralização, precipitação, floculação e sedimentação para remoção desses íons

poluentes da DAM, garantindo assim um controle da poluição ambiental relativo à deposição inadequada dos rejeitos e cinzas de carvão, independentemente destes parâmetros estarem ou não fora dos limites de descarte estabelecidos pela legislação.

5.2 Caracterização dos calcários

As características dos calcários aplicados no presente estudo são mostradas na Tabela 2 e, também dispostos no Anexo B.

Tabela 2 - Poder de neutralização e de solubilidade das amostras de calcários investigadas.

Amostras	Poder de Neutralização (PN) (% CaCO ₃)				Solubilidade (% m/m)			
	1 ^a Análise	2 ^a Análise	Média	Desvio Padrão	1 ^a Análise	2 ^a Análise	Média	Desvio Padrão
CD-I	102,9	102,8	102,9	0,1	97,5	97,6	97,6	0,1
CD-II	71,9	72,0	72,0	0,1	65,6	64,8	65,2	0,6
CC-I	89,0	90,2	89,6	0,8	90,2	90,2	90,2	0,0
CC-II	86,3	87,8	87,1	1,1	90,1	91,0	90,5	0,7

Com base nestes resultados, foi possível observar que dentre os calcários dolomítico (CD-I e CD-II) e calcítico (CC-I e CC-II) investigados, o CD-I e o CC-I apresentaram maiores poderes de neutralização e de solubilidade. No entanto, foi possível observar que não houve variações significativas entre os resultados das amostras de calcário calcítico, sendo, portanto, selecionado o calcário CC-II devido à vantajosa proximidade da jazida deste com a mineradora em estudo, facilitando tempo e custos relativos ao transporte no caso de uma futura aplicação industrial.

Estes resultados demonstraram que o calcário dolomítico (CD-I) apresentou maior PN e solubilidade que o CD-II, assim como os demais calcários calcíticos (CC-I e o CC-II), provavelmente, devido às impurezas existentes nessas amostras. Assim, os CD-I e CC-II foram escolhidos para a continuidade dos estudos de tratamento nos leitos.

Adicionalmente, é importante enfatizar que estes resultados discordaram do estudo realizado por Neri (2007), onde os calcários calcíticos foram mais solúveis em pH acima de 7,5 do que os dolomíticos investigados. Seguindo nesta linha, Smith e Plumlee (1994) mostraram que a solubilidade de um calcário calcítico foi de 0,106 g.L⁻¹, sendo esta maior que a de um dolomítico (0,014 g.L⁻¹). Em função disso, alguns autores (BLOWES e PTACEK,

1994) enfatizaram que o calcário dolomítico não é recomendado para uso como neutralizante em canais abertos de calcário, devido a sua baixa cinética de solubilidade. Assim, o presente trabalho também apresenta possibilidades de uso de calcários calcíticos que não são abordados pela literatura, abrindo possibilidades de maiores investigações sobre diferentes tipos de calcários.

5.3 Tratamento da DAM com o calcário

A presente seção apresenta os resultados obtidos no estudo do tratamento da DAM em leitos com calcário dolomítico (CD-I) e com o calcário calcítico (CC-II), assim como os resultados analíticos presentes nos Anexos C e D.

5.3.1 Elevação do pH

A cinética de elevação do pH em função do tempo de contato (t_c) no tratamento da DAM com o CD-I e CC-II são apresentadas na Figura 12.

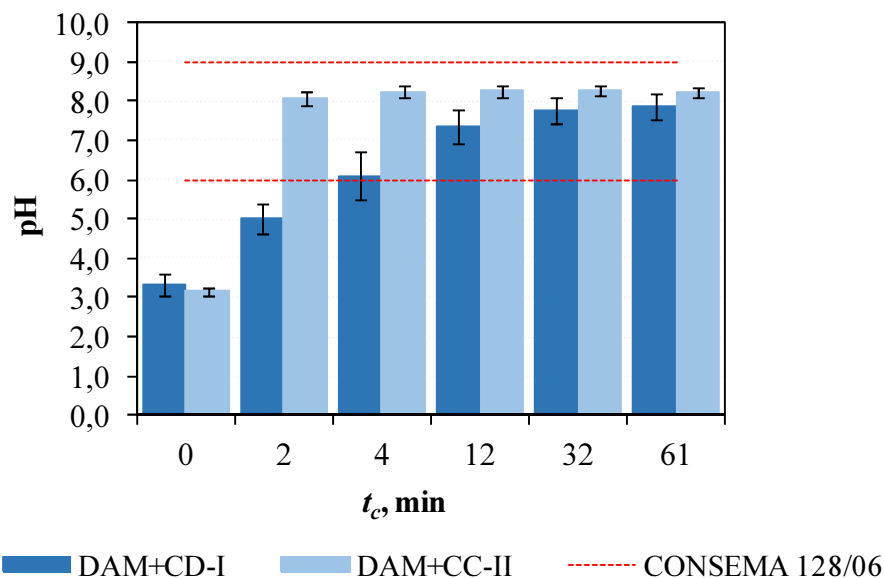


Figura 12 - Cinética de elevação do pH da DAM no tratamento com calcário dolomítico (CD-I) e com o calcário calcítico (CC-II).

Ao longo do tratamento da DAM com CD-I, houve um aumento gradativo do pH, cujo valor inicial foi abaixo de 3,3. Após o t_c de 2 min, o pH médio foi para 5,0; no t_c de 4 min o pH aumentou para 6,1; durante o t_c de 12 min até o final do tratamento não houve variações

significativas do pH que manteve-se acima de 7,3. Já no tratamento da DAM com o CC-II a variação do pH foi repentina, ocorrendo em apenas 2 min de tratamento uma elevação para pH 8,1 que manteve-se nessa magnitude até o final do tratamento (60 min). Assim, foi possível evidenciar que os valores obtidos em ambos os calcários investigados satisfizeram os valores exigidos pela legislação vigente (pH de 6,0 à 9,0).

Os resultados encontrados no presente estudo foram similares àqueles obtidos por Carew *et al.* (2008), cujos experimentos envolveram a construção de um canal aberto de calcário, em *Co-op North*, com 152 metros de comprimento no qual o pH aumentou de 2,8 (ácido) para 7,6 (alcalino), diminuindo a acidez e aumentando a alcalinidade da DAM. Também, na cidade de *McCreary County*, no estado de Kentucky, foi construído um canal aberto de calcário, onde após o tratamento, o pH foi elevado de 3,8 para 7,9 e a acidez foi reduzida de $182 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ para $38 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ (PEARSON e MCDONNELL, 1977).

Adicionalmente, é importante enfatizar que embora os resultados obtidos nas análises químicas (Tabela 2) dos calcários CD-I e CC-II mostraram valores próximos de solubilidade (97,6% e 90,5%, respectivamente), houve uma diferença expressiva na cinética de elevação do pH, onde o CC-II possibilitou um tratamento mais rápido. Este resultado pode estar associado à cinética de dissolução da dolomita que, segundo alguns autores (BERNER, 1978; HEDIN e WATZLAF, 1994; BLOWES e PTACEK, 1994) é reduzida em valores de pH abaixo de 4,0.

Além disso, um efeito de tamponamento com ambos calcários (CD-I e CC-II) foi observado. Este fato é, possivelmente, explicado pela dissociação do H_2CO_3 que promove a formação do íon bicarbonato, estabelecendo um efeito de tamponamento que impede a variação do pH mesmo quando a reação de precipitação dos íons metálicos dissolvidos for iniciada (ZIEMKIEWICZ, 1997).

5.3.2 Condutividade elétrica

Os valores iniciais de condutividade elétrica (Figura 13) da DAM bruta foram distintos, $839 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $691 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, possivelmente devido às concentrações elevadas e variáveis dos íons alumínio, ferro e manganês na amostra da DAM utilizada no tratamento com o CD-I. Ambos os tratamentos da DAM com o CD-I e CC-II promoveram um decréscimo da condutividade elétrica de 21% e 31%, respectivamente, alcançando valores residuais de $667 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $479 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente. É importante salientar que o parâmetro

condutividade elétrica não há limite estabelecido na legislação ambiental vigente para lançamento de efluentes. Porém, quanto mais elevado à concentração de condutividade elétrica maior é a quantidade de íons na solução (CETESB, 2013).

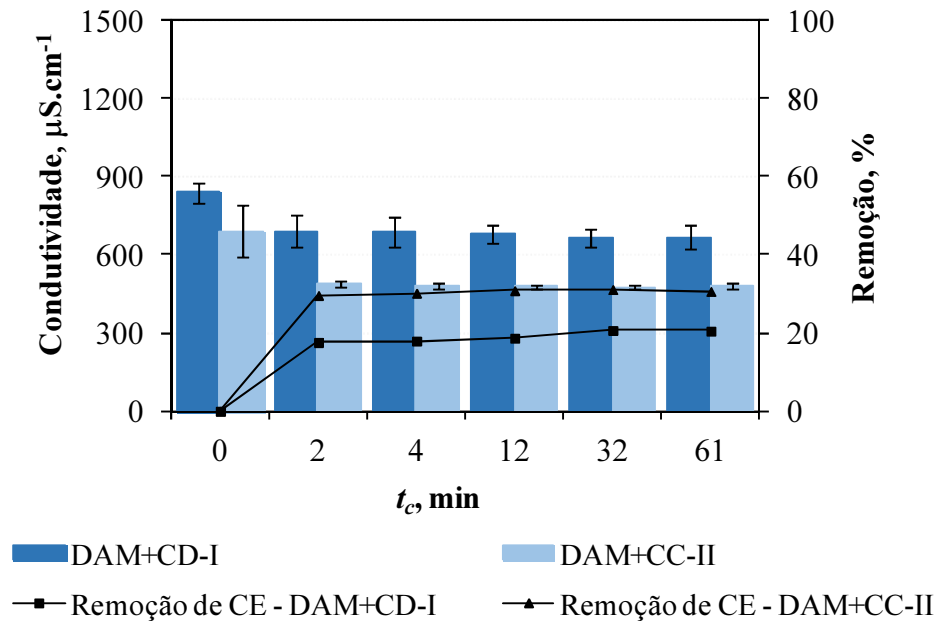


Figura 13 - Comportamento da condutividade elétrica da DAM no tratamento com calcário dolomítico (CD-I) e com o calcário calcítico (CC-II).

Dentro deste contexto, Rodriguez *et al.* (2000) realizaram um monitoramento da qualidade de um corpo receptor da DAM investigada no presente trabalho, mostrando que a condutividade elétrica média foi de $750 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Através desse valor obtido, inicialmente, pode-se supor que a DAM tratada possui qualidade superior ao encontrado nesse monitoramento.

No entanto, é importante salientar que a DAM tratada possui valores consideráveis de condutividade elétrica, os quais podem ser compostos por íons carbonatos e bicarbonatos, porém não necessariamente poluentes ao corpo receptor, havendo a necessidade de complementação de dados de concentrações dos poluentes para uma análise conclusiva sobre os impactos ambientais do efluente tratado. Nesta linha, o presente trabalho mostrará que os resultados de condutividade elétrica da DAM tratada serão corroborados posteriormente com os resultados de remoção dos íons metálicos da DAM nos referidos tratamentos.

5.3.3 Acidez total

Da mesma forma que para os parâmetros anteriormente apresentados, a acidez da DAM bruta foi expressivamente reduzida quando tratada com CD-I e CC-II, como pode ser verificado na Figura 14.

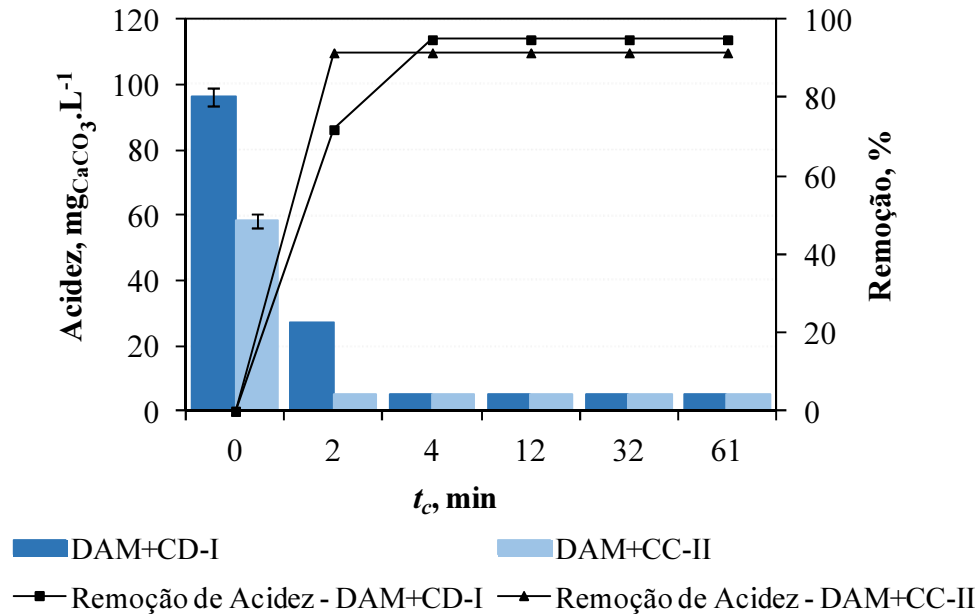


Figura 14 - Comportamento da acidez da DAM no tratamento com calcário dolomítico (CD-I) e com calcário calcítico (CC-II).

De acordo com estes dados (Figura 14), foi possível observar uma redução da acidez de 72% e 91% para o CD-I e CC-II, respectivamente, em apenas 2 min de tratamento, demonstrando a viabilidade de aplicação deste tipo de tratamento para o efluente investigado.

Estes resultados concordaram com aqueles obtidos por Ziemkiewicz (1997) que realizou uma série de experimentos de tratamento da DAM, em um canal aberto de calcário, obtendo remoções de acidez de 50% à 90% e elevação na alcalinidade de 4 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ para 205 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$. Este autor também investigou parâmetros operacionais alcançando redução máxima de acidez de 330 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ para 125 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ (62% de remoção) com 45% de declividade e uma vazão de 484 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$. Adicionalmente, esse mesmo autor mostrou, em estudos, que canais mais íngremes são mais eficazes para neutralização da acidez, pois o precipitado de hidróxido de ferro não reveste os calcários. Além disso, quanto maior o comprimento do canal, conseqüentemente, maior o tempo de contato da DAM com o calcário.

Similarmente, Ziemkiewicz e Brant (1996) desenvolveram em *Casselman River Restoration*, Pensilvânia, três canais abertos de calcário com 400 metros de comprimento, declividade de 8% e com uma vazão de $60 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Após 2 anos de tratamento, a acidez reduziu de $1290 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3}\cdot\text{L}^{-1}$ para $884 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo uma remoção de 31%.

5.3.4 Alcalinidade total

A partir da Figura 15 foi possível observar que a alcalinidade da DAM apresentou picos de elevação seguidos de um decaimento ao longo do tratamento com CC-II. Este comportamento da alcalinidade também concorda com os dados apresentados por Cravotta (2008), cujos experimentos de tratamento da DAM usando um canal aberto com calcário calcítico promoveram uma redução da alcalinidade de 38% ao longo do tempo de tratamento, devido à deposição de hidróxido de ferro sobre o calcário.

