

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Tese de doutorado

**ESTUDO DA ECOTOXICIDADE DE EFLUENTES DA MINERAÇÃO DE
CARVÃO E A APLICAÇÃO DE ADSORVENTES ALTERNATIVOS EM
ASSOCIAÇÃO COM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA
NA REMOÇÃO DE METAIS E HPAs**

Rafael M. Lattuada

**Orientador: Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos
Co-orientador: Profa. Dra. Maria do Carmo R. Peralba**

Julho de 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de doutorado

**ESTUDO DA ECOTOXICIDADE DE EFLUENTES DA MINERAÇÃO DE
CARVÃO E A APLICAÇÃO DE ADSORVENTES ALTERNATIVOS EM
ASSOCIAÇÃO COM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA
NA REMOÇÃO DE METAIS E HPAs**

Rafael M. Lattuada

Tese a ser apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor em química

Orientador: Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos

Co-orientador: Profa. Dra. Maria do Carmo R. Peralba

Julho de 2010

*À minha esposa, Fabiana
e ao meu filho, João Pedro*

Agradecimentos

Ao longo de uma jornada muitas pessoas ajudam, outras nem tanto quanto esperávamos, mas talvez muito mais do que poderiam. Assim agradecer é expor-se ao risco de cometer esquecimentos para com colegas, colaboradores e outras pessoas que cruzaram nosso caminho, e contribuíram, ainda que de forma singela, mas efetiva na finalização de uma etapa importante como esta na vida de qualquer pessoa. Logo, para aqueles que não foram formalmente citados, minhas desculpas e meu muito obrigado.

Porém, há aquelas que não podemos esquecer, pois refletir sobre esta jornada significa relembrar do amparo, do auxílio, da compreensão, da disposição, da boa vontade em ajudar e da tolerância para com nossas falhas e dificuldades, oferecida, além das obrigações profissionais, por estes verdadeiros amigos e/ou companheiros. Pois, para tais virtudes do caráter acredito que não existem títulos capazes de honrá-las, apenas o reconhecimento público do valor que elas têm acima da técnica e do conhecimento acadêmico, razão pela qual faço este agradecimento ao Prof. João Henrique Zimnoch dos Santos, à minha Esposa Fabiana Arenhart Lattuada, ao meu Filho João Pedro Arenhart Lattuada e a meus Familiares.

Agradeço à Professora Maria do Carmo, que acompanha meus passos acadêmicos desde a graduação, passando pelo mestrado e agora junto a esta etapa. À banca examinadora Prof.(a) Dr.(a) Sandra Maria Maia , Prof.(a) Dr.(a) Marçal José Rodrigues Pires, Prof.(a) Dr.(a) Débora Pinheiro Dick e Dr.(a) Elba Calessio Teixeira pelas valorosas contribuições, orientações e sugestões, fundamentais para o rumo da tese, e, evidentemente à banca avaliadora deste tese. Afinal, dispor-se a oferecer suas experiências, conhecimentos, correções e contribuições em uma banca é sempre um exercício de colaboração incondicional, o qual é credor do meu mais sincero muito

*obrigado, pois se esta tarefa remunerada fosse com certeza me faltariam quinhões para
recompensá-los.*

*De outro lado, agradeço ao sistema mantenedor do LNLS, pois este é uma
ferramenta significativa para pesquisas e pesquisadores, de variadas áreas do
conhecimento. Neste sentido, refiro que esta tese foi grandemente favorecida por meio
das horas disponibilizadas pelo LNLS para nossas medidas.*

*Agradeço ainda à vida, que me proporcionou este aprendizado, aos colegas
Rodrigo, Adriano e Angélica pelo auxílio com os dados e outras tarefas correlatas, que
para eles talvez tenham sido singelas, mas que muito me ajudaram. Com gratidão!*

Rafael M. Lattuada

Índice

Introdução.....	17
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
1.1 Pesquisas anteriores: A drenagem ácida de mina e a sua inserção no contexto ambiental da AMREC.....	23
1.2 OBJETIVO GERAL.....	36
1.2.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	36
2. METODOLOGIA.....	38
2.1 Introdução.....	39
2.2 Materiais empregados na determinação de metais dos extratos eluídos através das colunas de casca de arroz, de carvão de casca de arroz por TXRF.....	40
2.3 Testes de adsorção.....	40
2.4 Determinação de metais por TXRF.....	41
2.5 Testes de ecotoxicidade com <i>D. magna</i>	42
2.6 Testes de toxicidade com <i>S. subspicatus</i>	42
2.7 Ensaio de incorporação em blocos de concreto.....	43
2.8 Fotocatálise.....	43
2.9 Solução teste.....	44
2.10 Catalisadores.....	45
2.11 Caracterização elementar dos catalisadores.....	45
2.12 Caracterização estrutural dos catalisadores e adsorventes.....	45
2.13 Caracterização morfológica dos catalisadores e adsorventes.....	46
2.14 Técnicas de análise e coletas de amostras de águas e sedimentos.....	46
3. RIO MÃE LUZIA: ANÁLISES DE ÁGUAS E SEDIMENTOS.....	48
3.1 Introdução.....	49
3.2 Amostragem no Rio Mãe Luzia/SC.....	51
3.3 Análise de metais em fígados de peixe de área sobre influência da mineração.....	67
3.4 Toxicidade de efluentes oriundos da mineração e beneficiamento do carvão.....	69
3.5 Presença de HPAs nos efluentes da mineração e beneficiamento do carvão.....	71
4. ADSORVENTES ALTERNATIVOS.....	74
4.1 Estudo do uso de adsorventes de baixo custo na adsorção de metais.....	75
4.2 Ensaio de adsorção.....	76
4.3 Isotermas de Freundlich e Langmuir.....	82
4.4 Isotermas não lineares.....	88
4.5 Significância ambiental dos resultados dos ensaios de adsorção com materiais de baixo custo.....	99
4.6 Incorporação dos adsorventes saturados com metais em cimento.....	100
5. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	103
5.1 Introdução.....	104
5.2 Fundamentos dos Processos oxidativos avançados (POA).....	106
5.3 Caracterização dos materiais testados como catalisadores.....	110
5.3.1 Espectros de Infravermelho dos materiais catalíticos (DRIFTS).....	110
5.4 Estudos preliminares de fotocatálise.....	114
5.5 Ensaio com soluções sintéticas contendo naftaleno.....	126
5.6 Difração de Raios X.....	133
5.7 Testes de ecotoxicidade com amostras pós fotocatálise heterogênea com TiO ₂ , Al _R /Ti e CCT50%.....	134
5.8 Considerações finais.....	141
6. CONCLUSÕES.....	145

7. ANEXOS.....	146
7.3 Anexo I – PORTARIA FATMA 017/02.....	148
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	150

Índice de Figuras

Figura 1. Imagem do encontro de águas de DAM com corpo receptor e deposição de óxidos e hidróxidos metálicos no sedimento e margens da Lagoa Língua do Dragão - Siderópolis/SC [9]	28
Figura 2. Percentagem de mortalidade, fator de diluição da amostra in natura em triplicata. Transcrito da Ref. [17].	31
Figura 3. Percentagem de mortalidade, fator de diluição da amostra tratado em triplicata. Transcrito da Ref. [17].	32
Figura 4. Espectrograma da análise HPAs (contagem total de íons) no lodo da bacia de decantação com finos do carvão da mineração e beneficiamento. Adaptado de [18].	33
Figura 5. Espectro de TXRF típico de solução de padrões.....	42
Figura 6. Representação esquemática do reator fotocatalítico.....	45
Figura 7. Estações (Pontos P1 – P5) de coleta na Bacia do Rio Araranguá.	54
Figura 8. Ensaios de toxicidade com <i>D. magna</i> das amostras de água dos pontos P1 a P5.....	56
Figura 9. Concentração de metais de P1 a P5 versus CE(50).....	58
Figura 10. log FD versus concentração de ferro dissolvido ao longo P2 – P5.	60
Figura 11. Resultados do teste de toxicidade com <i>D. magna</i> de amostras de sedimento dos pontos 1 a 5; (A) – 24h de exposição; (B) – 48h de exposição. (mort.=mortalidade).....	63
Figura 12. Perfil da concentração de metais nos sedimentos ao longo de P1-P5.	66
Figura 13. Aspecto dos sedimentos secos de P1 a P5.	67
Figura 14. Diagrama de precipitação de hidróxidos metálicos. Fonte: Adaptado da Ref. [51].	68
Figura 15. Espectrograma da análise de HPAs. (A) bacia de decantação (pré-tratamento); (B) pós tratamento por alcalinização/remoção de óxidos e/ou hidróxidos metálicos	73
Figura 16. Influência do tempo de contato sobre C_{eq} para os adsorventes: (A) carvão ativado comercial; (B) carvão de casca de arroz; (C) turfa e (D) casca de arroz.....	79
Figura 17. Influência da massa do adsorvente (pH 1,7) na eluição de 10 mL de solução contendo Cr(III), Mn(II), Fe(II), Zn(II) e Pb(II) em concentração de 24,8 mg	

L⁻¹ e 50 mg L⁻¹ somente para o Ni(II): (A) carvão ativado comercial; (B) carvão de casca de arroz; (C) turfa e (D) casca de arroz.....81

Figura 18. Influência da temperatura na eluição de 10 mL de solução aquosa de Cr(III), Mn(II), Fe(II), Zn(II), e Pb(II) em concentração de 24,8 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹ somente do Ni(II): (A) carvão ativado comercial; (B) carvão de casca de arroz; (C) turfa e (D) casca de arroz..... 82

Figura 19. Variação de energia livre de Gibbs (ΔG) para a adsorção de Cr(III), Mn(II), Fe(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II) em carvão ativado comercial (CAC), carvão de casca de arroz (CCA), turfa e casca de arroz (CA).. 94

Figura 20. Isotermas não-lineares obtidas com solução multielemento..... 96

Figura 21. Espectros de infravermelho do carvão ativado comercial (A), da turfa (B), do carvão de casca de arroz (C) e da casca de arroz (D). 98

Figura 22. Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor. Fonte: Adaptado de [113]. 109

Figura 23. DRIFTS (A) TiO₂/P25; (B) CCT25%; (C) CCT50% e (D) Al_R/Ti..... 111

Figura 24. EDX da Al_R/Ti (tensão de aceleração: 20,0 kV, ampliação: 3×10⁴)..... 112

Figura 25. Microscopia de força atômica: (A) Resíduo de Alumina (Al_R/Ti); (B) CCT25%; (C) CCT50%; (D) TiO₂..... 113

Figura 26. Remoção do azul de metileno (%) com lâmpadas UV de 125 W (A) e 250 W (B) em decorrência do tempo de exposição (300 mg de P-25), [AM]_{inicial} = 20,3 μmol L⁻¹ 115

Figura 27. Remoção do AM obtida com P-25 (TiO₂) e TiO₂ gerado *in situ* sobre carvão (CCT) em teores de 10 e 50 %..... 117

Figura 28. (A) CCA c/ 80 aumentos; (B) CCA c/ 3500 aumentos; (C) CCT25% c/ 80 aumentos; (D) CCT25% c/ 3500 aumentos.....119

Figura 29. Espectros de absorção no UV do efluente do reator oriundos da fotocatalise heterogênea de solução de AM (20,3 μmol L⁻¹), tendo Al_R/Ti como catalisador (100 mg), (A) ampliação da região de 200 a 400 nm; (B) região de 500 a 750 nm. 122

Figura 30. (A) AM - 20,3 umol L⁻¹; (B) fotólise; (C) fotocatalise heterogênea c/ Al_R/Ti; (D) fotocatalise heterogênea c/ TiO₂ (P25); (E) fotocatalise heterogênea c/ CCT50%. Ensaio com 100 mg e 15 min de irradiação..... 123

Figura 31. Espectros de reflectância difusa UV/Vis: (A) CCT25%; (B) CCT50%; (C) TiO₂; (D) Al_R/Ti..... 125

Figura 32. Reprodutibilidade do desempenho do catalisador..... 126

Figura 33. Espectros de UV para efluentes do reator pós fotocatalise com Al _R /Ti + H ₂ O ₂	129
Figura 34. DBO ₅ e DQO remanescentes após fotocatalise com Al _R /Ti e TiO ₂	131
Figura 35. Difratoograma de; (A) Al _R /Ti; (B) CCT50%; (C) CCT25%; (D) TiO ₂ /P-25; (* = anatase, ** = rutilo, *** = broquite; [131, 132]).	134
Figura 36. Resultado dos ensaios de ecotoxicidade com <i>S. subspicatus</i> (96h), quintuplicata, intervalo de confiança: 90%; média +/- D, onde $D=t.DP/(n)^{1/2}$; sendo <i>t</i> de Student para intervalo de confiança de 90%; DP=desvio padrão e n=graus de liberdade.....	139
Figura 37. Remoção de HPAs de amostras reais por POA com CCT50%, TiO ₂ e Al _R /Ti.....	140

Índice de tabelas

Tabela 1. Valores típicos de pH, sulfatos, Fe, Mn e Zn antes e após o tratamento (oriundos de três diferentes plantas de tratamento [9]).....	27
Tabela 2. Resultado dos testes de toxicidade aguda com metais e controle realizados em triplicata. (Adaptado de Ref. [15]).....	29
Tabela 3. Níveis de HPAs nas águas da bacia (antes tratamento) e tanque de decantação (após tratamento), CE(50) para <i>D. magna</i> . Adaptado de [18]......	34
Tabela 4. Metais em amostras de águas (rios) e sedimentos afetados por DAM.....	51
Tabela 5. Análise de metais por TXRF em água da nascente (P1 - ponto 1) ao estuário do rio Araranguá (P5 - ponto 5), média (mg L^{-1}) \pm D.....	55
Tabela 6. Valores máximos de metais nas amostras de P1 a P5 e CE(50) para <i>D. magna</i>	57
Tabela 7. Parâmetros físico-químicos das amostras de água de P1 a P5 avaliados em conjunto dados de metais e toxicidade para Correlação de Pearson e coeficiente de correlação de Spearman.	61
Tabela 8. Concentração de metais por TXRF de amostras de sedimentos do P1 a P5.	65
Tabela 9. Espécie analisada (fígado), níveis de metais encontrados (Cr, Fe, Zn) e valores típicos em tecidos encontrados na literatura.	69
Tabela 10. Resultado da avaliação ecotoxicológica com dafnídeos do lixiviado de ROM.....	71
Tabela 11. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich – modelo linear ($q_m - \text{mg g}^{-1}$; $K_L - \text{L mg}^{-1}$; $K_F - \text{mol g}^{-1}$).....	85
Tabela 12. Quantidade máxima de metais adsorvidos (somatório) (mg g^{-1}) e capacidade adsortiva máxima referida na literatura (modelo de Langmuir).	88
Tabela 13. Parâmetros de Langmuir (L) e Freundlich (F) de isotermas não-lineares ($q_m - \text{mg g}^{-1}$; $K_L - \text{L mg}^{-1}$; $K_F - \text{mol g}^{-1}$).....	91
Tabela 14. Soma de q_m e valores de área específica - S_{BET} (m^2/g).....	93
Tabela 15. Resultados de toxicidade à neonatos de <i>D. magna</i> pela exposição de afluentes e efluentes das colunas dos testes de adsorção com CAC, CCA, turfa e CA.	100
Tabela 16. Ensaios de resistência a compressão.	102

Tabela 17. Área específica (S_{BET}) calculada pelo método BET a partir dos dados de adsorção/dessorção de N_2	114
Tabela 18. Toxicidade aguda (24 h, <i>D. Magna</i>) do controle, do AM $0,0203 \text{ mmol L}^{-1}$ e de AM fotocatalisado por 30 min com UV/ TiO_2 , CCT10 e 50%.....	120
Tabela 19. Valores de E_g de Al_R/Ti , CCT25, CCT50% e P-25.	125
Tabela 20. Remoção com P-25, Al_R/Ti e Al_R/Ti mais H_2O_2 , CCT25% e CCT50% (15 min de irradiação, 125W)..	127
Tabela 21. Resultados dos ensaios de toxicidade para <i>D. magna</i> (48h).....	137
Tabela 22. Avaliação da significância estatística das medidas de IC algal (%) frente teste <i>t</i> . Média e desvio padrão da Al_R/Ti (x_1, s_1), média e desvio padrão do TiO_2 (x_2, s_2), média e desvio padrão para CCT50% (x_3, s_3), $t_{\text{calculado}}$ e t_{tabelado} para intervalo de confiança de 90% e 4 graus de liberdade para cada medida [50].	140

Lista de Abreviaturas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

AFM - *Atomic force microscopy* – Microscopia de Força Atômica.

AM – Azul de metileno.

AMREC - Associação dos Municípios da Região Carbonífera do Sul de Santa Catarina.

BaP - benzo-a-pireno.

BC - Banda de condução.

BV - Banda de valência.

CA - casca de arroz.

CAC - Carvão ativado comercial.

CCA - Carvão de casca de arroz.

CCT - *Carbon covered with titanium* – Carvão coberto com Titânio.

CE(50) – Concentração efetiva 50.

CG/MS - Cromatografia gasosa acoplada a detector de massas.

DAM - Drenagem ácida de mina.

DRS-UV/Vis - Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV/visível.

DRIFTS – *Difusse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectrometry* – Infravermelho por Reflectância Difusa e Transformada de Fourier.

FATMA - Fundação do Meio Ambiente – SC.

FD - fator de diluição.

FTIR – *Fourier Transform Infrared* – Infravermelho com Transformada de Fourier.

HPAs - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

HSAB – *Hard soft acid base* – Ácido-base/duro-mole.

IC – Inibição do crescimento.

IPAT - Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas.

LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

MFA - Microscopia de força atômica.

PI – Padrão interno.

POA – Processo oxidativo avançado.

ROM – *Run of mine* – Bruto de mina.

SIM – *Single Ion Monitoring* – Monitoramento de íon.

TXRF - Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total.

UNESC - Universidade do Extremo Sul Catarinense.

Resumo

A concentração de Fe, Ni, Cd, Mn, Zn, Cr e Pb, determinada por TXRF, foi investigada em matrizes de água, sedimento e fígados de peixes, amostrados em rios da região mineradora de carvão de Criciúma - SC/Brasil - afetadas por descargas de drenagem ácida de mina (DAM). A relação destes metais com a toxicidade para o bioindicador *Daphnia magna* (24 e 48 h) foi avaliada, sendo estabelecida correlação entre $[Fe]_{\text{solúvel}}$ e toxicidade à *D. magna* nas amostras de água. Para os sedimentos, há indícios de correlação dos teores de Fe e toxicidade, e nos fígados suspeita-se de níveis de Zn alterados. Efluentes da mineração, incluindo a DAM, após o tratamento por floculação e/ou decantação e/ou flotação e alcalinização mantiveram toxicidade mesmo com os metais reduzidos para concentrações não tóxicas à *D. magna*. Creditou-se a toxicidade remanescente a hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs, determinada por CG/MS). Foram testados três adsorventes de baixo custo na retenção de metais (Fe, Ni, Cd, Mn, Zn, Cr e Pb) em soluções ácidas multimetais: casca de arroz (CA), carvão de casca de arroz (CCA) e turfa e carvão ativado comercial (CAC – adsorvente de confronto). As quantidades máximas adsorvidas dos metais (mg) por massa de sorbente (g) - q_m , somatório dos metais, foram: CA 75,46 mg g⁻¹; CAC 78,2 mg g⁻¹; turfa 111,3 mg g⁻¹ e CCA 137,49 mg g⁻¹, (Langmuir e Freundlich - não linear). A toxicidade dos metais para *D. magna* destes eluatos foi reduzida. Foram preparados compósitos a partir de casca de arroz com deposição *in situ* de TiO₂ (CCT – *carbon covered with titanium*), e testados como catalisador em Processos Oxidativos Avançados (POA). Os catalisadores TiO₂ (P25 Degussa) e CCTs (25 e 50% de TiO₂) em POA mostraram remoção dos HPAs e da toxicidade (*D. magna* e *Scenedesmus subspicatus*) nos efluentes de mineração, adequando os níveis de toxicidade à legislação ambiental vigente (Portaria FATMA 017/02) com resultados superiores do CCT. Assim, a presente tese alega que o uso de adsorventes à base de carvão de casca de arroz é capaz de reter os metais tipicamente presentes em efluentes ácidos (mineração de carvão), e que a toxicidade remanescente nestes efluentes, devida aos HPAs, pode ser reduzida pelo uso de POA, com incremento de eficiência quando o compósito CCT aqui desenvolvido é utilizado.

Palavras chave: drenagem ácida de mina (DAM), toxicidade, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), adsorventes de baixo custo, processos oxidativos avançados (POA).

Abstract

The concentration of Fe, Ni, Cd, Mn, Zn, Cr and Pb, determined by TXRF, was investigated in matrixes as water, sediment and fish liver, sampled at mining of coal region rivers from Criciúma - SC/Brazil – targets by acid mine drainage (ADM) discards. The relation of these metals with toxicity to *Daphnia magna* bioindicator (24 and 48 h) was evaluated, being established a correlation between $[\text{Fe}]_{\text{soluble}}$ and toxicity to *D. magna* in water samples. In sediments, correlation between Fe levels and toxicity was observed, and in liver Zn levels were altered. Mining effluents including AMD, after treatment by flocculation and/or decantation and/or flotation and alkalization remain toxic even when metal concentrations had been reduced to levels which would be non toxic to *D. magna*. Residual toxicity was accounted to the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs, determined by GC/MS). Three low cost adsorbents were tested in metal retention (Fe, Ni, Cd, Mn, Zn, Cr and Pb) from multielemental acid solution: rice husk (RH), rice husk carbon (RHC), peat and commercial activated carbon (CAC – confront adsorbent). The maximum quantity of adsorbed metals (mg) by sorbent mass (g) - q_m , as metals sum, were: CA 75.46 mg g⁻¹; CAC 78.2 mg g⁻¹; peat 111.3 mg g⁻¹ and CCA 137.49 mg g⁻¹, (Langmuir and Freundlich – non linear). The metal toxicity to *D. magna* of these eluates was reduced. Composites from rice husk with *in situ* deposition of TiO₂ were synthesized (CCT – carbon covered with titanium), and tested as catalyst in advanced oxidative process (AOP). The catalysts TiO₂ (P25 Degussa) and CCTs (25 e 50% de TiO₂) in AOP showed PAHs and toxicity remotion (*D. magna* and *Scenedesmus subspicatus*) on mining effluents, adjusting toxicity levels to environmental legislation in force (FATMA 017/02), with best results to CCT. Then, the present thesis argues that rice husk carbon adsorbents is capable of retaining the metals typically presents in acid effluents (coal mining), and that remain toxicity in these effluents, from PAHs, can be reduced by AOP use, with efficient increasing when the composite here developed (CCT) is employed.

Keywords: acid mine drainage (ADM), toxicity, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), low cost adsorbents, advanced oxidative process (AOP).

Introdução

A discussão a respeito das mudanças climáticas tem exposto uma faceta ambientalmente nefasta do carvão mineral enquanto combustível: a elevada taxa de emissão de gases relacionados ao efeito estufa. Porém, há outro aspecto que concerne à poluição oriunda do carvão mineral: a geração de drenagem ácida de mina (DAM). A DAM é caracterizada pela formação de emissões líquidas de baixo pH, elevados teores de metais e, de forma menos abordada na literatura, a pequena fração orgânica do carvão solúvel em água, constituída, dentre outros componentes, de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Tais substâncias compõem o carvão e, por serem de baixíssima solubilidade em água, ao longo dos anos foram consideradas, em termos de poluição advinda do carvão, como improváveis de exercerem alguma influência diretamente sobre o meio hídrico.

Na região carbonífera de Criciúma (SC), a DAM e os efluentes da mineração e do beneficiamento de carvão impactaram e ainda impactam de forma importante os corpos hídricos da região. Esta região e sua atividade mineradora já foram consideradas como um dos maiores desafios em termos da problemática ambiental do Brasil (anos 1999/2000). O número de bocas de mina abandonadas ultrapassa o milhar na AMREC¹ (Associação dos Municípios da Região Carbonífera do Sul de Santa Catarina), às quais se somam, em termos de geração de efluentes, as empresas atualmente em operação do ramo minerador como fontes destes lançamentos [1].

Os efluentes destas atividades, pelas características citadas, mostram um acentuado potencial poluidor, sendo efetivamente muito impactantes sobre a vida dos corpos hídricos receptores de tais descargas. Buscando reduzir estes impactos, o tratamento de efluentes de DAM tem experimentado na região algumas propostas, entre elas os sistemas clássicos (alcalinização, floculação e decantação) e de forma mais inovadora, a flotação por ar dissolvido com o uso de alcalinizantes. Entretanto, sua concepção privilegia e foca a remoção de metais como Fe, Mn, Zn, além de sulfatos, correção de acidez e, em menor intensidade, remoção de Cr, Pb, Cd e Ni, ficando os HPAs, em geral, relegados a iniciativas apenas em termos de pesquisa e para o desenvolvimento de tecnologias; iniciativas estas bastante recentes.

¹ Os municípios integrantes da AMREC desde 2004 até a presente data (set/2007) são: Cocal do Sul, Criciúma, Forquilha, Içara, Lauro Muller, Morro da Fumaça, Nova Veneza, Siderópolis, Treviso e Urussanga.

Assim, apesar de plausível, o uso de sistemas clássicos de tratamento, acaba sendo empregado em extensão aquém do demandado para garantir a qualidade das águas de superfície e subterrâneas da região (subterrâneas também, porque parte desta drenagem acessa os lençóis mais profundos). Esta aplicação fragmentada, preocupada muitas vezes apenas na observância da legislação ambiental, acaba por desconsiderar o foco da proteção efetiva dos recursos hídricos, pois não contempla avaliações ecotoxicológicas e privilegia apenas os parâmetros citados no parágrafo anterior. Tal condição tem sua origem na preocupação com custos excessivos para a atividade mineradora decorrentes do tratamento, monitoramento e da gestão dos efluentes líquido, lodos, resíduos e similares gerados ao longo de todo o processo de mineração, de tratamento, de recomposição das áreas mineradas, etc.

Portanto, o que se tem em termos práticos é uma infinidade de fontes geradoras de DAM (pilhas de rejeitos depositados a céu aberto, bocas de mina abandonadas e o bombeamento para a superfície das águas de minas em atividade) que lançam águas contaminadas com Fe, Mn, Zn, sulfatos, HPAs e outros, de baixíssimo pH nas águas superficiais e subterrâneas, drenando, através dos diversos rios que compõem as bacias hidrográficas do Rio Araranguá e do Rio Tubarão, e, que, em última análise chegam à foz destes corpos d'água. Condição esta, que provavelmente conduz tal carga poluidora até a foz destes rios, junto ao Oceano Atlântico (regiões turísticas de consumo intenso de frutos do mar nos meses de verão).

Logo, apesar de todos os esforços de ONGs, Ministério Público, Justiça Estadual e Federal, Universidades, órgãos ambientais e de parcela dos empresários do ramo da mineração, a dificuldade de se tratar tais efluentes persiste, e persiste por um motivo muito forte: os volumes de rejeitos líquidos e as águas de drenagem são gigantescos, tornando os processos clássicos onerosos e, portanto, de difícil adoção pelas empresas. Acredita-se, por isso, que qualquer proposição de tratamento ou etapa complementar que não atentar para custos operacionais reduzidos será inexecutável neste contexto.

Por outro lado, mesmo os sistemas de tratamento melhores estruturados têm apresentado dificuldades na remoção completa da toxicidade, deixando após a remoção dos metais toxicidade remanescente. Ou seja, apesar dos investimentos realizados e de uma complexa estrutura, tais efluentes, em linhas gerais, ao aportarem em corpos

hídricos mantêm características que podem causar danos aos ecossistemas aquáticos receptores das águas oriundas da mineração.

A motivação para a presente tese surgiu a partir de observações experimentais relacionadas às análises ecotoxicológicas com amostras de águas impactadas pela mineração de carvão junto à região mineradora de Criciúma, no extremo sul catarinense. Estas observações, mesmo em fase embrionária, reforçavam de forma muito evidente os rastros de devastação ambiental deixada por tais atividades em corpos hídricos impactados pelas suas descargas, o que, na visão deste autor, torna a recuperação ambiental, em se considerando o contexto político, econômico e social que se vê na região relacionada com este estudo, uma tarefa bastante difícil. Diz-se isso, porque a importância econômica que se credita para a atividade mineradora, na região, é de certa forma muito forte, o que polariza os adeptos do paradigma: ganho econômico *versus* conservação, preservação ou até mesmo sustentabilidade ambiental.

Tendo isto em conta, para os simpatizantes desta linha de raciocínio é difícil acreditar que uma indústria que por três ou quatro décadas afetou e modificou de forma intensa, e provavelmente irreversível, parte dos ecossistemas locais, consiga e tenha vontade efetiva para reverter este quadro. Tal entendimento é reforçado pela observação de que muitas das ações destes grupos estão mais focadas na preocupação de incorporar o discurso ambiental do que efetivamente modificar formas de trabalho ou implantarem-se sistemas de controle ambiental, etc. Ou seja, é uma atividade que de forma muito eficiente incorporou o “eco-marketing” sem (ou, antes de) promover ações efetivas que visem a mudança do seu papel no contexto ambiental da região.

Associado a isso, do lado das empresas mineradoras observa-se muita força política, com sindicatos das mineradoras mostrando penetração e influência em Universidades, órgãos ambientais, na esfera municipal, estadual e federal. Para esta linha de pensamento, há mais dano do que benefício para a região quando o ente é a mineração. No entanto, apesar da inconformidade que se observa em muitos personagens deste contexto ambiental, a mineração deverá continuar operando por pelo menos alguns anos ainda. Refere-se isso, pois, apesar de todo o eco-marketing adotado, da sua força política e de outras ações coordenadas por tal estrutura é muito provável que cada vez mais sejam preferidas outras fontes energéticas frente ao uso de termelétricas, seja pelo

seu papel nas mudanças climáticas, seja pela baixa eficiência global na geração de energia. Afinal, para muitos incorporar o elevado custo ambiental desde a extração do minério até a sua queima de forma a tornar esta atividade tolerável pela sociedade é muito difícil. Assim, enquanto não se efetiva o abandono desta forma de geração de energia, que data do século passado, muito carvão ainda será minerado, e muita água ácida deverá ser drenada para as bacias do Rio Araranguá e do Rio Tubarão/SC, implicando em necessidade de melhorias nos sistemas de controle ambiental.

Portanto, nesta tese, a despeito da acalorada discussão em torno da mineração na AMREC, buscou-se o estudo de sistemas que garantam não só a remoção da toxicidade dos efluentes da mineração, como a aplicação de materiais de baixo custo neste processo. Assim, o presente manuscrito aborda algumas questões de toxicidade dos efluentes da mineração, sua influência em águas e sedimentos do Rio Mãe Luzia, a adsorção de metais em materiais de baixo custo (carvão de casca de arroz, a própria casca de arroz e turfa), confrontados com um carvão comercial (também de origem mineral) empregado por várias companhias de tratamento de águas para consumo humano, no RS e SC. Por último são apresentados resultados de ensaios com fotocatalise heterogênea visando a remoção da toxicidade remanescente dos efluentes de forma que os mesmos atendam a legislação para fins de lançamento nos corpos receptores (FATMA 017/02).

Dessa forma, como os blocos integrantes desta tese poderiam parecer pouco relacionados, optou-se por inserir a revisão bibliográfica de cada assunto central do capítulo pertinente junto ao mesmo. No primeiro capítulo tem-se uma descrição físico-química e a avaliação ecotoxicológica de tais efluentes, em conjunto com a identificação das substâncias químicas responsáveis por tal toxicidade. Tal discussão na verdade, ao entendimento deste autor, situa e problematiza dentro do contexto ambiental a questão mineração – toxicidade aquática.

Já no segundo capítulo descrevem-se questões metodológicas das técnicas analíticas empregadas para determinação de metais, para os ensaios de ecotoxicidade, para caracterização de materiais usados como adsorventes e para a realização dos ensaios de adsorção. Ainda neste mesmo capítulo refere-se à preparação e caracterização dos catalisadores e os ensaios de fotocatalise.

No terceiro capítulo abordam-se os efeitos e a relação da toxicidade ao bioindicador *Daphnia magna* por parte dos metais dissolvidos presentes nas águas de drenagem ácida de mina, sendo discutida a sua correlação com a toxicidade. Igualmente neste capítulo são relatados os resultados a respeito do binômio metais/toxicidade em matrizes como sedimentos e fígados de peixes em área sobre influência de tais descartes, e a associação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) com a toxicidade remanescente após o tratamento.

No quarto capítulo é avaliado o uso de adsorventes alternativos para a retenção de metais, em alternativa a adsorventes clássicos. Neste capítulo são descritos os resultados das isoterms de adsorção e seu tratamento matemático pelos modelos de Freundlich e de Langmuir, com preferência ao cálculo não linearizado. Sendo, igualmente discutida, ainda que de forma breve, a incorporação em cimentos como uma alternativa para seu descarte final.

No quinto capítulo é avaliada a aplicação de fotocatalise heterogênea para a degradação de HPAs com catalisadores como resíduos de alumina, compósitos de carvão recoberto com titânio e o TiO_2 como material de confronto. Também, neste capítulo, estudou-se a toxicidade dos efluentes e a efetiva remoção da mesma após serem fotocatalisados com os sistemas ali apresentados.