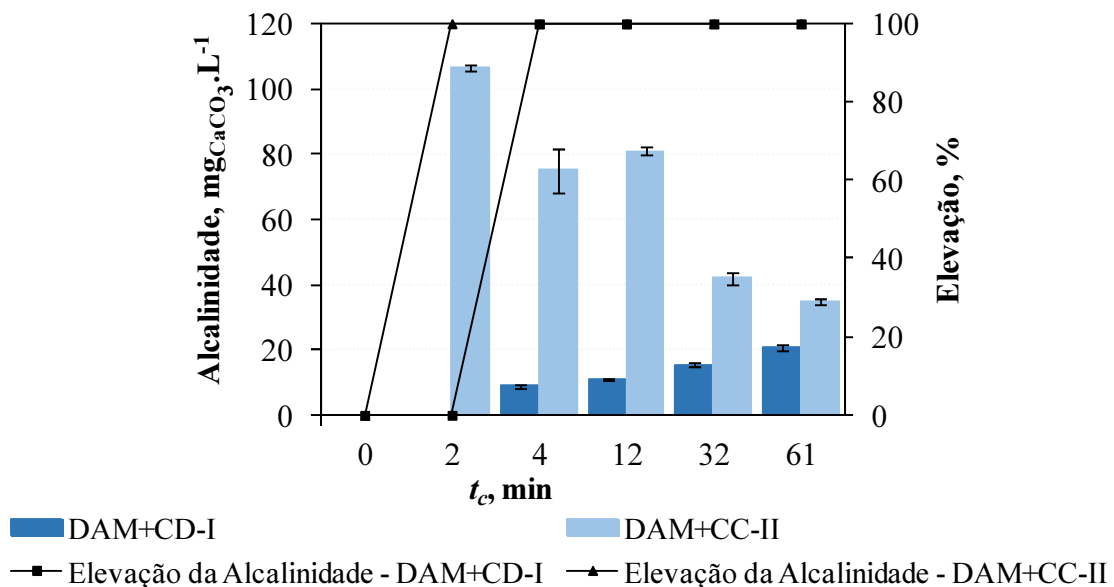


Figura 15 - Comportamento da alcalinidade da DAM no tratamento com calcário dolomítico (CD-I) e com calcário calcítico (CC-II).

Em contraste, o tratamento com calcário CD-I, promoveu um aumento deste parâmetro durante todo o período investigado. Em ambos os casos, a alcalinidade passou a apresentar pouca variação, podendo este fato ser decorrente de uma possível saturação dos calcários.

Assim, a partir destes dados (Figura 15), foi possível observar que após 60 min de tratamento da DAM com o CD-I houve o aumento da concentração da alcalinidade de

0 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ para 20 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$. Porém, a taxa de dissolução e produção de alcalinidade do CC-II foi quase duas vezes maior que a do CD-I, havendo maior produção de alcalinidade e, portanto, indicando que o calcário calcítico foi, também, mais eficaz para neutralizar a DAM com uma maior, e mais vantajosa, taxa de processamento. Tal fato, possivelmente pode ser atribuído aos constituintes majoritários (Ca^{2+} e Mg^{2+}) presentes no calcário dolomítico (CD-I) que torna o processo de neutralização da DAM mais lento (INAP, 2011).

5.3.5 Íons alumínio

No tratamento da DAM com CD-I o índice de remoção dos íons alumínio foi mais elevado que no tratamento da DAM com CC-II, como pode ser verificado na Figura 16. Os índices de remoção do Al^{3+} , no tratamento da DAM com CD-I, foram 20%, 59%, 77% e 89% nos t_c de 2 min, 4 min, 12 min e 32 min, respectivamente. Em contrapartida, no tratamento da DAM com CC-II houve remoção de 11%, 15%, 43% e 80%, durante os mesmos t_c . As porcentagens de remoção dos íons alumínio da DAM tratada com CD-I e com CC-II, após 60 minutos de tratamento, foram de 96% e 89% respectivamente.

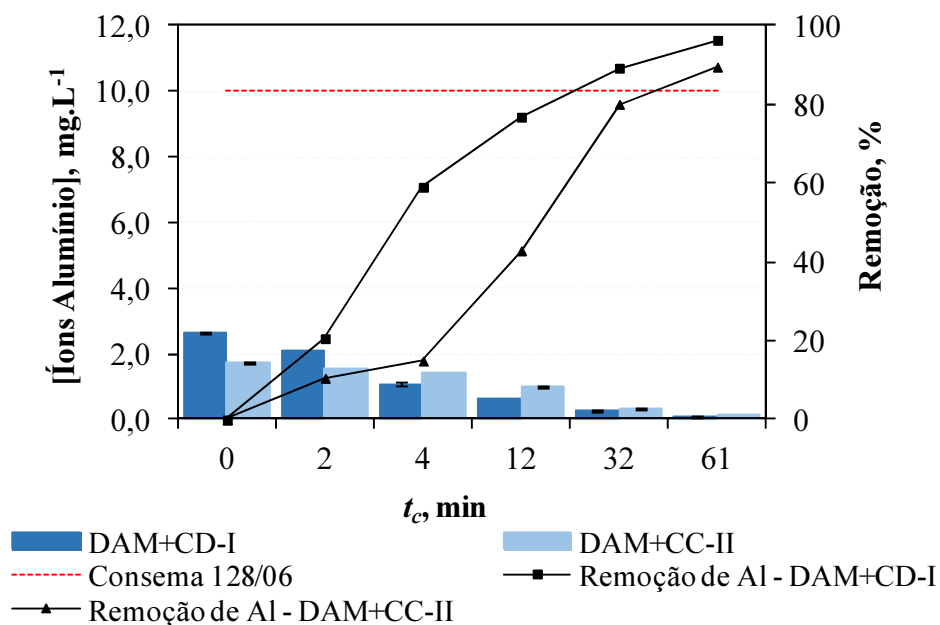


Figura 16 - Concentração e remoção de íons alumínio total da DAM no tratamento com calcário dolomítico (CD-I) e com calcário calcítico (CC-II).

É importante enfatizar que, em geral, a DAM bruta apresenta uma concentração de íons alumínio abaixo dos valores estabelecidos pela legislação. No entanto, ocorrem alguns

eventos de picos nos valores, sendo muito pertinente a inclusão deste parâmetro no estudo, visando, principalmente, manter as concentrações mais reduzidas possíveis para garantir o controle ambiental dos processos. Adicionalmente, foi possível constatar que os dados obtidos concordaram com aqueles apresentados por Cravotta e Traha (1999), que estudaram um canal aberto de calcário para tratamento da DAM em *Orchard Mine*, Pensilvânia. Nestes estudos os autores mostraram que mais de 95% do íon metálico alumínio foi removido durante o tratamento, enquanto que os demais íons metálicos foram removidos por co-precipitação. Tais resultados são compatíveis com os obtidos durante o experimento em escala de bancada.

5.3.6 Íons ferro

As concentrações de íons ferro total da DAM bruta estiveram abaixo do limite superior estabelecido pela legislação, conforme mostrado na Figura 17. Entretanto, é importante salientar que os dados obtidos na etapa de levantamento histórico da DAM bruta apresentaram concentração média de íons ferro ($17,7 \text{ mg.L}^{-1}$) acima do limite máximo permitido pela legislação ($10,0 \text{ mg.L}^{-1}$) e, portanto, lembrando da importância de continuidade de estudo de remoção deste parâmetro, principalmente, por ser um dos íons de maior concentração em uma DAM.

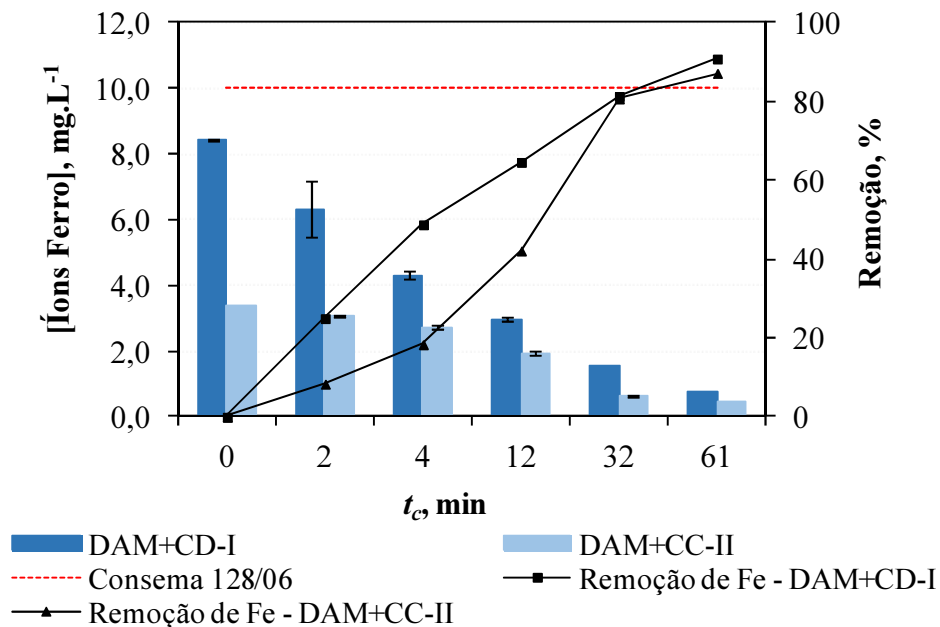


Figura 17 - Concentração e remoção de íons ferro total da DAM no tratamento com calcário dolomítico (CD-I) e com calcário calcítico (CC-II).

De acordo com estes dados (Figura 17) é possível evidenciar que no tratamento da DAM com CD-I houve taxas de remoções de 25%, 49%, 65%, 81% e 91% nos t_c 2 min, 4 min, 12 min, 32 min e 60 min, respectivamente. Por outro lado, no tratamento com CC-II as remoções foram 8%, 18% e 42% nos t_c de 2 min, 4 min e 12 min, respectivamente e, em contraste, 81% e 87%, nos t_c de 30 min e 60 min, respectivamente.

A remoção de íons ferro no tratamento pode ter sido facilitada pela formação de hidróxido férrico e sua conseqüente precipitação sobre os calcários. Uma vez que o íon Fe^{2+} em presença de oxigênio pode ser oxidado a Fe^{3+} e esse íon pode precipitar na forma de hidróxido férrico em pH 3,0 (VOLOSKY, 1988). Esse hidróxido tende a precipitar e agir na co-precipitação de outros íons metálicos presentes na DAM (POSSA e SANTOS, 2003).

A Figura 18 mostra imagens do CD-I e o CC-II antes e após o tratamento da DAM, onde foi possível observar que após o tratamento da DAM, os calcários foram recobertos por uma camada de hidróxido de ferro, confirmando o que foi observado no estudo de tratamento da DAM em canal aberto de calcário executado por Santomartino e Webb (2007).

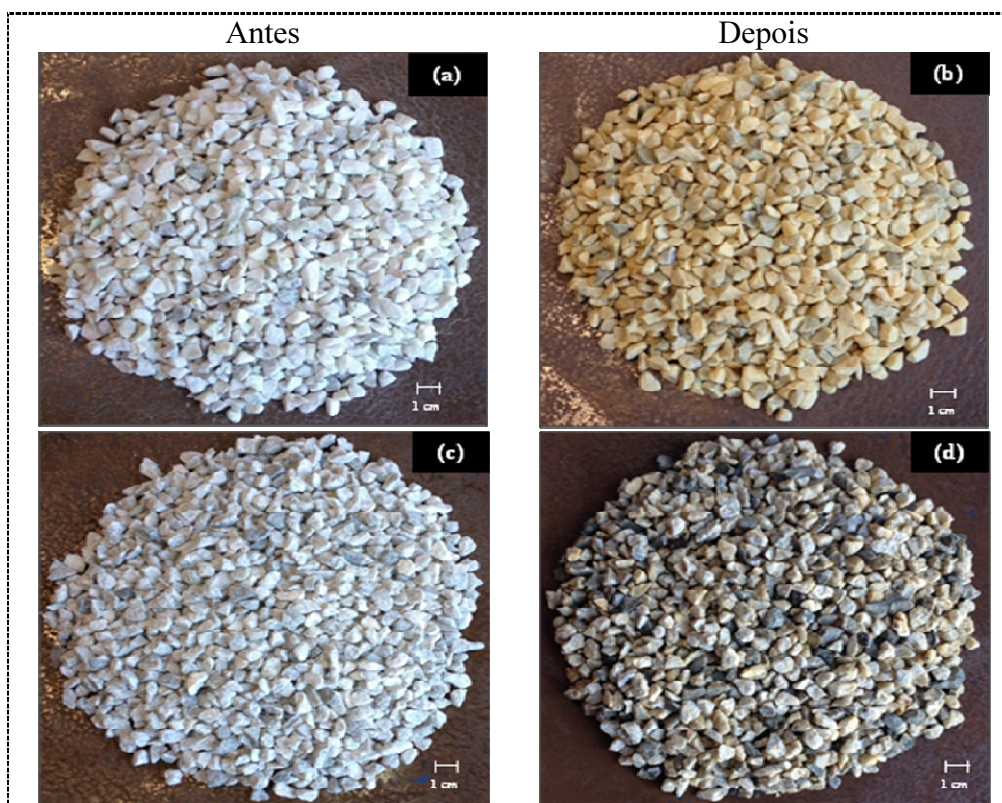


Figura 18 - Fotografias das amostras de calcário antes e após os estudos de tratamento da DAM. (a) Calcário dolomítico (CD-I) antes do tratamento com a DAM, (b) calcário dolomítico (CD-I) depois do tratamento com a DAM, (c) calcário calcítico (CC-II) antes do tratamento com a DAM, (d) calcário calcítico (CC-II) depois do tratamento com a DAM.

5.3.7 Íons manganês

Os resultados obtidos para íons manganês são apresentados na Figura 19.

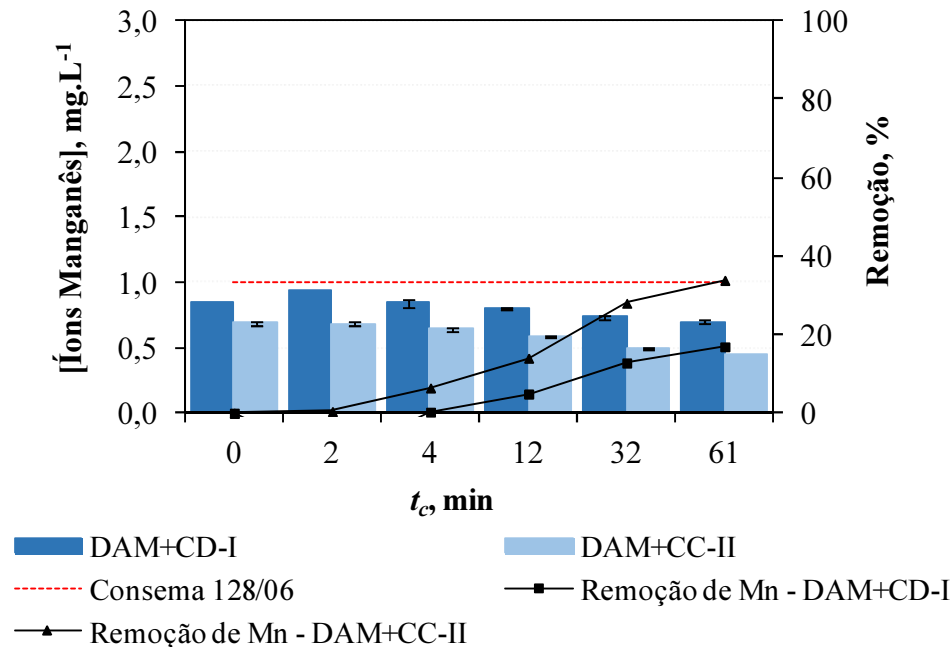


Figura 19 - Concentração e remoção de íons manganês total da DAM no tratamento com calcário dolomítico (CD-I) e calcário calcítico (CC-II).

Com base nestes resultados (Figura 19), foi possível evidenciar que no tratamento da DAM com CD-I no t_c de 2 min a concentração de íons manganês aumentou. Este fato pode ter ocorrido, possivelmente, devido à solubilização das impurezas presentes no calcário, pois de acordo com Sampaio (2008), amostras de calcário podem ser compostas por até 1% alumina e 2% de sílica. Embora diante deste resultado, foi constatado ao longo do tempo de tratamento uma certa remoção destes íons, em cerca de no máximo 17% com o CD-I. Similarmente, com o uso do CC-II estas remoções foram baixas, correspondendo a 0,4%, 28% e 34%, nos t_c de 2 min, 30 min e 60 min de tratamento, respectivamente. Esta baixa taxa de remoção de íons manganês foi também observada por Hellier (1997) nos seus estudos com um canal aberto de calcário no site *Brandy Camp*, Pensilvânia, cujo índice de remoção foi de somente 20%, demonstrando que apenas o calcário não foi capaz de promover um tratamento eficaz para este poluente.