Finalmente, o sexto capítulo discorre sobre a transversalização do conjunto de resultados que serviram para construir a presente tese. Os últimos capítulos apresentam as principais conclusões e a tese desse manuscrito, e nos anexos estão as informações complementares referentes à Portaria FATMA.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Pesquisas anteriores: A drenagem ácida de mina e a sua inserção no contexto ambiental da AMREC

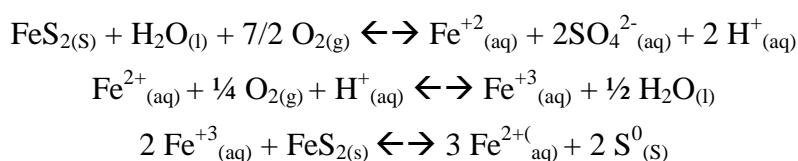
Ressalta-se, antes de se iniciar um maior detalhamento sobre as águas de DAM, que os impactos da mineração nos corpos hídricos são grandemente influenciados pela postura técnica e pela forma de mineração adotada na região, e talvez pela fragilidade da fiscalização ambiental. Por estas razões, os relatos aqui detalhados devem ser entendidos como característicos da região de estudo, e não deve ser assumido que isto ocorra em todas as regiões mineradoras de carvão. No entanto, descuidos nos controles ambientais certamente abrem portas para que áreas sobre influência da mineração venham a mostrar condições similares as que aqui serão abordadas.

O uso do carvão enquanto combustível é citado como um dos maiores responsáveis, junto com o petróleo, pelas mudanças climáticas [2]. Estima-se que em 2003, a queima de carvão tenha sido responsável por aproximadamente 30 – 40 % das emissões globais de CO₂ que são oriundas da queima de combustíveis fósseis [3]. O carvão, se comparado a outros processos de geração de energia, mostra a maior taxa de emissão de CO₂ por MW gerado [2]. Além disso, outros sérios problemas para o ambiente podem ser ligados ao carvão mineral, mais especificamente associado à etapa de mineração e beneficiamento. Estes problemas decorrem da lixiviação pelas águas de chuva e subterrâneas através da Pirita (FeS), e também de seus depósitos ao longo da cadeia extrativista do “carvão de pedra”. Esta lixívia, pela acumulação nas galerias da mina, ou pela ação da intempérie nas pilhas de rejeitos, gera a famigerada drenagem ácida de mina (DAM).

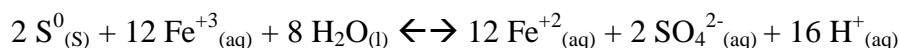
Estas águas, ao manterem contato com a pirita, tornam-se ácidas pela solubilidade dos sulfetos liberando H₂S, retroalimentando a solubilização do FeS pela redução do pH da água que drena, solubilizando ainda mais os minerais constituintes dos rejeitos e/ou das rochas por onde esta drenagem ácida lixivia. Rapidamente, o sulfeto é convertido a SO₄⁻², alcançando altas concentrações nos meios aquosos. A literatura reporta para estes efluentes valores de sulfato da ordem de 5.888 mg L⁻¹ [4], os quais são teores muito altos em relação aos níveis de sulfato de ocorrência natural. Estima-se que os efeitos da DAM possam alcançar 23.000 km de cursos de água e persistir por mais de um século [5]. Tal acidez gerada por este mecanismo pode

favorecer a extração de metais presentes nas rochas. Por exemplo, valores de Fe > 10 mg L⁻¹, e de Mn até 50 mg L⁻¹ já foram reportados na literatura para a DAM [6].

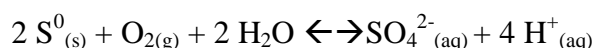
A drenagem ácida de mina (DAM) é formada principalmente a partir da pirita, que segundo a literatura é o mineral sulfatado por intermédio do qual majoritariamente se forma a DAM [7]. A DAM é gerada a partir de uma série de reações de oxidação de sulfetos, favorecida/limitada por elementos como presença de oxigênio, pela ação bacteriana (*Thiobacillus ferrooxidans*) e variações de pH. As reações envolvidas são a seguir detalhadas:



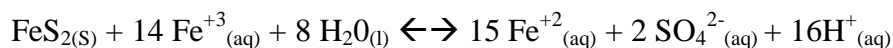
A partir deste ponto, caso o pH > 3 o Fe(OH)₃ passa a ser oxidado, sendo o enxofre elementar gerado pela oxidação da pirita também oxidado pelo Fe⁺³, conforme demonstrado a seguir:



Está presente também a oxidação do enxofre elementar à sulfato, pela ação bacteriana (*Thiobacillus ferrooxidans*), conforme a reação abaixo:



E, o Fe⁺² produzido é convertido, com ação da *T. ferrooxidans*, gerando um ciclo em que o Fe⁺³ reage com a pirita por intermédio da reação:



Tal ciclo se mantém até que toda a pirita seja consumida, sendo a oxidação do ferro ferroso – férrico responsável pela geração de DAM. A pH > 4,5 a mediação bacteriana não ocorre, enquanto que para pH < 4,5 a oxidação seria extremamente lenta, no entanto com a participação da *T. ferrooxidans* este processo é presente nos rejeitos garantindo a formação da DAM.

No Sul do País, mais especificamente no estado de Santa Catarina, na AMREC, existem milhões de metros cúbicos de DAM correndo para os rios diariamente [1]. Na DAM que ocorre nesta região, os metais majoritários são Fe e Mn, seguidos pelo Zn. A literatura registra para rios impactados pela DAM valores de Zn na faixa de 5 a 37 mg L⁻¹ [8], e em menor intensidade Ni, Cd, Pb e outros metais. Por alterações deste tipo, muitos consideram os rios da região da AMREC como mortos, pois além de receberem tais contribuições sofrem a descarga de efluentes domésticos e outras advindas da agricultura. Esta realidade contribui para aumentar o nível de substâncias tóxicas, trazendo sérios riscos para as comunidades aquáticas sob influências destas águas. Assim, ao ocorrer o encontro de águas ácidas (carregadas de metais) com águas servidas (onde há presença de detergentes e sabões), são depositadas parcelas destes metais (os menos solúveis) nos sedimentos, modificando as características dos corpos aquosos extensamente. Extensamente, porque interferem tanto nos fatores bióticos como abióticos que compõem os ecossistemas aquáticos impactados.

Diz-se que há tal interferência porque se modificando as características tanto da água corrente nos rios, como dos sedimentos pela deposição de metais e de HPAs, alteram-se aspectos abióticos que interferem no equilíbrio das espécies de organismos que compõem as comunidades bentônicas, fitoplâncton, etc., alterando inclusive o número de espécies que ali vivem e os tamanhos relativos das suas populações. Tal raciocínio pode ser facilmente estendido para todo o ecossistema que está aqui sendo discutido. Logo, e tendo em conta que a geração de DAM supera os 30 anos de existência na AMREC, é esperado que os sedimentos dos rios em questão tenham sofrido significativas alterações ao longo destes anos de aporte de lodos, rejeitos, finos de carvão e de DAM, restando quase nenhum resquício das condições naturais prévias à mineração na AMREC.

Em trabalhos prévios a este estudo, a concentração dos metais nestas matrizes foi determinada por espectroscopia de absorção atômica, em amostras de DAM oriundas tanto da mineração quanto da etapa de beneficiamento coletadas antes e após o sistema de tratamento. Alguns resultados destes trabalhos são sumarizados na Tabela 1, em termos de pH, metais e concentração de sulfatos.

Tabela 1. Valores típicos de pH, sulfatos, Fe, Mn e Zn antes e após o tratamento (oriundos de três diferentes plantas de tratamento [9]).

Parâmetro	Antes do tratamento*	Depois do tratamento	CE(50) (<i>Daphnia magna</i>)	CONAMA 357/05 (Classe II) ²
pH (25,0 °C)	<u>3,5</u>	8,0 [#]	5 – 8 ^a	> 6,0 e < 9,0
	<u>2,7</u>	<u>9,0</u> ^{\$}		
	<u>3,1</u>	8,5 – 8,6 [#]		
Sulfato (mg L ⁻¹)	1587	-	-	< 250
	2780	<u>2546 – 3016</u> ^{\$}		
	8412	<u>4581 – 4605</u> [#]		
Fe _{total} (mg L ⁻¹)	<u>69</u>	1,5 [#]	8,6 – 13 ^b	< 0,3 ^{\$}
	<u>176</u>	0,02 – 0,4 ^{\$}		
	<u>700</u>	1,4 – 2,1 [#]		
Mn (mg L ⁻¹)	7,4	0,55 [#]	16 – 19,5 ^c	< 0,1
	21	0,13 – 1,3 ^{\$}		
	47	2,9 – 4,4		
Zn (mg L ⁻¹)	<u>1,6</u>	0,04 [#]	0,78 – 2,8 ^d	< 0,18
	<u>3,2</u>	<0,02 ^{\$}		
	<u>5,4</u>	0,05 – 0,07 [#]		

Antes do tratamento:* O efluente consiste de DAM, águas das galerias de minas e descargas do beneficiamento. *Planta de tratamento:* [#]Alcalinização e flotação por ar dissolvido; ^{\$}Alcalinização, floculação e decantação. ^{\$}Para ferro dissolvido. Obs.: Se **negrito = fora do preconizado pelo CONAMA 357/05, se sublinhado = dentro ou acima da faixa de concentração preconizada como letal para o bioindicador *Daphnia magna* em teste de toxicidade aguda. ^a[10]; ^b[11]; ^c[12]; ^d[13].CE(50) – concentração efetiva que causa efeito a 50 % dos organismos testes. Neste estudo, o efeito considerado será sempre a letalidade (mortalidade).

De acordo com a Tabela 1, os valores de pH encontrados nestes efluentes são muito baixos, oscilando entre 2,7 e 3,5. Os sulfatos da ordem de 1587 a 8412 mg L⁻¹, e os metais, principalmente Fe e Mn, encontram-se dissolvidos em níveis somente justificáveis pelo caráter ácido do veículo aquoso. Os níveis de Fe (69 – 700 mg L⁻¹), Mn (7,4 – 47 mg L⁻¹) e Zn (1,6 – 5,4 mg L⁻¹) são muito altos para praticamente qualquer forma de vida aquática, e ao encontrarem águas menos ácidas, ou até básicas (pela ação cáustica de detergentes, sabões em pó e similares e/ou ainda por serem águas naturalmente alcalinas), formam óxidos, hidróxidos que conferem um aspecto visual impressionante: impressionante para quem visita tal encontro, o encontro das águas de DAM com águas de corpos aquosos correntes sem o impacto da mineração, conforme pode ser visto na Figura 1.

² Resolução CONAMA 357/05 está disponível em: www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf



Figura 1. Imagem do encontro de águas de DAM com corpo receptor e deposição de óxidos e hidróxidos metálicos no sedimento e margens da Lagoa Língua do Dragão - Siderópolis/SC [14].

A Figura 1 registra claramente nas margens, junto às pessoas que estão realizando coleta de amostras, a presença dos tais óxidos e hidróxidos metálicos em níveis tão significativos que tingem as águas e as pedras que margeiam o córrego de um vermelho tijolo, típico de ferro. Portanto, pela análise descrita na Tabela 1, frente aos critérios da Portaria do CONAMA 357/05 e aos valores de CE(50) reportados na literatura, nota-se que, tanto antes como após o tratamento, a situação tende a manter-se em desacordo com o preconizado para os critérios de referência empregados (CONAMA 357/05). Evidentemente que não se pretende aqui desacreditar tais etapas de tratamento, afinal estas atingem ótimas reduções de metais, chegando-se em alguns dos casos descritos a valores da ordem de 99,9%, mas, como demonstrado pela análise dos dados da Tabela 1, insuficientes ainda para garantir que não hajam interferências nos ecossistemas aquáticos receptores das DAMs. Porém, mesmo no caso das empresas que adotam os sistemas de tratamento brevemente sumarizados na Tabela 1, são encontradas dificuldades para se atender aos critérios lá descritos.

Aliado a isso, neste mosaico de impactos que sofrem tais águas, uma melhor percepção dos efeitos do tratamento sobre a redução do impacto nas águas naturais deve levar em conta que sistemas de tratamento não são empregados em todas as mineradoras. Além do que, há minas abandonadas e pilhas de rejeitos de empresas que faliram, e que a ninguém coube o passivo ambiental de fato. Feito estas ressalvas e, se

destacados os valores assinalados em itálico da Tabela 1, nota-se que o objetivo final do tratamento poderia parecer muito próximo, e que eventuais ajustes na operação ou na concepção de tais projetos poderiam ser suficientes para colocá-los dentro dos critérios de aceitabilidade para lançamento.

Entretanto, pelo que será demonstrado isto não é tão simples. Paralelamente às análises físico-químicas, e por uma exigência legal no período daqueles estudos (2005/2006), realizavam-se ensaios ecotoxicológicos com bioindicadores definidos na Portaria 017/02 da FATMA (Fundação do Meio Ambiente – SC – Vide ANEXO III), que estabelece limites máximos de toxicidade para efluentes de diversas origens. Já naquele momento notava-se que a toxicidade remanescente após o tratamento sugeria que não só os metais pudessem ser os responsáveis pela toxicidade.

Assim, em trabalho publicado no IV Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental, 2005 - Ribeirão Preto – SP [15], foram relatados por pesquisadores da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) a ausência de toxicidade oriunda de metais nas concentrações marcadas com letra vazada na Tabela 1, sendo os resultados deste trabalho sumarizados a seguir.

Os testes com *D. magna* indicaram remanescência de toxicidade mesmo depois de removidos os metais majoritários naqueles efluentes conforme descrito na Tabela 1. No trabalho acima referido foi preparada solução sintética de Fe, Mn e Zn, nas mesmas concentrações assinaladas na Tabela 1. Esta foi avaliada em termos de toxicidade frente aos mesmos bioindicadores (*D. magna*). Estes resultados são descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Resultado dos testes de toxicidade aguda com metais e controle realizados em triplicata. (Adaptado de Ref. [15]).

Metais	Concentração (mg L ⁻¹)	Mortalidade (%) ³
Controle do ensaio	-	0
Fe	1,5	0
Zn	0,04	0
Mn	0,55	0
Mistura (Fe + Zn + Mn)	1,5 (Fe); 0,04 (Zn); 0,55 (Mn)	0

³ O termo mortalidade é usado neste trabalho como sinônimo de imobilidade do neo nato para t > 15s.

Os testes de toxicidade com dafnídeos⁴ realizados com os metais, conforme descrito na Tabela 2, mostram que o Fe (1,5 mg L⁻¹), o Zn (0,04 mg L⁻¹) e o Mn (0,55 mg L⁻¹) não causam mortalidade ao bioindicador *Daphnia magna* nestas concentrações. Isto reforça o entendimento de que a CE50 para cada metal efetivamente esteja em valores bem acima dos testados, conforme detalhado na Tabela 1 (CE_{Fe}(50) = 8,6 a 13 mg L⁻¹, CE_{Mn}(50) = 16 a 19,5 mg L⁻¹, CE_{Zn}(50) = 0,78 a 2,8 mg L⁻¹), uma vez que não foi observada nenhuma mortalidade do bioindicador aos metais isoladamente.

De qualquer forma não poderia ter sido desconsiderada a possibilidade de efeitos sinérgicos ou aditivos de ecotoxicidade decorrentes da interação entre os metais. Efeitos estes que puderam ser avaliados no testes de toxicidade da mistura dos três metais, nas mesmas concentrações utilizadas na avaliação da toxicidade de cada metal separadamente. Nestes ensaios também não foi observado nenhum efeito lesivo ao bioindicador (0% de mortalidade), reforçando o entendimento de que as toxicidades apresentadas nas amostras de DAM após tratamento não são devidas exclusivamente à presença dos metais. Esta falta de toxicidade da mistura de Fe, Zn e Mn, nas concentrações descritas, demonstra que a toxicidade a *D. magna*, mesmo quando misturados, não está associada aos residuais metálicos, permitindo desconsiderar sinergismo ou adição da toxicidade.

Entretanto, o efluente *tratado* sem nenhuma diluição para o teste apresentava mortalidade de 93% em 48 h (para *D. magna*), que após as evidências da não existência de efeitos aditivos ou sinérgicos entre o Fe, o Zn e o Mn nas concentrações estudadas torna possível supor a existência de algum outro composto presente no efluente, responsável pela toxicidade anotada.

A presença de outros compostos do carvão tem sido reportada na literatura oriundos da mineração, principalmente compostos orgânicos, provindos da gênese histórica do carvão [16]. Assim, alguns compostos orgânicos poderiam estar ligados a esta toxicidade remanescente, talvez sendo os responsáveis pela toxicidade ou até mesmos interagindo em mecanismos aditivos ou sinérgicos de toxicidade com os metais referidos. Contudo, naquele período pareciam esquecidos na literatura, de forma que

⁴ Dafnídeos – neonatos do microcrustáceo *Daphnia magna* (Clardocera) com 2 a 26 h de vida.

poderia se supor muito improvável a solubilização de HPAs, substâncias constituintes do carvão nas águas que drenam das minas e nas que são usadas para lavagem dos carvões. Tais considerações evidenciaram a necessidade de se conhecer melhor a identidade de todos os compostos que fazem parte da constituição dos efluentes oriundos da DAM, para a garantia de uma correta avaliação do seu efetivo impacto no meio ambiente e, mais precisamente, nos corpos receptores atingidos por este tipo de efluente.

Assim, complementarmente no mesmo Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental, em 2005 [17], foram apresentados resultados que suportavam a hipótese dos HPAs serem responsáveis pela toxicidade remanescente, sendo na seqüência os resultados mais importantes demonstrados a seguir.

Neste estudo, amostras oriundas das mesmas mineradoras descritas na Tabela 1, com os efluentes do tratamento denominados de *in natura*, foram analisadas em termos de toxicidade aguda para *D. magna*. Os resultados são mostrados na Figura 2, em percentual médio de organismos mortos⁵, com seus respectivos fatores de diluição (FD).

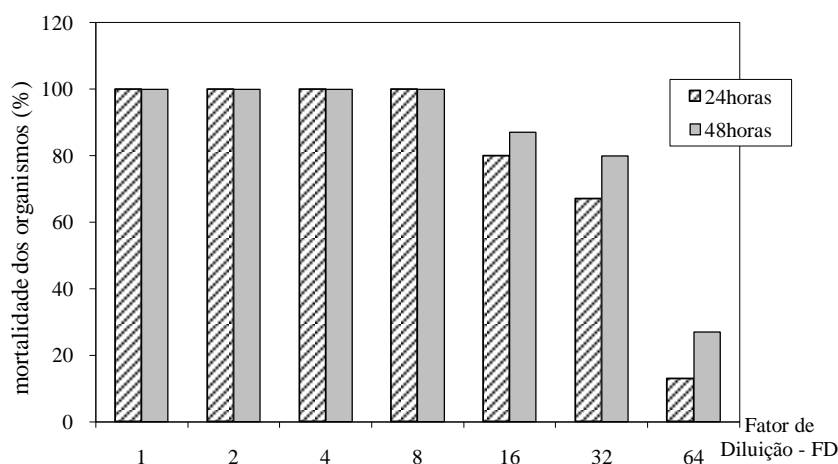


Figura 2. Percentagem de mortalidade, fator de diluição da amostra *in natura* em triplicata. Transcrito da Ref. [17].

Observa-se na Figura 2 que a amostra *in natura* da DAM e de outras etapas do processamento do carvão teve toxicidade aguda elevada, com mortalidade acima de 10 % para todos os FDs (24 e 48h) indicando a presença substâncias causadoras de

⁵ Sendo considerado mortos os organismos sem motilidade por mais de 15 segundos.

toxicidade. Nesta amostra há metais (Fe, Zn e Mn) em concentrações que justificariam a toxicidade, entretanto, os teores destes cátions após o tratamento ficam muito baixos, inviabilizando supor-se que a toxidez ao bioindicador fosse oriunda dos cátions metálicos e/ou de sinergismo entre eles. Assim, na Figura 3 são mostrados os valores de toxicidade aguda da amostra após o tratamento por neutralização e flotação por ar dissolvido.

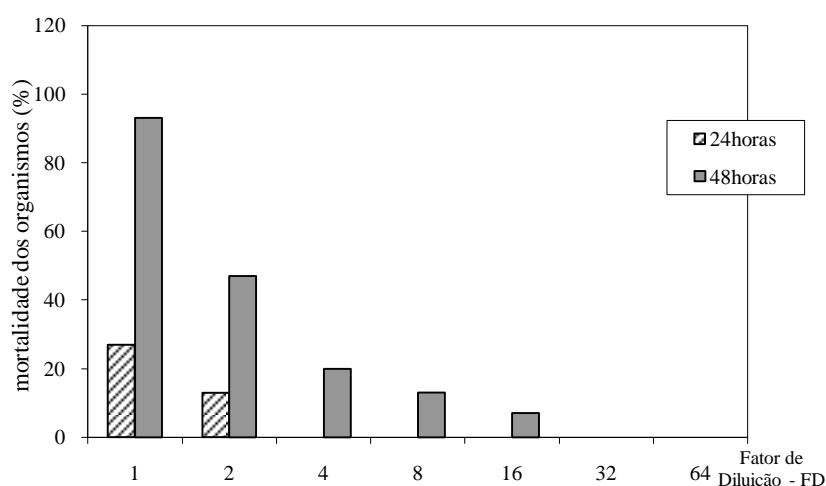


Figura 3. Percentagem de mortalidade, fator de diluição da amostra *tratado* em triplicata. Transcrito da Ref. [17].

Na Figura 3 verifica-se que, após o processo de tratamento, persiste a toxicidade no efluente, com 27% no FD 1 e 13% para FD 2 em 24h. No período de exposição de 48 horas houve considerável acréscimo de toxicidade, oscilando entre 7% e 93% para FDs de 16 a 1, respectivamente. Não foi observada imobilidade nos organismos expostos ao efluente *tratado* somente nos FDs 32 e 64 e no controle. Estes dados apontam para a manutenção da toxicidade após a redução dos teores de metais no *tratado* em níveis não tóxicos ao bioindicador.

Portanto, a pesquisa por substâncias tóxicas, que não apenas cátions metálicos, por uma questão de lógica esta investigação deveria se iniciar na pesquisa das substâncias constituintes do material que está sendo minerado: o carvão. Dessa forma, dentre os diversos hidrocarbonetos constituintes do carvão, os HPAs, por apresentarem características como toxidez e maior solubilidade entre os hidrocarbonetos, poderiam servir de ponto de partida.

Os resultados do trabalho cruzando testes de toxicidade e a pesquisa pela presença de HPAs nos efluentes de DAM foram apresentados no XXI ENTMME (Natal/RN) em novembro 2005 [18]. Neste sentido, foram analisadas amostras aquosas de etapas do beneficiamento que mantinham íntimo contato com finos de carvão. Na Figura 4 é mostrado o espectrograma da análise de HPAs por cromatografia gasosa acoplada a detector de massas (CG/MS) da amostra *in natura* contendo finos do carvão, e do líquido sobrenadante ao lodo da bacia de decantação.

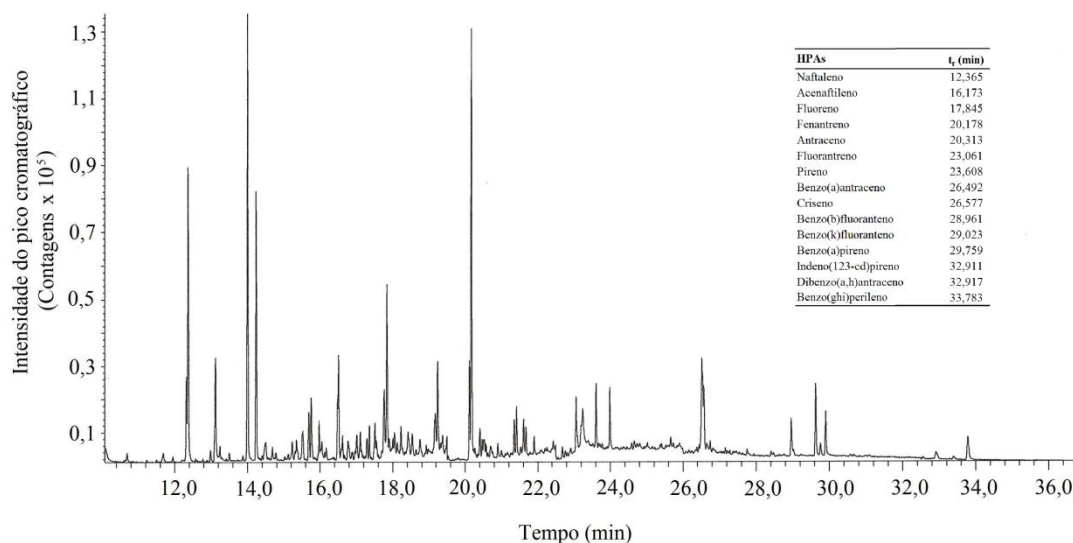


Figura 4. Espectrograma da análise HPAs (contagem total de íons) no lodo da bacia de decantação com finos do carvão da mineração e beneficiamento. Adaptado de [18].

A Figura 4 apresenta o espectrograma da contagem total de íons do lodo da bacia de decantação (*in natura*). A identificação dos analitos foi feita a partir do monitoramento de íons específicos de cada um dos HPAs (SIM – *Single Ion Monitoring*). Foram analisados ao total 16 HPAs, listados em seguida na Tabela 3. Entretanto, no espectrograma da Figura 4 nota-se a presença de um número significativo de picos cromatográficos, evidenciando a existência de um bom número de compostos, não quantificados, mas extraíveis por diclorometano. A amostra do tanque de decantação (após o tratamento) gerou um espectrograma com perfil dos picos cromatográficos muito similares ao da amostra da bacia de decantação (antes do tratamento), indicando a presença qualitativamente bastante similar de HPAs. Na Tabela 3 são mostrados os resultados da análise de HPAs (CG/MS) nestes lodos e as CE(50) para o bioindicador (*Daphnia magna*).

Tabela 3. Níveis de HPAs nas águas da bacia (antes tratamento) e tanque de decantação (após tratamento), CE(50) para *D. magna*. Adaptado de [18].

HPAs	Bacia decantação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tanque decantação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CE(50) ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Naftaleno	58	2,7	1600 (48h) [19]
Acenaftileno	1,2	0,05	1275 (48h) [20]
Fluoreno	25	0,86	430 (48h) [21]
Fenantreno	53	2,9	350 (48h) [22]
Antraceno	0,33	0,02	95 (48h) [20]
Fluorantreno	<u>6,6*</u>	0,46	9,0 (1,45d) ^Δ [20]
Pireno	<u>8,9*</u>	0,46	5,7 (1,14d) ^Δ [23]
Benzo(a)antraceno	<u>1,9*</u>	0,10	1,8 (48h) [24]
Criseno	<u>6,3*</u>	<u>0,36*</u>	0,7 (48h) [20]
Benzo(b)fluoranteno	5,5	0,34	-
Benzo(k)fluoranteno	<u>0,56*</u>	0,05	1,4 (1,54d) ^Δ [20]
Benzo(a)pireno	<u>3*</u>	0,15	1,5 (1,19d) ^Δ [20]
Indeno(123-cd)pireno	1,3	0,06	-
Dibenzo(ah)antraceno	<u>1,2*</u>	0,05	0,4 (1,13d) ^Δ [20]
Benzo(ghi)perileno	<u>7,1*</u>	<u>0,3*</u>	0,2(1,58d) ^Δ [20]
Somatório de HPAs	181	8,9	-

^ΔFototoxicidade; *Acima ou próximo do valor de CE(50).

Foram encontrados valores de HPAs totais (extraídos com finos de carvão) de 189 e 8,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ no lodo da bacia e no tanque de decantação, respectivamente. O naftaleno, o fenantreno, o fluoreno, o pireno, o benzo(ghi)perileno e o benzo-a-pireno (BaP) têm os teores mais elevados em ambas as amostras, indicando a presença de compostos que podem justificar a toxicidade remanescente após o tratamento. Entretanto, o confronto entre as concentrações de HPAs e os valores de CE(50) para *D. magna* demonstra uma diferença de toxicidade dos 16 HPAs estudados, com CE(50) oscilando de 0,2 até 1600 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Ao se considerar as toxicidades de cada HPA, evidencia-se que a amostra de água da bacia de decantação tem maior número HPAs em níveis acima ou próximos da CE(50), pois na bacia de decantação há oito analitos nesta situação, e no tanque de decantação apenas dois. Portanto, os compostos indicados estão em níveis que justificam a toxicidade nas amostras antes e após o tratamento.

Além disso, a existência de efeitos sinérgicos ou aditivos dos metais com os HPAs não deve ser descartada, nem o aumento da toxicidade pela luz solar no ecossistema receptor destes efluentes. Refere-se esta possibilidade porque conforme pode ser visto na Tabela 3, vários HPAs são fototóxicos, isto é, podem ter sua toxicidade aumentada pela ação da luz solar. Portanto, no entendimento deste estudo fica claro que o nível de toxicidade oferecido pelos HPAs não deve ficar restrito, quando no meio ambiente, aos níveis que neste estudo serão demonstrados e que foram descritos como toxicidade remanescente registrada na Figura 3 e discutida na Tabela 3.

Faz-se também relevante ressaltar que este trabalho não teve por foco identificar a fonte dos HPAs junto aos efluentes de DAM e do beneficiamento do carvão. Mas sim, uma vez constatada sua presença nestes rejeitos líquidos e a sua associação com a toxicidade remanescente após o tratamento convencional, removê-los. Porém, devido à necessidade de se apontar possíveis fontes para os mesmos, podem ser elencadas várias fontes além do carvão mineral. Em tese, parte destes HPAs pode ser originária dos resíduos petroquímicos presentes em graxas e lubrificantes usados na esteiras transportadoras do carvão ROM, em resíduos e vazamentos de óleo diesel empregados nas máquinas (caminhões, tratores, perfuratrizes e similares), das emissões dos motores de tais equipamentos e da coqueificação do carvão, ou ainda das próprias explosões para prospecção deste mineral no subsolo. Contudo, independente da fonte de HPAs, eles estão presentes nas águas de mina e, a identificação das fontes destes poluentes não contemplou o escopo deste estudo.

Feito este relato, e considerando que os efluentes de DAM são bastante agressivos aos recursos hídricos, inclusive com sérias limitações para a retomada do equilíbrio ecológico previamente existente nas áreas impactadas pela mineração, justifica-se a hipótese deste trabalho, subsidiada pelo entendimento de que existem alternativas viáveis para a remoção da toxicidade discutida até aqui, oriunda dos HPAs remanescentes. Ao longo das etapas que formam o trabalho experimental relacionado com a formulação da hipótese e da tese em si avaliou-se igualmente a aplicação de materiais de baixo custo na adsorção de metais. Cátions estes que são majoritariamente os poluentes mais relevantes nos efluentes de DAM, pois o controle da descarga destes metais na mineração passa também pela recomposição de áreas mineradas a céu aberto, pela recuperação de áreas degradadas e similares.

Nas etapas de recuperação de áreas degradadas atualmente utilizam-se, entre outros materiais as turfas para recomposição do solo, as quais também têm igualmente a função de banco de sementes, o que é fundamental para recomposição da vegetação e das matas suprimidas durante as etapas de mineração. Logo, deve-se notar que justamente por isso a turfa mostra-se valiosa pela propriedade de conter em si uma infinidade de sementes com grande heterogeneidade de espécies vegetais, razão pela qual se justifica a preocupação com o uso em larga escala da turfa, em detrimento de materiais menos nobres que poderiam cumprir a função de repositórios de matéria

orgânica e retenção de metais. Refere-se isso, pois a escolha por materiais para reposição de matéria orgânica do solo oriundos de fontes renováveis, em detrimento da turfa que é minerada, mostra-se ambientalmente mais adequada no contexto global desta recuperação.

Nestas recomposições, cascas de arroz podem ter aplicação como fonte de matéria orgânica, e de sílica, para os solos a serem recompostos, e enquanto adsorventes além de aumentarem os teores de carbono nestes solos acabam tendo a propriedade de reterem (adsorverem) cátions metálicos. Assim, o desafio da recuperação de extensas áreas afetadas pela mineração passa por garantir que as turfas sejam substituídas ou empregadas em conjunto com materiais não minerados, como casca de arroz, pois a equação do dito “desenvolvimento sustentável” precisa contemplar os aspectos preservacionistas e conservacionistas⁶ ao longo de toda a sua extensão. E, neste sentido minerar uma área para recompor outra parece não fazer muito sentido, nem mesmo na lógica conservacionista. A recuperação de áreas degradadas pode reduzir a crítica sobre a cadeia produtiva do carvão, mas vai nitidamente de encontro à noção de sustentabilidade do processo como um todo. Refere-se isso, porque ao se visitar as zonas turfeiras de Araranguá/SC é fácil notar-se a beleza e a pujança da vida silvestre lá existente. Tal região nos últimos anos tem se tornado um refúgio para aves, jacarés, roedores e outros animais que tiveram seus habitats suprimidos pelo avanço da rizicultura, do cultivo de bananas, da própria mineração, além do avanço da ocupação antrópica sobre esta região. Avanços estes que ocorreram e continuam ocorrendo no entorno e no próprio ecótono⁷, situado na transição entre os campos de cima da serra, serra geral e zonas costeiras no extremo sul catarinense.

Assim, reitera-se que a motivação norteadora deste trabalho é a de que o tratamento de tais descargas deverá atentar não só para a remoção de metais, como para a de HPAs, pensando-se sempre em técnicas de tratamento que contemplem baixos custos operacionais para a remoção da ecotoxicidade, remoções estas (HPAs e toxicidade) que sistemas clássicos de tratamento não têm mostrado êxito pleno, quando

⁶ **Conservacionismo** = proteção dos recursos naturais, crê que a utilização planejada/manejada pode garantir sua sustentabilidade e existência para as futuras gerações; **preservacionismo** = o meio ambiente e os recursos naturais devem ser mantidos intocados, não engloba a idéia do uso planejado ou manejado.

⁷ Écotoño = zona de transição entre dois biomas.

aplicados na região. Afinal, no modesto entendimento deste autor as considerações antes referidas devem fazer parte das propostas para o controle da DAM e dos efluentes da mineração na AMREC e no extremo sul de Santa Catarina.

1.2 OBJETIVO GERAL

Investigar a potencialidade do uso, como etapa de tratamento para remoção de metais e HPAs de efluentes de drenagem ácida de mina, sistemas baseados na adsorção de metais em materiais de baixo custo associados à decomposição fotocatalítica de HPAs.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Avaliar a eficiência de adsorventes de baixo custo na retenção de metais, tendo como material de confronto o carvão ativado, em efluentes ácidos visando à remoção da ecotoxicidade e a retenção de metais.
2. Avaliar o uso de adsorventes de baixo custo como suporte para deposição de TiO_2 para fins de fotocatalise heterogênea e sua aplicação na degradação de HPAs.
3. Estudar eventual presença de subprodutos tóxicos da fotocatalise heterogênea e sua ecotoxicidade.
4. Estudar a incorporação dos adsorventes testados como carga em cimentos e avaliar as características químicas e ecotoxicológicas dos seus lixiviados.

Na seqüência, portanto, considerando os trabalhos reportados que informam um dano constante aos ecossistemas associados com os corpos hídricos receptores das descargas da mineração, partiu-se para uma efetiva caracterização de diferentes matrizes na bacia de drenagem correspondente à bacia do Rio Araranguá (água, sedimento e fígado de peixes). Serão reportados estes ensaios, onde a carga poluidora foi analisada

em termos ecotoxicológicos, e em termos da concentração de metais nas águas, sedimentos do Rio Mãe Luzia e em peixes pescados próximos a Foz do Rio Araranguá/SC.

2. METODOLOGIA

2.1 Introdução

Antes de se iniciar a descrição dos detalhes metodológicos das diversas técnicas analíticas empregadas, dos ensaios realizados faz-se necessário apresentar, ainda que de forma sucinta, a abordagem metodológica empregada para encontrarem-se soluções à problemática fomentadora deste estudo. Inicialmente, foram realizados ensaios em caráter preparatório/confirmatório a respeito da relação da toxicidade, da presença de HPAs e dos teores de metais normalmente encontrados nas águas de DAM.

Em um segundo momento, conhecendo a localização e a influência da DAM sobre alguns formadores do Rio Araranguá/SC, foi realizada a caracterização em termos de metais, parâmetros físico-químicos básicos e suas relações com a toxicidade por intermédio de TXRF e de ensaios de toxicidade com *D. magna*.

Identificados tais aspectos, foram avaliados adsorventes de baixo custo, através da modelagem matemática pelos métodos lineares e não lineares para as isotermas de Freundlich e Langmuir no intuito de se adsorver os metais tipicamente presentes na DAM. Estabelecidos os resultados destas isotermas, os materiais suportes foram caracterizados por técnicas como AFM (Microscopia de Força Atômica), DRIFTS (Reflectância Difusa), IR (infra vermelho), BET e outras técnicas similares de caracterização de materiais.

Após a caracterização, e tendo-se a necessidade de remover a toxidez não só devida aos metais, mas, também decorrente dos HPAs nas águas de DAM, e buscando-se o aproveitamento de materiais de custo baixo, estudou-se o uso destes materiais como suporte para TiO₂, em aplicação de fotocatalise heterogênea. Igualmente, nesta etapa do trabalho foram caracterizados os materiais e efetuados ensaios de remoção de moléculas sonda. Assim, conhecidas as melhores opções, obtidas por intermédio das condições, dos materiais e equipamentos utilizados, avaliou-se a combinação das técnicas propostas em amostras reais. Logo, a seguir são descritos de forma detalhada as diversas técnicas, procedimentos e ensaios realizados ao longo desta tese, ressaltando-se que concomitante as análises químicas, os ensaios de toxicidade estiveram presentes em todos os blocos deste trabalho. Eventualmente pode facilitar a leitura deste trabalho um breve olhar nos pontos de amostragem, Figura 7 – pag. 46.

2.2 Materiais empregados na determinação de metais dos extratos eluídos através das colunas de casca de arroz, de carvão de casca de arroz por TXRF

As soluções de metal foram preparadas a partir da diluição de solução estoque de Titrisol® (1000 mg L⁻¹), Merck Co., usando água do sistema de purificação de água MilliQ® (R = 18,2 MΩ·cm⁻¹ a 25 °C). Amostras de casca de arroz, turfa, carvão ativado comercial e carvão de casca de arroz foram empregadas como adsorventes. O carvão ativado comercial foi disponibilizado por uma empresa mineradora de Criciúma/SC/Brasil (Rio Deserto Ltda), e de uma empresa mineradora de turfa (Florestal S.A. – Araranguá/SC/Brasil). O carvão de casca de arroz foi preparado pelo aquecimento a 300°C por 1h de acordo com a literatura [25]. O HNO₃ (Merck) foi bidestilado e todo o material foi lavado com água MilliQ®, seguida por lavagem com solução aquosa de ácido bidestilado (5%) e lavado três vezes com água MilliQ®.

2.3 Testes de adsorção

Soluções de metais em faixas de concentração similares às encontradas na DAM foram eluídos (10 mL) através de colunas de polipropileno (7 cm), preenchidas com os adsorventes (casca de arroz, carvão de casca de arroz, turfa e carvão ativado comercial – 0,300 g). Os testes de adsorção foram realizados em coluna para simular as condições de um filtro, em diferentes temperaturas (25 – 80°C), durante tempo suficiente para a estabilização térmica. A taxa de eluição foi mantida em torno de 1 – 2 mL min⁻¹. O tempo de contato para a adsorção variou de 1 a 60 min. As massas de adsorventes variaram entre 0,05 e 1,50 g. Amostras que apresentavam turbidez visível foram centrifugadas por 15 min a 6000 rpm, previamente à eluição nas colunas. Já as amostras que aparentemente mostravam presença de material orgânico foram digeridas com HNO₃ concentrado e bidestilado (95°C/24h). Após a digestão e/ou centrifugação os eluatos foram coletados em frascos de polietileno de 100 mL e estocados para diluição e posterior adição do padrão interno (PI - Índio). A concentração das soluções de metais ficaram entre 0,005 e 25 mg L⁻¹. Esta faixa de concentração foi escolhida tendo em consideração os valores tipicamente presentes em efluentes de DAM, englobando aqui valores antes do tratamento e após o tratamento como discutido previamente.

2.4 Determinação de metais por TXRF

Uma alíquota de 5 μL de cada amostra, já contendo PI, foi retirada e depositada na superfície de um refletor de acrílico, sendo este refletor mantido em capela por uma noite para secagem da gotícula referente aos 5 μL . As medidas foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil).

As curvas de calibração foram preparadas em triplicatas para cada concentração (0,002 a 25 mg L^{-1}), sendo empregadas oito concentrações diferentes por analito (metal). Os valores de R^2 foram 0,9607, 0,9993, 0,9389, 0,9976, 0,9561, 0,9772 e 0,9901 para Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Cd e Pb, respectivamente. As amostras foram medidas sobre as seguintes condições: tempo de acumulação de 200s na linha de Fluorescência de Raio X no LNLS, com feixe policromático (faixa de energia de 4 – 22 KeV) e fluxo de fótons de 3×10^{-9} fótons s^{-1} a 8 KeV (2 mm largura e 1 mm de altura). O sistema de detecção de Raios X foi um detector de Si (Li) com uma resolução de 165 a 5,9 KeV. Na Figura 5 pode ser observado um espectro típico de TXRF.

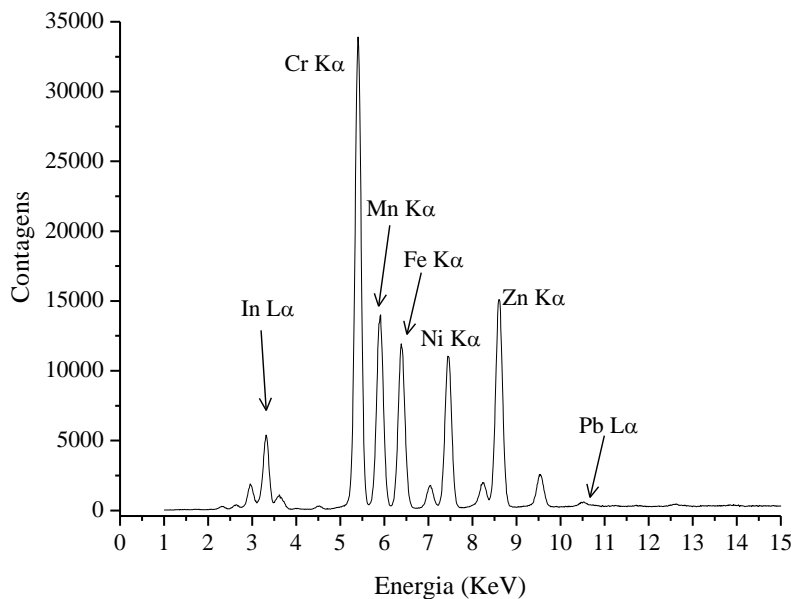


Figura 5. Espectro de TXRF típico de solução de padrões.

2.5 Testes de ecotoxicidade com *D. magna*

Os testes de ecotoxicidade foram realizados em exposição aguda (24 e 48 h). A água reconstituída (dura) e as diluições foram preparadas de acordo com o método ASTM 8711 [26]. Os testes de ecotoxicidade foram realizados sempre no mínimo em triplicata, com cinco organismos de 2 a 26 h de vida (neonatos). Os neonatos foram expostos à concentração mais alta alcançada no eluato para cada adsorvente, bem como suas diluições. Isto permitiu calcular valores de CE(50) – letalidade – das colunas onde foram eluídos 10 mL de 25 mg L⁻¹ de metais. As culturas estoques utilizadas nos ensaios aqui descritos foram testadas em termos de sensibilidade com K₂Cr₂O₇ e os resultados mostraram-se dentro dos critérios de aceitabilidade com CE(50) – letalidade ficando entre 0,6 e 1,7 mg L⁻¹. Os resultados foram expressos em termos de CE(50) e os organismos foram considerados mortos quando remanesciam estáticos por pelo menos 15 segundos. O ciclo de luz foi de 16 h e a temperatura mantida à 20 + 2°C. A cultura de *D. magna* foi alimentada com *Scenedesmus subspicatus*.

A *Daphnia* foi escolhida como bioindicador devido à facilidade na execução dos ensaios, reprodutibilidade adequada, por ser um teste padronizado (ABNT), pelo fato de ser um microcrustáceo bastante comum nos ecossistemas aquáticos brasileiros (consumidor primário) e ainda por ser um ensaio empregado pela FATMA (Fundação de Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina) na Portaria 017/02 que define limites máximos de toxicidade para efluentes industriais.

2.6 Testes de toxicidade com *S. subspicatus*

A espécie utilizada para a realização do teste de toxicidade foi a alga *Scenedesmus subspicatus* por inibição do crescimento algal (IC), conforme descrito na NBR12648/2004. Os lotes de solução algácea foram avaliados segundo os critérios de CE(50), conforme descrito na literatura [27], com dicromato de potássio, apresentando valores compatíveis de sensibilidade. A solução algácea de partida apresentava concentração da ordem de 10⁶ organismos/mL, medida em Câmara de Neubauer, e para os testes foi diluída de forma a apresentar concentração inicial ao teste de 10⁴ organismos/mL. Os organismos foram mantidos sob aeração, agitação e iluminação

(4000 LUX) constante. As amostras foram analisadas em quintuplicata, sendo preparadas amostras controle (quintuplicata). Os ensaios foram realizados com 96 h de exposição do bioindicador. As amostras durante o ensaio foram monitoradas para eventual perda de água por evaporação, e, se necessário, repostas ao volume original do início dos testes com água deionizada. Após o período de exposição, as soluções de cada ensaio tiveram a massa seca determinada, sendo os resultados expressos em termos de IC(%), calculados a partir da fórmula a seguir:

$$IC(\%) = \{(m_c - m_a)/(m_c)\} * 100,$$

Onde:

m_c = massa seca na amostra controle e

m_a = massa seca na amostra teste.

2.7 Ensaios de incorporação em blocos de concreto

Os ensaios aqui descritos foram realizados no Laboratório de Engenharia Civil da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), junto ao Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas (IPAT), em Criciúma/SC. O tempo de cura dos blocos de cimento foi de 28 dias, e às amostras de concreto com mistura padrão os adsorventes após os ensaios de adsorção foram incorporados como carga (10 % de: CAC, CA e CCA - em massa seca). No conjunto avaliado foi incluída uma amostra testemunho. Os corpos de provas cilíndricos foram submetidos a ensaios de resistência à compressão

2.8 Fotocatálise

Para a fotocatálise foram empregadas lâmpadas UV de 125 e 250 W em um reator com parede de quartzo resfriado por fluxo contínuo de água. Nos testes de remoção foram adicionadas no reator alíquotas de 150 mL de AM $20,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ e massas de catalisadores utilizadas oscilaram entre 100 e 400 mg. O sistema - catalisador mais solução de AM foi mantido sob agitação mecânica durante os períodos de exposição (1 a 60 min). As alíquotas de 10 mL foram retiradas para leitura em espectrofotômetro, sendo previamente centrifugadas a 4000 rpm por 15 minutos. Na Figura 6 é mostrada uma representação esquemática do reator empregado ao longo dos ensaios de fotocatálise aqui realizados.

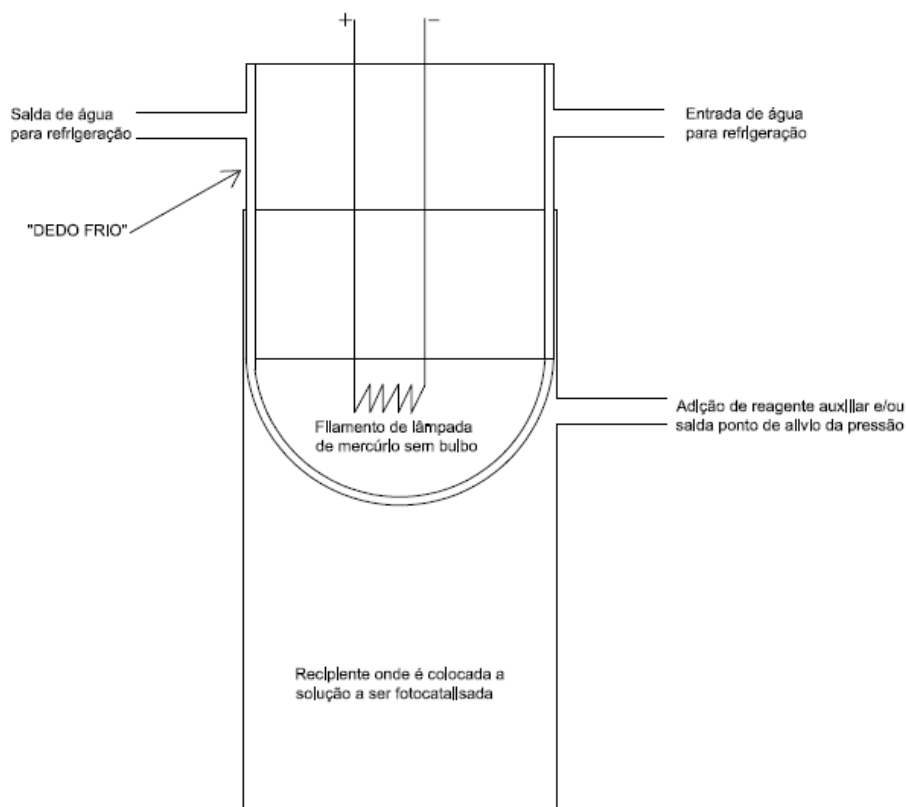


Figura 6. Representação esquemática do reator fotocatalítico.

Salienta-se que as paredes do “dedo frio”, onde é inserido o filamento responsável pela emissão da radiação UV, são confeccionadas de quartzo para evitar o corte de determinados comprimentos de onda, fundamentais para ativação do catalisador (entre 200 e 400 nm). Cortes estes inerentes no caso do uso do vidro enquanto janela para passagem da radiação UV. Os ensaios sempre foram realizados sob agitação constante (agitação magnética) e refrigeração do “dedo frio” por água corrente, de maneira a restringir efeitos térmicos degradantes das moléculas alvos.

2.9 Solução teste

O corante azul de metileno (AM) (MB, Basic blue 9 - Sigma-Aldrich) foi selecionado como molécula alvo e, como recebido, foi empregado para o preparo das soluções matrizes, a partir das quais foram confeccionadas as soluções descritas ao longo deste trabalho. A solução teste de AM, utilizada no reator, foi diluída com água deionizada a partir da solução matriz, momentos antes da realização dos ensaios de

fotocatálise heterogênea. A solução matriz de azul de metileno foi preparada na concentração de $2,03 \text{ mmol L}^{-1}$ com adição de pequena alíquota de etanol, para facilitar a dissolução do AM (Merck. P.A.), e armazenada sob refrigeração à 4°C .

2.10 Catalisadores

Foram usados:

(1) TiO_2 (P25), que foi gentilmente doado pela Degussa.

(2) Resíduo de alumina (Al_R/Ti) originário de uma torre petroquímica contendo residuais TiCl_4 e VOCl_3 . Este resíduo originalmente apresentava-se em grânulos de 2 a 3 mm de diâmetro. Os grânulos de Al_R/Ti foram então macerados com gral e pistilo e selecionados através de peneiras para ficar com uma granulometria entre 40 – 80 mesh.

(3) Os compósitos identificados ao longo deste trabalho como CCTs (*carbon covered with titanium*) foram preparados a partir de casca de arroz (carvão não ativado), impregnados com TiO_2 (50%), tendo sido preparados pela mistura de 50 g de TiCl_4 e 50 g de casca de arroz aquecida a 400°C . O carvão com 10 % de TiO_2 foi preparado de forma similar, mas com 10 g de TiCl_4 e 90 g de casca de arroz. A temperatura de preparo foi escolhida baixa para evitar-se igualmente qualquer efeito de ativação do carvão.

2.11 Caracterização elementar dos catalisadores

Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia Dispersiva de Raio-X (MEV-EDX): As análises por MEV/EDX foram realizadas com JEOL JSM/6060 e JEOL JSM/5800, respectivamente. As amostras foram inicialmente fixadas sobre uma fita de carbono e recobertas com ouro pela técnica convencional de metalização, sendo empregadas para MEV a uma tensão de aceleração de 10 kV.

2.12 Caracterização estrutural dos catalisadores e adsorventes

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF): As amostras em pastilhas diluídas com KBr e prensadas foram analisadas em transmissão por IVTF

usando um Espectrofotômetro BOMEM FTIR MB-102, a 25 °C, com acumulação de 32 escaneamentos à uma resolução de 4 cm⁻¹. Igualmente, este equipamento através de acessório para refletância difusa foi empregado para análise por IV com DRIFTS.

2.13 Caracterização morfológica dos catalisadores e adsorventes

Microscopia de Força Atômica (MFA): As imagens foram obtidas com um Nanoscópio IIIa de MFA (Digital Instruments Co.) em contato com eletrodos de nitreto de silicone. As amostras foram comprimidas para formar tabletes/fragmentos de aproximadamente 16 mm². Para a análise das imagens foi usado o programa WSXM 4.0 da Nanotec Electronic S.L.

Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (BET): Previamente as amostras foram degaseificadas em vácuo (10⁻² mbar) a 120 °C por pelo menos 8 h. A adsorção/dessorção de nitrogênio foi medida a -196 °C no equipamento Gemini 2375 (Micromeritics, Norcross, GA, USA), e a área específica determinada por meio da equação de Brunauer-Emmett-Teller (P/P₀= 0,05 – 0,35).

2.14 Técnicas de análise e coletas de amostras de águas e sedimentos

Amostragem:

Água e sedimento: A metodologia de coleta seguiu o preconizado no Manual de Procedimentos de coleta da CETESB [28]. As amostras de água dos rios foram coletas junto às margens dos rios em P1, P2, P3 e P4, e em P5 de barco a aproximadamente 3 metros da margem do lado continental⁸. Todas as amostras foram coletadas a até no máximo 20 cm de profundidade, em relação à superfície da lâmina de água. Os frascos de coletas foram de polietileno (2L), acidificadas a pH < 2 para a análise de metais e sem preservação (2L) para os demais parâmetros físico-químicos e toxicológicos. As amostras de água para análise de HPAs foram coletadas em frascos de vidro, previamente lavados com água ultrapura, enxaguados com frações de acetona e diclorometano (ambos para análise de traços) e aquecidos por 2 horas em forno a 200°C. As amostras de sedimento foram coletadas com amostrador tubular (Kajak),

⁸ Coordenadas Geográficas (long, lat), UTM, datum WGS-84, zona 22J: P1 – 646634,53 E, 6850760,83 S; P2 – 650815,2 E, 6845596,28 S; P3 651068,2 E, 6835693 S; P4 650529,06 E, 6835967,05 S; P5 663538,9 E, 6801294,77 S.

junto ao ponto mediano entre as margens nos pontos de coleta (P1-P4), com exceção de P5 onde as amostras foram coletadas a 3 metros da margem com draga de Eckman.

Fígado de peixe: Os fígados de peixe foram coletados junto aos pescadores da colônia pesqueira de Araranguá/SC, obtidos de pesca embarcada a até 20 km da costa. Não foi registrado o tamanho dos espécimes pescados, entretanto, foram escolhidos os organismos tidos pelos pescadores como adultos. Os fígados foram acondicionados em sacos de polietileno e mantidos sob refrigeração até a análise.

Técnicas de análise

Parâmetros físico-químicos: Os parâmetros pH (potenciométrico, pHmetro digimed Modelo DM-22), cor (espectrofotometria, espectrofotômetro HACH – DR 2000), turbidez e sulfatos (turbidimetria, turbidímetro 2100P), DBO₅ (Método de Winkler modificado), DQO (refluxo fechado com dicromato de potássio) foram analisados conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* [26]. A análise dos extratos para determinação de HPAs (1L de amostra, 3 frações de 60 mL de DCM para resíduos, seguido de *clean up* em colunas de Cu metálico e alumina) foi realizada em Cromatógrafo à Gás interfaciado com detector de massas (CG/MS) modelo HP 5973, em modo SIM; coluna HP-5 (60 m × 0,25 mm, espessura de filme de 0,25 µm), He como gás de arraste à 1,1 mL min⁻¹; 50°C_2 min, até 200°C_2 min, à 10°C min⁻¹ e até 290°C à 20°C min⁻¹ e mantém por 8 min; injetor à 280°C e detector à 290°C, seguindo-se os demais critérios do método USEPA 8270B. A digestão das amostras de água para análise de metais empregou HNO₃ P.A. Merck bidestilado, em banho-maria, termoccontrolado a 95 – 98°C/12 h. As amostras foram previamente filtradas em membrana celulósica (0,45 µm de porosidade), para determinação das frações solúveis dos analitos. Os sedimentos foram macerados em gral e pistilo e digeridos com HNO₃ (bidestilado) e HClO₄ (ambos Merck) (HNO₃/HClO₄ – 1:1), sob aquecimento em banho-maria, termoccontrolado a 95 – 98°C/24 h, evitando-se que o extrato secasse no recipiente de digestão. As amostras de fígado foram previamente desidratadas a 60°C/36 h em estufa com exaustão, após foram maceradas em gral e pistilo e digeridas como na digestão dos sedimentos, mas por 12 h. A precisão e a exatidão das determinações de metais em águas e fígados foram monitoradas pela análise de materiais certificados em conjunto com as amostras reais. Os materiais certificados (água de rio, SRLS-4; e fígado de *dogfish*, DOLT-3) foram adquiridos junto ao *National Research Council Canada* (NRC-CNRC).

3. RIO MÃE LUZIA: ANÁLISES DE ÁGUAS E SEDIMENTOS

3.1 Introdução

Na literatura podem ser encontrados vários relatos em referência às características dos efluentes de DAM, bem como trabalhos que dizem respeito aos seus efeitos sobre águas afetadas pelo seu aporte. Os largos volumes de DAM [29] demandam a busca por sistemas mais econômicos de tratamento [4], pois se sabe que na prática, se onerosos estes sistemas acabam por não serem adotados. Isto é, o custo ambiental não é incorporado ao produto, e, portanto, não viabilizado o controle ambiental pertinente. No entanto, além do aspecto prático em termos de dimensionamento de sistemas de tratamento que sejam adequados para atender estes gigantescos volumes de DAM, há outro aspecto bastante pertinente relacionado aos volumes de efluentes gerados: o dano sobre o meio hídrico receptor.

Assim, conforme já abordado, não se pode alegar que descasos ou abandonos das minas após sua exaustão, ou até durante a própria operação da mesma são fenômenos restritos aos países em desenvolvimento. Refere-se algo entre vinte a cinquenta mil minas abandonadas nos Estados Unidos (USA) [30]. Igualmente, Espanha (Rios Tinto e Odiel [31], Rio Guadiamar [32]), Svalbard (no norte Europeu, próximo ao Ártico) [33], Irlanda [34] e muitos outros países mostram em trabalhos do gênero relatos similares no que se refere aos problemas ambientais decorrentes à DAM [35], [36], [37]. Pode-se inclusive referir que os problemas ligados a DAM atingem os cinco continentes [38], [39]. Destes trabalhos podem ser extraídas informações detalhadas sobre parâmetros analisados, níveis de poluentes, etc. em matrizes como água e sedimentos. Assim, tais informações, a respeito dos teores de metais, sulfatos e outras alterações nos parâmetros físico-químicos das águas naturais e de sedimentos são relacionados na Tabela 4.

Tabela 4. Metais em amostras de águas (rios) e sedimentos afetados por DAM.

Parâmetro	Água	Sedimento	Ref.
pH	2,9 ^(T)	-	[40]
	3,8 ^(O)	-	
	2,8 ^(T)	-	[31]
	3,6 ^(O)	-	
	3,1 a 4,2	-	[33]
	3,3	-	[41]
	2,5 a 9,0	-	[36]
Cd (mg L ⁻¹)	1,07 × 10 ⁻¹ , ^(T)	-	[40]
	5,2 × 10 ⁻² , ^(O)	-	
	3,0 × 10 ⁻³	-	[33]
	1,18 × 10 ⁻¹ , ^(T)	-	[31]
	5,7 × 10 ⁻² , ^(O)	-	
	1,07 × 10 ⁻²	-	[41]
	1 × 10 ⁻⁴ a 1 × 10 ⁻¹	-	[36]
(mg kg ⁻¹)	-	0,2 a 60	
Cr (mg L ⁻¹)	5 × 10 ⁻³ , ^(T)	-	[40]
	1,1 × 10 ⁻² , ^(O)	-	
	1,6 × 10 ⁻² , ^(T)	-	[31]
	6 × 10 ⁻³ , ^(O)	-	
	1,8 × 10 ⁻²	-	[33]
(mg kg ⁻¹)	-	5,9 – 340	[42]
Fe (mg L ⁻¹)	123 ^(T)	-	[40]
	4,9 ^(T)	-	
	1,09 × 10 ² a 2,8 × 10 ⁴	-	[33]
	151 ^(T)	-	[31]
	7,6 ^(O)	-	
	123	-	[41]
(%)	-	1,3 – 6,9	[42]
Mn (mg L ⁻¹)	6,8 ^(T)	-	[40]
	8,1 ^(O)	-	
	3,6 a 60	-	[33]
	8,0 ^(T)	-	[31]
	9,0 ^(O)	-	
	2,6	-	[41]
Pb (mg L ⁻¹)	1,21 × 10 ⁻¹ , ^(T)	-	[40]
	4,5 × 10 ⁻² , ^(O)	-	
	2 × 10 ⁻³	-	[33]
	1,3 × 10 ⁻² , ^(T)	-	[31]
	5 × 10 ⁻² , ^(O)	-	
	6 × 10 ⁻⁴	-	[41]
(mg kg ⁻¹)	2 × 10 ⁻⁴ a 5 × 10 ⁻²	-	[36]
SO ₄ ⁻² (mg L ⁻¹)	1221 ^(T)	-	[40]
	643 ^(O)	-	
	1449 ^(T)	-	[31]
	769 ^(O)	-	
	1200	-	[41]

Continua.

Tabela 4. (Continua).

Parâmetro	Água	Sedimento	Ref.
Zn (mg L ⁻¹)	24,1 ^(T)	-	[40]
	11,5 ^(O)	-	
	2,07 a 65	-	[33]
	26 ^(T)	-	[31]
	13,1 ^(O)	-	
	1,47	-	[41]
(mg kg ⁻¹)	1 × 10 ⁻³ a 10	-	[36]
	-	<50 – 236	[42]
(mg kg ⁻¹)	-	66 a 760	[36]
Ni (mg L ⁻¹)	8 a 285 × 10 ⁻³	-	[33]
	1,35 × 10 ^{-1, (T)}	-	[40]
	1,45 × 10 ^{-1, (O)}	-	
	1,7 × 10 ^{-1, (T)}	-	[31]
	1,63 × 10 ^{-1, (O)}	-	
	3,76 × 10 ⁻²	-	[41]

Nota: ^(T) Rio Tinto; ^(O) Rio Odiel; (Obs.: destes estudos foram transcritos os valores médios).

Como se pode ver a partir dos dados da literatura e pelos relatos de tais trabalhos, os efeitos na qualidade da água para manutenção da vida aquática decorrentes da DAM podem ser extensos, significativos e de grande monta, carreando metais tanto através das águas que correm por estes rios como por intermédio dos sedimentos.

Nestes trabalhos tipicamente são encontradas amostras com baixos valores de pH, sendo os metais comumente analisados o Fe, Mn e Zn. E, em termos de metais pesados além destes, segundo a conceituação biológica⁹, são avaliados Ni, Pb, Cr e Cd. Poluição esta que muitas vezes chega aos estuários trazendo junto consigo metais pesados em teores elevados. Logo, neste estudo fez-se necessária a avaliação desta característica, pois como já referido a mineração na AMREC remonta há mais de 30 anos, e possivelmente também por intermédio dos sedimentos estes metais têm sido carregados até a foz do Rio Araranguá/SC.

3.2 Amostragem no Rio Mãe Luzia/SC

Nesta etapa da tese foram investigados os metais: Fe, Ni, Cd, Mn, Zn, Cr e Pb em cinco diferentes estações desde a nascente até o deságue no estuário do Rio

⁹ Enquanto quimicamente entende-se “metal pesado” como aquele metal que apresenta densidade > 6 g cm⁻³, nas ciências do ambiente este vem sendo empregado para designar metais que são tóxicos aos organismos vivos, mesmo em baixas concentrações, isto é, um grupo de elementos amplamente ligados à poluição, contaminação e toxicidade.

Araranguá. Os critérios adotados para a escolha da análise destes metais foram os seguintes: Fe, Mn e Zn são os metais majoritários presentes nos efluentes de DAM. Ainda, em termos de DAM referem-se também, em outros trabalhos não publicados, a possível presença de Ni, Cd, Cr e Pb na mesma, além do que estes últimos metais estão tipicamente presentes em chorumes e outras atividades industriais, e podem em algum ponto da bacia de drenagem avaliada estarem presentes em níveis alterados, oriundos de outras fontes que não a mineração. Então, conforme os pontos de coleta mostrados na Figura 7, a concentração dos metais foi determinada por Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF), e a toxicidade determinada com neonatos de *Daphnia magna* (bioindicador).

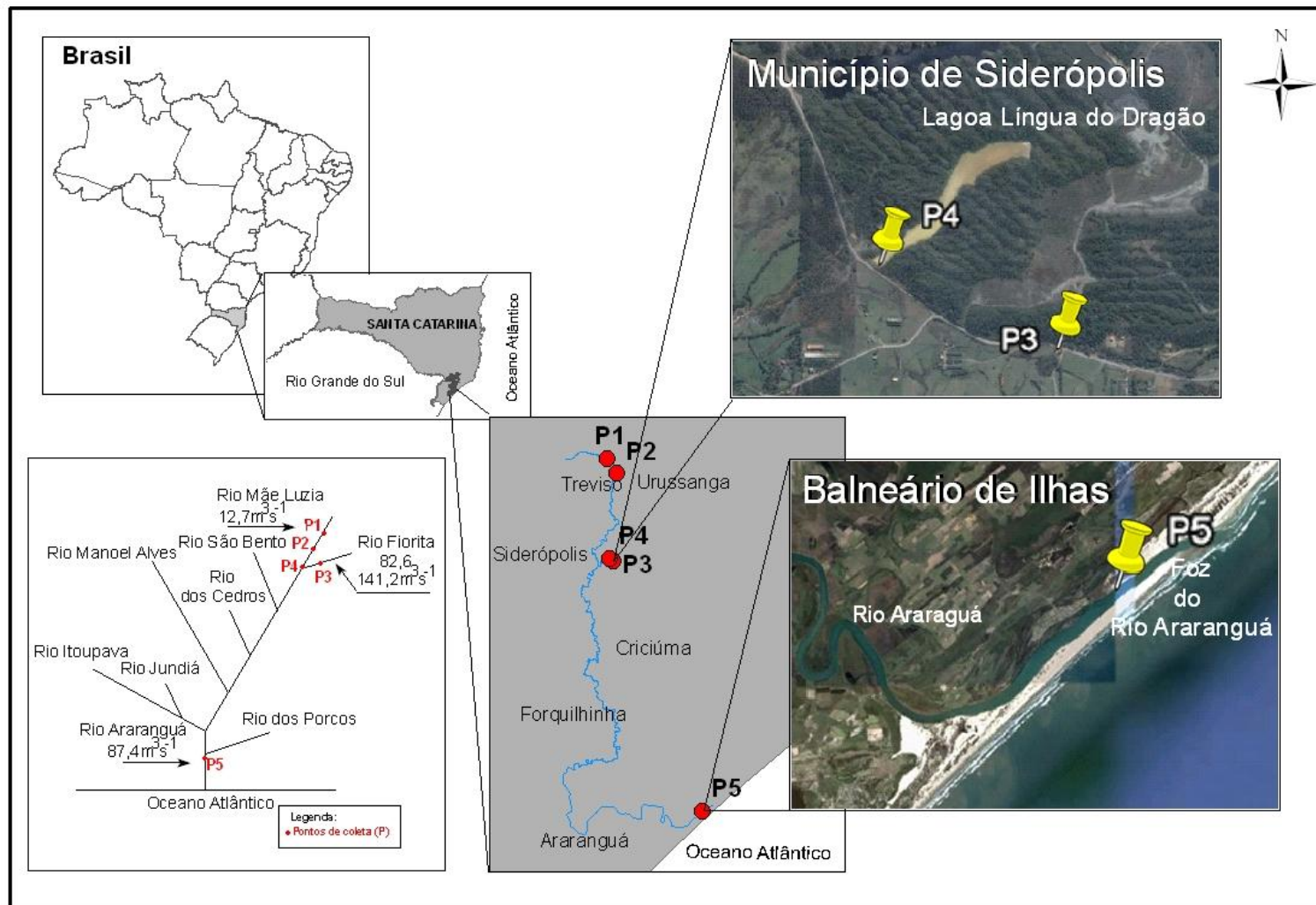


Figura 7. Estações de coleta na Bacia do Rio Araranguá/SC (P1 – P5).