A remoção de íons manganês é influenciada por outros íons, pois a precipitação de íons ferro, por exemplo, pode remover o manganês em pH 8,0, devido à co-precipitação se a concentração de íons ferro for quatro vezes mais elevada do que a de manganês (SKOUSEN,

et al., 1996). Neste caso, os dados do presente estudo são similares com os destes autores, pois a maior taxa de remoção foi com o CC-II, onde o pH final atingido foi acima de 8,0, e a concentração inicial de íons ferro ($3,35 \text{ mg.L}^{-1}$) foi 4,9 vezes mais elevada que de íons manganês inicial da DAM bruta ($0,69 \text{ mg.L}^{-1}$).

Além disso, este índice de remoção, possivelmente está também relacionado com o pH do efluente tratado, pois o CC-II promoveu um pH final em, aproximadamente, 8,2 e, de acordo com os diagramas de solubilidade (TEDESCHI, 2005), estes íons apresentam completa precipitação em valores de pH acima de 10,0. É importante também enfatizar que, da mesma forma que para íons ferro e alumínio, a DAM bruta investigada apresentou concentrações de íons manganês abaixo do limite máximo de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ estabelecido pela legislação. No entanto, a análise histórica da DAM mostra que existe uma tendência de ocorrência de extrapolação deste limite dependendo das condições dos processos. Assim, a remoção deste poluente é de extrema importância para manter o controle ambiental das atividades de exploração e processamento mineral, sendo importante a busca da melhoria das remoções no tratamento. Com base nestes resultados e considerações, as zeólitas foram introduzidas na continuidade dos estudos, visando, principalmente, a remoção dos íons manganês da DAM.

5.4 Tratamento da DAM com uma mistura de calcário e zeólita

Nesta seção foram apresentados os resultados do tratamento da DAM com CC-II misturados com a zeólita natural (ZN-3080) e com a zeólita funcionalizada com óxido de manganês (ZF-0410), assim como os resultados analíticos presentes nos Anexos E e F.

5.4.1 pH

A cinética de elevação do pH no tratamento da DAM através da mistura do CC-II com a ZN-3080 ou com a ZF-0410 é apresentada na Figura 20.

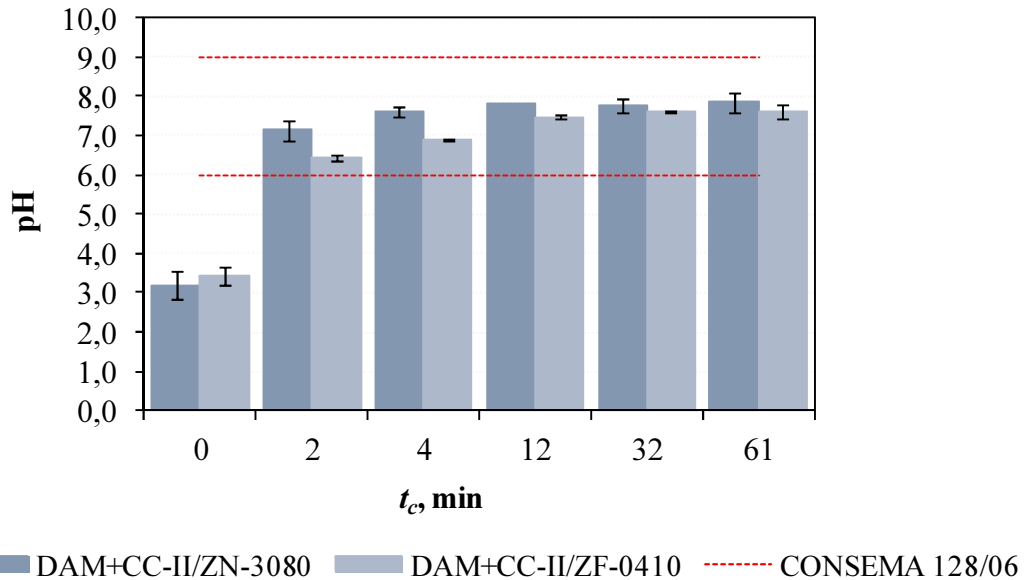


Figura 20 - Cinética do pH da DAM após o tratamento da mistura do calcário calcítico (CC-II) com a zeólita natural (ZN-3080) e com a zeólita funcionalizada (ZF-0410).

Os valores de pH da DAM após os t_c de 2 min, 4 min, 12 min, 32 min e 60 min, no tratamento com a ZN-3080, foram 7,1, 7,6, 7,8, 7,8 e 7,9. Similarmente, com o uso da ZF-0410, nos mesmos t_c , os valores de pH foram 6,5, 6,9, 7,5, 7,6, mantendo-se nesta ordem de grandeza até o final do tratamento. Esta elevação do pH após o contato da DAM com o calcário e as zeólitas pode ser explicada devido à presença de material alcalino existentes em suas estruturas, os quais são liberados durante o processo de troca iônica ou, possivelmente, pela dissolução das zeólitas em valores de pH ácido associado ao tempo de contato (DOULA e IOANNOU, 2003; RIOS *et al.*, 2008).

Tais resultados conferem com os obtidos por Taffarel e Rubio (2009), em um estudo para remoção de íons manganês da DAM por zeólitas chilena compostas por clinoptilolita e mordenita ativada. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente, pH entre 6,0 e 6,8 e t_c de 120 min. Estes autores mostraram que para todas as amostras analisadas, houve a elevação do pH e o aumento da capacidade de adsorção dos íons metálicos. Fato atribuído à menor competição entre os íons H^+ e os íons metálicos pelos sítios de adsorção das zeólitas.

É importante salientar que no tratamento da DAM somente com o CC-II, o pH após t_c 60 min foi de 8,2, enquanto que na presença das zeólitas, no mesmo t_c , os valores de pH foram inferiores 7,9 e 7,6, com a ZN-3080 e a ZF-0410, respectivamente. Contudo, mesmo com a redução nos valores de pH quando misturado o calcário com as zeólitas, os níveis de remoção dos íons metálicos foram mais elevados que no tratamento da DAM somente com o CC-II, como pode ser verificado no decorrer desta seção. Estes resultados concordam com

Hilton *et al.* (2014) que mostraram que um tratamento da DAM com hidróxido de cálcio elevou o pH à 10,9 e este misturado com zeólita alcançou o pH 8,3.

5.4.2 Condutividade elétrica

O comportamento da condutividade elétrica obtida no tratamento da DAM com o uso zeólitas foi distinto conforme mostrado na Figura 21.

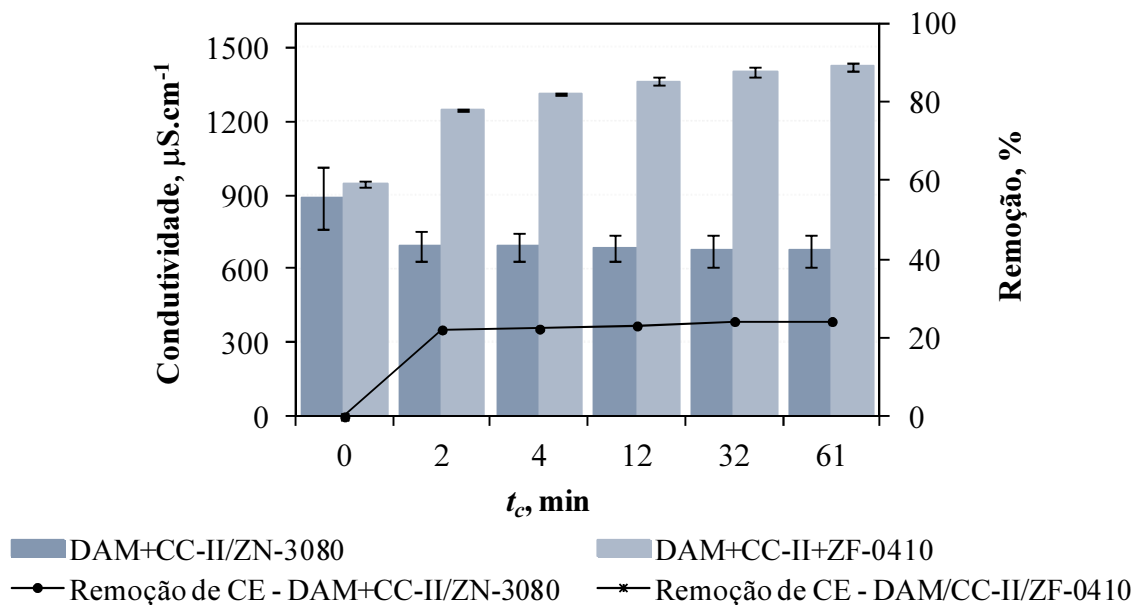


Figura 21 - Comportamento da condutividade elétrica da DAM no tratamento no leito de calcário calcítico (CC-II) e zeólita natural (ZN-3080) ou com a zeólita funcionalizada (ZF-0410).

Estes resultados mostram que no tratamento da DAM com a zeólita natural (ZN-3080), a condutividade elétrica diminuiu no t_c de 2 min e manteve os resultados praticamente inalterados até o final do tratamento alcançando valores de $675 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, representando uma remoção de 24%. Similarmente, no estudo com zeólitas realizado por Stylianou *et al.* (2007) os valores da condutividade elétrica foram mantidos praticamente constantes durante o processo de adsorção, sugerindo que a troca iônica pode ser o mecanismo predominante no sistema.

Em contrapartida, no tratamento com a zeólita funcionalizada (ZF-0410), a condutividade elétrica aumentou no t_c de 2 min e continuou elevando até o final do tratamento (60 min) alcançando valores de $1424 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Esse fato possivelmente decorreu da

solubilização de íons alumínio e manganês durante o tratamento da DAM, o que pode ser evidenciado nos resultados obtidos ao longo desta seção. Logo, serão necessários estudos para verificar se há outros tipos de íons metálicos sendo solubilizados durante o tratamento da DAM.

É importante lembrar que os valores de condutividade elétrica no tratamento da DAM somente com CC-II e na mistura do CC-II com a ZN-3080 foram de $479 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (remoção de 31%) e $675 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (remoção de 65%), respectivamente. Logo, o tratamento da DAM com o CC-II e ZN-3080, apresenta maior eficiência na redução da condutividade e, portanto, maior remoção de íons em solução.

5.4.3 Acidez total

A acidez total no tratamento da DAM com CC-II e com as zeólitas é mostrada na Figura 22.

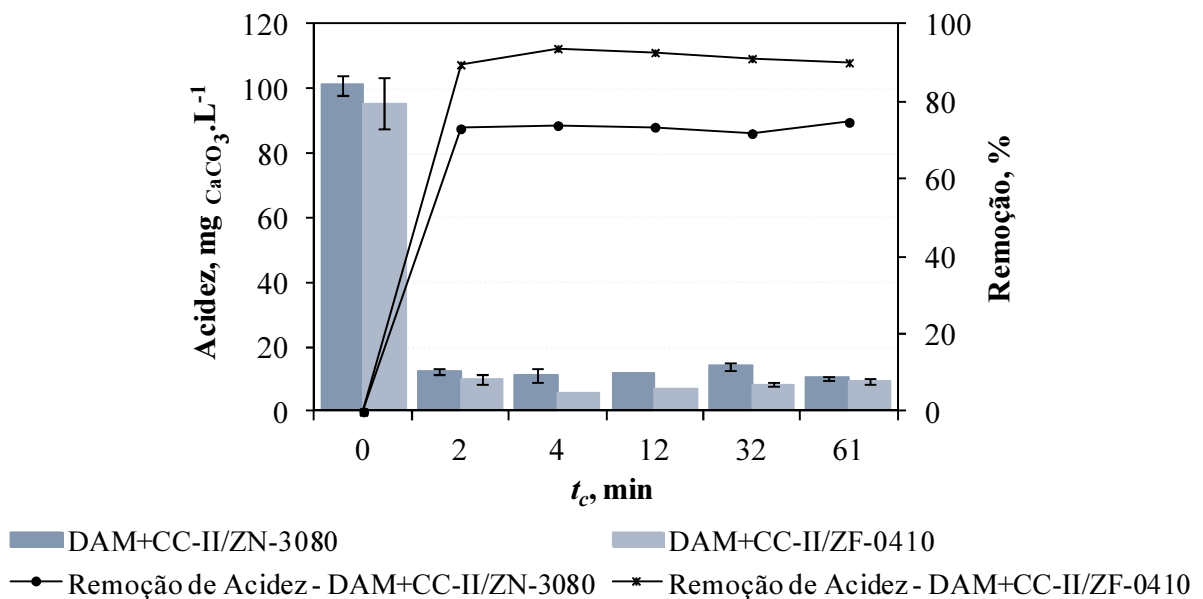


Figura 22 - Acidez total da DAM no tratamento no leito de calcário calcítico (CC-II) com zeólita natural (ZN-3080) ou com a zeólita funcionalizada (ZF-0410).

Estes resultados (Figura 22) mostram que tanto no tratamento da DAM com a presença de ZN-3080, quanto com a ZF-0410, o índice de remoção da acidez total foi da ordem de 90%, alcançando valores de acidez no efluente tratado de $11 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ e $9,5 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$,

respectivamente. Tal evidência pode ser atribuída aos elevados índices de remoções dos íons metálicos.

Adicionalmente, é importante ressaltar que, similarmente, no tratamento da DAM utilizando apenas o CC-II o índice de remoção da acidez foi de 91%, atingindo uma concentração mínima de $5,0 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$, porém, as remoções de íons metálicos foram distintas, pois com a presença de zeólitas foi possível remover 159, 70 e 39 vezes mais íons alumínio, ferro e manganês, respectivamente, demonstrando a importante vantagem de uso das zeólitas para otimizar as eficiências de tratamento nos leitos de calcário.

5.4.4 Alcalinidade total

Em ambos os tratamentos utilizando o CC-II e as zeólitas, houve elevação semelhante da alcalinidade, aparecendo alguns valores mais elevados com o uso da zeólita natural, conforme mostra a Figura 23.

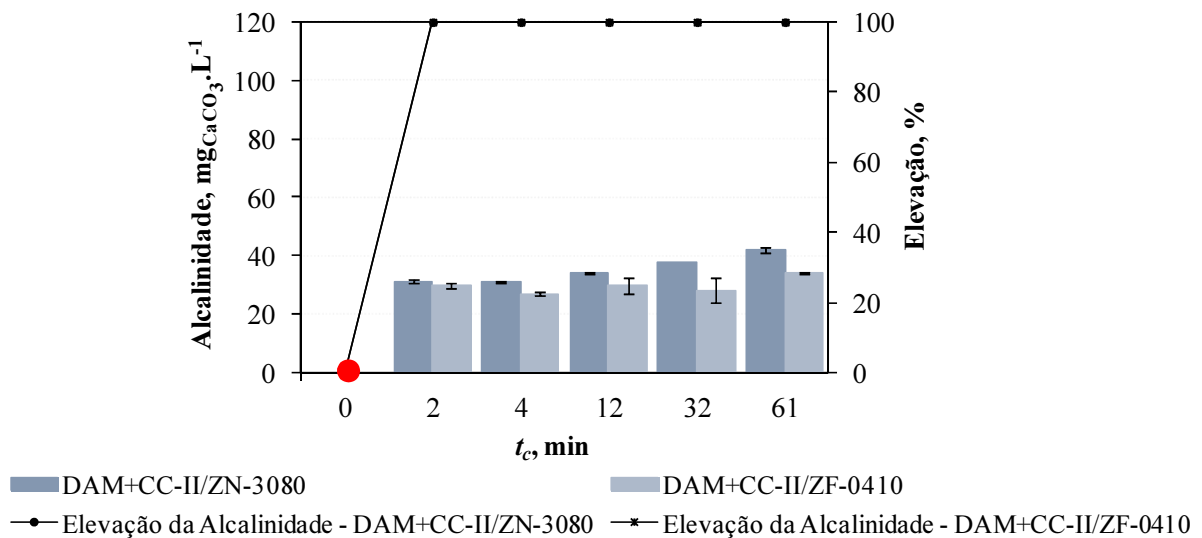


Figura 23 - Alcalinidade total da DAM no tratamento no leito de calcário calcítico (CC-II) com zeólita natural (ZN-3080) ou com zeólita funcionalizada (ZF-0410).

Neste caso, é possível observar que o CC-II com ZN-3080 promoveu uma alcalinidade total de $42 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ após 60 min de tratamento, enquanto que a ZF-0410 alcançou $34 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$. Além disso, é possível observar que a presença de zeólita no tratamento melhorou a alcalinidade do efluente quando comparado ao tratamento que utilizou somente

calcário. No tratamento com o CC-II a alcalinidade total foi de $35 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$, porém no tratamento com a ZN-3080 a alcalinidade atingida foi de $42 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$.

Adicionalmente, Macedo (2004) relatou que efluentes com alcalinidade menor que $20 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ possuem baixo poder de tamponamento da acidez e aquelas em que alcalinidade está compreendida entre $20 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ e $300 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ estão na faixa ideal de tamponamento. Assim, de acordo com essa classificação, pode-se inferir que a DAM tratada com calcário e com as zeólitas possuem poder de tamponamento da acidez, devido às concentrações serem todas acima de $34 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$.

5.4.5 Íons alumínio

A Figura 24 mostra que houve um acréscimo na concentração de íons alumínio durante os primeiros minutos de tratamento da DAM, pois a concentração inicial foi inferior a $1,7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ passando para $5,9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $3,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ em 2 min com a presença de ZN-3080 e ZF-0410, respectivamente, no leito de CC-II. Posteriormente, após 4 min, estes valores foram reduzidos para $3,7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $2,4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente.

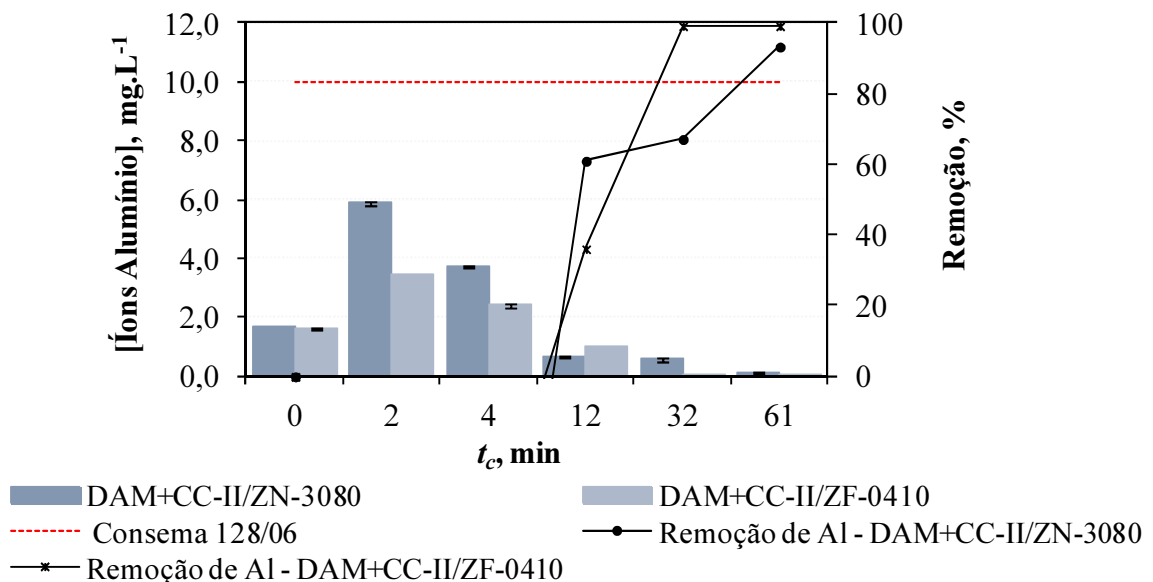


Figura 24 - Concentração e remoção de íons alumínio total da DAM no tratamento no leito de calcário calcítico (CC-II) com a zeólita natural (ZN-3080) ou com a zeólita funcionalizada (ZF-0410).

Este efeito na elevação da concentração de íons alumínio no momento inicial do tratamento pode ser decorrente de um mecanismo de solubilização destes íons da estrutura cristalina das zeólitas que são aluminossilicatos hidratados passíveis de troca iônica com o meio. Corroborando com esta suposição, Huang e Hao (1989) estudaram a variação do pH e a solubilidade do íon metálico alumínio presentes na zeólita mordenita sódica e concluíram que em meio ácido ocorre a dissolução do alumínio, devido ao aumento da solubilidade da mordenita em regiões ácidas o que reduz os sítios de adsorção da zeólita afetando, conseqüentemente, a capacidade de remoção do íon metálico, sendo a faixa de pH ideal de 4,0 a 7,0 para estudo da mordenita. Tal estudo concordou com aumento da concentração do íon metálico alumínio no t_c de 2 min, em ambos tratamentos, já que o pH inicial da DAM bruta foi em média 3,3.

Adicionalmente, é importante salientar que no leito composto somente com CC-II a remoção ocorreu nos primeiros minutos, no entanto, a presença de zeólita promoveu uma concentração residual de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ e menor que $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente para a natural e funcionalizada, resultando em remoções superiores de 93% e 99%, respectivamente. Já a remoção máxima obtida com o CC-II foi de 89%, demonstrando a importância do uso das zeólitas, em especial a funcionalizada, para otimizar o tratamento da DAM. Em contrapartida, nos t_c de 12 min e 30 min a remoção de íons alumínio foi de 43% e 80%, 61% e 67%, 36% e 99%, no tratamento somente com o CC-II, da mistura do CC-II com a ZN-3080 e o CC-II com a ZF-0410, respectivamente. Assim, a inserção da ZF-0410 no tratamento da DAM foi eficaz para remoção de íons alumínio, pois houve quase que total remoção desse poluente e, conseqüentemente, o atendimento à legislação ambiental vigente.

5.4.6 Íons ferro

A Figura 25 apresenta os dados da concentração e remoção de íons ferro no tratamento da DAM com CC-II misturado com zeólita natural (ZN-3080) e com zeólita funcionalizada (ZF-0410).

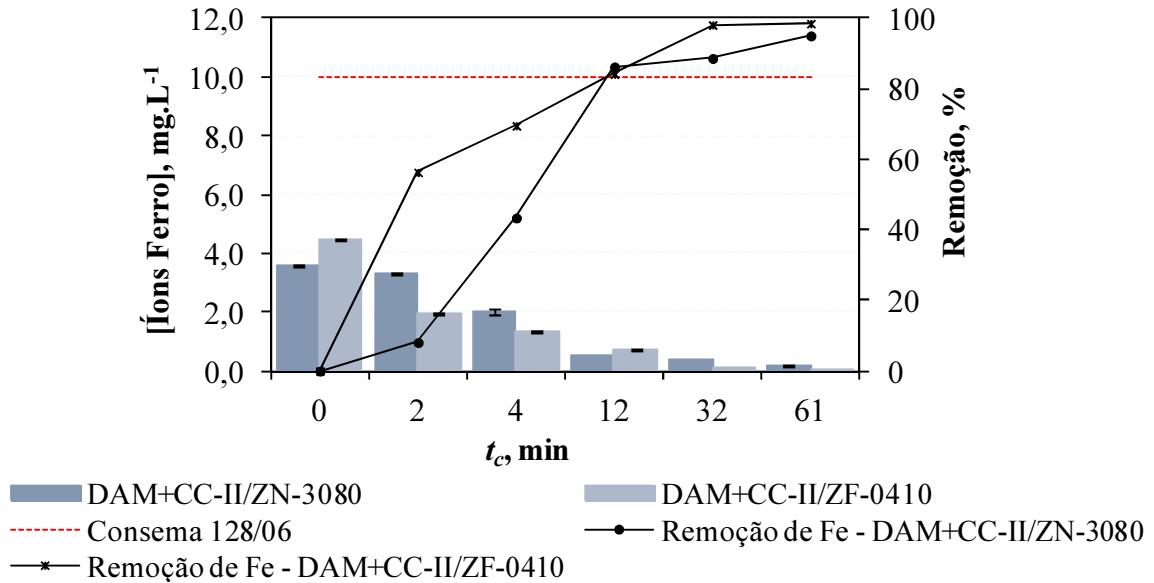


Figura 25 - Concentração e remoção de íons ferro total da DAM no tratamento no leito de calcário calcítico (CC-II) com zeólita natural (ZN-3080) ou com zeólita funcionalizada (ZF-0410).

De acordo com a Figura 25, a remoção dos íons ferro foi, na maioria das vezes, mais elevada com a presença de ZF-0410 com remoção de 56% em 2 min de tratamento, alcançando 99% ao término do estudo (60 min). Já com a presença de ZN-3080, a remoção, nestes mesmos tempos, foi de 8% e 95%, respectivamente.

Estes resultados concordam com Motsi *et al.* (2009) que estudaram o tratamento da DAM com uma zeólita do tipo clinoptilolita e obtiveram remoções de íons ferro superiores a 40% após o tempo de tratamento de 6 h. Adicionalmente, Fungaro e Izidoro (2006) obtiveram uma remoção de 97% deste poluente, em estudos envolvendo o tratamento de uma DAM da usina termoeletrica de Figueira, no Paraná, através do contato com zeólita sintetizadas de cinzas pesadas de carvão mineral.

Adicionalmente, foi possível observar que no tratamento somente com CC-II a remoção de íons ferro foi de 87% no t_c de 60 min. Em contraste, no tratamento com CC-II e a ZF-0410 a remoção foi de 98% além da vantagem de ocorrer com menor tempo de contato (30 min).

5.4.7 Íons manganês

A Figura 26 mostra que logo que a DAM entrou em contato com o leito com CC-II com ZN-3080, iniciou-se o mecanismo de adsorção de íons manganês, sendo rápida nos primeiros momentos de tratamento, aproximando-se gradativamente do estado de equilíbrio. Esse

comportamento pode ser explicado pelo fato de que no início do experimento muitos sítios de adsorção da zeólita estavam disponíveis e à medida que aumentou o t_c os sítios foram ocupados e o efeito de repulsão entre os íons adsorvidos e os remanescentes na DAM se tornou predominante (ZOU *et al.*; 2006).

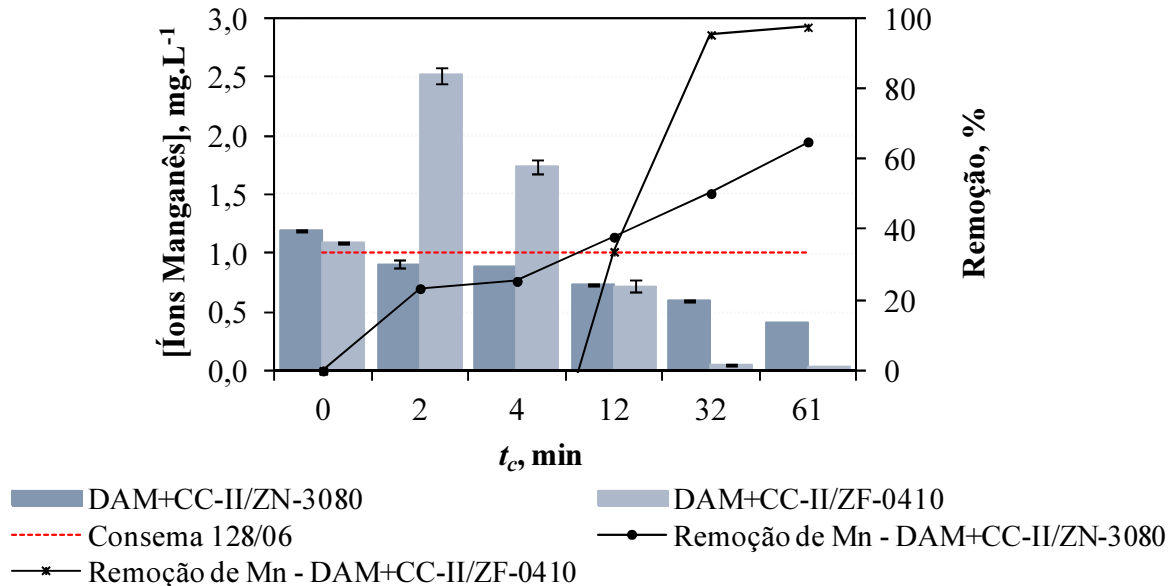


Figura 26 - Concentração e remoção de íons manganês total da DAM no tratamento no leito de calcário calcítico (CC-II) com zeólita natural (ZN-3080) ou com zeólita funcionalizada (ZF-0410).

De acordo com estes dados (Figura 26) foi possível observar que o leito com CC-II e a ZN-3080 promoveu remoções de 23%, 25%, 38%, 50% e 65% nos t_c de 2 min, 4 min, 12 min, 32 min e 60 min, respectivamente. Estes dados concordam com aqueles obtidos por Dimirkou e Doula (2008) para uma zeólita do tipo clinoptilolita natural, onde estes autores obtiveram remoções de íons manganês entre 7% e 65%, em um sistema com pH 4,0 e concentrações iniciais que variaram de 0,2 mg.L⁻¹ à 1000 mg.L⁻¹.

Adicionalmente, os resultados (Figura 26) também mostraram que a ZF-0410 promoveu concentrações residuais de 2,52 mg.L⁻¹, 1,74 mg.L⁻¹, 0,72 mg.L⁻¹, 0,05 mg.L⁻¹ e 0,03 mg.L⁻¹ nos t_c de 2 min, 4 min, 12 min, 32 min e 60 min, respectivamente, resultando em remoções de 34%, 95% e 98%, respectivamente. Neste caso, é importante destacar, que houve o acréscimo na concentração do íon manganês nos primeiros instantes de tratamento, possivelmente devido a uma dessorção destes íons presentes no recobrimento da ZF-0410 (PETKOVA, 1997).

Doula (2006) analisou a remoção de Mn^{2+} da DAM por zeólita clinoptilolita natural e a funcionalizada com óxido de ferro. As capacidades máximas de adsorção obtidas foram $7,7 \text{ mg.g}^{-1}$ para a zeólita natural e $27,1 \text{ mg.g}^{-1}$ para a zeólita funcionalizada. Corroborando com os resultados obtidos nessa pesquisa, na qual a capacidade de remoção de íon metálico manganês foi superior com a ZF-0410, zeólita funcionalizada com óxido de manganês, sendo atribuída à formação de uma nova superfície de adsorção em relação à ZN-3080, zeólita natural.

Complementarmente, dados do Instituto Mexicano de Tecnologia da Água (IMTA) sobre o tratamento de água potável para remoção de íons manganês via adsorção em zeólita natural do tipo clinoptilolita funcionalizada com óxido de manganês mostraram remoções de 97% e 98% deste poluente nas estações de tratamento *La Platanera* e *Campiña II*, respectivamente (PETKOVA, 1997).

Além disso, sabendo-se da dificuldade de remoção deste poluente presente na DAM, a aplicação da ZF-0410 acarretou na vantajosa melhoria do tratamento quando comparado ao tratamento somente com o CC-II. A concentração residual de íons Mn^{2+} no tratamento com o CC-II foi de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, enquanto que no tratamento com o CC-II com ZF-0410 foi de $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$, estando esse parâmetro 97% mais baixo que o limite máximo permitido pela legislação vigente (CONSEMA n° 128/2006).

5.4.8 Taxa remoção de poluentes

A taxa de remoção de poluentes na DAM corresponde à massa de poluente removida, durante o tratamento, por unidade de tempo e por unidade de massa de material do leito do canal (calcário e zeólita). Considerando-se o tempo total de tratamento de 60 minutos, o volume tratado de 50 L e a massa de material do leito de 16,7 kg, foram calculadas as taxas de remoção para os poluentes para acidez, alumínio total, ferro total e manganês total conforme exposto na Tabela 3.

Tabela 3 - Comparação da taxa de remoção de poluentes da DAM a partir do tratamento com calcários e zeólitas.

Poluente	CD-I (mg.(kg.min) ⁻¹)	CC-II (mg.(kg.min) ⁻¹)	CC-II/ZN-3080 (mg.(kg.min) ⁻¹)	CC-II/ZF-0410 (mg.(kg.min) ⁻¹)
Acidez	4,4948	2,6425	4,4701	4,2478
Alumínio	0,1264	0,0755	0,0783	0,0780
Ferro	0,3776	0,1442	0,1682	0,2176
Manganês	0,0070	0,0115	0,0381	0,0525

Analisando os dados da Tabela 3, ficou evidente que a taxa de remoção do ferro foi maior, seguida pelo alumínio e depois pelo manganês que foi significativamente inferior às duas anteriores. Esses resultados respaldam as afirmações relatadas por outros autores na revisão bibliográfica.