As amostras foram coletadas nos pontos descritos na Figura 7, identificados como P1 a P5, e analisadas em quadruplicata. Os extratos obtidos após digestão ácida foram depositados em refletores de acrílico (5 µL) e lidos por TXRF com radiação síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas (SP). Os resultados da análise de metais das amostras de água são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Concentração de metais por TXRF em água da nascente (P1 - ponto 1) ao estuário do Rio Araranguá/SC (P5 - ponto 5), média (mg L⁻¹) ± D.

	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn	Cd	Pb
	(mg L ⁻¹) ± D						
P1	<LD	0,17 ± 0,012	3,1 ± 0,15	2,2 ± 0,23	0,14 ± 0,022	0,16 ± 0,0044	<LD
P2	<LD	0,75 ± 0,062	4,5 ± 3,73	2,0 ± 0,18	0,097 ± 0,048	0,079 ± 0,0039	<LD
P3	<LD	0,39 ± 0,0054	8,5 ± 1,6	1,1 ± 0,20	0,22 ± 0,33	0,18 ± 0,0011	<LD
P4	<LD	1,8 ± 0,039	11 ± 6,5	3,1 ± 0,28	0,25 ± 0,13	0,20 ± 0,010	<LD
P5	<LD	0,17 ± 0,0062	1,3 ± 0,56	0,80 ± 0,10	0,098 ± 0,019	0,039 ± 0,0028	<LD
(A) Valores típicos em águas correntes	(0,4 – 1,1).10 ⁻³	2,0.10 ⁻⁴	1,7.10 ⁻²	(5,6 – 1,7).10 ⁻⁴	(1,0 – 45).10 ⁻⁴	(3,0 – 4,0).10 ⁻⁵	(4 – 75).10 ⁻⁵

D=t.DP/(n)^{1/2}; onde t de *Student* [50] para intervalo de confiança de 90%; DP=desvio padrão e n=graus de liberdade. LD = Limite de detecção, LD = (3xDP)/(coeficiente angular); LD_{Cr} = 0,0226 mg L⁻¹; LD_{Pb} = 1,02 mg L⁻¹; (A) Ref. [43].

A análise dos resultados das amostras de água desde a nascente do rio Mãe Luzia (P1) até a foz do Rio Araranguá (P5) mostram teores de Cr não detectados. Já os níveis de Mn indicam um crescimento desde a nascente de 0,17; 0,75 e 0,39 mg L⁻¹, chegando a um máximo de 1,8 mg L⁻¹ no corpo hídrico no ponto tido como mais contaminado deste curso d'água (P4 – Língua do dragão). Com relação aos teores de Fe, nota-se comportamento similar atingindo um máximo de 11 mg L⁻¹, contra um valor base (nascente) de 3,1 mg L⁻¹. Já os teores de Ni, Zn e Cd mostram o mesmo comportamento de acréscimo nos seus teores até o P4 e depois uma redução no P5, provavelmente por diluição pela água do Oceano Atlântico. Entretanto, para estes metais (Ni, Zn e Cd), a diferença entre a concentração encontrada na nascente e o valor do ponto de maior concentração não ultrapassa duas a três vezes os valores de menores concentrações. Por outro lado, Fe e Mn, quando comparados com a concentração da nascente, mostram valores acrescidos de 3,5 e 10,6 vezes, respectivamente.

Em termos numéricos parecer que o acréscimo de concentração é menor do que o esperado em se considerando os valores referidos na literatura de metais presentes nos

efluentes das empresas mineradoras. Entretanto, deve-se ressaltar que estes tendem a sofrer uma diluição ao aportarem nos corpos receptores, o que justifica estes níveis menores quando comparados diretamente à concentração dos efluentes precursores. Ainda, se comparados com os valores tidos como típicos em águas correntes, pode-se notar valores acima daqueles definidos na literatura para Mn, Ni, Fe, Zn e Cd [43].

Nesta caracterização, acreditar que estes níveis possam não trazer danos aos ecossistemas aquáticos receptores carece de uma avaliação em termos ecotoxicológicos e do cruzamento dos níveis detectados de metais com os valores de CE(50)¹⁰ reportados na literatura. Portanto, na Figura 8 são mostrados os resultados de toxicidade aguda para dafnídeos das amostras de água dos pontos 1 a 5.

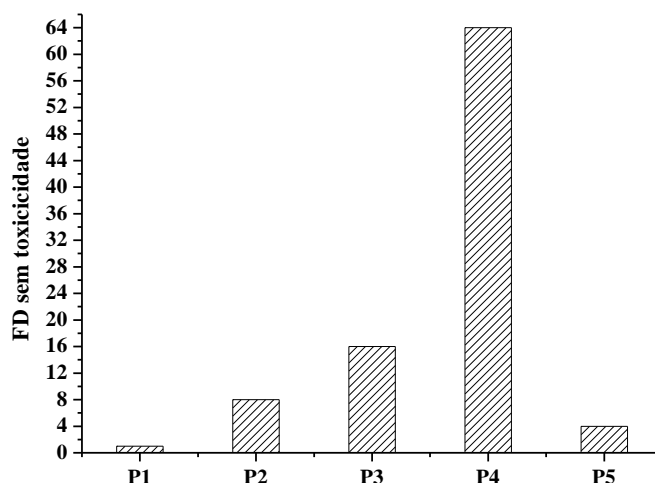


Figura 8. Ensaios de toxicidade com *D. magna* das amostras de água dos pontos P1 a P5.

Como pode ser observado na Figura 8, a amostra do P1 não apresentou toxicidade¹¹ à *D. magna* mesmo em FD 1. Já nos pontos 2 e 3 chega-se a diluições sem toxicidade nos FD 8 e 16, indicando que a concentração de espécies tóxicas ao bioindicador é significativa de forma a ser necessário diluir as amostras em 8 e 16 vezes, respectivamente, para não manter toxicidade ao bioindicador. No P4, somente no FD 64 é observado o desaparecimento de toxicidade, indicando efeitos ao bioindicador, e possivelmente ao nível trófico a que este pertence ou representa (consumidores

¹⁰ CE(50) – concentração efetiva que causa efeito a 50 % dos organismos testes. Neste estudo, o efeito considerado será sempre a letalidade (mortalidade).

¹¹ Toxicidade para *D. magna* é entendida como mortalidade superior a 12,5%.

primários), pois a toxicidade ao biondicador é muito alta. Além disso, quando analisada a amostra do ponto 5 (foz do Rio Araranguá) não é observada a redução ao nível de toxicidade similarmente ao observado na nascente, mesmo que as concentrações de metais sejam muito próximas.

Este efeito pode ser decorrente da salinidade e condutividade diferenciadas da amostra do último ponto de coleta, que claramente recebe influência das águas do Oceano Atlântico. Tal contribuição sabidamente irá alterar alguns parâmetros físico-químicos da amostra, e podem conferir uma condição inadequada de sobrevivência para a espécie usada como bioindicador, uma vez que esta é de água doce e não se adapta às condições marinhas. Refere-se isso, porque parâmetros como salinidades, dureza, pH, condutividade, etc. são determinantes para a sobrevivência do bioindicador.

Assim, estes resultados de toxicidade e a avaliação das concentrações de metais nas amostras de águas mostram sua potencial influência sobre a vida aquática do corpo hídrico, mas podem ser mais bem evidenciadas pela comparação dos valores de CE(50) reportados na literatura frente à concentração de Cr, Mn, Fe, Zn, Ni e Cd. Assim, este comparativo é mostrado na Tabela 6, onde se tem os valores máximos de cada metal identificados e quantificados, comparados com as respectivas CE(50) para o bioindicador *D. magna*.

Tabela 6. Valores máximos de metais nas amostras de P1 a P5 e CE(50) para *D. magna*.

Metal	Conc. máxima (mg L⁻¹)	CE(50)	Referência
Mn	1,8	16 – 19,5	[11]
Fe	<u>11</u>	8,6 – 13	[10]
Ni	<u>3,1</u>	1,0 – 8,0	[44, 10]
Zn	0,25	0,36 – 3,6	[45, 46]
Cd	<u>0,20</u>	0,019 – 0,35	[44, 47]

Valores em negrito e sublinhado, dentro da faixa de concentração preconizada como CE(50).

Avaliando-se a concentração máxima encontrada para cada metal frente aos valores de CE(50), pode ser observado que, com exceção do Mn e do Zn, os demais metais tem concentrações nas amostras dentro da faixa reportada como CE(50) para estes metais. Uma análise mais detalhada a partir destas informações permite também identificar o comportamento individual de cada metal, frente à faixa de toxicidade para o bioindicador em questão. Esta avaliação é descrita na Figura 9, onde se mostra o

comportamento ao longo de P1 a P5, para cada metal, frente a CE(50) para *D. magna*. Na Figura 9 não são mostrados os valores de Cr e Pb, porque estes metais ficaram abaixo do limite de detecção da técnica, e ainda que fossem identificados provavelmente não ultrapassariam os valores tidos como naturais [43].

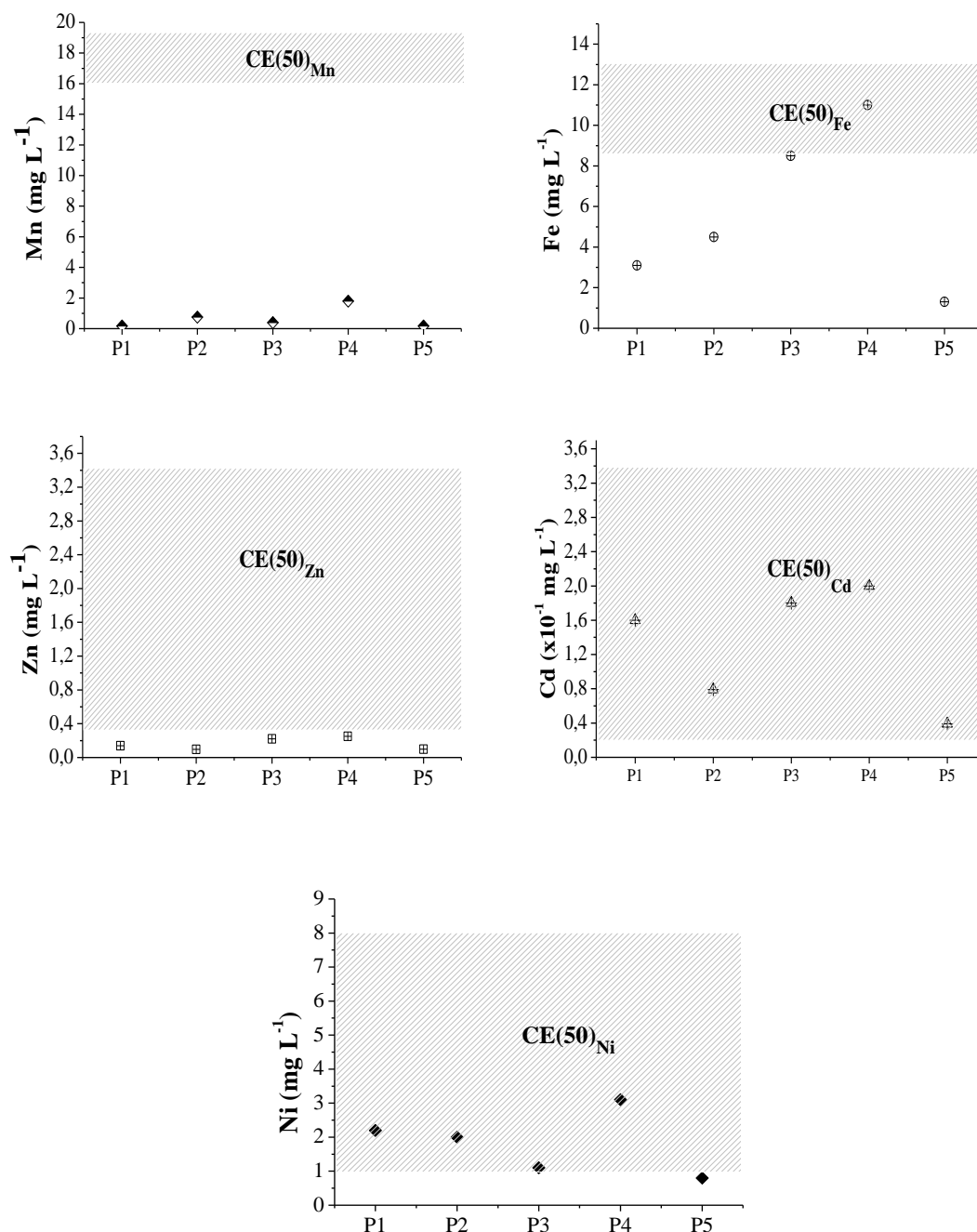


Figura 9. Concentração de metais de P1 a P5 *versus* CE(50).

A comparação entre as concentrações de Mn e Zn *versus* a CE(50), em termos de letalidade, indica um certo distanciamento em relação à faixa de CE(50) reportada para *D. magna*, o que sugere pouca ou nenhuma influência destes metais sobre o

bioindicador. Este comportamento foi mais pronunciado com o Mn, para o qual a distância até a faixa de CE(50) reportada foi maior.

Já Cd e Ni mostram concentrações dentro da faixa de CE(50), sendo que para o Ni apenas em P5 tem-se os valores fora da faixa de influência para *D. magna*. No mesmo sentido, o comportamento do Cd ao longo das estações de amostragem mostra valores sempre dentro dos critérios que estão sendo considerados como lesivos ao bioindicador (Faixa de CE(50) reportada na literatura). Antes, porém, deve ser ressaltado que ensaios de ecotoxicidade têm resultados que podem ser entendidos, em geral, na melhor das hipóteses como semi-quantitativos e, talvez, dependendo do organismo-teste, apenas como resultados qualitativos. Porém, causa curiosidade o fato de que em P1 o teste de toxicidade da amostra deste ponto não indicar efeito sobre o bioindicador. Além das incertezas inerentes a um ensaio deste tipo, não podem ser desprezados efeitos como o relatado na literatura de adaptação da *D. magna* ao Cd [47], ou que algumas características físico-químicas destas águas tornem estes metais parcialmente bioindisponíveis para os dafnídeos.

Entretanto, mesmo organismos adaptados à presença de Cd mostram, segundo estes trabalhos, valores de CE(50) limitados a $0,18 \text{ mg L}^{-1}$, valores estes que ficam dentro da faixa descrita na literatura para Cd, com sua CE(50) máxima de $0,35 \text{ mg L}^{-1}$. Tais considerações remetem para pequena contribuição do Cd nas toxicidades observadas, pois mesmo estando dentro da faixa de CE(50), seu valores em P4, o ponto suspeito de ser o mais atingido pelos impactos da DAM, não suplantam o dobro da concentração no ponto testemunho (P1).

De outro lado, o ferro solúvel, conforme pode ser visualizado na Figura 8 tem valores crescentes ao longo de P1-P5, com ápice no P4, valores no P4 que superam 300 % de acréscimo em relação à concentração de Fe em P1. Logo, é interessante considerar-se o comportamento da concentração de Fe ao longo de P1 – P5 frente aos resultados dos testes de ecotoxicidade. Resultados estes detalhados na Figura 10, onde tem-se [Fe] versus log (FD).

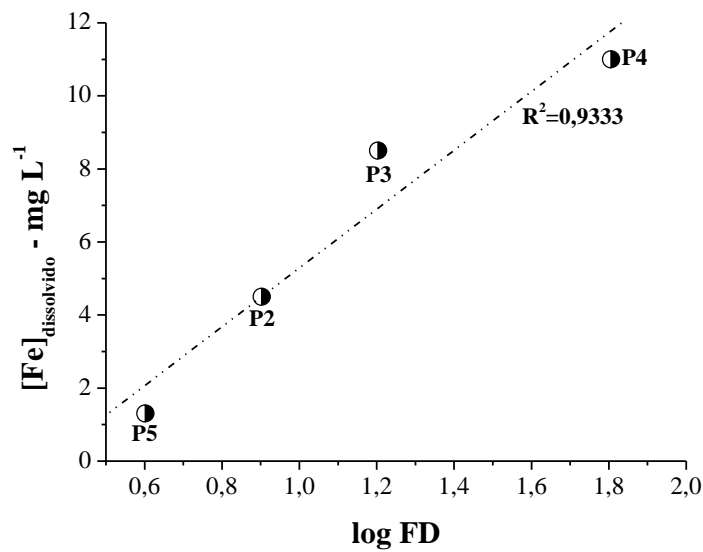


Figura 10. log FD versus concentração de ferro dissolvido ao longo P2 – P5.

Portanto, excluídos do gráfico da Figura 10 os valores de P1, onde a toxicidade não é sentida pelo bioindicador, mesmo havendo uma concentração mínima de Fe, o qual está bem longe da faixa de CE(50), e traçando-se os valores no gráfico, chega-se à reta ali representada. Reta esta que mostra uma correlação entre os níveis de Fe presente nas amostras e a toxicidade observada (expressa como FD sem toxicidade), com R^2 de 0,9333. Isto é, há fortes indícios de que o comportamento da toxicidade ao longo dos P2 a P5 esteja correlacionado com a concentração de Fe presentes nas amostras. Evidentemente não devem ser excluídas a influência de Ni e Cd nesta relação (metais \times toxicidade).

Assim, para a verificação da correlação entre as variáveis descritas neste capítulo, além da abordagem apresentada previamente, pode-se avaliar os dados disponíveis de forma paramétrica (Correlação de Pearson), ou não paramétrica (Coeficiente de Correlação de Spearman). Logo, para os resultados experimentais das concentrações de metais em águas, para toxicidade e para outros parâmetros físico-químicos foram determinadas estas duas correlações, que são mostradas na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros físico-químicos das amostras de água de P1 a P5 avaliados em conjunto dados de metais e toxicidade para Correlação de Pearson e coeficiente de correlação de Spearman.

<i>Parâmetros</i>	<i>P1</i>	<i>P2</i>	<i>P3</i>	<i>P4</i>	<i>P5</i>
pH	7,3	6,0	4,0	3,1	7,2
OD (mg de O ₂ L ⁻¹)	5,2	6,0	3,2	<0,5	4,5
DBO ₅ (mg de O ₂ L ⁻¹)	<0,5	1,4	2,8	3,0	15
DQO (mg de O ₂ L ⁻¹)	<1,0	2,6	4,4	6,0	21
Sulfatos (mg L ⁻¹)	30	46	1200	3350	270
	toxicidade				
	Spearman ⁽¹⁾	Pearson ⁽²⁾			
pH	<u>-1,000</u>	<u>-0,837</u>			
OD	<u>-0,700</u>	<u>-0,922*</u>			
DBO₅	0,400	-0,190			
DQO	0,400	-0,114			
Mn	<u>0,872</u>	<u>0,948*</u>			
Fe	<u>0,900*</u>	<u>0,853</u>			
Ni	0,300	<u>0,706</u>			
Zn	0,600	<u>0,724</u>			
Cd	<u>0,700</u>	0,615			

(1) Para coeficientes de correlação de Spearman foram adotados os critérios: |1,00 a 0,80| = muito forte; |0,60 a 0,79| = forte; |0,40 a 0,59| = moderada; |0,20 a 0,39| = fraca; |0,01 a 0,09| = muito fraca; 0,00 = nenhuma. (2) Para correlação de Pearson foram adotados os critérios: |1,00| = perfeita; |0,70 a 0,99| = muito forte; |0,50 a 0,69| = substancial; |0,30 a 0,49| = moderada; |0,10 a 0,29| = baixa; |0,01 a 0,09| = ínfima; 0,00 = nenhuma. * com nível de significância em $p < 0,05$.

A análise das correlações segundo o critérios adotados mostra para toxicidade, segundo Spearman, correlação muito forte para pH (-), ferro (+) e manganês (+) e forte para OD (-), Zn (+) e Cd (+), enquanto, que para os demais parâmetros esta correlação se mostrou entre fraca e moderada. Evidentemente, para OD e pH esperava-se que quanto menores os valores maior a toxicidade. No mesmo sentido, a análise dos dados pela correlação de Pearson aponta para resultados similares, mas não idênticos, aos de Spearman, isto é, correlação muito forte para OD (-), pH (-), Mn (+), Fe (+), Ni (+) e Zn (+). Nesta comparação a diferença maior fica por conta da correlação de Ni, Zn e Cd se comparadas por métodos diferentes (parametrizado e não parametrizado). Assim, para maior clareza compara-se a participação, expressa como correlação, dos diferentes parâmetros na toxicidade. Entretanto, faz-se a ressalva, que tanto OD quanto pH são corrigidos, mesmo que de forma não direta durante os testes de toxicidade, e a ação do pH deve estar mais associada à solubilização de metais, facilitada pelo pH. Igualmente, os níveis de OD precisam ser entendidos como uma influência indireta, pois baixos valores de OD podem estar ligados ao seu consumo nas águas para aumento dos teores

de sulfato, conversão de S^{-2} a SO_4^{-2} , ou a outros fenômenos indiretos, pois, os valores de OD, igualmente são corrigidos durante os ensaios com *D. magna*. Em outras palavras, o OD não é baixo durante os ensaios de toxicidade, e se o OD em conjunto com o valores de pH mostram correlação com a toxicidade para os organismos de laboratório, esta se deve a outras influências do OD e pH sobre as características físico-químicas das amostras, características que permanecem durante o ensaio e estão ligadas à toxicidade.

Assim, segundo esta análise há boa correlação entre Fe, Mn e toxicidade, o que aliado às discussões anteriores deixa pouca incerteza em se associar o Fe de forma majoritária à toxicidade observada nas amostras de água ao longo de P1 à P5.

Sedimentos

Portanto, fica evidenciada a influencia dos metais, mais especificamente do Fe, conforme a dinâmica acima descrita. Logo, é de se esperar que um comportamento correlato dê-se na deposição de metais nos sedimentos destes corpos receptores, razão pela qual, e visando avaliar os efeitos sobre a comunidade bentônica, foram avaliados conjuntamente, em termos de concentração de metais e toxicidade, amostras de sedimento das mesmas estações de coleta das amostras de água.

Esta avaliação foi necessária porque se acredita que tenha ficado nítido que tais poluentes devem estar trazendo toxicidade ao bioindicador e possivelmente limitarão a condição de sobrevivência de outros organismos do segundo nível trófico destas águas, nível trófico ao qual a *Daphnia* pertence e representa nos testes de toxicidade. Portanto, em termos de cadeia alimentar, é possível supor que uma eventual redução do tamanho das populações destes organismos irá implicar em menor oferta de alimento para os indivíduos que se alimentam dos consumidores primários. Esta suposição reforça o entendimento comum na região de que muitos destes rios sofreram redução na sua biodiversidade e no tamanho das populações de organismos pelas descargas da mineração e de DAM, e por isso são chamados de “rios mortos” [48].

No entanto, atualmente em função do grande número de atividades antrópicas, a descarga de poluentes de diferentes origens é uma constante nos corpos hídricos. Entre estas fontes de poluição não se pode negligenciar a presença dos esgotos domésticos,

talvez um dos maiores problemas ambientais próximo aos núcleos urbanos. Neste sentido, boa parcela da área de estudo também recebe tal contribuição. A presença de esgoto doméstico nestas águas tende a minorar a influência ácida das águas de minas, pois tal mistura pode promover uma elevação do pH. Isso, por um lado, poderia melhorar a qualidade em termos de pH destas águas. Contudo, este efeito hipotético não prevalece, haja vista o efeito colateral da incorporação de coliformes fecais, organismos patogênicos, nitrogênio, fósforo e várias outras alterações da qualidade inerentes aos efluentes oriundos do esgotamento sanitário.

Ainda, no mesmo sentido, a elevação dos níveis de pH tenderá também a reduzir a presença de metais em solução, precipitando-os possivelmente sob forma de hidróxidos. Assim, tal efeito poderia vir a conferir um aspecto positivo em se tratando de manutenção da vida aquática, mas que na verdade apenas mascara a ação dos metais nestes corpos hídricos. Então, para avaliar a influência sobre a sobrevivência dos organismos aquáticos pela ação dos metais depositados nos sedimentos, seja por interferência das descargas domésticas ou por outros mecanismos não abordados aqui, foram determinadas as toxicidades de amostras de sedimento (P1 a P5) e a concentração de metais nestas amostras, sendo as toxicidades dos sedimentos mostradas na Figura 11.

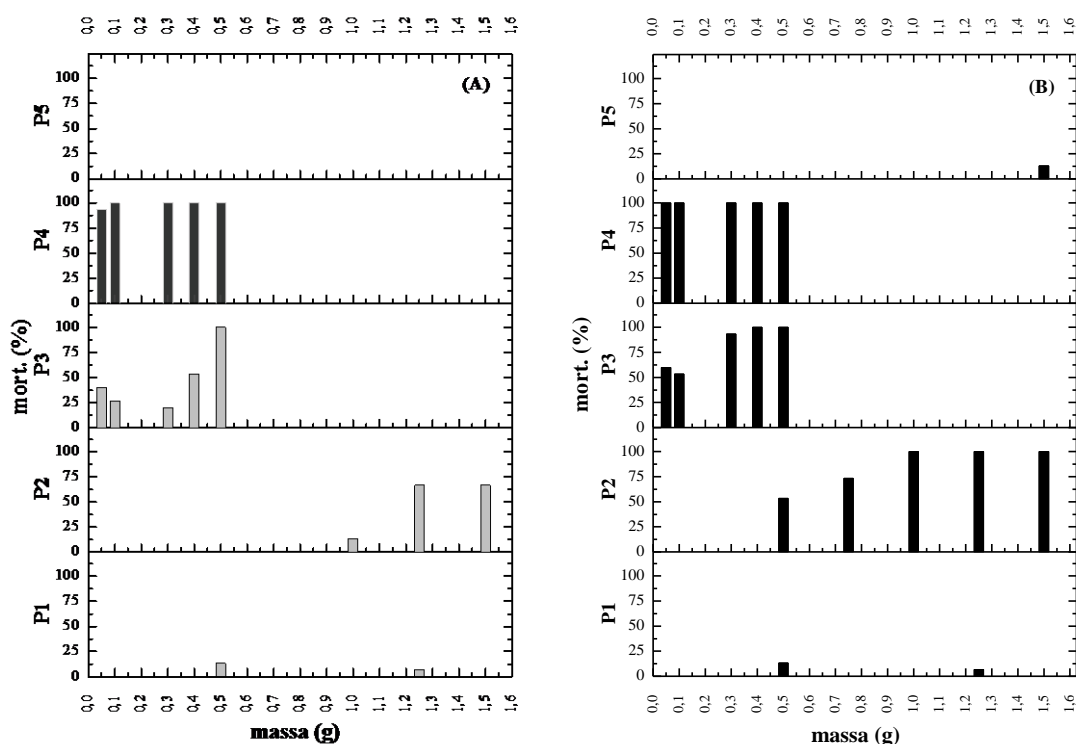


Figura 11. Resultados do teste de toxicidade com *D. magna* de amostras de sedimento dos pontos 1 a 5; (A) – 24h de exposição; (B) – 48h de exposição. (mort.=mortalidade).

Apesar da *Daphnia magna* ser um organismo que vive na coluna d'água, ela também, assim como outras espécies, acaba por sofrer influência das substâncias químicas existentes no sedimento. Dessa maneira, para analisar a toxicidade que estes sedimentos poderiam estar conferindo para os organismos vivos na coluna d'água, as massas crescentes de sedimento seco foram colocadas em recipientes contendo dafnídeos, água de diluição e avaliada a taxa de mortalidade.

Como pode ser notado na Figura 11, houve acréscimo da mortalidade dos pontos P1 a P4, voltando a toxicidade para níveis baixos no P5, salientando-se que para sedimento, a amostra referente ao P5 mostrou-se menos agressiva ao bioindicador que a amostra de água deste mesmo ponto. Possivelmente, isso ocorreu porque o sedimento, mesmo sendo marinho, não apresentou elevada presença de substâncias tóxicas, nem influência nas condições físico-químicas da água de diluição durante a realização dos testes aqui descritos. Enquanto no P1, o percentual de mortalidade ficou abaixo de 20 % para massas de sedimento de 0,5 a 1,5 g, na amostra P2, já com alguma influência da mineração, foi observado aumento da mortalidade para 24 e 48 h de exposição, com um evidente crescimento da toxicidade do sedimento do P2 relacionado ao aumento da massa.

No ponto P3, com mais aporte de DAM e lançamentos de efluentes de mineração, foi notada uma mortalidade indo de 20 a 100 %, para 24 h de exposição, mas com uma faixa de massa menor 0,05 a 0,5 g, além de um aumento na mortalidade para 48 h (55 – 100%). Em outras palavras, a massa de sedimento utilizada no teste foi reduzida em relação a massa usada em P1 e P2, e a mortalidade foi aumentada para quase 100 % com 0,3 g de sedimento do P3, e alcançou 100% com 0,4 e 0,5 g. No P4, também com faixa de massa de sedimento de 0,05 a 0,5 g, na menor massa (0,05 g) foi observada uma mortalidade de 95 e 100 %, para 24 e 48 h, respectivamente, indicando alta toxicidade ao bioindicador proveniente do sedimento do P4, ainda que este tipo de organismo não viva no sedimento.

Tal comportamento leva à proposição de que, mesmo a água do corpo receptor não sofrendo a descarga de efluentes da mineração e de DAM de forma a conferir-lhe metais, o acúmulo histórico de poluentes no sedimento já seria suficiente para inibir a sobrevivência dos organismos da coluna d'água. Esta proposição, em sendo correta, fica

agravada porque o teste foi realizado em condições de toxicidade aguda (exposição de 24 e 48h para *D. magna*), e não em condições de cronicidade, e também pelo fato da água de diluição empregada no teste **não** apresentar outras substâncias que pudessem conferir toxicidade ao bioindicador. Assim, ressalta-se este resultado: o de que as amostras de sedimento de pontos afetados pela mineração, quando em contato com “água limpa”, tornam em 24/48 h impróprias as condições do meio para a sobrevivência do bioindicador, conferindo-lhe toxicidade em nível agudo.

Portanto, devido ao histórico da região e pelos resultados de metais observados nas amostras de água, parece crível que os sedimentos estejam contaminados com resíduos ou deposições de metais conforme discutido anteriormente. Assim, as amostras de sedimento também foram analisadas para presença de metais, sendo os resultados apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Concentração de metais por TXRF de amostras de sedimentos do P1 a P5.

Estação de coleta	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn	Cd	Pb
	média (mg kg ⁻¹) ± D						
P1	0,15 ± 0,013	1,1 ± 0,0086	34 ± 1,4	8,7 ± 0,048	0,59 ± 0,017	3,6 ± 0,0099	51 ± 0,0053
P2	0,047 ± 0,0071	0,30 ± 0,0039	61 ± 0,39	0,73 ± 0,0064	0,61 ± 0,0094	3,5 ± 0,025	103 ± 0,014
P3	0,16 ± 0,0695	0,085 ± 0,0033	142 ± 3,7	7,1 ± 0,27	0,41 ± 0,011	1,8 ± 0,0128	108 ± 0,0132
P4	0,13 ± 0,058	0,18 ± 0,00715	106 ± 6,16	7,9 ± 0,22	0,94 ± 0,027	1,2 ± 0,0083	53 ± 0,0026
P5	0,098 ± 0,015	0,27 ± 0,0061	68 ± 5,8	2,0 ± 0,032	1,3 ± 0,047	< LD	66 ± 0,0093
[Sed]-(mg kg ⁻¹) ^a	64–161	<20–77	2098–6784	<6	80–209	1,8	26–195
TEL-nível1-(mg kg ⁻¹) ^b	37,3	-	-	18	123	0,6	35
PEL-nível2-(mg kg ⁻¹) ^b	90	-	-	35,9	315	3,5	91,3

D=t.sd/(n)^{1/2}; onde t de *Student* [50] para intervalo de confiança de 90%; sd=desvio padrão e n=graus de liberdade; ^a Concentração típica em sedimentos com água corrente [43]; ^b “Threshold effect level” da referência, equivalente a mínima concentração onde algum efeito é observado sobre os organismos aquáticos; PEL – “Probable effect level” – nível com prováveis efeitos sobre os organismos aquáticos [49].

Os resultados das análises por TXRF das amostras de sedimento dos sítios 1 a 5 apontam para um comportamento similar ao observado para amostras de água no que tange à pouca variabilidade das concentrações de Cr, Mn, Ni, e Zn. A princípio, poderia se esperar que os níveis de Mn e Fe fossem os níveis mais elevados dentre os metais analisados no sedimento. No entanto, foi observado que os teores de Mn mantêm-se com pouca oscilação ao longo do curso hídrico amostrado (0,085 – 1,1 mg kg⁻¹). Salienta-se que as menores concentrações (0,085 e 0,18 mg kg⁻¹) foram obtidas justamente nos pontos tidos como mais impactados pela mineração (P3 e P4). Igualmente da Tabela 8, pode-se notar que para sedimentos, segundo o dados da

literatura para TEL, pelo menos o Cd e Pb parecem conferir alguma influência sobre a toxicidade. Não foram encontrados TEL e PEL para os metais, Mn e Fe.

Entretanto, antes de se assumir que o Cd e o Pb são os responsáveis pela toxicidade dos sedimentos, e antes de partir da inferência que havendo toxicidade para *D. magna* essa será extensível ao ecossistema aquático em discussão, faz-se necessário observar o perfil dos metais ao longo de P1 a P5, razão pela qual a partir dos dados da Tabela 8 são traçados os perfis descritos na Figura 12.