Comparando as taxas de remoção obtidas entre o uso do calcário calcítico (CC-II) e o do dolomítico (CD-I), foi verificado que a taxa de remoção com CC-II foi 41% inferior à do CD-I. Por outro lado, a taxa de remoção para o manganês, poluente com limites de lançamento mais restritivos e mais difíceis de alcançar, foi 64,2% superior quando usado o CC-II como material de preenchimento do canal. Por esse motivo, adotou-se o CC-II para o prosseguimento do experimento, realizando combinações com a zeólita no preenchimento do leito de tratamento.

O uso de zeólitas proporcionou resultados positivos sobre a taxa de remoção de poluentes para todos os parâmetros avaliados, quando comparado o CC-II com CC-II/Zeólitas. A remoção de acidez obteve uma taxa entre 60% e 70% maior, o ferro entre 16% e 51%, o alumínio entre 3,3% e 3,7%, e o manganês, por sua vez, uma ampliação ainda mais significativa da taxa de remoção, apresentando valores da ordem de 230% a 350%. Ainda sobre as zeólitas, observa-se que a ZF-0410 foi a que demonstrou maiores taxas de remoção para manganês e ferro, de 38% e 29%, respectivamente, maiores que as taxas encontradas com o uso da ZN-3080.

A taxa de remoção dos poluentes, conforme já referenciado na literatura, a partir do uso constante dos canais calcários, reduziu. Muito embora o experimento conduzido em bancada não tenha operado por tempo suficiente para que tal efeito pudesse ser observado, depreende-se da literatura que a taxa de remoção sofrerá redução com o passar do tempo. A própria literatura cita perda de eficiência da ordem de até 49% o que, se extrapolado

proporcionalmente para a taxa de remoção do ferro a partir do uso de calcário dolomítico, por exemplo, a taxa passaria de $0,3776 \text{ mg}(\text{kg}.\text{min})^{-1}$ para $0,1925 \text{ mg}(\text{kg}.\text{min})^{-1}$.

A massa de poluentes removida ficou, portanto, em boa parte, depositada sobre o calcário e, por esse motivo, reduziu sua eficiência de tratamento e, por conseguinte, a taxa de remoção de poluentes do canal. No experimento, infere-se que esse mesmo processo de deposição tenha ocorrido, visto que se observou a alteração da coloração dos calcários de branco para laranja-avermelhado (Figura 18).

A parcela que não precipitou sobre o calcário, foi carregada com o fluxo da DAM e, possivelmente, sedimentou nas bacias de sedimentação. No caso do experimento, essa massa de poluentes foi depositada no fundo do reservatório nº 2 (Figura 5), ou seja, aquele utilizado para coletar a DAM tratada no canal.

Assim, diante de todos os resultados obtidos no presente estudo, foi possível evidenciar que o tratamento da DAM com calcários foi eficaz para elevação do pH e da alcalinidade, reduziu a acidez e a condutividade elétrica e a remoção dos íons poluentes como alumínio, ferro e manganês à níveis permitidos para descarte. Além disso, houve a otimização do tratamento com aplicação das zeólitas misturadas aos leitos de calcário, que promoveram vantagens na remoção de íons alumínio (99%), ferro (99%) e manganês (97%), aparecendo assim à proposta dos leitos de calcário misturados com zeólitas uma alternativa viável para a continuidade dos estudos que poderão ser otimizados e ampliados para escala *in situ*.

6 CONCLUSÕES

- Através dos resultados do levantamento histórico da DAM da Área do Capão da Roça foi possível evidenciar que este resíduo apresentou pH ácido, elevada acidez, sem presença de alcalinidade residual e, em alguns eventos, concentrações de íons poluentes acima do limite máximo permitido pela Resolução CONSEMA nº 128/2006 para descarte. Dentre estes, foi constatado que os íons alumínio, ferro e manganês requerem especial atenção, sendo por isso estes íons selecionados para o desenvolvimento dos estudos do presente trabalho;

- A caracterização de amostras de calcário permitiu identificar e selecionar os calcários CD-I e o CC-II como os mais potenciais para os tratamentos por neutralização, tendo em vista que apresentaram maiores poderes de neutralização (102,9% e 87,1%, respectivamente) e índices de solubilidade (97,6% e 90,5%, respectivamente) quando comparados aos CD-II e o CC-I que mostraram para estes parâmetros os valores de 72,0% e 89,6%; 65,2% e 90,2%, respectivamente;

- O aparato desenvolvido no presente trabalho permitiu investigar os tratamentos com grande praticidade e eficiência com leitos de calcário e misturas deste com zeólitas (natural e funcionalizada), sendo passível de otimizações visando agregar novas operações ao mesmo para busca do aumento da eficiência dos estudos. Além disso, a construção deste aparato proporcionará à Copelmi Mineração Ltda a possibilidade de continuidade de estudos como novas condições operacionais e materiais de composição dos leitos;

- Os tratamentos investigados mostraram adequar satisfatoriamente as concentrações dos parâmetros investigados com as normas de lançamento estabelecidas pela legislação do CONSEMA nº 128/2006. Em suma, em todos os tratamentos, o pH e a alcalinidade da DAM foram elevados alcançando valores de, aproximadamente, 8,0 e faixas de 20 à 107 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. Complementarmente, a acidez foi reduzida em até 95%, assim como as concentrações de íons alumínio, ferro e manganês, promovendo remoções destes íons de até 99%, 99% e 97%, respectivamente. Estas remoções também refletiram em reduções da condutividade elétrica em até 31%, garantindo uma adequada qualidade aos efluentes tratados;

- Com base em todos os resultados obtidos e observados no presente trabalho, foi possível identificar importantes vantagens dos tratamentos investigados, principalmente, com a possibilidade de otimizar leitos convencionais de calcário com a inclusão de materiais não

convencionais como as zeólitas naturais e as funcionalizadas, demonstrando uma grande viabilidade de continuidade dos estudos, na busca de eficiências de remoções para demais íons poluentes. Assim, em virtude dos importantes resultados obtidos neste trabalho, a empresa Copelmi Mineração Ltda, investirá na continuidade destes estudos, visando aprimorar e/ou substituir os seus sistemas de tratamento (ativos e passivos) atualmente existentes, buscando sempre melhoria e excelência nos seus sistemas de gestão e qualidade ambiental. A avaliação da empresa, a partir dos dados experimentais, é a de que tanto o calcário calcítico quanto o dolomítico poderiam ser adotados na construção dos canais calcários para o tratamento dos efluentes da empresa. Todavia, havendo a disponibilidade de calcário calcítico, é interessante priorizar seu uso devido à maior taxa de remoção obtida para o manganês.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se como trabalhos futuros:

- Desenvolver novos estudos no aparato experimental utilizando resíduos para compor os leitos como, por exemplo, escória de aciaria e cinzas pesadas da queima do carvão, zeólitas sintéticas, visando estabelecer um comparativo com os resultados obtidos no presente trabalho;
- Ampliar o aparato experimental criando um sistema subsequente de banhados construídos (*wetlands*), em escala piloto, e incluir novos parâmetros de análise como, por exemplo, íons cobre, chumbo, cádmio, mercúrio e zinco para busca de maior eficiência de tratamento;
- Projetar e construir, a partir dos dados experimentais obtidos neste estudo e em estudos futuros, um canal aberto em escala industrial, para estudos de tratamento da DAM *in situ* e avaliar a viabilidade econômica e ambiental frente ao tratamento ativo já existente;
- Realizar estudos para o tratamento da DAM através da utilização de zeólitas sintetizadas, através da cinza pesada, observando a remoção de outros íons poluentes (chumbo, cobre, mercúrio e zinco).

REFERÊNCIAS

- ANEEL - AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - **Banco de informações de geração. 2005.** Disponível em: < <http://www.aneel.gov.br> >. Acesso em: 20 jan. 2015.
- APHA. **Standard method for the examination of water and wastewater.** Washington, D.C: Ed. American Public Health Association, v. 22, p. 1 – 1496, 2012.
- ARAÚJO, L.P.O. **Carvão mineral.** DNPM – Departamento Nacional Produção Mineral, p. 2, 2013. Disponível em: < <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/carvao-mineral-sumario-mineral-2014>>. Acesso em: 14 mar. 2015.
- ASKERS, D.; DOSPOY, R. **Role of coal in control of air toxics.** Fuel Processing Technology, v. 39, p. 73 - 86, 1994.
- BANDEIRA, A. P.; MENDES, C. A. B. A. **Utilização de instrumentos econômicos em bacias hidrográficas sujeitas à mineração: O caso da região carbonífera de Santa Catarina.** IN: RBRH — Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v.14, p. 1 - 11 2009.
- BARBOSA, J. P.; *et al.* **Assessoria na implantação de tecnologias para mitigação e controle de drenagens ácidas. Sub-projeto: tratamento de efluentes de drenagem ácidas utilizando processos passivos em áreas alagadas (wetlands).** Relatório final elaborado pelo CETEM – Centro de Tecnologia Mineral - CETEM ao SIECESC – Sindicato das Indústrias Carboníferas do Estado de Santa Catarina, v. 75, p. 58, 2002. Disponível em: <http://ftp.mct.gov.br/Unidades/SECUP/GAB/Tcgs/TCG2002/CETEM/Rel_CETEM_2002.doc>. Acesso em: 17 abr. 2015.
- BENZA AZOUA, M.; BUSSIÉRE, B.; DEMERS, I.; AUBERTIN, M.; FRIED, E.; BLIER, A. **Integrated mine tailings management by combining environmental desulphurization and cemented paste backfill: Application to Mine Doyon.** Minerals Engineering, v. 21, n. 4, p. 330 – 340, Quebec, Canada, 2008.
- BERNER, R.A. **Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions.** American Journal of Sciences, v. 278, p. 1235 - 1252, 1978.
- BERNIER, L.; AUBERTIN, M.; DAGENAIS, A.M.; BUSSIERE, B., BIENVENU, L., CYR, J., 2001. **Limestone drain design criteria in AMD passive treatment: theory, practice and hydrogeochemistry monitoring at Lorraine Mine Site, Temiscamingue.** In: IM Minespace Annual Meeting Proceedings Technical Paper 48. CIM, Quebec, p. 1 - 9, 2001.
- BINOTO, R. B. **Avaliação do grau de contaminação das águas subterrâneas em áreas de influência de resíduos do processamento do carvão.** Dissertação de Mestrado em Engenharia – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais – UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 203, 1997.
- BLOWES, D. W.; PTACEK, C. J. **Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings.** In: D.W., Blowes; J. L., Jambor, (editores). The environmental geochemistry of sulfide mines-wastes. Mineral Association of Canada, Waterloo, p. 271 – 292, 1994.

BORBA, R. F. Carvão mineral. Balanço mineral brasileiro – DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral – p. 19, Porto Alegre, 2001. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-carvao-mineral/@/@download/file/balanco_mineral_006_2011.pdf>. Acesso em: 14 jun. 2015.

BORMA, L. S.; SOARES, P. S. M. **Drenagem ácida e gestão de resíduos sólidos de mineração.** In: TRINDADE, R. B. E.; BARBOSA FILHO, O. Extração de Ouro: Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente. Rio de Janeiro, CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, cap. 10, p. 253 - 276, 2002.

BRAGA, C.; TEXEIRA, E. C.; YONEMA, M. L.; DIAS, J. F. **Study of the elemental composition of aerosols in the Candiota region of Brazil using the pixe technique.** Ed. Elsevier, v. 225, p. 561 – 571, 2004.

BRASIL. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente - **Resolução CONAMA nº 430.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, p. 9, em vigor desde 13 de maio de 2011.

BRASIL. MS - Ministério da Saúde. **Portaria MS nº 2914.** Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. p. 32, em vigor 14 de dezembro de 2011.

BUGIN, A. **Introdução à recuperação de áreas degradadas.** In: Meio Ambiente e Carvão – Impactos da exploração e utilização. TEIXEIRA, E. C.; PIRES, M. J. R. (coordenadores) – FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental, v.2, p. 93 - 98, 2002.

CAMPANER, V.P.; SILVA, W. L. **Processos físico-químicos em drenagem ácida de minas em mineração de carvão no sul do Brasil.** Química Nova, v. 32, p. 146-152, 2009.

CAREW, M. B.; MEADE, M.; BOONE, E. **Limestone based passive treatment of an acid mine drainage impacted watershed – Rock Creek.** Kentucky. p. 27, 2008. Disponível em: <<http://www.wvmdtaskforce.com/proceedings/08/Meade.doc>>. Acesso em: 14 out. 2015.

CAROLA, C. R. **Modernização, cultura e ideologia do carvão em Santa Catarina.** In: Goulart Filho, Alcides (organizador). Memória e cultura do carvão em Santa Catarina. Ed. Cidade Futura, Florianópolis, p. 11, 2004.

CARUCCIO, F. T.; GEIDEL, G. **Acid mine drainage; the laboratory and fields settings.** In: Annual national meeting of the american society for surface mining and reclamation. v. 13, p. 1 - 58, 1996.

CESARO, D. **Estudo comparativo da eficiência do processo de tratamento de drenagem ácida de mina (DAM) por floculação/decantação e flotação por ar dissolvido (FAD) na remoção de metais.** Trabalho de conclusão de engenharia ambiental – Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, p. 81, 2008.

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral. **Projeto conceitual para recuperação ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense.** v. 1, p. 1 - 78, Rio de Janeiro, 2001. Disponível

em:< http://www.carvaomineral.com.br/abcm/conteudo/ma_ambiental/volume_001.pdf>. Acesso em: 13 de mar. 2015.

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. **Tecnologias de sistemas passivos para o tratamento de drenagem ácida de minas.** v. 1, p. 52, Rio de Janeiro, 2004. Disponível em:<<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/handle/cetem/342/sta-30.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 06 de jun. 2014.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: sedimentos, comunidade aquáticas e efluentes líquidos.** p. 326, São Paulo, 2011. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/publicações/guia-nacional-coleta2012.pdf>>. Acesso em: 16 abr. 2015.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2012.** p. 370, São Paulo, 2013. Série Relatórios/CETESB, ISSN 0103-4103. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publica>>. Acesso em: 21 jul. de 2015.

CLARKE, L.B.; **Legislation for the management of coal-use residues.** Ed. Calgary Library, p. 75, Londres, 1994.

COPELMI MINERAÇÃO LTDA, **Relatório de impacto ambiental da mina do Butiá Leste – Áreas B3 e B4,** p. 87, 2007.

CORRÊA, Z. C. S; GUERRA, M. S.; MARQUES, M. T.; **Abstracts & conferences.** In: XII International congress of carboniferous and permian stratigraphy and geology, 23 – 27 september, p. 1 – 104, Buenos Aires, 1991.

CRAVOTTA, C. A. **Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal-mine discharges, Pennsylvania, U.S.A. Part 1: Constituent quantities and correlations.** Ed. Applied Geochemistry, v. 23, p. 166 – 202, 2008.

CRAVOTTA, C. A.; TRAHA, M. K. **Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage.** Ed. Applied Geochemistry, v. 14, p. 581 - 606, 1999.

DE LUCA, S. **Medidas corretivas e preventivas de impactos da mineração de carvão.** In: Carvão Mineral II. Ed. UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1991.

DIMIRKOU, A.; DOULA, M. K. **Use of an iron-overexchanged clinoptilolite for the removal of Cu²⁺ ions from heavily contaminated drinking water samples.** Journal of Hazardous Materials. v. 151, p. 738 - 745, 2008.

DNPM – Departamento nacional de produção mineral – **Sumário Mineral ano 2013** - v. 33, p. 148. 2013. Disponível em: < <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2013>>. Acesso em: 14 jun. 2015.

DOULA, M. K. **Removal of Mn²⁺ ions from drinking water by using clinoptilolite and a clinoptilolite-Fe oxide system.** Water Research. v. 40(17), p. 3167 - 3176, 2006.

DOULA, M. K.; IOANNOU, A. **The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite.** Microporous and Mesoporous Materials. v. 58, p. 115 – 130, 2003.

EPA – Environmental Protection Agency. **Coal Remining BMP Guidance Manual.** p. 192, 1999. Disponível em: <<http://www.epa.gov>>. Acesso em: 15 mar. 2015.

EPA 3010 A - **Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by flaa or ICP spectroscopy,** p. 5, 1992. Disponível em: <<http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-3010A.pdf>> Acesso em: 16 set. 2015.

FREITAS, M. B.; BRILHANTE, O. M.; ALMEIDA, L. M. **Importância da análise de água para a saúde pública em duas regiões do Estado do Rio de Janeiro: enfoque para coliformes fecais, nitrato e alumínio.** Cadernos de Saúde Pública, v. 17, n. 3, p. 651 - 660, 2001.

FREITAS, T. P. **Avaliação dos efeitos de Mikania glomerata sprengel e Mikania laevigata schultz bip. ex baker (asteraceae) no processo inflamatório induzido pela exposição aguda ao carvão mineral.** Dissertação de Mestrado em Ciências Ambientais – Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais – Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, p. 48, 2006.

FRIPP, J., ZIEMKIEWICZ, P.F.; CHARKAVORKI, H. **Acid mine drainage treatment.** p. 1 – 7, 2000. Disponível em: <<http://el.erdc.usace.army.mil/elpubs/pdf/sr14.pdf>>. Acesso em: 24 nov. 2013.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J.C. **Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão.** Química Nova, v. 29(4), p. 735 - 740, 2006.

GAIVIZZO, L. B.; VIDOR, C.; TEDESCO, M. J. **Recuperação de áreas utilizadas para depósitos de rejeitos de minas de carvão.** In: Meio Ambiente e Carvão – Impactos da Exploração e Utilização. TEIXIERA, E. C.; PIRES, M. J. R. (coordenadores) – FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental, p. 480 – 491, Porto Alegre, 2000.

GALATTO, S. L. **Flotação por ar dissolvido (FAD) no tratamento de drenagem ácida de mina.** Trabalho de Conclusão Engenharia Ambiental – UNESC - Universidade do Extremo Sul Catarinense, p. 88, Criciúma, 2003.

GALATTO, S. L.; BACK, A. J.; LOPES, R. P.; BIF, D. Z.; SANTO, E. L. **Emprego de coberturas secas no controle da drenagem ácida de mina – estudos em campo.** Em: Engenharia Sanitária e Ambiental; v. 12, p. 229 - 236, 2007.

GRAY, N.F. **Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem.** Environmental Geology, v. 30, p. 62 – 71, 1997.

GREENBERG, A. E.; CLESCERI L. S.; EATON, A. D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Ed. 18, Washington, p. 1 - 1100, 1992.

HARTMAN, H. L. **SME mining engineering handbook**. Ed. Littleton. v. 2, p. 2394, 1992.

HEDIN, R. S.; WATZLAF, G. R. **The effects of anoxic limestone drains on mine water chemistry**. In: Third international conference on the abatement of acidic drainage, proceedings of the international land reclamation and mine drainage conference and the Pittsburg. v. 1, p. 185 – 194, 1994.

HEDIN, R.S.; NARIN, R. W.; KLEINMANN, R. L. P. **Passive treatment of coal mine drainage**. Series: U.S. Bureau of mines information circular 9389. Department of Interior. United States, p. 44, 1994. Disponível em: <<http://www.osmre.gov/resources/library/pub/ptcmd.pdf>>. Acesso em: 11 mar. 2014.

HELLIER, W. W. **Unpublished case study for ADTI Project**. Haw Run. Ed. Springer-Verlag, v. 17, p. 28 – 40, Pensilvânia, 1997.

Hem, J. D.; LIND, C. J. **Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 47, p. 2037 - 2046, 1983.

HILTON, T.; CAMPBELL, J.; EYDE, D.; MCENANEY. J. **Zeo What?** p. 28, 2014. Disponível em: <<http://www.wvmdtaskforce.com/proceedings/14/Tiff-Zeo-WhatFinal.pdf>>. Acesso em: 14 out. 2015.

HUANG, C. P.; HAO, O. J. **Removal of some heavy metals by mordenite**. *Environmental Technology*, v. 10, n. 10, p. 863 - 874, 1989.

INAP – International Network for Acid Prevention. **Treatment of sulphate in mine effluents**. Technical Report. 2011. Disponível em: <http://www.inap.com.au/public_downloads/research_projects/treatment_of_sulphate.>. Acesso em: 18 ago. 2014.

IPAT – Instituto de Pesquisa Ambientais e Tecnologias – UNESC – Universidade do Extremo Sul Catarinense – **Desenvolvimento dos métodos de tratamento de drenagem ácida de minas de carvão** – Relatório Técnico. v. 1, p. 90, 2001.

JENNE, E. A. **Adsorption models**. In: Adsorption of metals by geomedias: variables, mechanism and model applications, JENNE, E. A. (editor). Academic, p. 11 – 36, San Diego, 1998.

JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. **Acid mine drainage remediation options: a review**. *Science of the Total Environment*. v. 338, p. 3 - 14, 2005.

KALIN, M.; FYSON, A.; WHEELER, W. N. **The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage**. v. 366, p. 395 - 408, 2006.

KIRBY, C. S.; CRAVOTTA, C. A. **Net alkalinity and net acidity 1: Theoretical considerations**. *Applied Geochemistry*. v. 20, p. 1920 – 1940, 2005.

KLEIMANN, R. L. P.; ERICKSON, P. M. **Control of acid drainage from coal refuse using anionic surfactants**. Ed. Bureau of Mines Report of Investigations, p. 21, United States, 1983.

KONTOPOULOS, A. **Acid mine drainage control**. In: **Effluent treatment in the mining industry**. CASTRO, S. H., VERGARA, F., Sánchez, M. A. (editores). University of Concepción, p. 57 - 118, Chile, 1998.

KOPEZINSKI, I. **Mineração x meio ambiente: considerações legais, principais impactos ambientais e seus processos modificadores**. Ed. UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 103, Porto Alegre, 2000.

KOPPE, J. C.; COSTA, J. F. C. L. **Mineração**. In: Meio ambiente e carvão – Impactos da exploração e utilização. TEIXIERA, E. C.; PIRES, M. J. R. (coordenadores) – FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental, v. 2, p. 15 – 27, 2002.

LIMA, H. M.; CURI, A. **Mine closure principles**. In: Congresso Brasileiro de Geologia, Engenharia Ambiental. Anais. v. 10. p. 146, Minas Gerais, 2002.

LOEPPERT, R. H.; HOSSNER, L. R. **Reactions of Fe²⁺ and Fe³⁺ with calcite**. Clays and Clay Minerals, v. 32, n. 3, p. 213 - 222, 1984.

LUZ, B. A. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. p. 68, 1994. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/handle/cetem/132/stm-68.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 20 de set. de 2015.

MACEDO, J. A. B. **Águas & águas**. Ed. Conselho Regional de Química de Minas Gerais, p. 977, São Paulo, 2004.

MACHADO, J. L. F.; PERUFFO, N.; LIMA, J. E. S. – **Projeto estudo da vulnerabilidade à contaminação dos mananciais subterrâneos decorrente da extração do carvão mineral**. Programa nacional de prospecção para carvão, linhito e turfa. Relatório Final da Fase I, v. I, DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral, p. 183, Porto Alegre, 1984.

MAPA – Ministério da agricultura pecuária e abastecimento – **Manual de métodos analíticos para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos**. p. 97 – 99, 2007.

MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO W.A.P. **Geoquímica da drenagem ácida**. In: Recuperação de áreas degradadas. DIAS, L.E.; MELLO, J.W.V. (editores). Ed. UFV - Universidade Federal de Viçosa, p. 45 - 57, 1998.

MENDONÇA, R. M. G. *et al.* **Algumas considerações sobre o mecanismo de geração de drenagem ácida de mina de rochas e medidas mitigadoras**. In: VI SHMMT I/ XVIII ENTMME - 2001 - Rio de Janeiro/Brasil. v. 3, p. 382 - 386. Rio de Janeiro, 2001. Disponível em: < http://searchentmme.yang.art.br/download/2001/temas_ambientais >. Acesso em: 15 de jun. 2014.

- MENEZES, C.T.B., SANTOS, E.L., LEAL FILHO, L.S. - **Desenvolvimento de método alternativo para o tratamento de drenagens ácidas de mina (DAM)**. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 19, Recife. Anais do Congresso. v. 2, p. 226 – 232, 2002.
- MOTSI, T.; ROWSON, N. A.; SIMMONS, M. J. H. **Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite**. International Journal Mineral Processing. Ed. Elsevier, v. 92, p. 42 - 48, 2009.
- MULLAR, A. L.; BHAPPU, R. B. **Mineral processing plant design**, v. 2, cap. 18, p. 376 – 403. New York: Society of Mining Engineers, 1978.
- NERI, A. C. **Avaliação da eficácia de medidas de recuperação ambiental em mineração de calcário para cimento**. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, p. 309, São Paulo, 2007.
- OLIVEIRA, C. R.; RUBIO, J. **New basis for adsorption of ionic pollutants onto modified zeolites**. Minerals Engineering. v. 20(6), p. 552 - 558, 2007.
- PABALAN, R. T.; BERTETTI, F. P. **Cation-exchange properties of natural zeolites**. IN: D. L. BISH; D.W. Ming (editores). Reviews in Mineralogy and Geochemistry. v. 45, p. 453 – 518, 2001.
- PASTORE, E. L.; MIOTO, J. A. **Impactos ambientais em mineração com ênfase à drenagem ácida e transporte de contaminantes**. Revista Solos e Rochas, v. 23, p. 33 - 55, São Paulo, 2000.
- PEARSON, F. H.; MCDONNELL. A. J. **Characterization of coarse porous media**. Journal of the Environmental Engineering Divison, ASCE, v. 103, nº EE4, p. 615 – 624, 1977.
- PETKOVA, V. **Uso de zeolitas naturales en la remoción de manganeso. Ingeniería Hidráulica em México**. v. 12, p. 41 – 48, 1997.
- PIRAMID CONSORTIUM. **Passive remediation of acidic and/or metalliferous mine drainage and similar wastewaters**. Engineering Guidelines, University of Newcastle Upon Tyne, Newcastle Upon Tyne UK. p. 166, 2003.
- PIZZATTO, A. H. **Avaliação toxicológica da eficácia do sistema de tratamento de drenagem ácida de mina da empresa Cooperminas utilizando *allium cepa* L., *Daphnia magna* e *Artemia* sp. como organismos bioindicadores**. Trabalho de conclusão do curso de engenharia ambiental – UNESC – Universidade do Extremo Sul Catarinense, p. 77, Criciúma, 2010.
- POSSA, M. V.; SANTOS, M. D. C. **Tratamento de drenagem ácida de mina por processo de neutralização controlada**. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM; Seminário Brasil – Canadá de Recuperação Ambiental de Áreas Mineradas. v. 1, p. 233 - 252, Florianópolis, 2003.

REDIVO, R. V. **Caracterização tecnológica do carvão das camadas barro branco e bonito para fins energéticos na região de Criciúma.** Dissertação de Mestrado. Escola Técnica da Universidade de São Paulo, p. 95, São Paulo, 2002.

RIGOTTI, N. **Recuperação de áreas degradadas: estudo de caso.** In: Meio ambiente e carvão – Impactos da exploração e utilização. TEXEIRA, E. C.; PIRES, M. J. R. (coordenadores) – FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental, v. 2, p. 99 - 113, 2002.

RIOS, 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 of Hazardous Materials, v. 156, p. 23 – 25, 2008.

RIO GRANDE DO SUL. CONSEMA – Consema Estadual do Meio Ambiente. **Resolução CONSEMA nº 128.** Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Conselho Estadual do Meio Ambiente. p. 9, em vigor desde 24 de novembro de 2006.

RODRIGUEZ, M. T. R.; MACHADO, N. A. F.; LEONARDI, S. M.; PELLINI, G. F.; ABEL, L.; PEDROZO, C.; BRUSCHI, W.; FONSECA, O. M.; OLIVEIRA, M. E.; ATZ, V. L. **Parâmetros físicos e químicos das águas superficiais e avaliação da atividade bacteriana em ambientes lóticos receptores de drenagem de mineração de carvão.** In: Meio ambiente e carvão – Impactos da exploração e utilização. TEIXEIRA, E. C.; PIRES, M. J. R. (coordenadores) – FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental, Ed. Universidade. Porto Alegre, p. 492 – 553, 2000.

ROSA, J. J. **Estação de tratamento de efluentes da drenagem ácida da Mina do Recreio.** Relatório técnico da empresa Aquafloat, p. 54, Porto Alegre, 2008.

RUBIO, J., DA SILVA, R.D.R., DA SILVEIRA, A.N. **Técnicas para tratamento e aproveitamento de águas ácidas residuais da mineração de carvão.** III Workshop gestão e reuso de água na indústria. Florianópolis, Santa Catarina, 2007.

SALOMONS, W. **Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions e prevention.** Journal of Geochemical Exploration, v. 52. p. 5 -23, 1995.

SAMPAIO, C. H. **Beneficiamento.** In: Meio ambiente e carvão – Impactos da exploração e utilização. TEIXEIRA, E. C.; PIRES, M. J. R. (coordenadores) – FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental, v. 2, p. 29 - 43, 2002.

SAMPAIO, J.A. **Calcário e dolomito.** CETEM – Centro de Tecnologia Mineral da Ciência e da Tecnologia. v. 16. p. 363 – 387. Rio de Janeiro, 2008.

SANCHEZ, J. **Estudo de concentração e da mobilidade dos elementos metálicos nas cinzas da usina termoeétrica de Candiota.** Geoquímica Brasil. v. 8(1). p. 41 – 50, 1994.

SANTOMARTINO, S., WEBB, J.A. **Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron.** Applied Geochemistry, v. 22, p. 1660 – 1674, 2007.

SANTOS, E. L.; MACIEL, L. A. C.; ZIR, J. A. **Distritos mineiros do Estado do Rio Grande do Sul.** DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral, p. 13 - 14, 1998.

SCHNEIDER, C. H. **Controle da drenagem ácida de mina na mineração de carvão em Santa Catarina: Caso da mina UM II – Verdinho.** Dissertação de Mestrado - PPGEM - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais – UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 133, Porto Alegre, 2006.

SHINZATO, M. C. **Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica.** Revista do Instituto Geológico, São Paulo, v. 27, p. 65 – 78, 2007.

SILVA, J. **Biomonitoramento de regiões mineradoras de carvão do rio grande do sul – avaliação da genotoxicidade através de roedores nativos** – Tese de Doutorado – Programa de Pós-graduação em Genética e Biologia Molecular – UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 118, 1999.

SILVA, R. A. **Recuperação hidrometalúrgica de metais da drenagem ácida de minas por precipitação seletiva.** Tese de Doutorado – PPGEM - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais – UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 129, Porto Alegre, 2010.

SILVA, R. D. R. **Interações de íons sulfato com sais de alumínio em soluções ácidas. Estudo básico e aplicações ambientais.** Tese de Doutorado – PPGEM - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais – UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 125, 2011.

SILVEIRA, A. N., SILVA, R., RUBIO, J. **Treatment of acid mine drainage (AMD) in South Brazil: comparative active processes and water reuse.** International Journal of Mineral Processing, v. 93(2), p. 103 - 109, 2009.

SINDIRAÇÕES – Sindicato Nacional da Indústria de Alimentação Animal. **Compêndio brasileiro de alimentação animal.** Ed. Stilo, v. 4, p. 212 – 214, 2013.

SINGER, P. E.; STUMM, W. **Acid mine drainage: The rate determining step.** Science, v. 167, p. 1121 - 1123, 1970.

SKOUSEN, J. G.; SEXTONE, A.; ZIEMKIEWICZ, P.F.: **Acid mine drainage control and treatment. Reclamation of drastically disturbed lands american society of agronomy and american society for surface mining and reclamation.** Agronomy, v. 41, p. 131 – 168, 2000.

SKOUSEN, J.; SEXTONE, A.; GARBUTT, K.; SENCINDIVER, J.; **Wetlands for treating acid mine drainage.** In: Acid mine drainage control and treatment. v. 2, seção 3, capítulo 24, compiled by J. G. Skousen and P.F. Ziemkiewicz, West Virginia University, p. 249 - 260, 1996.