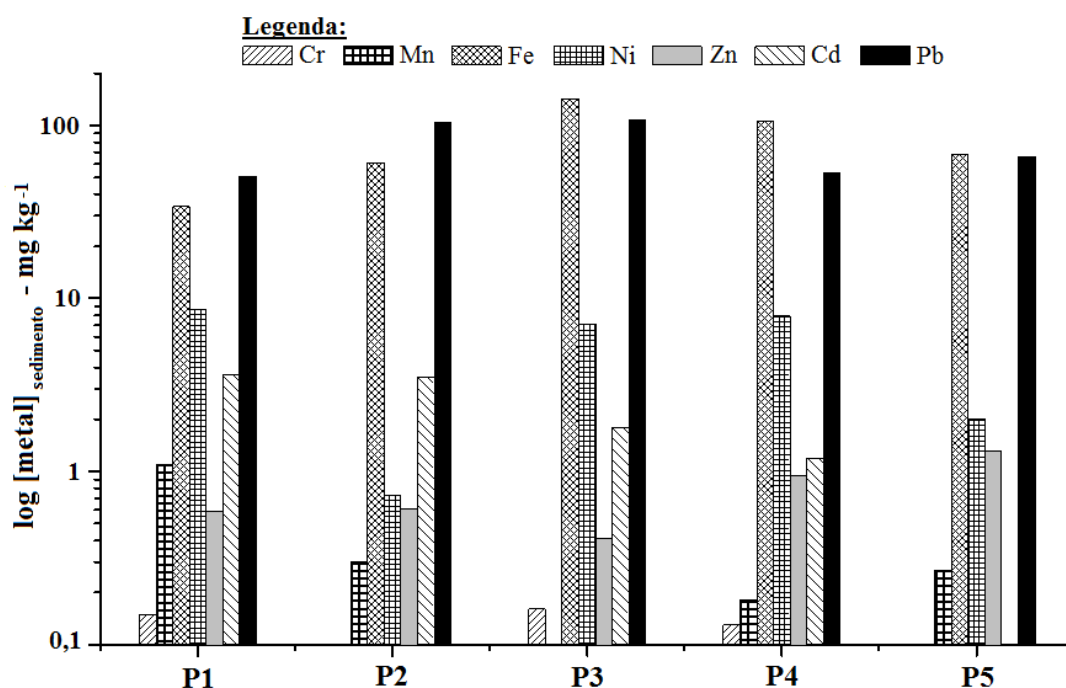


Figura 12. Perfil da concentração de metais nos sedimentos ao longo de P1-P5.

A análise do perfil das concentrações dos metais nos sedimento de P1 a P5 evidencia que os metais Cr, Mn, Ni, Cd apresentam uma tendência decrescente ao longo do referido curso (P1-P5). Isto é, os níveis naturais (a partir do ponto testemunho) não são significativamente alterados nos sedimentos em questão. Já, Pb cresce de P1 para P2, mantêm o mesmo nível em P2/P3 e cai em P4, voltando a ter um leve crescimento em P5, isto é, tem um perfil muito similar ao do Fe, enquanto o Zn tem um perfil inverso, com decréscimo em P3 e crescimento até P5. Evidentemente que em P5 começa-se a sofrer a influência de sedimentos de origem marinha. Entretanto, pelo perfil pode-se definir para o ecossistema em análise, adicionando-se as considerações

obtidas a partir da análise dos resultados dos testes de ecotoxicidade (Figura 9), que somente o Fe mostra indícios de alteração dos teores naturais ao longo do curso do rio, e possível carreamento até a foz.

Tais considerações sobre um eventual transporte ao longo das águas e sedimentos de P1-P5 também pode ser inferidas a partir das colorações mostradas por estes sedimentos conforme visto na Figura 13.

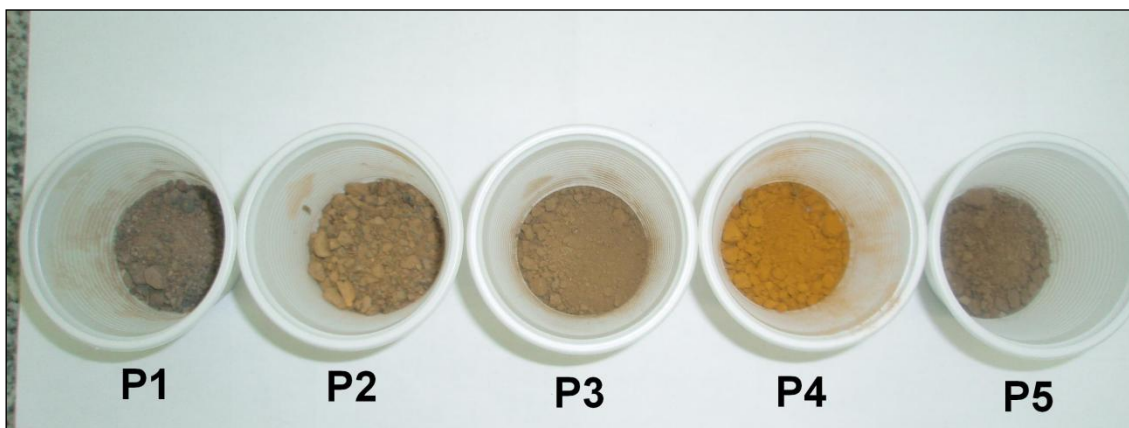


Figura 13. Aspecto dos sedimentos secos de P1 a P5.

Na Figura 13 pode ser observada uma coloração típica de óxidos de ferro nos pontos P1 e P5, enquanto do P2 ao P4 é observado um gradiente de coloração vermelho-alaranjado, sugerindo o crescimento também dos teores de óxidos metálicos.

Já com relação ao Mn, e tendo-se em conta que nestes pontos a condição ácida é mais pronunciada, acredita-se que a solubilização do Mn deve ter sido facilitada por esta condição. Um melhor entendimento desta dinâmica pode ser obtido em se considerando os valores de $K_{ps}^{(12)}$ para Mn^{+2} e $Fe^{+2/+3}$ [50]. A partir destes dados pode-se observar que para uma hipotética limitação da solubilidade na concentração de 1 mg L^{-1} de cada um destes metais, precipitando com ânions genéricos (L), o manganês só alcançaria esta condição em um pH de 10,5. Já o ferro, considerando a especiação que comumente acompanha este metal, mostra duas situações bem distintas: o Fe^{+3} precipita (nestas condições hipotéticas) a partir do pH 2,7, e o Fe^{+2} volta a ter uma necessidade de pH elevado atingindo esta condição ($[Fe]_{\text{máx. solúvel}} = 1 \text{ mg L}^{-1}$) com valores de pH na faixa de 8,8. Assim, tanto o Fe^{+2} como o Mn^{+2} precisam de pH elevado ($>8,5$) para

¹² $K_{ps} FeL_2 = 7,9 \cdot 10^{-16}$; $K_{ps} FeL_3 = 1,6 \cdot 10^{-39}$; $K_{ps} MnL_2 = 1,6 \cdot 10^{-13}$.

precipitarem, razão pela qual os teores de Mn devem ter ficado muito baixos no P3 e P4. A influência desta especiação na deposição de metais no sedimento também pode ser discutida pelo diagrama de precipitação de hidróxidos (Figura 14).

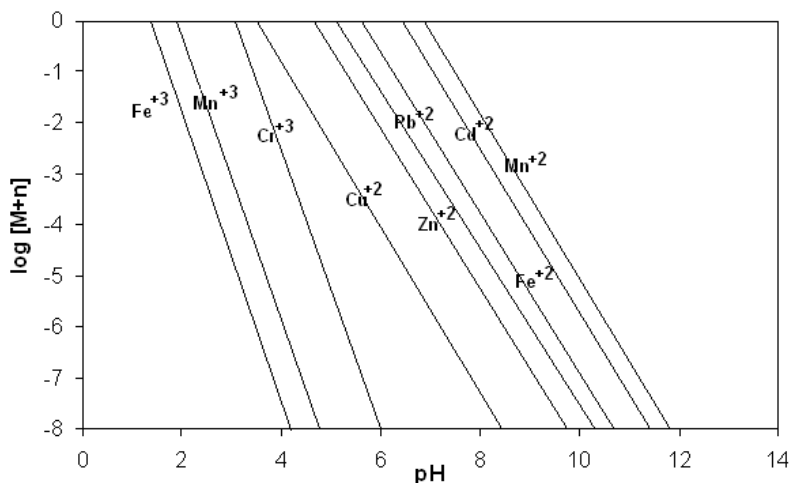


Figura 14. Diagrama de precipitação de hidróxidos metálicos. Fonte: Adaptado da Ref. [51].

Segundo esta mesma lógica ainda justifica-se a concentração de Mn nestes pontos, abaixo do obtido para o sedimento de P1, possivelmente por solubilização do Mn naturalmente presente em decorrência do pH mais baixo em P3 e P4. Este comportamento implica que manganês esteja presente na coluna d'água e praticamente ausente nos depósitos que se formam sobre os sedimentos do corpo hídrico. Dessa maneira, e considerando os teores encontrados de Mn e as CE(50) reportadas na literatura, parece que o Mn sofre diluição, tornando-o menos importante em termos de toxicidade para o bioindicador utilizado nas condições avaliadas. Entretanto, o comportamento do $Fe^{+2/+3}$ mostra concentrações na água preocupantes quando comparadas com a CE(50), e possivelmente surge como a substância que está conferindo toxicidade para os dafnídeos nos ensaios aqui realizados com os sedimentos. Ainda, há de se considerar que uma abordagem geoquímica a respeito do comportamento dos metais e principalmente do manganês poderia complementar o comportamento destes metais e da DAM.

3.3 Análise de metais em fígados de peixe de área sobre influência da mineração.

Sabendo desta forte influência de Fe e de outros metais em menor escala nas águas dos corpos hídricos deste estudo, procedeu-se à análise de fígados de peixes, de

diferentes espécies, pescadas por embarcações próximas à Foz do Rio Araranguá/SC, resultados estes mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Espécie analisada (fígado), níveis de metais encontrados (Cr, Fe, Zn) e valores típicos em tecidos encontrados na literatura.

	Numero de amostras	Cr	Fe	Zn	Valores de referência
		(ug g ⁻¹)			
Corvina	9	6,1 – 89.10 ⁻³	8,3.10 ³	9,6.10 ³ - 131.10 ³	^A [Zn] = 10,9 – 82,5 ^B [Zn] = 3,52 – 10,4 ^B [Cr] = 0,079 – 0,453
Anchova	1	6,7.10 ⁻³	113.10 ³	12.10 ³	
Mustelus	1	39.10 ⁻³	34.10 ³	40.10 ³	

^A Em fígado de *Abramis brama* L vivendo em água de baixa contaminação [52]; ^B em amostras de músculo *Pomatomus saltatrix*, *Paralichthys dentatus*, *Centropristes striatus*, *Tautoga onitis* vivendo em águas pouco poluídas [53].

A análise dos extratos oriundos da digestão ácida (HNO₃/HClO₄) de fígados de peixes apontou para a presença de metais pouco comuns como Ni, Cu, Ti, Ga, As, Sc e V, em níveis muito baixos e não quantificáveis. De outro lado, alguns metais mais comuns foram identificados e quantificados nestas amostras, sendo o Cr, o Zn e o Fe os metais presentes em concentrações majoritárias e quantificáveis. Os valores de 6,1 a 89.10⁻³ µg g⁻¹ para o Cr frente aos valores de referência sugerem que o Cr presente nos fígados de peixe encontra-se dentro da normalidade. O Fe, presente na hemoglobina e, portanto, no fígado dos peixes, mostra valores mais altos, mas que podem ser entendidos como normais pela própria fisiologia das espécies analisadas.

As concentrações de metais obtidas nas amostras de fígado denotam a presença de Zn em concentrações altas, se comparado com valores encontrados em tecido de outras espécies de peixes vivendo em águas de baixa contaminação. Porém, mesmo que para o Zn os valores pudessem ser considerados altos, estes não devem ser tomados como conclusivos, pois seriam necessários estudos comparativos com fígados de peixes oriundos de regiões não impactadas ou sabidamente distantes de fontes antrópicas de Zn, para que se estabelecessem tais comparações. Assim, sabendo-se destas limitações apenas podem ser relatados os valores encontrados, e comparados com os dados da literatura, para indicar que os teores de Zn naqueles fígados talvez sejam elevados.

Resumidamente, portanto, e considerando os resultados tanto da concentração dos metais, quanto da toxicidade de amostra de água, sedimento e fígado de peixes, em última instância pode-se afirmar que o Fe está presente no sedimento e na água em

teores tóxicos em ambas as matrizes ambientais (água e sedimento), seja na forma de Fe^{+3} e/ou Fe^{+2} . Os demais metais, mesmo sem estarem em condições majoradas como observado para o ferro, podem de forma combinatória ter seus efeitos sobre os organismos potencializados, num fenômeno conhecido como toxicidade aditiva ou sinérgica. Neste trabalho não foi avaliada a eventual presença deste efeito associando-se todos os metais estudados. Entretanto, acredita-se na possível existência de sinergismo entre os metais identificados e outros poluentes. De qualquer forma, cabe reiterar que estudos exploratórios mostraram ausência de sinergismo entre Fe, Mn e Zn para níveis baixos destes metais ($<2 \text{ mg L}^{-1}$). Porém, de forma muito clara, Fe (na água e sedimento) interfere na sobrevivência do bioindicador e, portanto, acaba por implicar em alterações para ecossistema aquático.

Nesta etapa, a partir das reflexões obtidas pelos dados e considerações até então descritas, foi possível mostrar-se a extensão da influência da carga poluidora advinda da DAM. Pois, em última instância de P1 a P5 tem-se aproximadamente 56 km em linha reta e mais de 160 km de curso d'água. Assim, acredita-se que fica evidenciada a necessidade de remoção de metais e correção de pH da DAM, previamente ao seu lançamento. E, certamente isso é encargo da fonte geradora, por questões éticas e principalmente pelos aspectos legais correlatos.

Pelo aspecto legal, pois esta situação descrita interfere na proteção das nascentes, rios, matas ciliares, mananciais e águas utilizadas para pesca, carcinicultura, dessedentação de animais, fabricação de gelo, irrigação de canchas de arroz, agricultura em geral, e em última instância para contato primário.

3.4 Toxicidade de efluentes oriundos da mineração e beneficiamento do carvão

Inicialmente foram realizados testes de toxicidade com lixiviados (água deionizada, testada previamente e sem toxicidade) de carvão do tipo ROM (*Run of mine*, carvão bruto). Resultados estes que são mostrados na Tabela 10, expressos em termos de percentagem de mortalidade para neonatos de *D. magna*.

Tabela 10. Resultado da avaliação ecotoxicológica com dafnídeos do lixiviado de ROM.

FD ¹	% de mortandade <i>D. magna</i> dos lixiviados de ROM		
	Forquilha/SC	Siderópolis/SC	Urussanga/SC
1	100	100	100
2	100	100	100
4	0	40	0
8	0	20	0
16	0	0	0
Controle	0	0	0
H ₂ O p/ lixiviação ²	0	0	0

¹FD = fator de diluição, ² água deionizada (pH 6,6)

Os dados da simulação de um processo de lixiviação, com a atenuante de ter sido realizada com água deionizada (pH 6,6), numa condição de quase neutralidade, o que limitaria a solubilização de metais deste ROM, já apontam para existência de toxicidade ao bioindicador *D. magna*. O objetivo destes ensaios foi ressaltar que lixiviados de carvão, mesmo em condições de pH próximo à neutralidade, conferem toxicidade ao lixiviado, e que a toxicidade é similar para o carvão bruto oriundo de três minas, em municípios diferentes. Todos os ROMs foram originários da mesma reserva (camada Barro Branco). Tal comportamento sugere a presença de espécies tóxicas no lixiviado ou a lixiviação de alguma(s) substância(s) tóxica(s) a este bioindicador. Em condições de pH baixo, sabe-se que a lixiviação conduz à solubilização dos metais como previamente referido. Assim, e como elemento norteador desta tese, a presença de HPAs foi investigada nos rejeitos aquosos de uma empresa mineradora.

3.5 Presença de HPAs nos efluentes da mineração e beneficiamento do carvão

Com relação aos efeitos do sinergismo dos poluentes presentes em efluentes de mineração de carvão, em um estudo prévio foi proposta a presença de HPAs nestes efluentes [18]. A presença de HPAs em efluentes de mineração tipicamente não é avaliada nos monitoramentos e trabalhos com estes rejeitos, porém, desde longa data já são referidos na literatura como constituintes entre as frações orgânicas do carvão mineral HPAs [54, 16]. O carvão mineral, assim como o petróleo, tem sua origem geoquímica baseada na decomposição de resíduos ancestrais de matéria orgânica. Há sim, na literatura a referência para estes compostos em efluentes de mineração [55].

Igualmente, é reportada na literatura a presença de HPAs nestes efluentes [18], tanto petroquímicos como carboquímicos. Segundo a literatura, os HPAs carboquímicos presentes no carvão bruto, que não passou por processo de coqueificação, se restringem aos com 2 e 3 anéis aromáticos. Estes HPAs em geral apresentam solubilidade maior do que os HPAs com maior número de anéis, pois no caso do HPAs a solubilidade em água pode ser associada com a massa molar. Assim, a fração de HPAs que é liberada junto com os efluentes de carvão, mais os próprios HPAs petroquímicos oriundos de óleos e graxas lubrificantes empregadas em esteiras transportadoras e similares, têm sido identificados nestes efluentes. Por outro lado, o processo de coqueificação do carvão tende também a fornecer HPAs para as esferas ambientais sobre influência desta atividade.

A seguir são mostrados os espectrogramas (Figura 15) do efluente contendo finos de carvão, mas já tratado previamente para a remoção dos sólidos mais grosseiros (decantação preliminar), e da DAM após tratamento com alcalinização e remoção dos metais na forma de óxidos e hidróxidos.

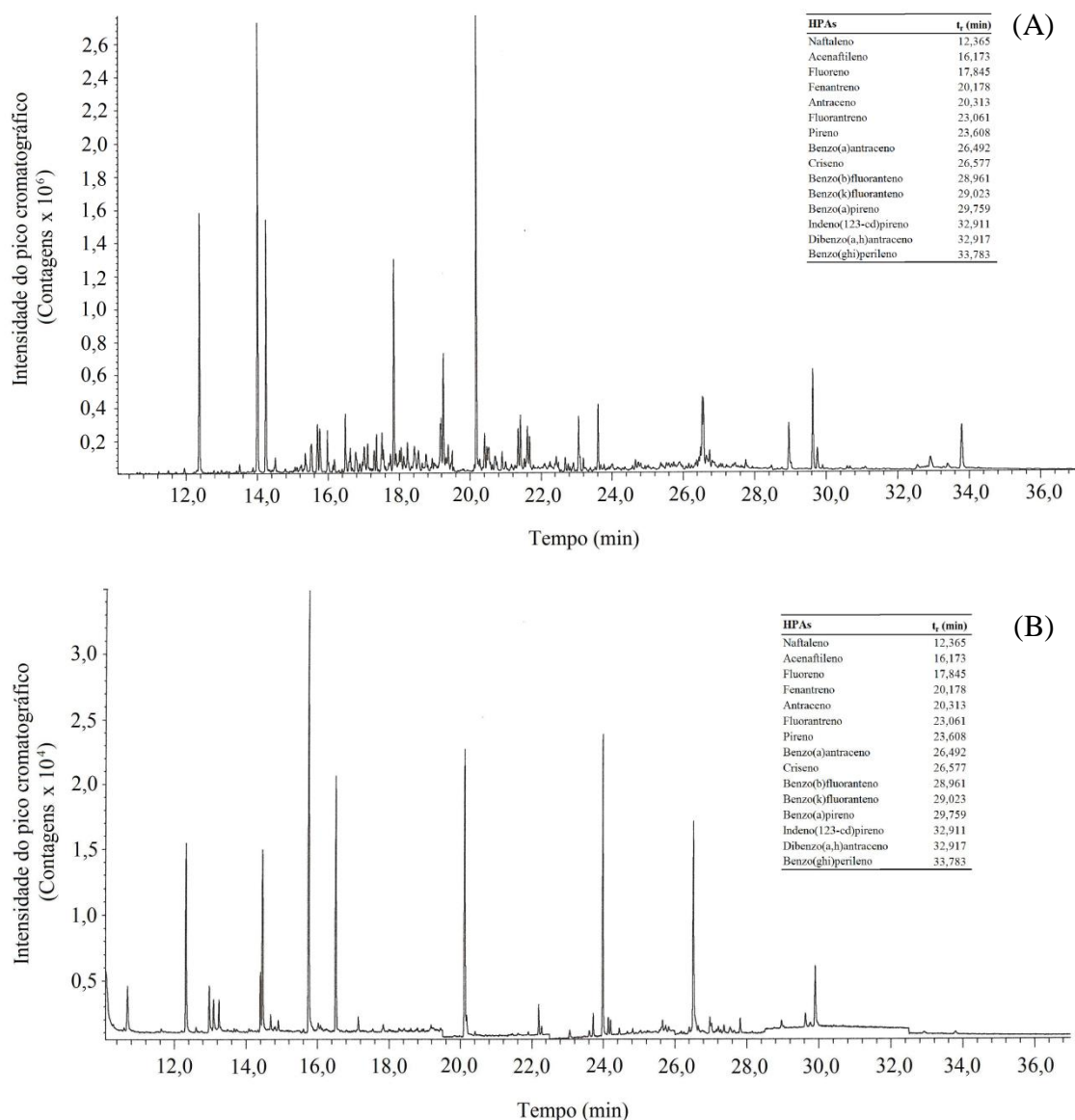


Figura 15. Espectrograma da análise de HPAs. (A) bacia de decantação (pré-tratamento); (B) pós tratamento por alcalinização/remoção de óxidos e/ou hidróxidos metálicos.

Nos espectrogramas da Figura 15 notam-se picos mais intensos, bem definidos e resolvidos. Entretanto, apesar de isto ser fundamentalmente desejável em cromatografia, muitas vezes com amostras reais isto não é possível. Assim, neste caso os picos de interesse são os picos menores, com resoluções em alguns casos não ideais. Porém, com o advento da detecção por espectroscopia de massas, a seleção dos fragmentos m/z utilizados para identificação/quantificação dos analitos permite satisfatoriamente eliminar a influência de interferentes co-eluídos com os analitos. Portanto, salientando que as amostras passaram por *clean up* com Cu para remoção de enxofre, eventualmente presentes.

Logo, pode ser claramente observada a redução dos níveis de HPAs quando se compara as Figuras 15A e 15B, pois nota-se que há uma redução da intensidade dos picos cromatográficos e uma diminuição do número de picos entre os espectrogramas. Os dados de quantificação para aquele sistema de tratamento apontam para uma média de remoção total (soma de HPAs) da ordem de 95%. A mesma remoção média obtida para o Criseno e o Benzo(ghi)perileno, os HPAs que acabam não sendo removidos nos tratamentos utilizados na região da AMREC. Assim, como descrito anteriormente, acaba sendo mantido um residual de toxicidade ao bioindicador *D. magna*.

Portanto, em se tratando de um efluente rico em metais, de baixo pH e com alto teor de sulfato (que também alteram a condutividade e tornam-se lesivos para o equilíbrio existente nos corpos hídricos), e onde também estão presentes HPAs, em condições conforme discutido anteriormente de afetar a qualidade da água no que diz respeito à proteção da vida aquática, buscou-se avaliar algumas alternativas de tratamento, que possam reter e/ou degradar também tal fração orgânica poluente.

4. ADSORVENTES ALTERNATIVOS

4.1 Estudo do uso de adsorventes de baixo custo na adsorção de metais

A qualidade das águas e a proteção dos recursos hídricos vêm se tornando um importante problema ambiental. A preocupação com a alta quantidade de metais, pigmentos, hidrocarbonetos policíclicos, compostos organoclorados entre outros, que são descartados nos rios e corpos receptores e acabam por gerar impactos nestes ecossistemas aquáticos, passou a ser constante. Neste sentido uma boa ferramenta para quem trabalha com remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos é o uso da adsorção.

A adsorção é entre várias alternativas um dos processos que tem se mostrado dos mais eficazes para a retenção de substâncias indesejadas, na forma de filtros de carvão, leitos de zeólitas, etc. O carbono ativado é largamente utilizado para tratamento de água potável, no tratamento de efluentes industriais e ainda na purificação de produtos químicos, sendo reconhecidamente um ótimo adsorvente. Sua capacidade adsortiva engloba poluentes orgânicos, como pigmentos [56], fármacos [57], compostos fenólicos, [58] e pesticidas [59]. Igualmente o carvão mostra capacidade de adsorção para compostos inorgânicos (tais como Cd, Cr, Cu, Pb, Ni) [60, 61, 62, 63]. A produção de carvão ativado, estimada em 2002, era de aproximadamente 275.000 ton/ano [64].

As matérias-primas empregadas na fabricação de carvão ativado são materiais carbonáceos, sendo os carvões antracitoso e betuminoso as maiores fontes. Alternativamente materiais de partida como casca de coco [65], casca de durian¹³ [66], casca de nozes de pistache [67], caroços de azeitona [68], fibras da extração de óleo de palma [69], têm sido empregados entre muitos outros tipos que são investigados para este fim [64].

O carvão ativado, embora muito eficiente, demanda manipulações químicas como tratamento ácido, tratamento básico ou com vapores de CO₂. Entretanto, materiais alternativos ao carbono têm sido avaliados em sua forma bruta. Por exemplo, a literatura reporta a remoção de Cd de rejeitos removidos por adsorção em casca de arroz [70].

Metais como Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II), Ni (II) e Al(III) têm sido eficientemente removidos de solução aquosa por adsorção em casca de arroz [71].

¹³ Fruta típica da Malásia.

Compostos orgânicos como α -picoline também apresentam relatos de adsorção em casca de arroz [72]. Paralelamente a esta aplicação não deve ser esquecido que a casca de arroz muitas vezes é simplesmente descartada em qualquer lugar, e isto é também um problema ambiental, pois sua degradação é lenta. Seu uso como fonte calorífica ou mesmo para produção de sílica são ainda algumas alternativas para sua destinação final.

Similarmente à casca de arroz, a turfa é um material de baixo custo, que pode também ser empregado para adsorção. Atualmente, um dos maiores usos da turfa é como material de reposição orgânica na agricultura e na recuperação de áreas degradadas pela mineração a céu aberto. Estas aplicações são associadas à presença de grupos capazes de reter íons inorgânicos ou moléculas orgânicas. Por exemplo, a turfa tem sido empregada na adsorção de Cd e Zn [73] e de pigmentos [74] de soluções aquosas, mas é um material que necessita ser minerado para ser utilizado. Outro aspecto da turfa que deve ser levado em conta é sua característica de funcionar como banco de sementes. Este aspecto, em termos ambientais oferece um valor intrínseco bem superior ao que comercialmente é dado para a mesma na atualidade. Afinal, a turfa é muitas vezes comercializada para adubação, ao preço de “terra preta”. Assim, enquanto de um lado a turfa é de baixo custo, ela mostra a propriedade de atuar como banco de sementes. Isso remete a outra consideração, a de que a mesma tendo reservas limitadas, enquanto recurso mineral deve ter seu uso racionalizado. Racionalizado pelo uso de outros materiais de baixo custo que a substituam ou auxiliem, na tarefa de reter metais. Tarefa esta, para a qual, igualmente são encontrados relatos na literatura quanto ao uso de materiais de baixo custo para o controle e tratamento da DAM e de seus efeitos [4], [75], [76].

4.2 Ensaio de adsorção

Portanto, pelo visto nos capítulos iniciais desta tese, a presença de metais implica na necessidade de remoção dos mesmos dos efluentes ácidos a custo baixo, razão pela qual se têm a seguir aos relatos pertinentes à adsorção em materiais de baixo custo. Evidentemente, a comparação da eficiência de adsorventes deve ter um material de confronto. Para este fim escolheu-se o carvão ativado comercial vendido para empresas de saneamento, tanto pelo seu uso consagrado, como pela facilidade de obtenção em larga escala e custo adequado a grandes volumes.

A definição das concentrações de metais que seriam adotadas nas soluções teste fundamentou-se nos estudos prévios aqui relatados, quando foram referidos os níveis de metais presentes nas águas e sedimentos de parcela da bacia do Rio Araranguá/SC. Assim, os adsorventes carvão ativado comercial, casca de arroz, carvão de casca de arroz e turfa foram avaliados em termos de adsorção frente a soluções de (Cr, Fe, Mn, Ni, Cd, Zn e Pb), pois tipicamente, além do curso d'água em questão nos primeiros relatos deste trabalho, áreas industriais e sobre influência da DAM mostram a presença destes elementos.

Para uma efetiva comparação, todas as propriedades investigadas para carvão comercial também o foram para os três adsorventes, que aqui serão denominados de “alternativos”. Os eluatos tiveram suas concentrações determinadas por TXRF, as capacidades adsorptivas e propriedades correlatas avaliadas por regressão linear e não linear segundo os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. Isso se faz relevante para a aplicação do conhecimento aqui gerado porque a capacidade adsorptiva e a força da interação metal/adsorvente são fundamentais para o dimensionamento de leitos, filtros ou doseamento baseados em adsorventes. Reitera-se que apesar do carvão ativado ser altamente eficiente, o uso de adsorventes para grandes volumes de água necessita na prática de matérias de baixo custo.

Neste sentido, os efeitos de parâmetros como tempo de contato, massa do adsorvente, temperatura de adsorção e concentração do analito sobre a capacidade adsorptiva foram avaliados. A influência do tempo de contato foi investigada empregando a mesma massa para os quatro adsorventes (0,300 g). Estes testes foram realizados a 25°C com concentração inicial de 24,8 mg L⁻¹ para Cr, Mn, Fe, Zn, Cd, Pb e de 50 mg L⁻¹ para o Ni. O pH foi mantido em 1,7 e os tempos de contato foram 1, 5, 10, 30, 60 e 1440 min (24h). Os resultados são mostrados na Figura 16, expressos em log *t*, sendo *t* em segundos e a concentração no equilíbrio (*C_{eq}*) dada em mg L⁻¹.

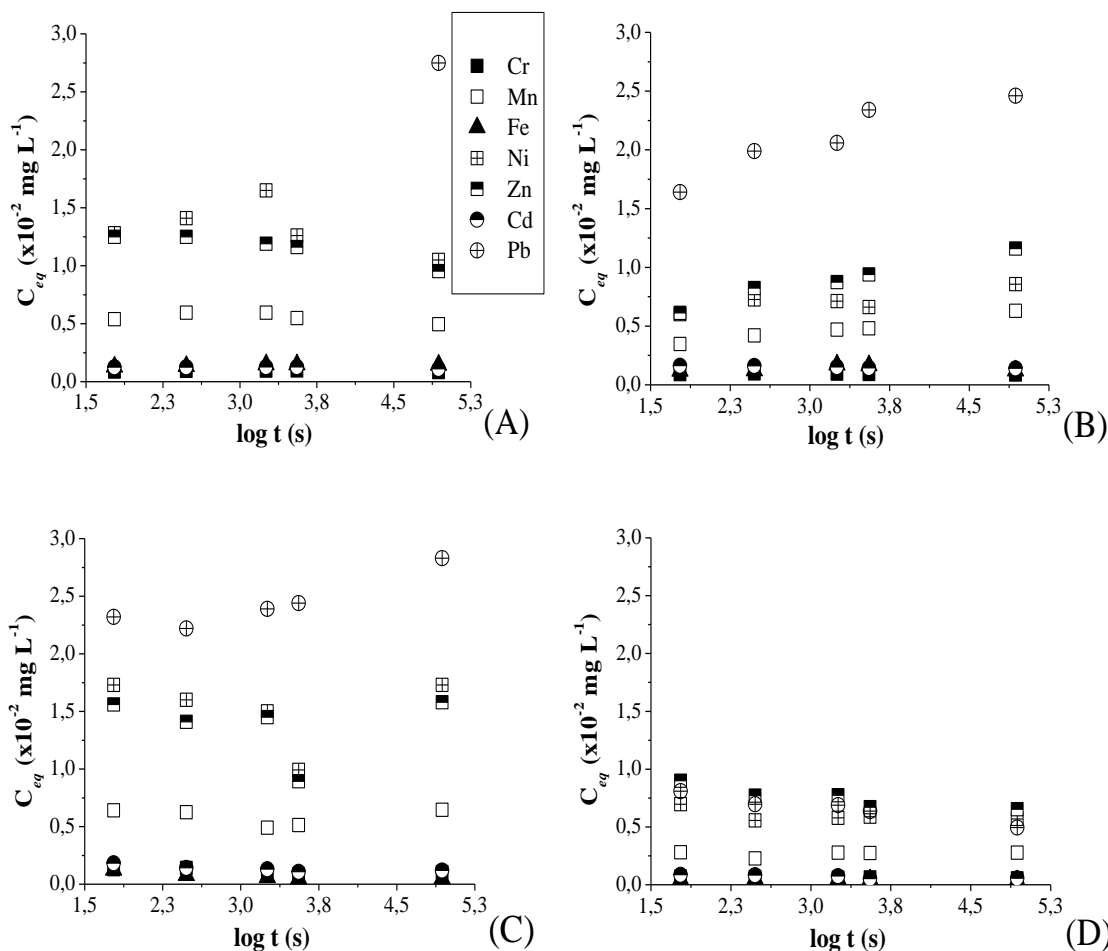


Figura 16. Influência do tempo de contato sobre C_{eq} para os adsorventes: (A) carvão ativado comercial; (B) carvão de casca de arroz; (C) turfa e (D) casca de arroz.

De acordo com os gráficos da Figura 16, as capacidades adsorptivas do carvão ativado comercial, da turfa e do carvão de casca de arroz foram comparáveis. Entretanto, a casca de arroz mostrou um valor inferior de C_{eq} e um indicativo de não ter seu processo de adsorção muito influenciado pelo tempo de contato. Ainda, excetuando-se a casca de arroz, para os outros três adsorventes o equilíbrio entre Pb e as fases sólidas mostra suas diferenças se comparados aos outros metais, pois a concentração do Pb no eluato mostra um crescimento com o tempo, indicando provavelmente uma competição entre os analitos presentes na solução pelos sítios de adsorção. Assim, é possível que o Pb seja deslocado dos sítios inicialmente ocupados na superfície do adsorvente.

Portanto, como os dados indicam nas condições dos testes um pequeno tempo de contato já se mostrou suficiente para garantir a adsorção destes analitos, nestes adsorventes, sugerindo a presença de uma forte interação analito/adsorvente. Pode ser observado igualmente que entre as fases testadas, a afinidade do adsorvente para Fe, Cr, Cd e Mn é maior que para Zn, Ni e Pb. Este comportamento pode ser analisado à luz do conceito de Pearson de ácidos/base duro-mole (*Hard Soft Acid Base* – HSAB) [77].

Pelas definições da teoria de Pearson, as bases de grupos duros (os adsorventes neste caso) mostram uma interação mais intensa com ácidos duros (metais). Os ligantes (bases) presentes neste tipo de adsorventes que poderiam ser responsáveis pela adsorção são os grupamentos: -OH (duro), -COOH (duro) e C=O (mole) [77, 78]. Neste sentido, considerando os metais avaliados, três tipos de grupos podem ser identificados: Cr(III) é um ácido duro, Fe(II), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) são ácidos do tipo *borderline* e Cd(II) é um ácido mole. O Pb(II) apresenta algumas características de ácido *borderline*. Este efeito poderia explicar a baixa adsorção observada com o Pb(II), pois de acordo com a literatura, o comportamento anômalo do Pb(II) limita o uso da Teoria HSAB de Pearson para este metal [79]. Por outro lado, não pode ser negligenciada a possibilidade do Pb estar sendo lixiviado da própria casca de arroz devido ao baixo pH das soluções metálicas usada como eluentes (pH de 1,7 – 3,4), já que a literatura relata a presença do Pb, mesmo que em nível de traços, nesta matriz [80]. No entanto, deve-se ressaltar que para este baixo pH a coordenação dos cátions metálicos pode ser prejudicada, e talvez sejam mais pronunciados efeitos eletrostáticos do que interações do tipo ácido/base – duro/mole.

A influência da massa do adsorvente também foi avaliada empregando-se massas de adsorventes de 0,05 – 0,1 – 0,3 – 0,75 – 1,0 – 1,25 e 1,5 g. A temperatura foi mantida a 25°C, o tempo de contato foi de 30 min e a concentração dos metais foi a mesma empregada anteriormente nos testes com tempo de contato. Os resultados são mostrados na Figura 17.

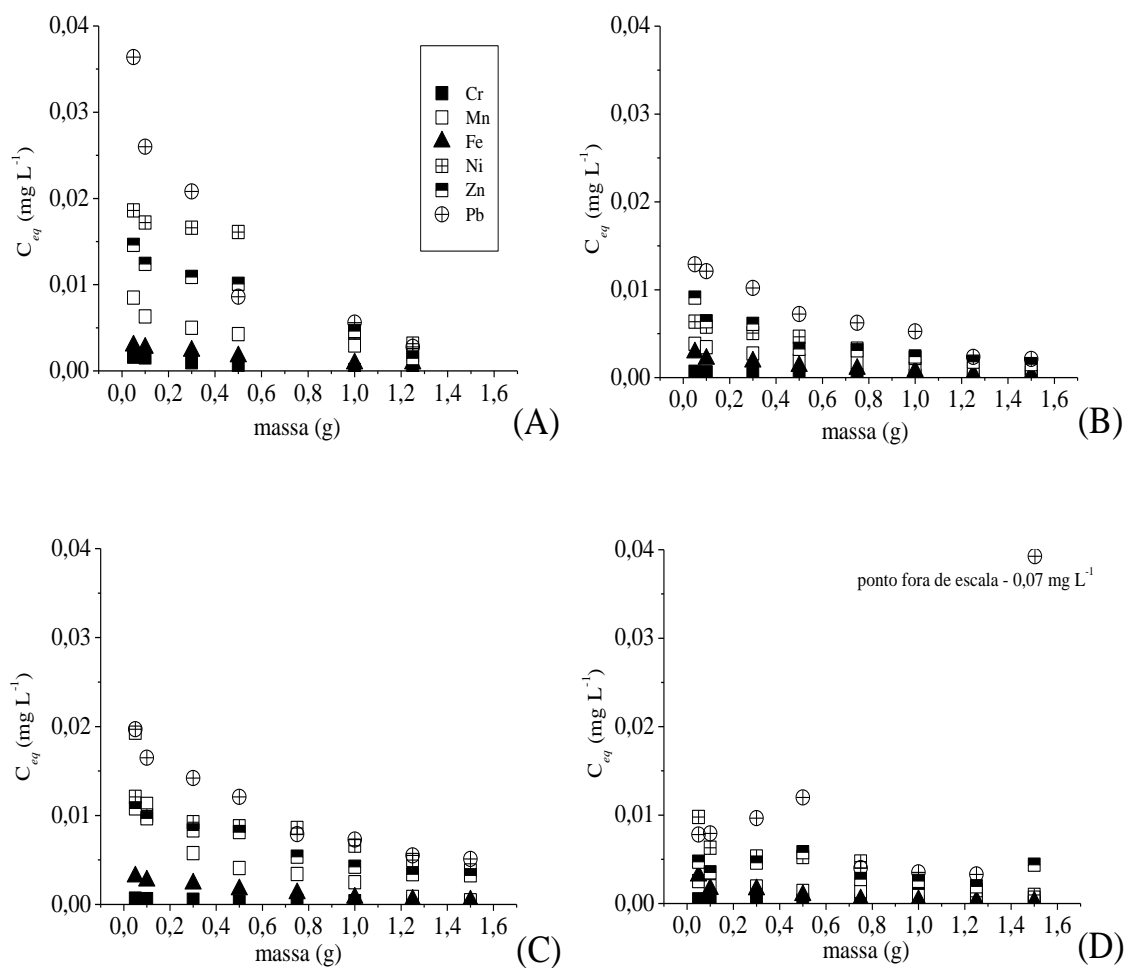


Figura 17. Influência da massa do adsorvente (pH 1,7) na eluição de 10 mL de solução contendo Cr(III), Mn(II), Fe(II), Zn(II) e Pb(II) em concentração de $24,8 \text{ mg L}^{-1}$ e 50 mg L^{-1} somente para o Ni(II): (A) carvão ativado comercial; (B) carvão de casca de arroz; (C) turfa e (D) casca de arroz.

De acordo com a Figura 17, para os quatro sistemas avaliados a capacidade de retenção aumenta com a massa de adsorvente. Estes efeitos foram mais pronunciados com o carvão ativado, principalmente para o Pb(II), exceto no caso de casca de arroz. A dessorção de Pb(II) foi observada para casca de arroz e a possibilidade disto ser devido a uma competição adsorptiva com os outros metais (de menor raio iônico ou solvatado) é bastante relevante.

O efeito da temperatura na adsorção foi estudado conduzindo-se os testes de adsorção a 25 , 50 e 80°C . Os testes a 25°C foram realizados em uma sala climatizada, enquanto aquelas a 50 e 80°C foram realizados em estufa, sendo a massa constante (300

mg) e as concentrações as mesmas anteriores. Estes resultados são mostrados na Figura 18.

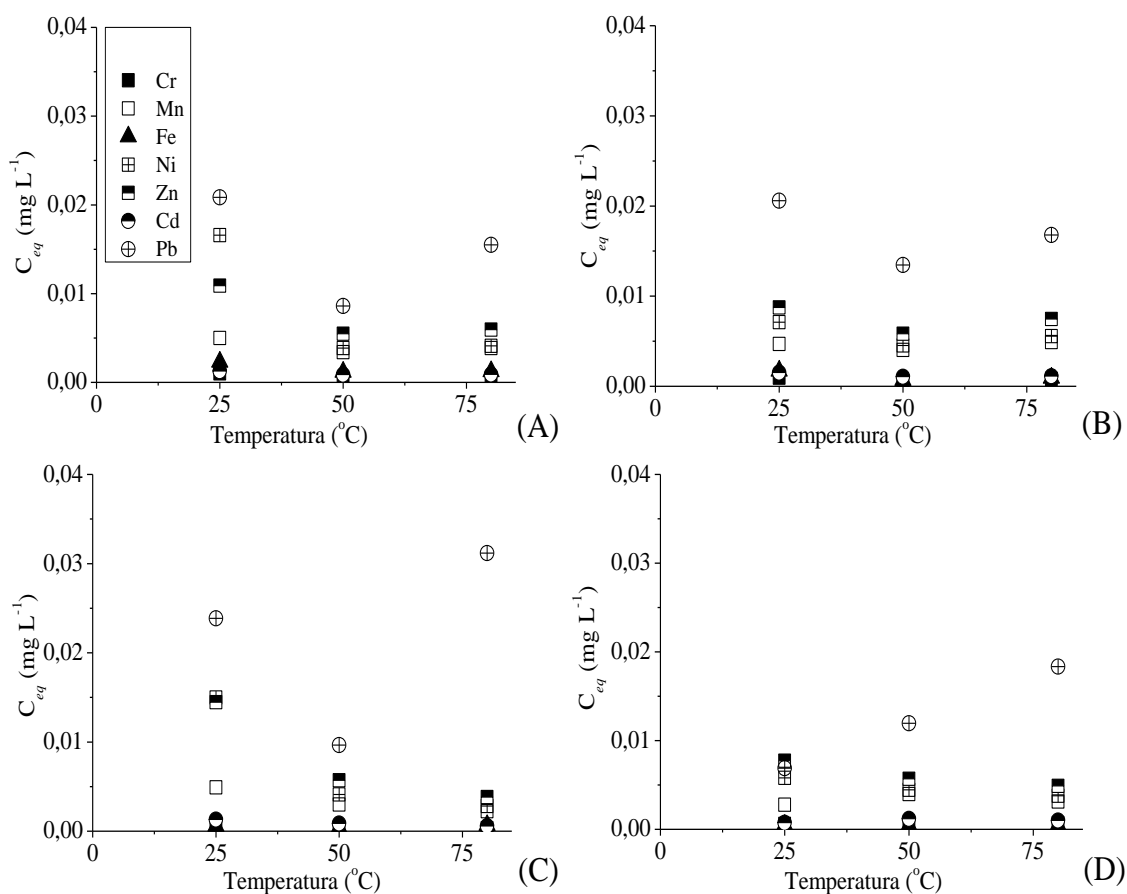


Figura 18. Influência da temperatura na eluição de 10 mL de solução aquosa de Cr(III), Mn(II), Fe(II), Zn(II) e Pb(II) em concentração de 24,8 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹ somente do Ni(II): (A) carvão ativado comercial; (B) carvão de casca de arroz; (C) turfa e (D) casca de arroz.

Considerando os dados da Figura 18, o fenômeno de adsorção mostra sua dependência do equilíbrio entre os analitos em solução e os sítios de adsorção presentes neste sorbentes. Em linhas gerais, para o Fe(II), Cd(II), Cr(III) e Mn(II), os quais são fortemente retidos por estes adsorventes, a faixa de temperatura testada não indicou influência significativa sobre a capacidade de adsorção. Para Zn(II) e Ni(II), o aumento da temperatura favorece sua retenção. Pb(II) exibe um comportamento diferente: para o carvão ativado comercial, carvão de casca de arroz e turfa, um aumento da capacidade de retenção foi observada pelo aquecimento de 25 a 50°C. Entretanto, um leve aumento da temperatura (80°C) afeta negativamente a capacidade de retenção nestas fases.

Ainda, deve-se ressaltar que a diferença de comportamento para o Pb(II), no caso da casca de arroz, a qual foi observada para esta última situação.

4.3 Isotermas de Freundlich e Langmuir

Em geral, os modelos de Langmuir e Freundlich são empregados para a discussão das características de um adsorvente [81, 82, 83, 84, 85]. O modelo de Langmuir considera que a sorção é coordenada por uma monocamada homoganeamente distribuída na superfície de um adsorvente, enquanto no modelo de Freundlich assume-se que há sítios de ligação heterogeneamente distribuídos na superfície do adsorvente. No modelo de Freundlich os sítios de ligação não são equivalentes e também não são independentes. A isoterma de Langmuir tem uma expressão geral como definido na equação 1:

$$q_e = q_m K_L C_{eq} / (1 + K_L C_{eq}) \quad (1)$$

onde q_e é a quantidade que é adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), q_m é um parâmetro que expressa a quantidade máxima adsorvida do sorvato pelo sorbente, expresso em mg de sorvato/ g de sorbente (mg g^{-1}), K_L é a constante de Langmuir, que traduz a afinidade entre o sorbente e o sorvato (L/mg), e finalmente, C_{eq} é a concentração no equilíbrio (mg L^{-1}).

Já a isoterma de Freundlich tem uma expressão geral definida pela equação 2:

$$a_e = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (2)$$

onde, a_e e C_{eq} são as quantidades adsorvidas no equilíbrio (mg/g) e a concentração no equilíbrio (mg L^{-1}), $1/n$ representa a intensidade da adsorção e K_F (mol/g) o valor da capacidade de adsorção. Os valores podem ser calculados a partir da forma linearizada (logaritmo).

Os valores de K_L (Langmuir), $1/n$ e K_F (Freundlich) são usados para comparar a capacidade dos adsorventes em reter moléculas inorgânicas ou orgânicas [85].

Ressalvando-se que os parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir são propostos para situações idealizadas, a partir de K_L é possível estimar-se a variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG), parâmetro que permite avaliar a espontaneidade do processo.

Para a avaliação do fenômeno de adsorção entre os analitos e as fases sorbentes de acordo com os modelos de Freundlich e Langmuir, uma série de experimentos foi realizada usando diferentes concentrações de metais na faixa de 0,125 a 25 mg L⁻¹, nos quais foi mantida a massa de adsorvente constante (300 mg).

Na literatura, diferentes formas de cálculo dos parâmetros das isotermas de Langmuir são reportadas. No presente estudo, estes valores foram calculados como descrito [86] para Langmuir (L) e Freundlich (F) tanto na forma linearizada como não linearizada, as quais serão discutidas neste trabalho. A Tabela 11 mostra q_m (capacidade adsortiva) e K_L (calculada a partir da isoterma de Langmuir); K_F e $1/n$ da isoterma de Freundlich e R^2 para possibilitar a comparação entre as propriedades dos adsorventes.

Tabela 11. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich – modelo linear (q_m – mg g⁻¹; K_L – L mg⁻¹; K_F – mol g⁻¹).

Forma linear		Carvão ativado comercial				Carvão de casca de arroz				Turfa				Casca de Arroz			
		q_m	K_L ou K_F	1/n	R ²	q_m	K_L ou K_F	1/n	R ²	q_m	K_L ou K_F	1/n	R ²	q_m	K_L ou K_F	1/n	R ²
Cr	L	-1,286	-1719	-	0,6785	0,12004	1871	-	0,9774	0,1836	1672	-	0,9605	0,3307	1813	-	0,3429
	F	-	5929	1,076	0,9927	-	1879316	1,925	0,9770	-	209990	16496	0,9732	-	804451	1,773	0,8966
Mn	L	-2,475	-179,9	-	0,1414	0,04799	360,1	-	0,9959	0,3866	255,9	-	0,7705	0,01721	420,8	-	0,9884
	F	-	148,2	0,898	0,974	-	9613908	2,767	0,9839	-	1319	1,285	0,952	-	8,9.10 ¹⁹	7,847	0,389
Fe	L	0,375	1187	-	0,8707	0,008136	1343	-	0,9998	0,02269	2486	-	0,9834	0,01722	2270	-	0,9884
	F	-	1,08.10 ¹¹	3,559	0,9431	-	8,4.10 ³⁷	11,59	0,9773	-	5,3.10 ⁴⁷	14,03	0,7167	-	4,3.10 ²⁵	7,829	0,3885
Ni	L	0,1761	311,9	-	0,9877	0,1053	278,1	-	0,9774	0,4264	178,4	-	0,8883	0,3574	255,3	-	0,2525
	F	-	146,7	0,9697	0,9171	-	104785	2,067	0,9645	-	797,9	1,259	0,9852	-	15300	1,718	0,8438
Zn	L	0,5655	156,9	-	0,8693	0,1842	196,6	-	0,9724	0,5655	156,9	-	0,8693	0,2856	199,2	-	0,3457
	F	-	512,2	1,185	0,9895	-	4425	1,594	0,9834	-	512,2	1,185	0,9895	-	52686	2,021	0,7986
Cd	L	0,03858	1523	-	0,9746	0,00731	1267	-	0,9908	-0,02029	1142	-	0,9953	0,2128	1173	-	0,4844
	F	-	2,3.10 ¹²	3,927	0,9197	-	7,1.10 ⁹	3,274	0,9606	-	0,008299	-0,612	0,7889	-	2088334	2,054	0,8662
Pb	L	0,05105	265,8	-	0,9400	0,1352	132,5	-	0,9836	0,02913	188,2	-	0,9715	0,03136	1,1002	-	0,9836
	F	-	6,7.10 ⁷	3,336	0,7889	-	2886	1,653	0,9981	-	1,9.10 ²⁴	10,65	0,7149	-	0,6269	-0,26	0,1597

Segundo a literatura, os valores de R^2 têm sido utilizados para selecionar o modelo que melhor se adapta aos resultados do fenômeno de adsorção [84]. Assim, no presente trabalho os valores de R^2 mostram uma melhor correlação com o modelo de Freundlich quando comparado a correlação dos valores para com o modelo de Langmuir. Tais resultados indicam que o modelo de Freundlich descreve melhor a adsorção como fenômeno. Entretanto, a partir destes dados não pode ser observada tendência que relacionasse metal e adsorvente, ressaltando-se que os valores de R^2 não foram computados quando q_m e/ou K_L foram negativos, o que pode ter ocorrido devido a condições de não saturação ou a dessorção de metais presentes de maneira prévia nos adsorventes, tendo-se em conta o pH da solução de eluição (pH = 1,7).

O carvão ativado comercial mostrou características melhor descritas por Freundlich para o Cr ($R^2_F=0,9927$), Mn ($R^2_F=0,974$), Fe ($R^2_F=0,9431$) e Zn ($R^2_F=0,9895$), sugerindo a existência de uma superfície heterogênea com diferentes sítios de interação para estes metais. A melhor correlação ao modelo de Langmuir foi observada com o Ni(II) ($R^2_L=0,9877$), Cd(II) ($R^2_L=0,9746$) e Pb(II) ($R^2_L=0,9400$), este último com o menor valor de R^2 . O Fe apresentou o valor de R^2_F Fe(II) menos consistente na modelagem por Langmuir, talvez influenciado pelas interferências ligadas a sua abundância natural, ou mais provavelmente pela melhor aproximação do fenômeno de adsorção (Fe/carvão) com o modelo descrito por Freundlich. Ainda, há de ser ressaltado o comportamento do Pb(II) que mostrou a pior correlação (R^2_L) ao modelo de Freundlich, provavelmente devido a suas características *borderline*, como discutido (HSAB), ou devido ao seu raio atômico.

Adotando uma interpretação similar, carvão de casca de arroz, turfa e casca de arroz foram avaliados frente aos dois modelos de isotermas (Langmuir e Freundlich) (Tabela 11) da seguinte forma: carvão de casca de arroz tem uma melhor correlação ao modelo de Langmuir para os seguintes metais: Cr(III) ($R^2_L=0,9774$), Mn(II) ($R^2_L=0,9959$), Fe(II) ($R^2_L=0,9998$), Ni(II) ($R^2_L=0,9774$) e Cd(II) ($R^2_L=0,9908$), enquanto Zn(II) ($R^2_F=0,9834$) e Pb(II) ($R^2_F=0,9981$) são melhor ajustados a Freundlich. Os metais adsorvidos na turfa que seguem o modelo de Langmuir são Fe(II) ($R^2_L=0,9834$) e Pb(II) ($R^2_L=0,9715$). Os outros

analitos em melhor concordância com o modelo de Freundlich - Cr(III), Mn(II), Ni(II), Zn(II) - exceto Cd(II) para o qual os parâmetros das isotermas não foram satisfatórios. Finalmente, e mantendo-se a mesma lógica na análise dos resultados, a casca de arroz teve uma melhor concordância com o modelo de Langmuir para: Mn(II), Fe(II) e Pb(II), enquanto para Cr(III), Ni(II), Zn(II) e Cd(II) a adsorção é melhor descrita por Freundlich.

Na literatura, a maioria dos estudos tem trabalhado ou com metais individualmente adsorvidos ou no máximo dois a três metais simultâneos em estudos de adsorção. Entretanto, valores de q_m individuais são normalmente maiores que aqueles obtidos neste estudo. Acredita-se que isto ocorra porque aqui foram empregadas soluções contendo sete metais, concomitantemente, em todas as isotermas. Para esta condição são reportadas reduções do valor de q_m quando as soluções metálicas passam de um único metal para uma solução bi-metal [87]. Neste relato, por exemplo, q_m do Cu foi de 31,85 (mono-metal) para 15,58 mg g⁻¹ (bi-metal). No mesmo estudo, comportamento análogo foi observado para o Pb com redução de q_m de 129,48 (mono-metal) para 48,31 mg g⁻¹ (bi-metal). Estes resultados estão em concordância com a grande diferença observada para a retenção de Au(I), Cd(II) e Pb(II) na adsorção em turfa na presença de outros íons em solução [88]. Portanto, nas presentes condições, a competição entre os metais certamente está presente e deve estar reduzindo os valores individuais de q_m .

Assim, para considerar este aspecto na discussão dos valores de q_m obtidos, frente aos da literatura, em geral mono-metais, foi adotada a soma dos q_m por adsorvente, sendo na Tabela 12 mostrados os valores de q_m experimentais e os dados da literatura em termos q_m , com fins comparativos.

Tabela 12. Quantidade máxima de metais adsorvidos (somatório) (mg g^{-1}) e capacidade adsorptiva máxima referida na literatura (modelo de Langmuir).

Adsorvente	Σq_m (mg g^{-1}) *	Metal adsorvido	q_m (mg g^{-1})	Referência
Carvão ativado comercial	1,206	Cr(VI)	4,05 ^A e 10,88 ^B	[89]
			7,6138 – 13,8889	[90]
		Mn(II)	0,84	[91]
			2,5451	[92]
		Fe(III)	1,38	[92]
			0,92	[93]
		Fe(II)	3,6010	[92]
		Ni(II)	54,35	[94]
		Zn(II)	6,62 – 13,9	[89]
			0,87	[91]
			7,844 – 19,94	[95]
		Cd(II)	3,37	[4]
			1,06	[91]
	2,95	[96]		
Carvão de casca de arroz	0,608	Cr(III) e Cr(VI)	2,5 (pH 1) 40 (pH 10)	[97]
		Zn	11,81 ^C	[98]
Turfa	1,614	Cr(III)	19,87 – 70,81	[99]
		Cd(II)	26,98 – 40,46	[99]
			32,03 e 50,24	[100]
		Pb	88,67 e 118,71	[100]
Casca de arroz	1,25	Cr(III)	1,9	[82]
		Cr(VI)	0,79	[89]
		Fe	0,145	[4]
		Ni(II)	0,23	[96]
		Zn(II)	0,173	[96]
			0,75	[96]
			0,562	[4]
		Cd(II)	0,16	[96]
			4	[96]
			21,36	[96]
			8,58 – 20,24 ^D	[98]
			0,5 – 1,2	[80]
			2	[89]
	108 ^E	[87]		
	Pb	1,4 – 4,0	[80]	

*soma dos valores da Tabela 11 (isotermas lineares); ^A modificado com H_2SO_4 ; ^B modificado com HNO_3 ; ^C ativado; ^D casca de arroz modificada; ^E casca de arroz tratada com ácido.

Os dados reportados na Tabela 12 mostram os valores de adsorção (q_m) para um, dois ou três metais na solução. Ressalta-se que nos estudos da Tabela 12 (literatura), em alguns casos também foram utilizados adsorventes que tiveram suas superfícies tratadas ou

ativadas com ácidos e/ou por outros processos. O carvão ativado comercial mostra, nos trabalhos descritos, um q_m individual variando entre 0,84 e 54,35 mg g⁻¹ para os adsorvatos em questão, enquanto no presente trabalho foi obtido um q_m total de 1,206 mg g⁻¹.

Já para o carvão de casca de arroz os valores reportados de q_m ficaram entre 2,5 e 40 mg g⁻¹ (individualmente), onde também se empregou materiais modificados, enquanto no presente estudo este valor foi de 0,608 mg g⁻¹ (soma). Os dados concernentes à turfa reportados foram relativamente altos (q_m variando entre 19,87 e 118,71 mg g⁻¹), enquanto observou-se a partir dos cálculos do presente caso valores bem inferiores (1,614 mg g⁻¹). Para a casca de arroz foi obtido um q_m de 1,25 mg g⁻¹, e na literatura valores de 0,145 – 21,36 mg g⁻¹ para adsorvente com superfície não tratada. Esta redução nos valores de q_m , possível de ocorrer quando se empregam soluções multielementos ou efluentes reais, poderia estar presente nas adsorções em estudo. No entanto, antes de se assumir isto como verdade, e considerando que mesmo adotando a soma dos valores de q_m individuais, resta uma significativa diferença entre os dados experimentais e os da literatura, os parâmetros das isotermas foram recalculados pela forma não linearizada, conforme será abordado a seguir.

4.4 Isotermas não lineares

A aplicação de modelos lineares, desconsiderada uma eventual conveniência para os cálculos, só é completamente válida se não há nenhuma distorção nos eixos. No presente caso, a variável dependente mostrou certa distorção, justificando a comparação dos resultados via ajuste por regressão não-linear. Assim, os parâmetros para o modelo não-linear foram estimados via a função *lsqnonlin* do MATLAB[®], o qual resolve problemas de otimização por meio do algoritmo de Levenberg-Marquardt com “*line-search*” de acordo com a equação 3:

$$\min_x fo$$

$$fo = \sum_i (q_{e_exp,i} - q_{e_pred,i}(x))^2 \quad (3)$$

onde f_o é a função alvo para ser minimizada e x o vetor manipulado. Então, os parâmetros recalculados (não-linear) são mostrados na Tabela 13, considerando a regressão realizada conforme descrito.

Tabela 13. Parâmetros de Langmuir (L) e Freundlich (F) de isotermas não-lineares (q_m – mg g⁻¹; K_L – L mg⁻¹; K_F – mol g⁻¹).

	forma não-linear	Carvão ativado comercial				Carvão de casca de arroz				Turfa				Casca de arroz			
		q_m	K_L ou K_F	1/n	R ²	q_m	K_L ou K_F	1/n	R ²	q_m	K_L ou K_F	1/n	R ²	q_m	K_L ou K_F	1/n	R ²
Cr	L	12,8	265	-	0,904	37,2	40,3	-	0,914	37,9	38,2	-	0,929	40,2	40,2	-	0,893
	F	-	2,68×10 ⁶	1,79	0,958	-	9,79×10 ⁵	1,84	0,983	-	1,73×10 ⁵	1,62	0,979	-	2,65×10 ²	0,767	0,925
Mn	L	10,6	28,8	-	0,811	23,9	10,7	-	0,810	16,1	16,1	-	0,821	(216)	1,08	-	0,409
	F	-	17,2	0,541	0,806	-	9,30×10 ⁵	2,37	0,944	-	1,77×10 ²	0,938	0,820	-	1,07×10 ¹²	4,62	0,954
Fe	L	11,0	75,9	-	0,821	29,6	31,4	-	0,871	*	4,03	-	0,795	(206)	6,11	-	0,409
	F	-	1,51×10 ⁵	1,71	0,949	-	9,43×10 ¹²	4,00	0,759	-	2,42×10 ¹³	4,00	0,780	-	1,10×10 ¹³	3,92	0,940
Ni	L	10,5	25,0	-	0,830	9,62	23,8	-	0,901	14,0	14,0	-	0,881	1,73	29,6	-	0,910
	F	-	601	1,15	0,838	-	2,51×10 ⁴	1,82	0,982	-	2,17×10 ⁶	2,64	0,962	-	45,7	0,732	0,886
Zn	L	10,5	18,8	-	0,877	8,21	21,8	-	0,904	12,0	12,0	-	0,807	2,33	105	-	0,908
	F	-	1,15×10 ⁶	2,63	0,957	-	2,08×10 ⁴	1,87	0,971	-	2,33×10 ²	1,10	0,812	-	62,1	0,821	0,890
Cd	L	10,5	18,8	-	0,877	21,0	18,7	-	0,828	31,3	31,2	-	0,990	31,2	31,1	-	0,897
	F	-	3,20×10 ⁸	2,71	0,967	-	3,06×10 ⁷	2,43	0,989	-	0,624	1,4×10 ⁻⁹	0,812	-	8,91×10 ²	0,991	0,896
Pb	L	12,3	16,4	-	0,886	7,96	14,5	-	0,898	(156)	0,569	-	0,300	(287,62)	2,62×10 ⁻³	-	0,891
	F	-	8,93×10 ⁶	2,90	0,893	-	6,15×10 ⁷	3,61	0,960	-	5,66×10 ⁹	4,35	0,823	-	0,990	3,01	0,886

* - Não calculado; () – desconsiderado.

Estes resultados, calculados pelo método não-linearizado mostraram-se mais altos em termos de q_m , dos que os calculados através da forma linearizada das expressões de Langmuir e Freundlich. Antes, no entanto, de se discutir os resultados mostrados na Tabela 13 informa-se que alguns valores não foram computados ou calculados em decorrência de terem se mostrado nitidamente alterados, seja por dessorção de metais do adsorvente ou por outro tipo de interferência. São eles: q_m para Fe (turfa) e q_m para Fe, Mn e Pb (casca de arroz). Assim, os valores individuais de q_m para carvão ativado variaram de 10,5 a 12,8 mg g⁻¹, para carvão de casca de arroz de 7,96 a 37,2 mg g⁻¹, para turfa de 12,0 a 37,9 mg g⁻¹ e para casca de arroz de 1,73 a 40,2 mg g⁻¹. E, em termos de maior capacidade adsorptiva individual chama-se atenção para carvão de casca de arroz, onde o Fe e Cr mostraram neste adsorvente q_m de 29,6 e 37,2 mg g⁻¹, respectivamente; turfa onde Cr e Cd tiveram seus q_m em 37,9 e 31,3 respectivamente, e para casca de arroz com q_m de 40,2 e 31,2 mg g⁻¹ para Cr e Cd. Já o carvão ativado, segundo esta ótica mostrou muita similaridade entre os q_m individuais, oscilando entre 10,5 e 12,8 mg g⁻¹.

Tais resultados, se comparados com os valores da Tabela 12, mostram uma melhor aproximação de q_m com os dados de literatura. Logo, uma rápida comparação, mesmo que não considerando cada adsorvato *versus* cada adsorvente especificamente, mostra maior similaridade dos resultados obtidos com os da literatura. Por exemplo: para o carvão ativado tem-se um q_m reportado na literatura (Tabela 12) de 0,84 a 54,35 mg g⁻¹, e pelo método não linear chega-se a valores entre 10,5 e 12,8 mg g⁻¹. Da mesma forma, para o carvão de casca de arroz: q_m de 2,5 a 40 mg g⁻¹ (literatura, Tabela 12) e de 7,96 a 37,2 mg g⁻¹ (não linear); turfa: q_m de 19,87 a 118,71 mg g⁻¹ (literatura) e de 12,0 a 37,9 mg g⁻¹ (não linear) e casca de arroz: q_m de 0,145 a 21,36 mg g⁻¹ (literatura) e de 1,73 a 40,2 mg g⁻¹ (não linear). Isto é, o cálculo pela forma não linearizada indicou maior proximidade dos valores experimentais com os valores tomados por referência.

Portanto, considerando-se que isotermas não-lineares em geral reduzem a distorção dos valores que são mais frequentes em modelos lineares, e o fato de que os resultados, dessa forma calculados, se aproximam dos valores de referência, adotou-se esta forma de cálculo como base para as demais discussões. Neste sentido, assim como adotado anteriormente trabalhou-se com os dados em termos de soma dos q_m individuais, ressaltando-se, no entanto, que onde os valores de R² foram menores que

0,8 os q_m foram desconsiderados deste somatório, obtendo-se uma escala crescente de q_m com a seguinte ordem, conforme mostrado na Tabela 14.

Tabela 14. Soma de q_m e valores de área específica - S_{BET} (m^2/g).

Adsorvente	q_m ($mg\ g^{-1}$)	S_{BET} (m^2/g)
Casca de arroz	75,46	210
Carvão comercial	78,2	230
Turfa	111,3	Não medido
Carvão de casca de arroz	137,49	173

Logo, pode ser notado que há uma diferença numérica em termos de capacidade adsortiva (de 75,46 a 137,49 $mg\ g^{-1}$), chegando-se para o carvão de casca de arroz ao dobro do carvão comercial, o que parece não estar diretamente associado com a área específica. Para os dois primeiros adsorventes da Tabela 14, porém, não se pode dizer que esta diferença é muito significativa, pois no caso da casca de arroz sua capacidade adsortiva assemelha-se com a do carvão comercial, no entanto, ressalta-se que a casca de arroz enquanto adsorvente apresentou limitações (R^2 e valores de $q_{m\ Pb}$ incomuns) em três dos sete adsorvatos estudados. Ao contrário, o carvão comercial adsorveu, sem incongruências nos cálculos, os sete adsorvatos testados. Já o carvão de casca de arroz e a turfa mostraram os melhores resultados em termos de q_m (somatório).

Antes, porém de se justificar a escolha do adsorvente entre os materiais testados há de se considerar a espontaneidade do processo adsortivo. Assim, partindo-se dos valores de K_L da Tabela 13 calculou-se a variação da Energia Livre de Gibbs para o processo de adsorção (ΔG) pela equação $\Delta G = - R.T.\ln K_L$, resultados que são mostrados na Figura 19, para cada metal adsorvido, para os quatro adsorventes, assumindo-se que o equilíbrio tenha sido atingido.