SKOUSEN, J.; ROSE, A.; GEIDEL, G.; FOREMAN, J.; EVANS, R.; HELLIER, W. *et al.* **A handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage.** Morgantown, West Virgin: The National Mine Land Reclamation Center, West Virginia University, p. 131, 1998.

SMITH, K.S., AND PLUMLEE, G.S., **Predicting water contamination from metal mines and mining wastes International Land Reclamation and Mine drainage Conference,** Pittsburgh, P.A., International . Workshop 2 notes, p. 94 – 264, 1994.

SOARES, P. S. M. **Projeto conceitual para recuperação ambiental da bacia carbonífera sul catarinense.** CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, v. 3, p. 58, Santa Catarina, 2001. Disponível em: <http://www.carvaomineral.com.br/abcm/conteudo/ma_ambiental/volume_001.pdf>. Acesso em: 01 set. 2015.

SOARES, P.S.M.; TRINDADE, R.B.E. **Sistemas passivos abióticos para o tratamento de drenagens ácidas de mina (DAM). Contribuição técnica elaborada para o seminário Brasil-Canadá e recuperação ambiental de áreas mineradas.** v. 1, p. 273 – 290, Florianópolis, 2003.

SOUZA, V. P. **Formação de barreira geoquímica para abatimento de drenagens ácidas de pilhas de estéril piritoso.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Mineral – Escola Técnica da Universidade de São Paulo, p. 143, São Paulo, 2001.

STUMM, W.; MORGAN, J.J., **Aquatic chemistry**, 3rd. edition, Wiley Interscience, New York, p. 1 - 22, 1996.

STYLIANOU, M. A.; HADJICONSTANTINO, M. P.; INGLEZAKIS, V. J.; MOUSTAKAS, K. G.; LOIZIDOU, M. D. **Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column.** Journal of Hazardous Materials, v. 143(1), p. 575 - 581. 2007.

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.

TEDESCHI, L. R. **Hidrogeoquímica e hidrologia do reservatório na cava da mina Osamu Utsumi do complexo Minerio-Industrial do Planalto de Poços de Caldas, Caldas/MG -** Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-graduação em Recursos Naturais - Ouro Preto, Universidade Federal de Ouro Preto, p. 123, 2005.

TEIXEIRA, C. M.; RAMIRES, I.; GARCIA J. R.; O.; GUASTALDI, A. C. **Aplicação de técnicas eletroquímicas no estudo da dissolução oxidativa da covelita por *Thiobacillus ferrooxidans*.** Química Nova, v. 25.1, p. 20 – 26, 2002.

TRINDADE, R. B. E.; SOARES, P. S. M.; RIZZO, A. C. L. **Remoção de manganês residual contido em efluentes aquosos de mineração.** In: XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 15 - 18 jun. Anais, Florianópolis, p. 1 – 7. 2004.

UBALDO, M.O.; SOUZA; V.P. **Controle e mitigação dos impactos da drenagem ácida das operações de mineração.** CETEM - Centro de Tecnologia Mineral. v. 1, p. 129 – 151, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <http://abes-dn.org.br/publicacoes/rbciamb/PDFs/28-05_Materia_3_artigos351.pdf>. Acesso em: 07 out. 2015.

VECCHIO, G. R. **Avaliação da contribuição antrópica proveniente das atividades de mineração de carvão na bacia hidrográfica do Arroio do Conde, Região do Baixo Jacuí-RS.** Dissertação de Mestrado – PPGEM - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais – UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 126, 2001.

VOLOSKY, B. **Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions.** Biotechnology Letters. v. 10. n. 2, p. 135 – 149. 1988.

WATERLOO, Brasil Ltda. **Avaliação hidrogeológica e modelagem matemática – Campo Morozini.** Companhia Siderúrgica Nacional. v.191(01), p. 47, 2001.

WATZLAF, G. R., SCHROEDER, K. T., KLEINMANN, R. L.; KAIRIES, C. L. **The passive treatment of coal mine drainage.** United States Department of Energy National Energy Technology Laboratory Internal Publication, p.1 - 2, 2004. Disponível em: <http://robertkleinmann.com/images/2004_DOEPassiveTreatment_of_Coal_Mine_Drainage_NETL-1202.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2015.

WORLD COAL INSTITUTE. **The Coal Resource: a comprehensive overview of coal.** London, p. 44, 2005. Disponível em: <<http://www.worldcoal.org>>. Acesso em: 15 ago. 2014.

YONG, R. N.; GALVEZ-CLOUTIER, R.; PHADUNGCHWIT, Y. **A selective sequential extraction analysis of heavy metal retention in soil Canadian Geotechnical.** Canadian Geotechnical Journal, v. 30, p. 834 – 847, 1993.

YOUNGER, P. L.; BANWART, S. A.; HEDIN, R. S. **Mine Water: Hydrology, pollution, remediation.** In: Environmental Pollution Series: dordrech kluwer Academic Publishers. ALLOWAY, B. J. e TREVORS, J. T. (editores). p. 442, 2002.

ZIEMKIEWICZ, P. F.; SKOUSEN, J. **Overview of acid mine drainage at source: control strategies.** In: SKOUSEN, J.; ZIEMKIEWICZ, P. F. Compilers. Acid mine drainage: control and treatment. v. 295, p. 69 – 78, Morgantown, 1996.

ZIEMKIEWICZ, P.F., **Acid Mine drainage treatment with armored limestone in open channels.** Journal of Environmental Quality, v. 26. p. 1017 – 1024, 1997.

ZIEMKIEWICZ, P.F.; BRANT, D. L. **The Casselman River restoration project.** In: Proceedings, Eighteenth West Virginia surface mine drainage task force symposium, 15 – 16 april 1996, Morgantown, West Virginia, p. 15 – 16, 1996.

ZIEMKIEWICZ, P.F.; SKOUSEN, J.; LOVETT, R. **Open limestone channels for treating acid mine drainage: a new look at a old idea.** Ed. Green Lands. v. 24(4), p. 36 – 41, 1994.

ZOU, W.; HAN, R.; LI, H.; LI, Y.; SHI, J. **Characterization and properties of manganese oxide coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) and lead(II) ions from solution.** *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 51, p. 534 – 541, 2006.

ANEXO A

Produto: WATERCEL ZF-0410

Lote: 216.2015.06/61

Fabricação: 06/2015

Validade: 06/2018



LAUDO 26091

Composição Química**Análise Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios X**

Perda ao fogo	10,00 %	Na₂O	1,36 %
SiO₂	66,86 %	K₂O	2,45 %
Al₂O₃	11,40 %	MnO	2,18 %
Fe₂O₃	1,81 %	P₂O₅	0,02 %
TiO₂	0,20 %	ZnO	0,07 %
CaO	2,17 %	CuO	0,05 %
MgO	0,70 %		

Composição Física

Cor	Marrom	Ponto de fusão	1.300 °C
Granulometria	0,4 – 1,0 mm	Densidade aparente	0,98 g/cm ³
pH	3,8		

Giovanna Calabria

 Supervisora de Qualidade

Produto: WATERCEL ZN 3,0 a 8,0

Lote: 102.9/7950.0438.410.011

Fabricação: 12/2014

Validade: 12/2017



LAUDO – 6909

Composição Química

Análise Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios X

Perda ao fogo	10,49 %	Na₂O	1,04 %
SiO₂	69,24 %	K₂O	1,75 %
Al₂O₃	11,83 %	MnO	<0,01 %
Fe₂O₃	1,98 %	P₂O₅	0,01 %
TiO₂	0,22 %	ZnO	0,10 %
CaO	2,58 %	CuO	< 0,01 %
MgO	0,98 %		

Composição Física

Cor	Verde pistache	Ponto de fusão	1.300 °C
Granulometria	3,0 – 8,0	Densidade aparente	0,98 g/cm ³
Capacidade de troca catiônica (CTC)	1,57 meq.g ⁻¹	pH	5,9

Giovanna Calabria

Supervisora de Qualidade

ANEXO B

Resultados analíticos do calcário CD-I – Amostra 01

DADOS DA AMOSTRA		
Descrição da Amostra: AMOSTRA 01 - Calcário Dolomítico CD-I		
Ponto de Coleta: Dagoberto Barcellos S/A - Caçapava do Sul - RS		
Data da coleta: Não Consta	Data de entrada no laboratório: 20/03/2015	
Coletor: Daniela da Silva	Nº Amostra Lab.: 99042	
ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS		
Parâmetros	Resultados	Métodos Analíticos
Poder de Neutralização (PN) (% CaCO ₃ Eq)	102,9	Volumétrico ⁽¹⁾
Solubilidade em HCl (1:1) (% m/m)	97,5	Gravimétrico ⁽²⁾

Resultados analíticos do calcário CD-I – Amostra 02 – Duplicata

DADOS DA AMOSTRA		
Descrição da Amostra: AMOSTRA 02 - Calcário Dolomítico CD-I		
Ponto de Coleta: Dagoberto Barcellos S/A - Caçapava do Sul - RS		
Data da coleta: Não Consta	Data de entrada no laboratório: 20/03/2015	
Coletor: Daniela da Silva	Nº Amostra Lab.: 99043	
ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS		
Parâmetros	Resultados	Métodos Analíticos
Poder de Neutralização (PN) (% CaCO ₃ Eq)	102,8	Volumétrico ⁽¹⁾
Solubilidade em HCl (1:1) (% m/m)	97,6	Gravimétrico ⁽²⁾

Resultados analíticos do calcário CD-II – Amostra 01

DADOS DA AMOSTRA		
Descrição da Amostra: AMOSTRA 01 - Calcário Dolomítico CD-II		
Ponto de Coleta: Unical - Pantano Grande - RS		
Data da coleta: Não Consta	Data de entrada no laboratório: 20/03/2015	
Coletor: Daniela da Silva	Nº Amostra Lab.: 99044	
ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS		
Parâmetros	Resultados	Métodos Analíticos
Poder de Neutralização (PN) (% CaCO ₃ Eq)	71,9	Volumétrico ⁽¹⁾
Solubilidade em HCl (1:1) (% m/m)	65,6	Gravimétrico ⁽²⁾

Resultados analíticos do calcário CD-II – Amostra 02 - Duplicata

DADOS DA AMOSTRA		
Descrição da Amostra: AMOSTRA 02 - Calcário Dolomítico CD-II		
Ponto de Coleta: Unical - Pantano Grande - RS		
Data da coleta: Não Consta	Data de entrada no laboratório: 20/03/2015	
Coletor: Daniela da Silva	Nº Amostra Lab.: 99046	
ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS		
Parâmetros	Resultados	Métodos Analíticos
Poder de Neutralização (PN) (% CaCO ₃ Eq)	72,0	Volumétrico ⁽¹⁾
Solubilidade em HCl (1:1) (% m/m)	64,8	Gravimétrico ⁽²⁾

Resultados analíticos do calcário CC-I – Amostra 01

DADOS DA AMOSTRA		
Descrição da Amostra: AMOSTRA 01 - Calcário Calcítico CC-I		
Ponto de Coleta: Rat Moll - Treinta y Tres - Uruguai		
Data da coleta: Não Consta	Data de entrada no laboratório: 20/03/2015	
Coletor: Daniela da Silva	Nº Amostra Lab.: 99047	
ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS		
Parâmetros	Resultados	Métodos Analíticos
Poder de Neutralização (PN) (% CaCO ₃ Eq)	89,0	Volumétrico ⁽¹⁾
Solubilidade em HCl (1:1) (% m/m)	90,2	Gravimétrico ⁽²⁾

Resultados analíticos do calcário CC-I – Amostra 02 – Duplicata

DADOS DA AMOSTRA		
Descrição da Amostra: AMOSTRA 02 - Calcário Calcítico CC-I		
Ponto de Coleta: Rat Moll - Treinta y Tres - Uruguai		
Data da coleta: Não Consta	Data de entrada no laboratório: 20/03/2015	
Coletor: Daniela da Silva	Nº Amostra Lab.: 99048	
ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS		
Parâmetros	Resultados	Métodos Analíticos
Poder de Neutralização (PN) (% CaCO ₃ Eq)	90,2	Volumétrico ⁽¹⁾
Solubilidade em HCl (1:1) (% m/m)	90,2	Gravimétrico ⁽²⁾

Resultados analíticos do calcário CC-II – Amostra 01

DADOS DA AMOSTRA		
Descrição da Amostra: AMOSTRA 01 - Calcário Calcítico CC-II		
Ponto de Coleta: Calcário Andreazza - Vila Nova do Sul - RS		
Data da coleta: Não Consta	Data de entrada no laboratório: 20/03/2015	
Coletor: Daniela da Silva	Nº Amostra Lab.: 99049	
ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS		
Parâmetros	Resultados	Métodos Analíticos
Poder de Neutralização (PN) (% CaCO ₃ Eq)	86,3	Volumétrico ⁽¹⁾
Solubilidade em HCl (1:1) (% m/m)	90,0	Gravimétrico ⁽²⁾

Resultados analíticos do calcário CC-II – Amostra 02 – Duplicata

DADOS DA AMOSTRA		
Descrição da Amostra: AMOSTRA 02 - Calcário Calcítico CC-II		
Ponto de Coleta: Calcário Andreazza - Vila Nova do Sul - RS		
Data da coleta: Não Consta	Data de entrada no laboratório: 20/03/2015	
Coletor: Daniela da Silva	Nº Amostra Lab.: 99050	
ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS		
Parâmetros	Resultados	Métodos Analíticos
Poder de Neutralização (PN) (% CaCO ₃ Eq)	87,8	Volumétrico ⁽¹⁾
Solubilidade em HCl (1:1) (% m/m)	91,0	Gravimétrico ⁽²⁾

ANEXO C

Resultados analíticos da DAM+CD-I – Amostra 01

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CD-I- Amostra01		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	30/07/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	31/07/2015 15:28	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	11/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	94
Alcalinidade Total	mg/L	0	0
Ferro Total	µg/L	10	8390
Alumínio Total	µg/L	10	2640
Manganês Total	µg/L	10	840

Resultados analíticos da DAM+CD-I – Amostra 01 - Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CD-I- Amostra01		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	30/07/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	31/07/2015 15:32	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	11/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	98
Alcalinidade Total	mg/L	0	0
Ferro Total	µg/L	10	8450
Alumínio Total	µg/L	10	2650
Manganês Total	µg/L	10	840

Resultados analíticos da DAM+CD-I – Amostra 02

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CD-I - Amostra 02		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	30/07/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	31/07/2015 15:25	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	11/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	27
Alcalinidade Total	mg/L	0	0
Ferro Total	µg/L	10	6920
Alumínio Total	µg/L	10	2100
Manganês Total	µg/L	10	945

Resultados analíticos da DAM+CD-I – Amostra 02 - Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CD-I - Amostra 02		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	30/07/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	31/07/2015 15:20	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	11/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	27
Alcalinidade Total	mg/L	0	0
Ferro Total	µg/L	10	5710
Alumínio Total	µg/L	10	2100
Manganês Total	µg/L	10	942

Resultados analíticos da DAM+CD-I – Amostra 03

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CD-I- Amostra 03		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	30/07/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	31/07/2015 15:18	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	11/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	< 5
Alcalinidade Total	mg/L	5	8,49
Ferro Total	µg/L	10	4410
Alumínio Total	µg/L	10	1120
Manganês Total	µg/L	10	857

Resultados analíticos da DAM+CD-I – Amostra 03 - Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CD-I- Amostra 03		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	30/07/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	31/07/2015 15:19	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	11/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	< 5
Alcalinidade Total	mg/L	5	9,31
Ferro Total	µg/L	10	4220
Alumínio Total	µg/L	10	1050
Manganês Total	µg/L	10	818

Resultados analíticos da DAM+CD-I – Amostra 04

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CD-I- Amostra 04		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	30/07/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	31/07/2015 15:15	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	11/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	< 5
Alcalinidade Total	mg/L	5	11,3
Ferro Total	µg/L	10	2940
Alumínio Total	µg/L	10	627
Manganês Total	µg/L	10	804