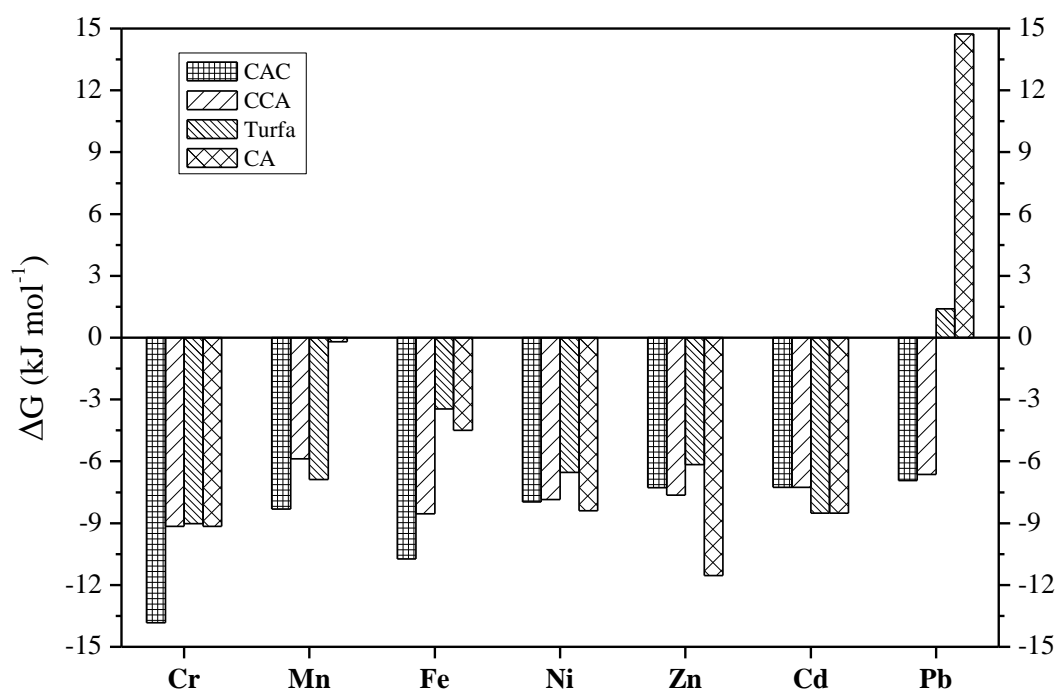


Figura 19. Variação da energia livre de Gibbs (ΔG) para a adsorção de Cr(III), Mn(II), Fe(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II) em carvão ativado comercial (CAC), carvão de casca de arroz (CCA), turfa e casca de arroz (CA).

Os valores de ΔG mostrados na Figura 19, com exceção do Pb para CA e turfa, foram negativos sugerindo um processo adsorptivo espontâneo, sendo a ΔG similar para os quatro adsorventes. Na literatura para casca de arroz valores de ΔG de $-0,21$ e $-2,75$ kJ/mol foram reportados respectivamente para Zn e Cd [83], enquanto que os valores de ΔG aqui calculados apontaram para $-11,54$ e $-8,52$ kJ/mol, respectivamente. O valor de ΔG do Pb para casca de arroz e turfa podem explicar os q_m incomuns assinalados na Tabela 13 para este metal.

Outro parâmetro importante, que descreve a magnitude do fenômeno de adsorção, é $1/n$ da expressão de Freundlich [82, 98]. Valores de $1/n$ menores que a unidade indicam uma adsorção favorável [84]. Nas condições experimentais deste trabalho, resultados similares ao reportado na literatura foram observados para: CA com Cr(III), Ni(II), Zn(II) e Cd(II); turfa com Mn(II) e Cd(II). Já para o CAC e CA estes foram maiores que 1. Assim, em linhas gerais, os valores de $1/n$ não foram menores que a unidade, sugerindo baixa intensidade da adsorção, o que pode ter ocorrido pela competição frente aos sítios adsorptivos (em condições multielementos). Provavelmente,

a competição entre os metais adsorvidos e os não adsorvidos e o baixo pH são responsáveis por este comportamento. Refere-se a possível influência do pH porque as soluções eluídas apresentavam pH bastante baixo (1,7), próximas à condição do efluente de DAM, mas, que dificulta a sua retenção e facilita o deslocamento do sítio de adsorção pelo fato dos cátions metálicos manterem-se altamente solvatados. Tal condição de pH foi empregada justamente para aproximar os ensaios adsortivos das condições de campo (DAM), mas pode ter influenciado em $1/n$. Na Figura 20 são apresentadas as isotermas não lineares.

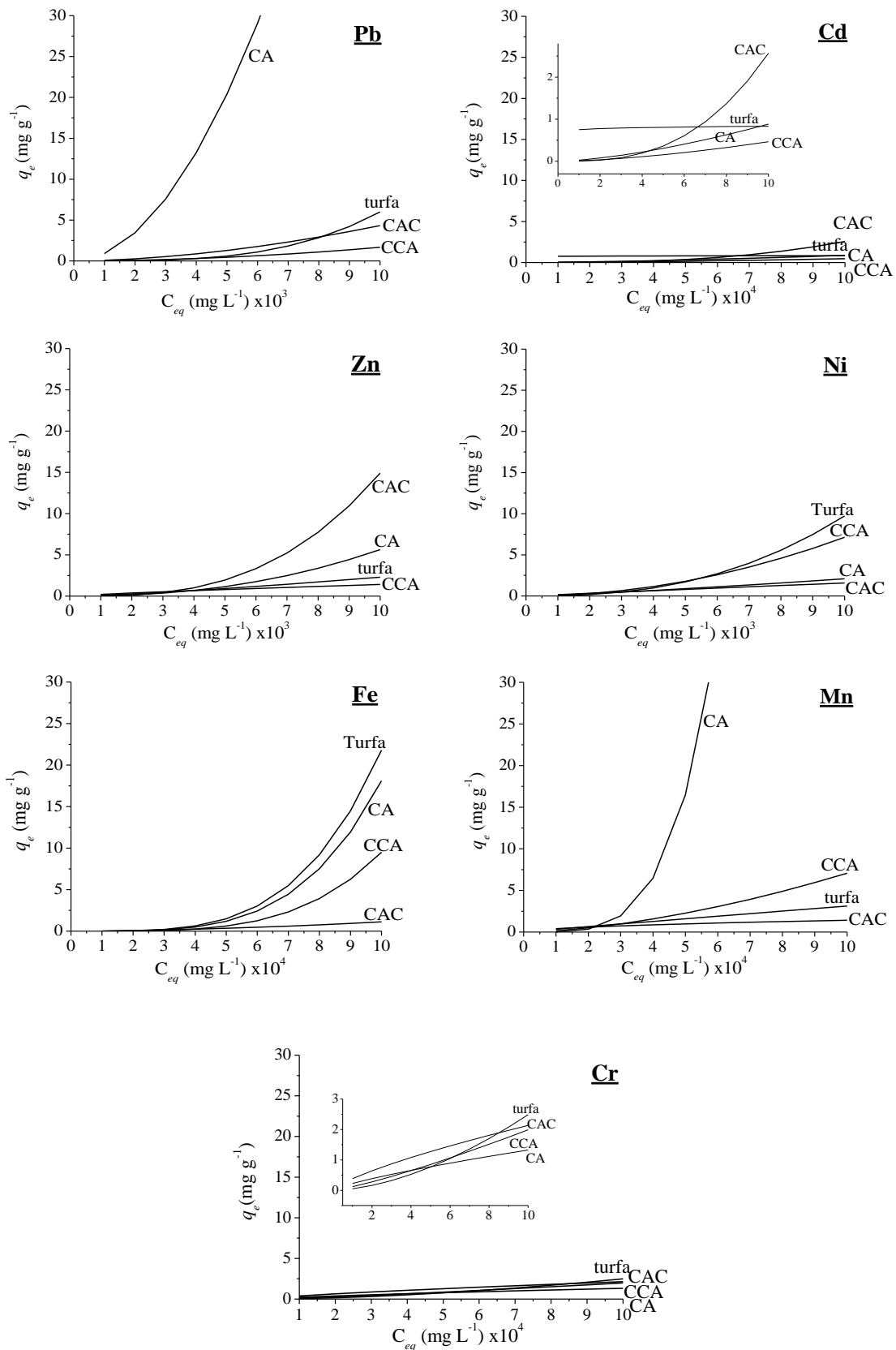


Figura 20. Isothermas não-lineares obtidas com solução multielemento.

O comportamento das isotermas não lineares, mostradas na Figura 20 indicam em linhas gerais, conforme os critérios descritos na literatura, que a afinidade aumenta com o processo de sorção [101].

Além da discussão previamente realizada sobre os resultados da modelagem via cálculo não linear, e relembrando o conceito de q_e como a quantidade adsorvida no equilíbrio, as isotermas da Figura 20 permitem identificar que: Pb e Mn alcançam rapidamente o nível de saturação. Isto, rápida saturação, explica o comportamento anômalo identificado para Pb e Mn com CA. Igualmente, as isotermas da Figura 20 denotam uma uniformidade na adsorção do Cr(III) frente aos quatro adsorventes avaliados, pois da Tabela 13 tem-se que q_m do Cr(III), para todos os adsorventes, oscilou entre 12,8 e 40,2 mg g⁻¹.

Logo, com os resultados experimentais, e tendo-se em conta que o interesse último dos adsorventes nesta tese é o de auxiliar no controle de DAM, drenagem esta onde o Fe é, essencialmente, o metal que oferece problemas de toxicidade, conforme discutido (alterando os níveis naturais nos corpos receptores) pode-se afirmar que: o carvão de casca de arroz é mais indicado para este fim. Tal entendimento sustenta-se em três constatações experimentais: (1) o carvão de casca de arroz tem a maior soma de q_m , (2) tem o q_m mais elevado para o Fe, conforme pode ser visto na Tabela 13 e (3) os valores de ΔG indicam a espontaneidade do processo adsorptivo com este metal.

Feita esta discussão acerca das quantidades adsorvidas, sobre a espontaneidade do processo de adsorção, dos modelos e das formas de cálculos mais adequadas, é relevante considerar-se os grupamentos presentes nas superfícies dos adsorventes de forma a melhorar o entendimento dos processos e das interações aqui presentes. Portanto, na Figura 21 são apresentados os espectros de infravermelho destes adsorventes. Nas Figuras 21 (A) – (D) têm-se os infravermelhos do carvão ativado comercial, da turfa, do carvão de casca de arroz e da casca de arroz.

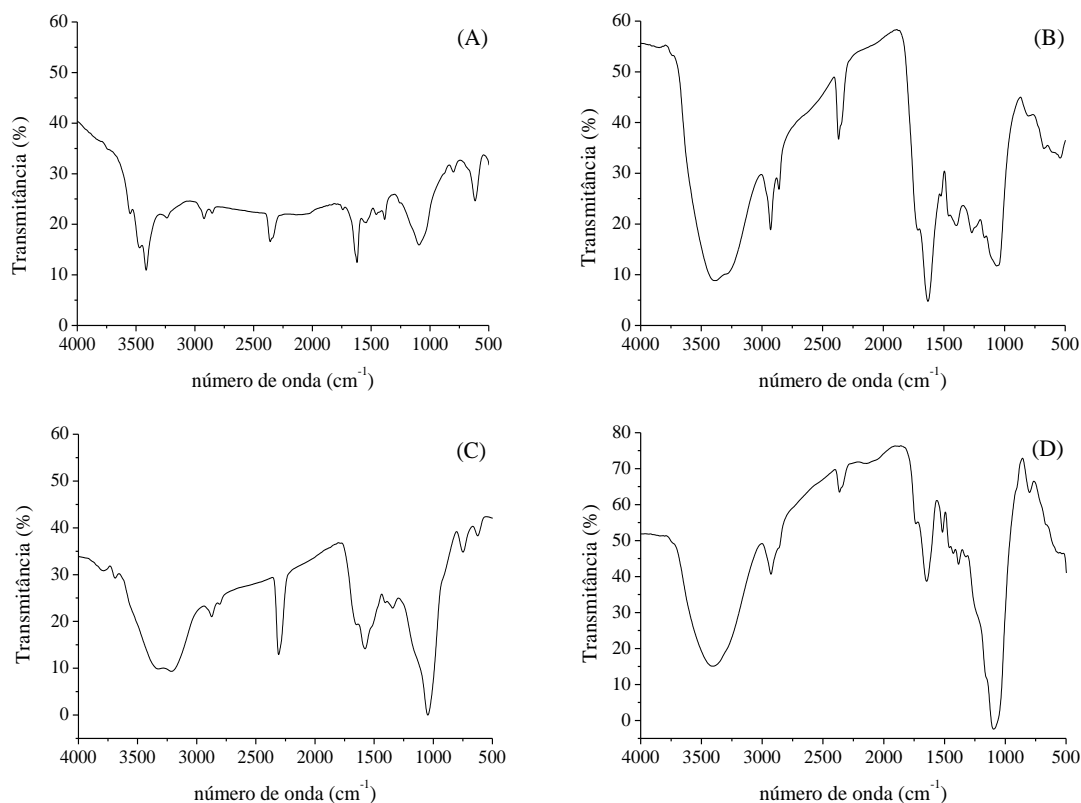


Figura 21. Espectros de infravermelho do carvão ativado comercial (A), da turfa (B), do carvão de casca de arroz (C) e da casca de arroz (D).

Assim, na Figura 21 (A) pode ser observado um espectro que sugere cadeias baseadas em hidrocarbonetos, com alguns grupamentos baseados em oxigênio. Isto é, em 3236, 3413 e 3550 cm^{-1} tem-se picos que podem ser associados a $-\text{OH}$, porém, sem alargamento tipicamente observado para hidroxilas [102]. Em 2920 e 2860 cm^{-1} estiramento de CH axial, em 1620 cm^{-1} tem-se absorção de $\text{C}-\text{C}$ de anéis aromáticos conjugados, e em 1100 cm^{-1} estiramento de $\text{C}-\text{O}$ de alcoóis secundários. Sendo assim, para o carvão comercial a análise por FTIR indica apenas a presença de grupamentos do tipo $-\text{OH}$ em alcoóis secundários, tanto de cadeias alifáticas como aromáticas, isto é de grupamentos que devem estar envolvidos no processo de adsorção com caráter duro, segundo o conceito de Pearson. Portanto, como este material apresenta apenas grupamentos duros, é provável que tal característica esteja associada ao menor desempenho global dentre os materiais testados, pois apenas o Cr é duro, Cd é mole e os demais metais são *borderline*.

Para a turfa o espectro de FTIR apresenta a banda de $-\text{OH}$ em 3400 cm^{-1} , CH_2 axial em 2930 e 2860 cm^{-1} . Já as absorções em 1718 e 1631 cm^{-1} podem ser tanto

de $-\text{COOH}$ (duro), de $\text{C}=\text{O}$ (mole) como de $-\text{ONH}_2$ (duro, em 1524 cm^{-1} N-H, reforçado pela análise de CHN 0,8 % de N). Têm-se no espectro da turfa absorções em 1166 , 1269 , 1400 e 1461 cm^{-1} que podem ser creditados a ésteres, e em 1064 cm^{-1} C-O de alcoóis secundários. Assim, o espectro da turfa sugere a presença de grupamentos duro e mole de diferentes tipos, o que explicaria o desempenho desta, com a segunda capacidade adsortiva máxima, dentre os materiais testados. Afinal, por esta abordagem haveria uma maior gama de possíveis interações entre o adsorvente (contendo grupos duro/mole) com os adsorvatos do tipo (duro/borderline/mole).

O carvão de casca de arroz (C) e a casca de arroz (D) apresentam espectros muito parecidos, com CCA tendo a banda de $-\text{OH}$ em $3200/3300\text{ cm}^{-1}$, CH_2 axial $2873/2800\text{ cm}^{-1}$, cetonas/quinonas em 1650 e 1577 cm^{-1} e alcoóis secundários em 1045 cm^{-1} . Ainda há de se considerar o pico em 1100 cm^{-1} , provavelmente Si-O, uma vez que Si é abundante na constituição da casca de arroz. Já a casca de arroz apresenta praticamente as mesmas absorções, tendo a absorção de $-\text{OH}$ de alcoóis secundários. Ainda na casca de arroz tem-se grupamento $\text{C}=\text{O}$ como no CCA, mas em 1737 e 1650 cm^{-1} , sugerindo alterações estruturais devido a processamento (queima da casca de arroz na ausência de O_2). Isto é, grupos duros ($-\text{OH}$) e moles ($\text{C}=\text{O}$) estão presentes nestes materiais, com alguma diferença estrutural e de intensidades, o que igualmente deve estar associado com as interações possíveis e a maior capacidade adsortiva do CCA.

Em suma, os materiais turfa, carvão de casca de arroz e casca de arroz apresentaram espectros de infravermelho similares, onde é clara a banda de OH, presente nos três materiais identificados nos espectros da Figura 19 como (A), (B) e (C), porém menos alargada no carvão comercial. Isto certamente implica em cadeias carbônicas longas e uma superfície pouco ativa do carvão mineral, frente ao que se observa em materiais mais recentes em termos da sua origem vegetal. Isso é referido, porque nestes adsorventes, entre os grupamentos da superfície, possivelmente ter-se-á grupamentos do tipo $-\text{COO}^-$, COOH , $-\text{CO}$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$ em maior profusão na sua superfície, e ainda em menor intensidade NH_2 , NO_2/NO_3 e similares, oriundos dos polissacarídeos, proteínas e outras macromoléculas não totalmente degradadas durante o processamento natural ou forçado recebido por estes materiais (turfa, casca de arroz, carvão de casca de arroz).

4.5 Significância ambiental dos resultados dos ensaios de adsorção com materiais de baixo custo

Como discutido na revisão bibliográfica, e quando se abordou aspectos referentes a pequenas alterações nas concentrações de metais nos rios e nos efluentes de DAM pós-tratamento, referiu-se de maneira fundamental para a discussão de aspectos relacionados à ecotoxicidade. Assim, apesar das baixas concentrações obtidas com os eluídos nos testes relacionados às isotermas, é necessário que esta tese contemple tais avaliações (toxicológicas), pois uma eventual descarga de efluentes similares aos eluatos aqui utilizados poderia impactar sobre os organismos vivos de corpos aquosos hipotéticos.

Portanto, para avaliar a toxicidade destes efluentes sobre o mesmo bioindicador empregado previamente foram realizados testes de toxicidade com *Daphnia magna* (neonatos). Os testes de ecotoxicidade foram expressos em termos de concentração letal, aqui referida como CE(50), e são resumidos na Tabela 15.

Tabela 15. Resultados de toxicidade a neonatos de *D. magna* pela exposição de afluentes e efluentes das colunas dos testes de adsorção com CAC, CCA, turfa e CA.

Amostra	CE(50) _{24h} - (mL L ⁻¹)	CE(50) _{48h} - (mL L ⁻¹)
Afluente	0,2	0,2
Ef. da coluna de CCA	0,37	0,31
Ef. da coluna de turfa	1,6	1,5
Ef. da coluna de CAC	1,6	1,6
Eff. da coluna de CA	3,5	3,5

CE(50): 50% dos organismos sentem o efeito (mortalidade – imobilidade por mais de 15 s). Eluição de 10 mL de solução, contendo Cr, Mn, Fe, Zn, Cd, Pb na concentração individual de 24,8 mg L⁻¹ destes metais e 50 mg L⁻¹ de Ni, através de 300 mg de cada adsorvente.

Os testes de ecotoxicidade mostraram um aumento da CE(50) – volume de amostra por litro para causar mortalidade de 50%, tanto em 24 como em 48 h de exposição, isto é, observou-se uma redução da toxicidade, a partir do afluente até o efluente da coluna de CA. Tais resultados apontaram para redução da toxicidade, tendo como adsorvente mais eficiente a casca de arroz, pois é a que apresentou o maior valor de CE(50) – 3,5 mL L⁻¹, pois, enquanto o afluente tinha este valor em 0,2 mL L⁻¹, a adsorção dos metais (espécies tóxicas) elevou os valores de CE(50)_{24h} da turfa, CAC e CA para 0,37; 1,6 e 1,6 mL L⁻¹, respectivamente.

Deve-se ressaltar que a redução da toxicidade era esperada para ser maior ao se considerar a faixa bastante baixa de concentração obtida após a eluição de cada metal. Entretanto, deve-se ter em mente que alguns metais são altamente tóxicos para a *D. magna*, como por exemplo o Pb, Ni, Zn e principalmente Cd com CE(50) oscilando de 0,019 – 0,35 mg L⁻¹ [44, 47], o qual associado a outros metais provavelmente gera efeitos de toxicidade sinérgica e/ou aditiva.

Portanto, mesmo havendo redução da concentração de metais, a redução da toxicidade não se dá na mesma proporção. Paralelamente a estas considerações salienta-se que há possibilidade de que alguma fração orgânica, uma macromolécula como ligninas e taninos [64], possa ter sido liberada da fase CA, tornando os metais menos disponíveis para o bioindicador (bioindisponibilidade), uma vez que a CA mostrou o valor de CE(50) mais alto, pois o pH das soluções de metais que eluíram pelas colunas eram de aproximadamente 1,7. Além disso, o Cd é dentre os metais das soluções o mais tóxico para *D. magna*, e a CA é o adsorvente que oferece os maiores valores de q_m para o Cd junto com a turfa.

4.6 Incorporação dos adsorventes saturados com metais em cimento

Como será discutido na seqüência deste trabalho, um dos inconvenientes de processos clássicos de tratamento é a geração de rejeitos (lodos), que precisam ser descartados de forma adequada. No caso do uso de adsorventes para retenção de metais, em se tratando de um filtro ou leito filtrante, quando se atinge a saturação do mesmo, em geral, pode-se facilmente regenerá-lo. Porém, após sucessivas regenerações, o elemento filtrante (adsorvente) fica com boa parte dos seus sítios adsorventes saturados permanentemente, e a sua capacidade adsortiva global não permite mais o seu uso, sendo necessária a reposição do mesmo. Assim, estes resíduos carecem de descarte adequado, pois em uma situação similar a aqui testada, o adsorvente fica saturado de metais pesados. Tal resíduo, se classificado pela NBR 10004 (norma brasileira que descreve a sistemática para classificação de resíduos sólidos) [103], muito provavelmente se enquadrará como resíduo de classe I, tendo de ser descartado em aterro industrial.

Porém, ainda que este descarte não se dê com a mesma frequência que se observa com lodos, tal descarte apresenta certa frequência quando em marcha operacional, principalmente em se pensando em grandes volumes de efluentes e altas concentrações de adsorvatos (metais). Dessa forma, a possibilidade de incorporar tais rejeitos (adsorvente + metais) em concreto, mesmo que não estrutural, é uma possibilidade discutida na literatura [104, 105, 106]. Em geral, as melhores cargas são óxidos metálicos, aluminas, sílicas e outros com caráter inorgânico mais acentuado [107, 108].

Neste sentido, portanto, foram preparados corpos de prova cilíndricos para ensaios de resistência à compressão. Estes ensaios são largamente empregados na construção civil, pois permitem a comparação da resistência mecânica de preparações usuais de concreto/cimento frente às misturas adicionadas de cargas (como no caso aqui descrito – incorporação de adsorventes). Tais ensaios são normatizados (NBR 5739 e 12025) [109, 110], e os resultados dos testes de compressão mostrados na Tabela 16.

Tabela 16. Ensaios de resistência a compressão.

Corpo de prova	Resistência a compressão (MPa)
Testemunho	26
10% de CAC	3,1
10% de CCA	1,7
10% de CA	1,0

Mistura padrão: Cimento Portland Pozolânico e areia média lavada - 1:3.

Os resultados do teste de compressão indicam uma queda acentuada para tal propriedade pela incorporação nos corpos de prova dos adsorventes descritos (CAC, CA e CCA). A queda tão significativa deve-se provavelmente aos percentuais empregados da carga de adsorvente. Acredita-se que a incorporação em teores menores que 10% deverá gerar efeitos negativos não tão acentuados na resistência dos corpos de prova. Logo, nas condições empregadas neste estudo, a incorporação em concretos, principalmente se considerado que os melhores resultados foram para turfa e casca de arroz (de origem vegetal), não se mostrou viável. Entretanto, outros teores de carga podem ser testados, onde talvez o efeito da perda de resistência mecânica mostre-se menos acentuado. Estes ensaios não foram realizados com turfa.

De qualquer forma, apesar da baixa resistência para incorporação em concretos, o uso em tijolos de solo-cimento não pode ser descartado. Para este fim a NBR 8491 (ABNT, 1984d) [111] refere que a resistência média de tijolos de solo-cimento seja igual ou superior a 2,0 MPa, com limite inferior de 1,7 MPa, critérios para os quais o CAC poderia atender, mesmo com carga da ordem de 10%.

Portanto, e tendo em conta que o material mais utilizado para retenção de metais é o carvão ativado comercial, e que este é um adsorvente relativamente oneroso quando se fala de largos volumes de água, como é o caso da DAM na região de estudo (AMREC), o aspecto econômico dos demais adsorventes poderia superar eventuais vantagens adsorptivas do CAC (não observadas aqui). Acredita-se, portanto, que neste estudo tenha ficado demonstrado que o CCA, assim como a turfa, possam ser usados na retenção de Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Cd e Pb de efluentes com estas características.

Entre os três adsorventes de baixo custo pode-se referir que a CCA precisa de pouco processamento, o qual inclusive poderia agregar tratamento de superfície (ativação) para melhorar suas propriedades adsorptivas, mas que não foi adotado neste trabalho. Além do que é um subproduto da agricultura, ou seja, não precisa ser minerado como a turfa ou o CAC. Assim, pela própria tônica norteadora deste estudo entende-se que materiais eficientes, com um mínimo de dano ou demandas ambientais no seu processamento, de baixo custo, devam ter a preferência de uso, razão pela qual justifica-se que esta recaia sobre a CCA como adsorvente. Igualmente, reforça-se neste ponto, a discussão sobre o caráter da turfa, enquanto banco de sementes, pois uma visão integrada de gerenciamento ambiental implica em pensá-la como um material mais nobre do que o CCA. Isto é, sugere-se preferi-la para recomposição de áreas degradadas nas camadas mais superficiais de solo, onde podem oferecer seu potencial regenerativo, das matas suprimidas para a mineração, justamente como germens de espécies vegetais similares às que foram removidos destas áreas.

5. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

5.1 Introdução

O tratamento de efluentes domésticos ou industriais pode ser realizado por processos físico-químicos e/ou biológicos [112]. Por mais de 100 anos, estes sistemas de tratamento têm sido utilizados pela humanidade com sucesso, respeitadas as características de cada projeto. Porém, as exigências sobre estes, considerando-se o aumento da escassez de água, o conflito pelo uso da mesma e o incremento nas exigências ambientais, implicam em aprimoramentos no que tange à redução de rejeitos pós-tratamento e principalmente a efetiva remoção da toxicidade dos efluentes após o tratamento.

Segundo alguns autores, os sistemas físico-químicos podem ser divididos em processos de transferência de fase e processos oxidativos [113]. No primeiro grupo os poluentes sofrem transferência de fase, sem passarem por qualquer tipo de degradação ou mineralização, sendo concentrados em lodos, mantendo-se assim a toxicidade das substâncias poluentes, mas aumentando-se a toxicidade do subproduto do tratamento, (concentração dos poluentes nos lodos). Já dentre os processos oxidativos ressaltam-se os POAs, mais especificamente da fotocatalise heterogênea, onde os poluentes são removidos pela formação de espécies oxidantes na superfície do catalisador. Ou seja, a espécie oxidante é gerada *in situ*, próximo à molécula alvo (poluente), sendo, portanto, esta oxidação da molécula orgânica um processo relativamente agressivo e bastante eficiente. Os processos oxidativos avançados (POAs), em geral, degradam a molécula alvo e transformam-nas em moléculas mais simples (mineralização): sem resíduos, sem lodos, e principalmente sem toda a logística necessária para uma correta gestão dos rejeitos sólidos.

Entretanto, os POAs aplicam-se quase que exclusivamente para moléculas orgânicas, tendo limitada sua aplicação para alguns tipos de efluentes. Sua aplicação é efetivamente destacada quando se tratam de substâncias orgânicas recalcitrantes.

Logo, a escolha pelos POAs para uso neste trabalho baseou-se na característica deste tipo de tratamento de permitir a remoção de substâncias recalcitrantes, as quais,

nas condições do estudo, se apresentaram em concentrações tão baixas que dificilmente poderiam ser removidas por processos clássicos de tratamento, além, é claro, da vantagem da não geração de rejeitos e da simplicidade das etapas envolvidas. No caso dos HPAs, microgramas por litro destas substâncias, dissolvidas e não agregadas à material em suspensão, significam valores muito pequenos de concentração que possibilitem tratamento com sucesso via floculação, decantação ou flotação para uma remoção por completo. Portanto, optou-se por estudar a degradação dos HPAs via fotocatalise, de forma a se obter a mineralização¹⁴ destes, o que se acredita reduzir a toxicidade devida à presença de HPAs, conforme os limites de toxicidade preconizados na legislação ambiental pertinente. Afinal, como será discutido, há largo uso da fotocatalise para remoção de substâncias recalcitrantes, e os processos oxidativos avançados (POAs), onde a fotocatalise inclui-se, possibilitam a mineralização de muitas substâncias orgânicas.

Antes, porém, de passar-se à abordagem do POAs e sua conceituação deve-se ressaltar que o uso dos POAs aqui descrito e discutido não será proposto como um substituinte para os processos convencionais de tratamento, mas como uma alternativa para alguns casos específicos, ou, ainda, e principalmente como uma etapa complementar adaptável aos sistemas clássicos já instalados, com foco específico na remoção da toxicidade ao bioindicador *D. magna*, nos termos já discutidos até então.

¹⁴ O termo “mineralização” neste trabalho está sendo usado para expressar a transformação de moléculas orgânicas em substâncias simples como CO₂, CH₄, NH₃ e H₂O.

5.2 Fundamentos dos Processos oxidativos avançados (POA)

Os sistemas de tratamento por fotocatalise apresentam poucas etapas, principalmente por não demandarem produtos químicos, como alcalinizantes, floculantes, eliminadores de odor, corretores de pH, etc, para seu funcionamento. Para poluentes orgânicos que não podem ser tratados pelos processos convencionais de tratamento e para resíduos de pesticidas, os processos oxidativos avançados (POAs) deverão se tornar a escolha principal em um futuro próximo [114]. Aliado a esta característica de ser indicado para substâncias orgânicas recalcitrantes, e, salientado-se que atualmente é quase impossível que um efluente industrial não promova nenhum efeito no corpo receptor no qual é descartado, torna-se necessário que sejam desenvolvidos processos que tornem estes efluentes (sejam domésticos ou industriais) isentos de substâncias lesivas à vida aquática. Tal entendimento justifica-se principalmente ao se incluir nestas ponderações o fato de que as avaliações ecotoxicológicas, e o uso de bioindicadores passaram, nos últimos anos, a fazerem parte das normativas ambientais correlatas ao lançamento de efluentes em corpos receptores, haja vista a PORTARIA FATMA/SC 017/02 e a RESOLUÇÃO CONSEMA/RS 129/2006.

Portanto, acredita-se que os POAs são etapas para tratamento que passarão cada vez mais a serem adotadas como complementares aos sistemas clássicos acima descritos, ou, eventualmente, em situações específicas, serem boas alternativas àqueles. Refere-se isso, pois, em se tratando de substâncias orgânicas (sejam recalcitrantes ou não), a geração de lodos é comum tanto nos processos físico-químicos como nos processos biológicos, e processos mais simples que, com menos etapas, sem a geração de resíduos, e que, no caso de substâncias orgânicas, possam degradá-las em moléculas sem toxicidade, tendem a serem bem vindos em um contexto de aumento da qualidade das águas a serem descartadas.

Alguns processos oxidativos possibilitam a transformação/degradação de vários tipos de poluentes orgânicos em moléculas mais simples como dióxido de carbono, amônia, metano e água [115], gerando substâncias menos tóxicas que as previamente existentes à oxidação. São estes processos bastante estudados para a remoção ou destruição de substâncias recalcitrantes e de difícil tratamento por outra via [116].

Esta característica, associada a pouca ou nenhuma geração de resíduo, e ao apelo de serem alguns processos oxidativos adequados tanto em termos ambientais, bem como no que diz respeito à logística de gerenciamento de todas as etapas envolvidas no tratamento de efluentes, ampliam o uso de processos oxidativos para este fim. Portanto, segundo esta lógica, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) apesar de inerentemente demandarem energia para gerar as espécies oxidantes, vêm sendo há alguns anos apontados como uma alternativa (ou etapa complementar) aos processos clássicos de tratamento, mostrando-se no seu escopo de aplicação, seguros, eficientes, simples e isentos de subprodutos ou rejeitos.

Há diferentes mecanismos que possibilitam o uso de POAs no tratamento de efluentes: fenton [117], fotofenton [118, 119, 120, 121], tanto para tratamento de efluentes domésticos [122, 123] como industriais [124], em fase homogênea ou em fase heterogênea. Porém, em linhas gerais a classificação dos POAs os divide em sistemas homogêneos e heterogêneos, devido à possibilidade de uso dos catalisadores tanto no mesmo estado de agregação como em um estado diferente da fase que contém a(s) molécula(s) alvo(s). A fotocatalise homogênea, apesar da maior eficiência, tem certas limitações quanto a sua aplicação no tratamento de efluentes (industriais ou domésticos), devido à necessidade de posterior recuperação do catalisador. Recuperação esta que no formato homogêneo é mais dificultosa e onera o processo de tratamento. Já na fotocatalise heterogênea há um melhor equacionamento neste quesito.