Resultados analíticos da DAM+CD-I – Amostra 04 - Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CD-I- Amostra 04		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	30/07/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	31/07/2015 15:17	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	11/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	< 5
Alcalinidade Total	mg/L	5	10,6
Ferro Total	µg/L	10	3020
Alumínio Total	µg/L	10	601
Manganês Total	µg/L	10	794

Resultados analíticos da DAM+CD-I – Amostra 05

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CD-I - Amostra 05		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	30/07/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	31/07/2015 15:13	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	11/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	< 5
Alcalinidade Total	mg/L	5	15,1
Ferro Total	µg/L	10	1580
Alumínio Total	µg/L	10	306
Manganês Total	µg/L	10	721

Resultados analíticos da DAM+CD-I – Amostra 05 – Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CD-I - Amostra 05		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	30/07/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	31/07/2015 15:14	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	11/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	< 5
Alcalinidade Total	mg/L	5	15,8
Ferro Total	µg/L	10	1570
Alumínio Total	µg/L	10	265
Manganês Total	µg/L	10	744

Resultados analíticos da DAM+CD-I – Amostra 06

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CD-I- Amostra 06		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	30/07/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	31/07/2015 15:12	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	11/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	< 5
Alcalinidade Total	mg/L	5	19,8
Ferro Total	µg/L	10	769
Alumínio Total	µg/L	10	81,5
Manganês Total	µg/L	10	689

Resultados analíticos da DAM+CD-I – Amostra 06 – Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CD-I- Amostra 06		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	30/07/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	31/07/2015 15:29	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	11/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	< 5
Alcalinidade Total	mg/L	5	21,1
Ferro Total	µg/L	10	781
Alumínio Total	µg/L	10	118
Manganês Total	µg/L	10	707

ANEXO D

Resultados analíticos da DAM+CC-II – Amostra 01

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CC-II - Amostra 01		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	06/08/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	07/08/2015 15:46	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	14/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	57
Alcalinidade Total	mg/L	0	0
Alumínio	mg/L	0,01	1,69
Ferro	mg/L	0,01	3,34
Manganês	mg/L	0,01	0,678

Resultados analíticos da DAM+CD-II – Amostra 01 - Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CC-II - Amostra 01		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	06/08/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	07/08/2015 15:47	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	14/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	60
Alcalinidade Total	mg/L	0	0
Alumínio	mg/L	0,01	1,73
Ferro	mg/L	0,01	3,36
Manganês	mg/L	0,01	0,693

Resultados analíticos da DAM+CC-II – Amostra 02

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CC-II - Amostra 02		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	06/08/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	07/08/2015 15:49	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	14/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	< 5
Alcalinidade Total	mg/L	5	107
Alumínio	mg/L	0,01	1,52
Ferro	mg/L	0,01	3,05
Manganês	mg/L	0,01	0,669

Resultados analíticos da DAM+CD-II – Amostra 02 – Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CC-II - Amostra 02		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	06/08/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	07/08/2015 15:48	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	20/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	< 5
Alcalinidade Total	mg/L	5	106
Alumínio	mg/L	0,01	1,54
Ferro	mg/L	0,01	3,09
Manganês	mg/L	0,01	0,696

Resultados analíticos da DAM+CC-II – Amostra 03

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CC-II - Amostra 03		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	06/08/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	07/08/2015 15:50	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	14/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	< 5
Alcalinidade Total	mg/L	5	79,8
Alumínio	mg/L	0,01	1,45
Ferro	mg/L	0,01	2,76
Manganês	mg/L	0,01	0,628

Resultados analíticos da DAM+CD-II – Amostra 03 – Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CC-II - Amostra 03		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	06/08/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	07/08/2015 15:51	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	14/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	< 5
Alcalinidade Total	mg/L	5	70,8
Alumínio	mg/L	0,01	1,46
Ferro	mg/L	0,01	2,71
Manganês	mg/L	0,01	0,655

Resultados analíticos da DAM+CC-II – Amostra 04

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CC-II - Amostra 04		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	06/08/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	07/08/2015 15:52	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	14/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	< 5
Alcalinidade Total	mg/L	5	82,0
Alumínio	mg/L	0,01	0,954
Ferro	mg/L	0,01	1,89
Manganês	mg/L	0,01	0,584

Resultados analíticos da DAM+CD-II – Amostra 04 – Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CC-II - Amostra 04		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	06/08/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	07/08/2015 15:53	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	14/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	< 5
Alcalinidade Total	mg/L	5	80,0
Alumínio	mg/L	0,01	1,00
Ferro	mg/L	0,01	1,99
Manganês	mg/L	0,01	0,595

Resultados analíticos da DAM+CC-II – Amostra 05

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CC-II - Amostra 05		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	06/08/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	07/08/2015 15:53	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	14/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	< 5
Alcalinidade Total	mg/L	5	40,8
Alumínio	mg/L	0,01	0,356
Ferro	mg/L	0,01	0,664
Manganês	mg/L	0,01	0,498

Resultados analíticos da DAM+CD-II – Amostra 05 – Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CC-II - Amostra 05		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	06/08/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	07/08/2015 16:01	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	14/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	< 5
Alcalinidade Total	mg/L	5	43,2
Alumínio	mg/L	0,01	0,328
Ferro	mg/L	0,01	0,631
Manganês	mg/L	0,01	0,489

Resultados analíticos da DAM+CC-II – Amostra 06

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CC-II - Amostra 06		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	10/08/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	10/08/2015 16:48	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	17/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	< 5
Alcalinidade Total	mg/L	5	35,3
Alumínio	mg/L	0,01	0,171
Ferro	mg/L	0,01	0,417
Manganês	mg/L	0,01	0,450

Resultados analíticos da DAM+CD-II – Amostra 06 - Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	DAM-I+CC-II - Amostra 06		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	10/08/2015
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	10/08/2015 16:54	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	17/08/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	< 5
Alcalinidade Total	mg/L	5	34,0
Alumínio	mg/L	0,01	0,190
Ferro	mg/L	0,01	0,446
Manganês	mg/L	0,01	0,457

ANEXO E

Resultados analíticos da DAM+CC-II/ZN-3080 – Amostra 01

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 01 – DAM-I+ 100% CC-II + 15% ZN 3080		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	15/09/2015 09:11:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	16/09/2015 16:31	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	23/09/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	103
Alcalinidade Total	mg/L	0	0
Alumínio	mg/L	0,01	1,70
Ferro	mg/L	0,01	3,62
Manganês	mg/L	0,01	1,19

Resultados analíticos da DAM+CD-II/ZN-3080 – Amostra 01 - Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 01 – DAM-I100% CC - II+15% zn3080		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	15/09/2015 09:11:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	16/09/2015 16:26	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	23/09/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	99
Alcalinidade Total	mg/L	0	0
Alumínio	mg/L	0,01	1,69
Ferro	mg/L	0,01	3,54
Manganês	mg/L	0,01	1,18

Resultados analíticos da DAM+CC-II/ZN-3080 – Amostra 02

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 02 – DAM-I+100% CC-II + 15% ZN 3080		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	15/09/2015 09:57:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	16/09/2015 16:36	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	23/09/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	13
Alcalinidade Total	mg/L	5	30,7
Alumínio	mg/L	0,01	5,93
Ferro	mg/L	0,01	3,27
Manganês	mg/L	0,01	0,889

Resultados analíticos da DAM+CD-II/ZN-3080 – Amostra 02 - Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 02 – DAM-I+100% CC-II + 15% ZN 3080		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	15/09/2015 09:57:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	16/09/2015 16:34	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	23/09/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	12
Alcalinidade Total	mg/L	5	31,6
Alumínio	mg/L	0,01	5,84
Ferro	mg/L	0,01	3,31
Manganês	mg/L	0,01	0,928

Resultados analíticos da DAM+CC-II/ZN-3080 – Amostra 03

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 03 – DAM-I+ 100% CC-II + 15% ZN 3080		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	15/09/2015 10:33:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	16/09/2015 16:39	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	24/09/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	10
Alcalinidade Total	mg/L	5	31,0
Alumínio	mg/L	0,01	3,69
Ferro	mg/L	0,01	2,10
Manganês	mg/L	0,01	0,884

Resultados analíticos da DAM+CD-II/ZN-3080 – Amostra 03 - Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 03 – DAM-I+ 100% CC-II + 15% ZN 3080		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	15/09/2015 10:33:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	16/09/2015 16:42	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	23/09/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	13
Alcalinidade Total	mg/L	5	31,1
Alumínio	mg/L	0,01	3,77
Ferro	mg/L	0,01	1,95
Manganês	mg/L	0,01	0,884

Resultados analíticos da DAM+CC-II/ZN-3080 – Amostra 04

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 04 – DAM-I+100% CC-II + 15% ZN 3080		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	15/09/2015 12:23:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	16/09/2015 16:47	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	24/09/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	12
Alcalinidade Total	mg/L	5	33,9
Alumínio	mg/L	0,01	0,621
Ferro	mg/L	0,01	0,485
Manganês	mg/L	0,01	0,744

Resultados analíticos da DAM+CD-II/ZN-3080 – Amostra 04 - Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 04 – DAM-I+100% CC-II + 15% ZN 3080		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	15/09/2015 12:23:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	16/09/2015 16:45	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	24/09/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	12
Alcalinidade Total	mg/L	5	34,3
Alumínio	mg/L	0,01	0,697
Ferro	mg/L	0,01	0,496
Manganês	mg/L	0,01	0,727

Resultados analíticos da DAM+CC-II/ZN-3080 – Amostra 05

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 05 – DAM-I+100% CC-II + 15% ZN 3080		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	15/09/2015 16:47:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	16/09/2015 16:49	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	24/09/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	13
Alcalinidade Total	mg/L	5	37,6
Alumínio	mg/L	0,01	0,511
Ferro	mg/L	0,01	0,399
Manganês	mg/L	0,01	0,585

Resultados analíticos da DAM+CD-II/ZN-3080 – Amostra 05 - Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 05 – DAM-I+100% CC-II + 15% ZN 3080		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	15/09/2015 16:47:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	16/09/2015 16:52	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	23/09/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	15
Alcalinidade Total	mg/L	5	37,6
Alumínio	mg/L	0,01	0,598
Ferro	mg/L	0,01	0,410
Manganês	mg/L	0,01	0,593

Resultados analíticos da DAM+CC-II/ZN-3080 – Amostra 06

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 06 – DAM-I+100% CC-II + 15% ZN 3080		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	16/09/2015 13:31:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	17/09/2015 14:05	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	01/10/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	11
Alcalinidade Total	mg/L	5	42,4
Alumínio	mg/L	0,01	0,104
Ferro	mg/L	0,01	0,173
Manganês	mg/L	0,01	0,413

Resultados analíticos da DAM+CD-II/ZN-3080 – Amostra 06 - Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 06 – DAM-I+100% CC-II + 15% ZN 3080		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	16/09/2015 13:31:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	17/09/2015 13:51	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	01/10/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	10
Alcalinidade Total	mg/L	5	41,4
Alumínio	mg/L	0,01	0,117
Ferro	mg/L	0,01	0,178
Manganês	mg/L	0,01	0,418

ANEXO F

Resultados analíticos da DAM+CC-II/ZF-0410 – Amostra 01

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 01 – DAM-I+100% CC-II + 15% ZF 0410		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	16/09/2015 14:39:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	17/09/2015 14:00	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	01/10/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	101
Alcalinidade Total	mg/L	0	0
Alumínio	mg/L	0,01	1,57
Ferro	mg/L	0,01	4,43
Manganês	mg/L	0,01	1,08

Resultados analíticos da DAM+CD-II/ZF-0410 – Amostra 01 – Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 01 – DAM-I+100%CC - II + 15% ZF0410		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	16/09/2015 14:39:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	17/09/2015 13:41	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	01/10/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	90
Alcalinidade Total	mg/L	0	0
Alumínio	mg/L	0,01	1,61
Ferro	mg/L	0,01	4,51
Manganês	mg/L	0,01	1,10

Resultados analíticos da DAM+CC-II/ZF-0410 – Amostra 02

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 02 – DAM-I+100% CC-II + 15% ZF 0410		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	16/09/2015 16:31:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	17/09/2015 13:45	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	01/10/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	11
Alcalinidade Total	mg/L	5	29,2
Alumínio	mg/L	0,01	3,47
Ferro	mg/L	0,01	1,93
Manganês	mg/L	0,01	2,47

Resultados analíticos da DAM+CD-II/ZF-0410 – Amostra 02 – Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 02 – DAM-I+100% CC-II + 15% ZF 0410		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	16/09/2015 16:31:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	17/09/2015 13:46	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	01/10/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	9
Alcalinidade Total	mg/L	5	30,5
Alumínio	mg/L	0,01	3,47
Ferro	mg/L	0,01	1,97
Manganês	mg/L	0,01	2,56

Resultados analíticos da DAM+CC-II/ZF-0410 – Amostra 03

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 03 – DAM-I+100% CC-II + 15% ZF 0410		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	16/09/2015 17:05:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	17/09/2015 13:47	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	01/10/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	6
Alcalinidade Total	mg/L	5	27,3
Alumínio	mg/L	0,01	2,44
Ferro	mg/L	0,01	1,38
Manganês	mg/L	0,01	1,78

Resultados analíticos da DAM+CD-II/ZF-0410 – Amostra 03 – Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 03 – DAM-I+100% CC-II + 15% ZF 0410		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	16/09/2015 17:05:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	17/09/2015 13:50	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	01/10/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	6
Alcalinidade Total	mg/L	5	26,8
Alumínio	mg/L	0,01	2,34
Ferro	mg/L	0,01	1,34
Manganês	mg/L	0,01	1,70

Resultados analíticos da DAM+CC-II/ZF-0410 – Amostra 04

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 04 – DAM-I+100% CC-II + 15% ZF 0410		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	17/09/2015 09:40:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	18/09/2015 14:54	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	01/10/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	7
Alcalinidade Total	mg/L	5	27,9
Alumínio	mg/L	0,01	1,03
Ferro	mg/L	0,01	0,726
Manganês	mg/L	0,01	0,761

Resultados analíticos da DAM+CD-II/ZF-0410 – Amostra 04 – Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 04 – DAM-I+100% CC-II + 15% ZF 0410		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	17/09/2015 09:40:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	18/09/2015 14:53	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	01/10/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	7
Alcalinidade Total	mg/L	5	31,6
Alumínio	mg/L	0,01	1,00
Ferro	mg/L	0,01	0,680
Manganês	mg/L	0,01	0,683

Resultados analíticos da DAM+CC-II/ZF-0410 – Amostra 05

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 05 – DAM-I+ 100% CC-II + 15% ZF 0410		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	17/09/2015 14:52:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	18/09/2015 14:59	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	01/10/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	8
Alcalinidade Total	mg/L	5	25,4
Alumínio	mg/L	0,01	< 0,01
Ferro	mg/L	0,01	0,0799
Manganês	mg/L	0,01	0,0525

Resultados analíticos da DAM+CD-II/ZF-0410 – Amostra 05 – Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 05 – DAM-I+ 100% CC-II + 15% ZF 0410		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	17/09/2015 14:52:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	18/09/2015 15:00	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	01/10/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	9
Alcalinidade Total	mg/L	5	31,1
Alumínio	mg/L	0,01	< 0,01
Ferro	mg/L	0,01	0,0827
Manganês	mg/L	0,01	0,0497

Resultados analíticos da DAM+CC-II/ZF-0410 – Amostra 06

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 06 – DAM-I+100% CC-II + 15% ZF 0410		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	17/09/2015 19:51:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	18/09/2015 15:02	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	01/10/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	9
Alcalinidade Total	mg/L	5	33,7
Alumínio	mg/L	0,01	< 0,01
Ferro	mg/L	0,01	0,0670
Manganês	mg/L	0,01	0,0286

Resultados analíticos da DAM+CD-II/ZF-0410 – Amostra 06 – Duplicata

<i>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</i>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	Amostra 06 – DAM-I+100% CC-II + 15% ZF 0410		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Efluente		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	17/09/2015 19:51:00
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	18/09/2015 14:51	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	01/10/2015

RESULTADOS PARA A AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos
Acidez Total	mg/L	5	10
Alcalinidade Total	mg/L	5	34,4
Alumínio	mg/L	0,01	< 0,01
Ferro	mg/L	0,01	0,0603
Manganês	mg/L	0,01	0,0268