Os POAs sofreram nos últimos anos grandes avanços e significativo incremento no seu uso, mas, apesar destes aprimoramentos, alguns autores ressaltam que ainda persistem muitos desafios no desenvolvimento de um sistema fotocatalítico que os tornem práticos, já que alguns parâmetros de caráter experimental ainda precisam ser mais bem estabelecidos [125]. Neste sentido, também há relatos das dificuldades inerentes de forma que a fotocatalise heterogênea sofra ampliações para escala industrial [126], ora associada ao consumo energético, ora associadas com as limitações para o tratamento de grandes vazões. No entanto, em que pese tais considerações, pode-se afirmar que os POAs serão cada vez mais usados no tratamento de efluentes, razão pela qual passa-se a seguir, ainda que de forma sucinta, a alguns aspectos conceituais de tal tecnologia.

Essencialmente, a fotocatalise heterogênea fundamenta-se em reações redox induzidas por radiação UV, podendo esta ser oriunda da luz solar ou de fonte artificial [115, 127]. A radiação UV incidente na superfície de um semicondutor mineral (catalisador) promove um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Este processo gera um par elétron/lacuna (\bar{e}/h^+). Para a formação do par elétron/lacuna é necessário que a radiação incidente tenha ao menos a energia necessária para a promoção do elétron de BV para BC, energia esta conhecida por *band gap* (E_g). O par \bar{e}/h^+ , assim gerado, atua diretamente na formação de radicais oxidantes na superfície do semicondutor. A formação destes radicais (OH^\bullet) se dá através de reações químicas ou foto catalisadas (radiação UV) [127]. Este mecanismo é esquematicamente representado na Figura 22.

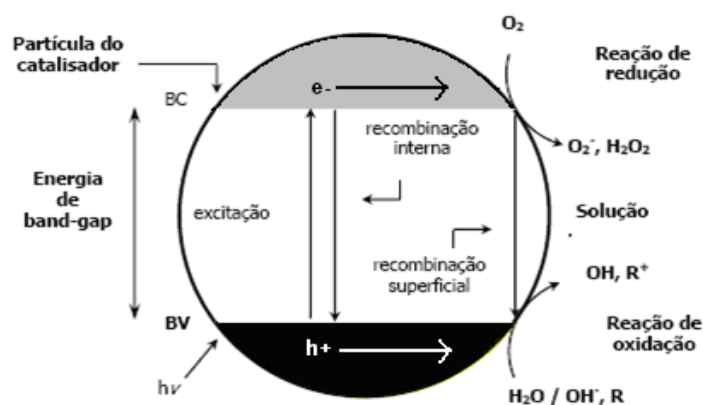


Figura 22. Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor. Fonte: Adaptado de [113].

Dentre os semicondutores estudados mais referidos na literatura tem-se: TiO_2 , CdS, ZnO, WO_3 , ZnS, BiO_3 e Fe_2O_3 , entretanto, o catalisador comumente empregado em estudos de fotocatalise heterogênea é o dióxido de titânio (TiO_2). O TiO_2 apresenta características como não toxicidade, baixo custo, pequena solubilidade em água, estabilidade química e fotoquímica em ampla faixa de pH, além da possibilidade de ativação por luz solar. Tais características podem reduzir os custos do seu uso em sistemas de tratamento [127].

Dentre as formas cristalinas do TiO_2 (anatase, rutilo e brookite), a forma rutilo é caracterizada pela inatividade catalítica, não sendo utilizada para a fotodegradação de compostos orgânicos. Entre os fabricantes de TiO_2 , o produto da Degussa, TiO_2 P25 (80% de anatase) é o mais utilizado por possuir alta fotoatividade se comparado aos

outros tipos de dióxido de titânio. Como aos valores desta energia, de *band gap* (E_g), está associada à facilidade de formação do par \bar{e}/h^+ , há interesse nos fatores que interferem na sua redução. Na literatura há registros da dopagem de TiO_2 com Pt, pelo processo de sol-gel, resultando em reduções nos valores de E_g e, portanto, aumento da eficiência do semiconductor enquanto catalisador em processos de fotocatalise heterogênea (TiO_2/Pt) [128]. O que ressalta o interesse na busca de materiais que ampliem a eficiência do TiO_2 puro.

Nesta mesma linha de interesse, a literatura refere que a deposição de Ti, preparado pela mistura de TiO_2 com substratos carbonáceos, pode melhorar as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 suportado em carvões. Melhora esta devida a atração da molécula alvo ao sítio catalítico [116, 129] pelas propriedades adsorptivas típicas de carvões. Assim, no presente trabalho, ao invés da mistura de TiO_2 com carvões, foi preparado o que será chamado de compósito ou CCT (*Carbon covered with titanium*) como catalisador, gerando-se o óxido de Ti *in situ* a partir de $TiCl_4$.

5.3 Caracterização dos materiais testados como catalisadores

5.3.1 Espectros de Infravermelho dos materiais catalíticos (DRIFTS)

A seguir são apresentados os espectros de infravermelho dos materiais usados como catalisador, na Figura 23 de (A) a (D).

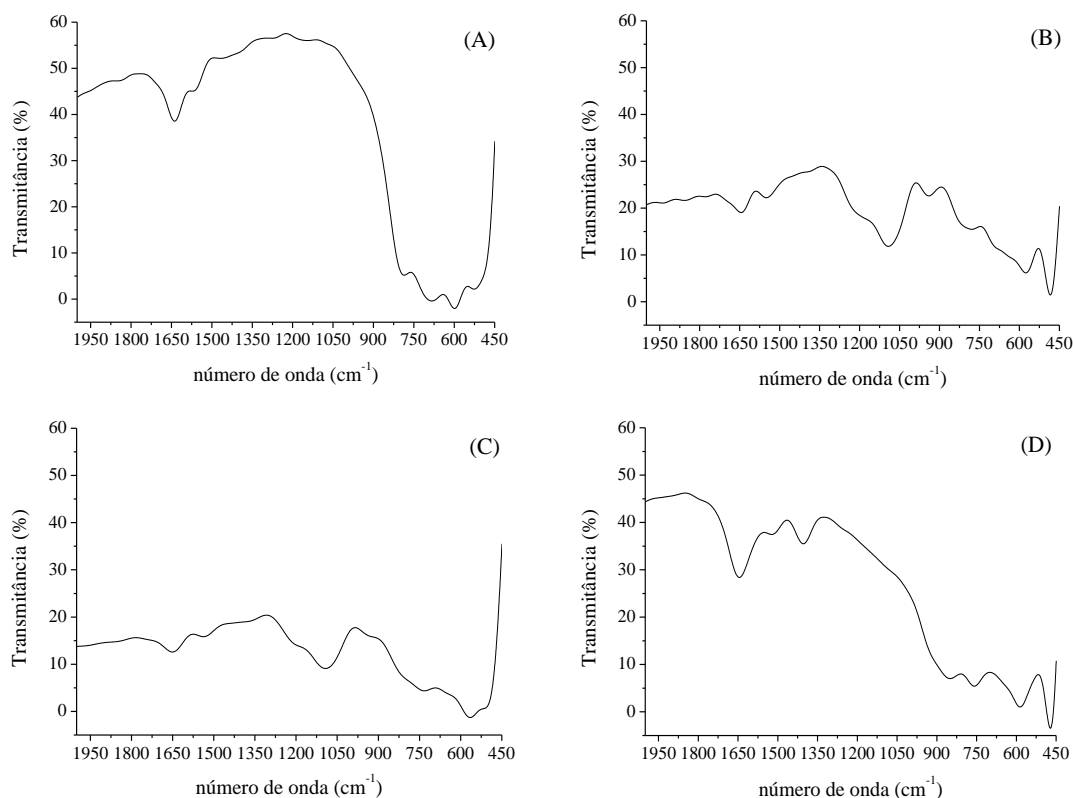


Figura 23. DRIFTS (A) TiO₂/P25; (B) CCT25%; (C) CCT50% e (D) Al_R/Ti.

A partir dos espectros de DRIFTS pode ser notado na Figura 23 (A), do TiO₂ banda associadas a umidade em 1640 cm⁻¹ [102]. Porém, chama-se a atenção para ausência de outras absorções que pudessem indicar a presença de ligações com carbono. Refere-se apenas às absorções abaixo de 600 cm⁻¹, características da fase anatase. Já os espectros (B) e (C) igualmente apresentam as absorções decorrente da água, e um sinal de estiramento Si-O-Si em torno de 1100 cm⁻¹, que reforçam a característica de composto do material identificado como CCT (25 ou 50%) pela presença de C, Si. Pico este mais intenso no CCT25%, Figura 23 (B), pois possivelmente houve menor recobrimento da superfície com Ti neste composto frente ao CCT50% - Figura 23 (C). Estiramento este, 1090 cm⁻¹, que não aparece nos espectros (A) e (D). Já no espectro da

alumina, nota-se a presença das bandas já relatadas como oriundas da água, e um estiramento possivelmente de CH, vindo de algum resíduo petroquímico restante neste material em 1405 cm^{-1} . Igualmente refere-se para a alumina a indicação da presença de anatase abaixo de 600 cm^{-1} , bandas estas que se observam também para CCT25 e 50%.

O teor de alumínio da Al_R/Ti foi determinado por MEV/EDX em aproximadamente 9% de Ti, sendo na Figura 24 mostrados alguns registros desta determinação.

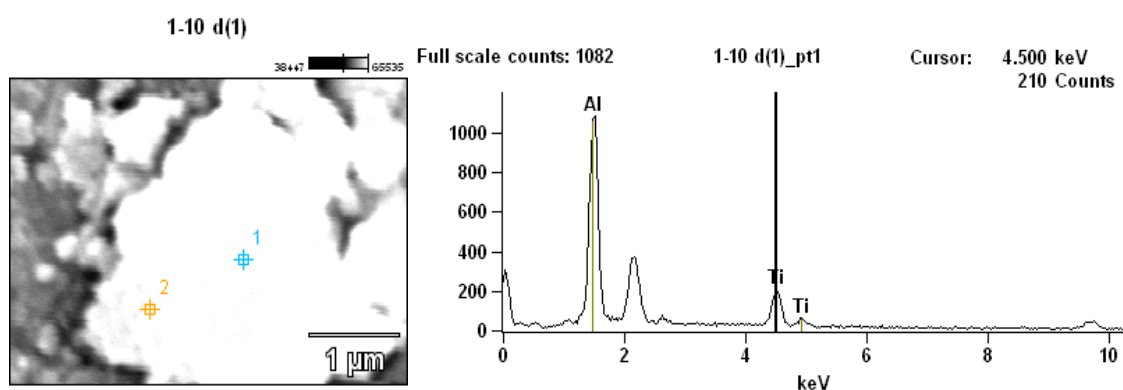


Figura 24. EDX da Al_R/Ti (tensão de aceleração: 20,0 kV, ampliação: 3×10^4).

Igualmente, em termos de caracterização dos materiais são apresentados os dados de microscopia de força atômica (MFA) ou *atomic force microscopy* (AFM), na Figura 25.

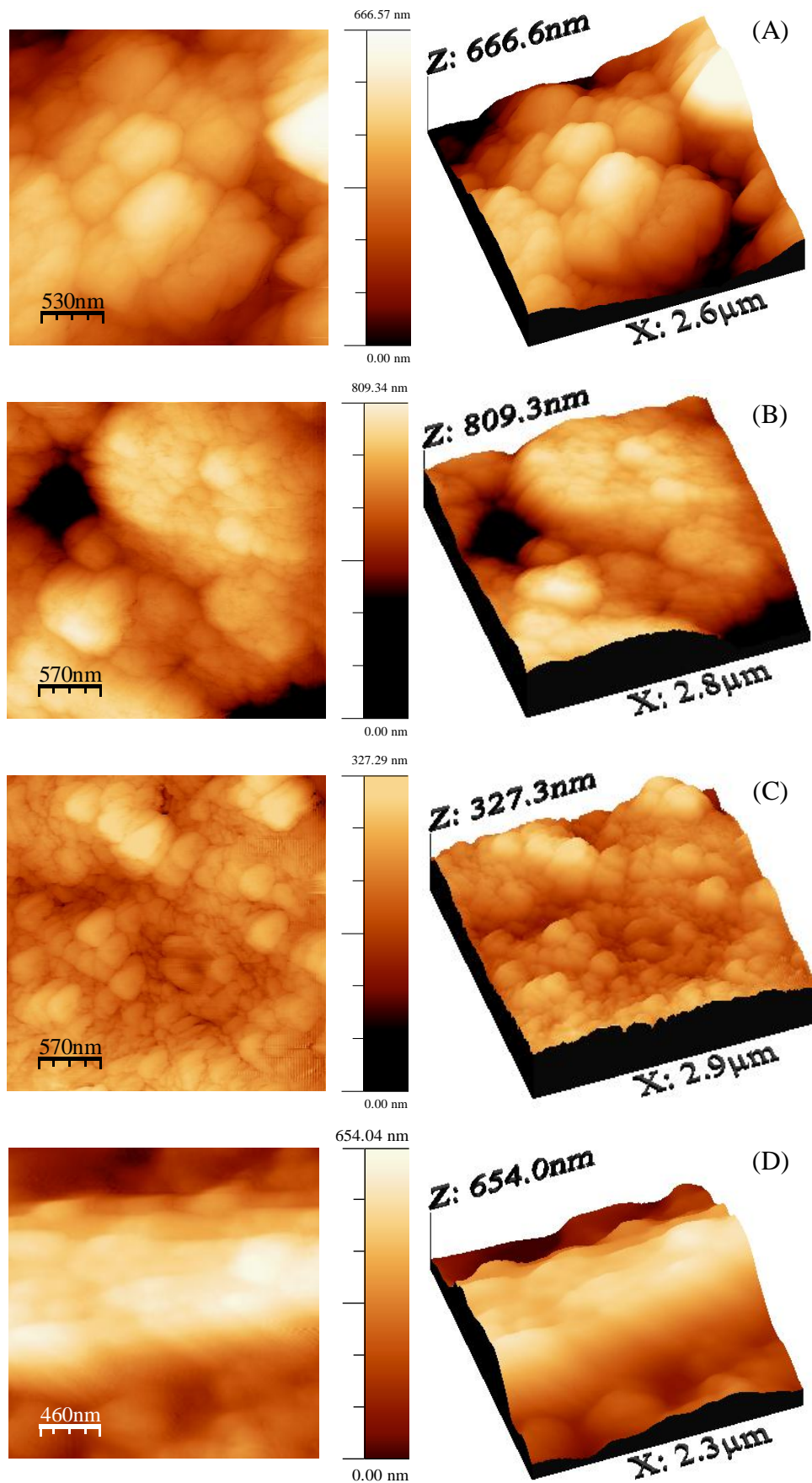


Figure 25. Microscopia de força atômica: (A) Resíduo de Alumina (Al_R/Ti); (B) CCT25%; (C) CCT50%; (D) TiO_2 .

A partir das medidas registradas na Figura 25, podem-se extrair informações a respeito da uniformidade do material, a qual é dada pela rugosidade RMS, que é calculada a partir do desvio padrão das alturas na imagem de AFM. Logo, de acordo com as imagens de Microscopia de Força Atômica nota-se que os materiais investigados apresentam diferentes morfologias de superfície. No resíduo de alumina contaminada com Ti (Figura 25 (A)), têm-se uma superfície irregular constituída por partículas menores que 530 nm, e a rugosidade RMS para esse material é de 112 nm, confirmando, portanto, sua superfície irregular. Para a casca de arroz impregnada com 25 % de Ti (Figura 25 (B)), pode-se observar uma superfície irregular formada por partículas menores que 570 nm, com rugosidade RMS de 128 nm, o que denota uma superfície mais irregular que a superfície da alumina com Ti. Já a casca de arroz impregnada com 50% de Ti mostrou uma superfície mais uniforme (Figura 25 (C)), com rugosidade RMS calculada em 30 nm. O que remete para um recobrimento com TiO₂ na superfície deste último material suporte de forma mais uniforme. Finalmente, no padrão de TiO₂ (Figura 25 (D)) as partículas apresentaram diâmetro da ordem de 60 nm, e sua superfície uma rugosidade calculada em 151 nm, permitindo afirmar que esse material se mostra mais irregular em comparação aos demais materiais investigados.

Outra informação importante para esta caracterização é a área específica dos catalisadores aqui testados, sendo os resultados de sua determinação mostrados na Tabela 17 (Adsorção de N₂).

Tabela 17. Área específica (S_{BET}) calculada pelo método BET a partir dos dados de adsorção/dessorção de N₂.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)
Al _R /Ti	134
CCT25%	102
CCT50%	82
TiO ₂	35

Observa-se que o resíduo de alumina tem a maior área específica e o dióxido de titânio a menor. A menor área específica do CCT50% frente ao CCT25% reforça o

entendimento de que há maior recobrimento da superfície no primeiro composto (CCT50%).

5.4 Estudos preliminares de fotocatalise

Inicialmente, visando avaliar a eficiência do TiO_2 comercial frente a geometria do reator utilizado, foram realizados ensaios com soluções de azul de metileno (AM), tipicamente empregado como molécula sonda em trabalhos desta natureza, conforme já descrito. Os valores de remoção obtidos usando lâmpadas de 125 e 250 W com TiO_2 comercial (Degussa P-25, que será chamado neste texto como P-25) (300 mg) frente aos tempos de exposição ao UV são mostrados na Figura 26 (A) e (B).

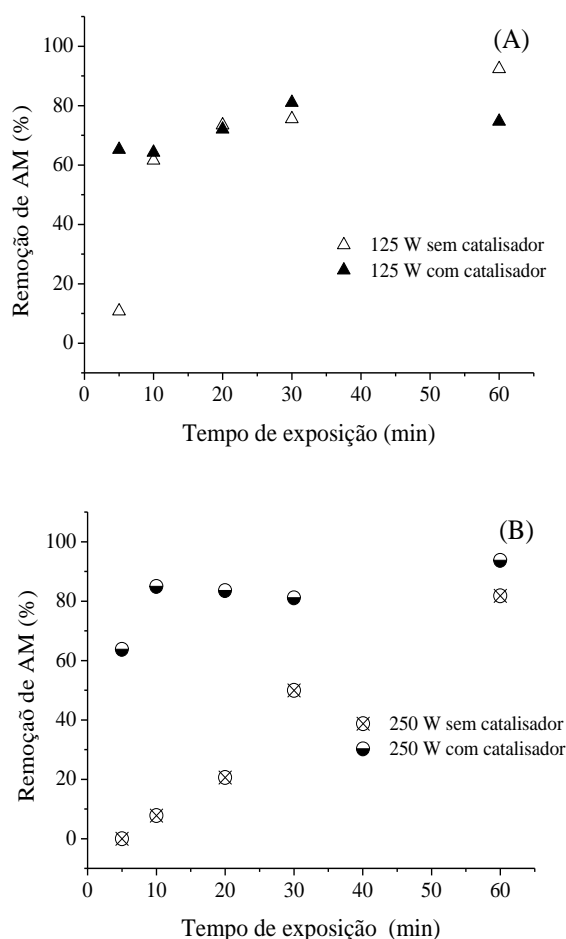


Figura 26. Remoção do azul de metileno (%) com lâmpadas UV de 125 W (A) e 250 W (B) em decorrência do tempo de exposição (300 mg de P-25), $[\text{AM}]_{\text{inicial}} = 20,3 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Os dados da Figura 26 (A) e (B) mostram, para as condições do ensaio, que o acréscimo de potência nas lâmpadas (de 125 W para 250 W) implicou em remoção do

AM um pouco maior para a condição de 250 W. Isto pode ser inferido através da análise da faixa de remoção obtida durante os períodos de irradiação na presença de catalisador, de aproximadamente 64 a 80 % para 125 W e de 63 a 94 % para lâmpada de 250 W. Entretanto, nos períodos de tempo iniciais, até 30 min, as remoções foram similares. Portanto, considerando que menores tempos de exposição implicam também em menor demanda de energia para decomposição do AM, a discussão dos resultados aqui apresentada focou-se nos períodos de exposição menores.

Pode ser notado, na Figura 26 (A) e (B), que a remoção de AM com 5 minutos de irradiação sem a presença de catalisador (fotólise) resulta em valores de 9 e 1% (125 e 250 W) e, nos mesmos 5 minutos aumentas para aproximadamente 64 e 63 % na presença do catalisador (125 e 250 W, respectivamente). Além de se observar o ganho nos valores de remoção pela ação catalítica, tais resultados não mostraram diferenças significativas na remoção de forma que pudessem justificar o uso do dobro da potência neste processo (125 *versus* 250 W). Entretanto, aumentando-se o período de irradiação, o comportamento genérico descrito previamente (maior potência, maior remoção) começa a delinear-se de forma mais acentuada nos tempos de exposição de 10 a 30 min. Ao se observar a remoção com a lâmpada de 125 W, tem-se para 5 min remoção de 64%. Neste sentido, tais valores crescem até um máximo e finalizam em 75% para 60 min de irradiação, ou seja, para 55 min adicionais de irradiação foram acrescidos apenas 15% na remoção global, para lâmpada de 125 W. Tal comportamento, acréscimo da remoção e decréscimo em 60 min, possivelmente se deve à adsorção/dessorção da molécula alvo (AM) na superfície do catalisador (TiO₂). Mecanismo este que também deve estar presente na condição de potência dobrada (lâmpada de 250 W), porém, nesta, em 60 min de exposição, tem-se 94 % contra 63 % dos 5 min de irradiação, possibilitando um aumento de 31 % frente aos 5 min de exposição. Entretanto, se comparado com a lâmpada de 125 W tem-se 19 % de acréscimo em mais 55 min de exposição para uma fonte com consumo de 125 W extras.

Afinal, este consumo extra não se mostra muito viável financeiramente, pois demanda um consumo bastante elevado frente a pouco acréscimo na remoção, razão pela qual o uso de tempos de exposição e potência menores sempre será preferido em se tratando de condições de uso industrial, onde o consumo energético passa a ser um aspecto relevante para implantação de tratamento por fotocatalise, além é claro da

redução do tempo necessário para o tratamento. No entanto, como este trabalho tem como principal objetivo estudar aspectos ligados à otimização da ação catalítica e a aplicação de resíduos industriais na fotocatalise, optou-se pelo uso da lâmpada de maior potência em alguns dos ensaios aqui mostrados, mesmo que em detrimento de menores consumos energéticos.

Dessa forma, retomando o que é referido na literatura sobre a deposição de TiO_2 na superfície de carvões, com ganhos na ação catalítica pela atração das moléculas-alvos da fotocatalise para próximo dos sítios de geração da espécie oxidante (OH^\bullet) [116, 129], e, buscando reproduzir este efeito foi avaliada a remoção de AM com a lâmpada de 250 W empregando-se TiO_2 comercial e carvão de casca de arroz coberto com TiO_2 (CCT), sendo os resultados mostrados na Figura 27.

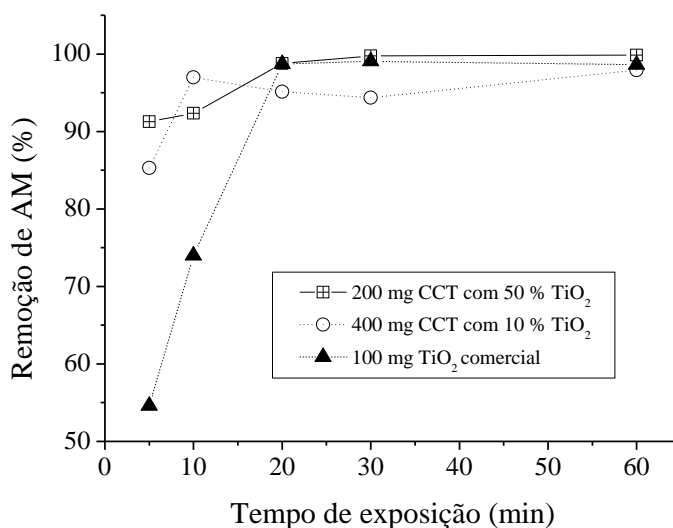


Figura 27. Remoção do AM obtida com P-25 (TiO_2) e TiO_2 gerado *in situ* sobre carvão (CCT) em teores de 10 e 50 %.

A análise dos dados da Figura 27 mostra que nos períodos de irradiação de 5 e 10 minutos o CCT oferece melhores resultados de remoção do AM do que apenas o TiO_2 comercial (55 e 74%, para 5 e 10 min respectivamente), e 91 e 93% do CCT com 50% (m/m) de TiO_2 depositado. Ainda, ressalta-se que as remoções são diretamente comparáveis uma vez que a massa de TiO_2 é equivalente em ambos (100 mg de TiO_2 com. e 200 mg de CCT50%). Dentre os mecanismos sugeridos para explicar a influência do carvão (como substrato) sobre a ação catalítica do Ti, resgatam-se aqueles

já referidos na literatura onde se propõe que o carvão aproxima a molécula alvo (neste caso AM) do sítio catalítico, facilitando o processo fotocatalítico pela proximidade da molécula alvo [129, 130].

Tal efeito, a partir dos dados aqui obtidos, não pode ser considerado desprezível, uma vez que com a massa de 400 mg onde há 10 % de TiO_2 depositado (equivalente à 40 mg de TiO_2), o resultado indica ganhos em relação ao TiO_2 comercial. Isto é, mesmo com menor quantidade efetiva de TiO_2 (40 mg *versus* 100 mg) a remoção é melhorada pela presença do carvão, como substrato para o Ti, porque este aproxima a molécula alvo do sítio de geração do OH^\bullet .

Nesta discussão, especificamente para os CCTs, deve-se ponderar a possível adsorção de AM na superfície não recoberta do carvão. Esta adsorção poderia retirar o AM da solução mascarando os resultados que são entendidos como decorrentes da degradação por processo fotocatalítico. Para tal avaliação, repetiram-se os ensaios com CCT50% e CCT10%, deixando-se os adsorventes em contato preliminar com a solução de AM por 30 min. Os resultados não mostraram diferenças em relação ao apresentado na Figura 27. Tal fato não permite excluir a participação de fenômenos adsorptivos na fração de carvão não recoberto, mas sim afirmar que o AM foi degradado, e não apenas foi adsorvido na superfície do carvão lá mantendo sua estrutura original. Pois, se assim fosse o CCT10% mostraria remoções de AM bem superiores ao CCT50%, uma vez que no sistema estudado (Figura 27) o CCT10%, isto é, apenas 10% de TiO_2 (m/m) recobrando a superfície de uma massa de catalisador de 400 mg, frente ao CCT50% em massa de 200 mg deveria mostrar adsorção do AM bem diferenciada, o que não se vê nos dados experimentais.

Na verdade entende-se que tais fenômenos estão presentes, e que justamente são responsáveis pelo ganho inicial de eficiência, observados nos tempos de 1 a 15 min. Acredita-se que os sítios adsorptivos são ocupados por AM, o AM sofre ação oxidante do OH^\bullet , e o sítio adsorptivo é liberado, após tal ação catalítica do sistema UV/ TiO_2 , para nova adsorção/oxidação por OH^\bullet , reiniciando-se o processo no sítio liberado. Na Figura 28 é mostrado o resultado de uma microscopia deste tipo de compósito (CCT) comparado com o carvão sem deposição de TiO_2 .

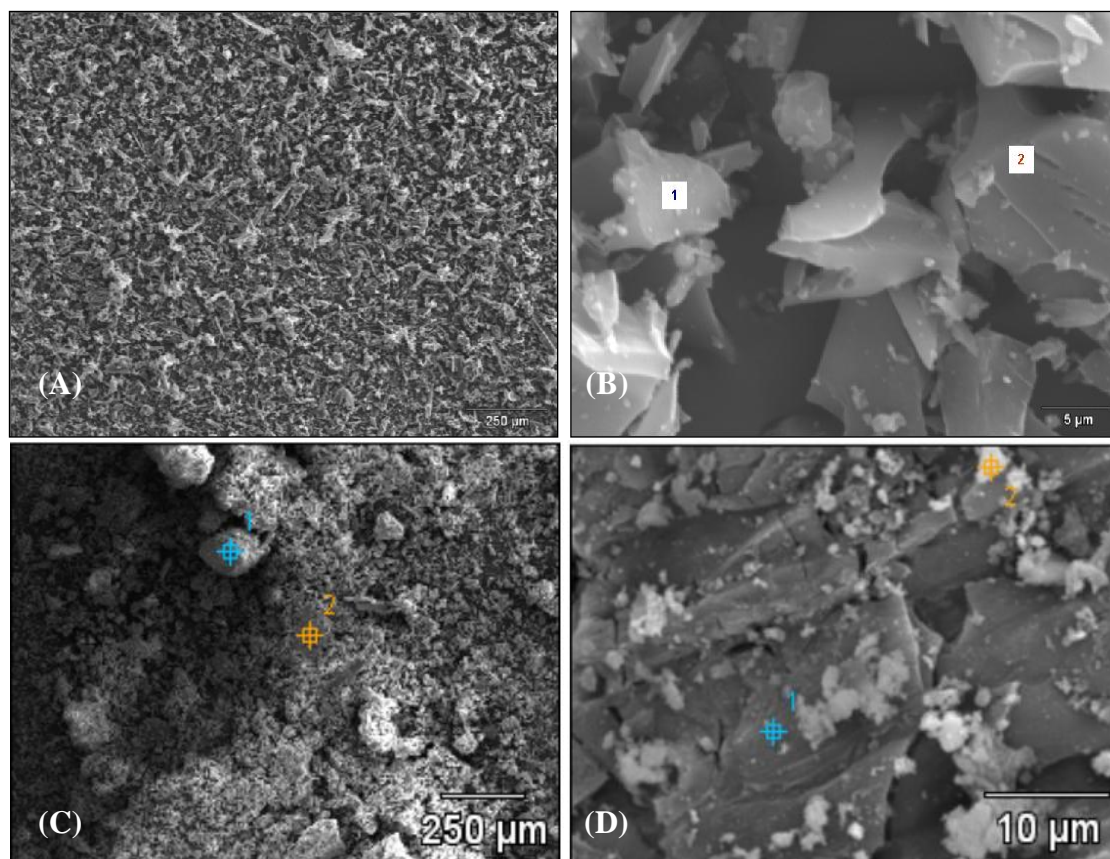


Figura 28. (A) CCA c/ 80 aumentos; (B) CCA c/ 3500 aumentos; (C) CCT25% c/ 80 aumentos; (D) CCT25% c/ 3500 aumentos.

Na Figura 28, nota-se, principalmente em (B) e (D), quando se compara a superfície do carvão de casca de arroz (CCA) sem e com a deposição de TiO_2 que em (B) não há recobrimento da superfície, e, em (D) as partículas de TiO_2 recobrimo este substrato. Tais imagens denotam a existência de “vazios” não recobertos, onde deve ocorrer a interação (adsorção) AM/CCA, os ditos sítios adsortivos. Ainda, ao compararse a Figura 29 (B) e (D) pode ser observado a ausência na imagem 29 (B) dos TiO_2 , enquanto na Figura 29 (D) é nítida a presença dos depósitos de TiO_2 na superfície do Carvão (CCT), o que permite firma que no CCT os sítios adsortivos provavelmente estarão próximos dos sítios de geração de OH^\bullet (TiO_2). Entende-se dessa forma, que tais resultados permitem afirmar a reprodução do efeito, já registrado na literatura, de atração da molécula alvo pelo substrato do composto CCT, nas condições deste trabalho. Efeito que, mesmo não estando explicitamente descrito na literatura consultada, parece ser obtido de forma adequada com carvões não ativados, enquanto substratos, em detrimento de carvões ativados. Estes resultados, portanto, apontam para a potencialidade de uso do CCT obtido, na degradação de moléculas similares ao AM, e

possivelmente no tratamento de efluentes, já que em apenas 5 minutos de exposição o CCT50% gerou 91 % de remoção do AM.

Os ensaios descritos até este ponto, em termos de fotocatalise com a molécula sonda (AM) visavam ajustar as condições experimentais e identificar o comportamento e desempenho do reator. Estes efluentes fotocatalisados, assim como os demais ensaios realizados, foram balizados por testes de toxicidade, uma vez que, no processo fotocatalítico de moléculas orgânicas é possível a geração de compostos menos tóxicos, mais tóxicos ou de igual toxicidade a organismos vivos. Assim, para avaliar a toxicidade remanescente, os efluentes de 30 minutos com UV/TiO₂ foram expostos a *D. Magna*, no FD=2, uma vez que neste tempo os três catalisadores testados já apresentavam 95% ou mais de remoção, e provavelmente se a transformação de substâncias fotocatalisadas gerou subprodutos tóxicos, este máximo de conversão foi atingido neste tempo (30 min), pois a análise do gráfico da Figura 27 mostra um platô a partir de 20 min de irradiação. Os percentuais de mortandade no teste de toxicidade aguda do bioindicador ao azul de metileno 0,0203 mmol L⁻¹, aos efluentes do reator (TiO₂ com. e CCT10 e 50 % - 30 min) e do controle são mostrados na Tabela 18.

Tabela 18. Toxicidade aguda (24 h, *D. Magna*) do controle, do AM 0,0203 mmol L⁻¹ e de AM fotocatalisado por 30 min com UV/TiO₂, CCT10 e 50%.

Amostra	% mortandade do bioindicador (24 h)
AM (0,0203 mmol L ⁻¹)	100
P-25 (TiO ₂ – Degussa)	0
CCT10%	0
CCT50%	0
Controle	0

Os valores de toxicidade, expressos em percentagem de mortandade para os neonatos de *D. magna* e para o controle, mostraram que não houve mortandade na cultura ou durante o período de exposição decorrente de fatores que pudessem mascarar os resultados dos testes. A mortandade ocasionada pelo AM 0,0203 mmol L⁻¹ (100%) confirma a toxicidade do afluente (AM), enquanto que as toxicidades geradas pelos efluentes tratados com UV/TiO₂ (P-25), UV/CCT50% e UV/CCT10% reforçam a degradação do AM. Além disso, os testes de toxicidade com *D. magna* apontam para a inexistência de subprodutos tóxicos vindos do catalisador ou do processo fotocatalítico, em níveis que pudessem gerar efeitos negativos sobre o bioindicador. Igualmente, estes resultados indicam a inexistência de toxicidade sinérgica ao bioindicador oriunda das

substâncias químicas remanescentes após o POA empregado. Logo, considerando que remover a toxicidade e não acrescentar outras substâncias tóxicas ao efluente fotocatalisado é uma das premissas do uso dos POAs neste estudo, afirma-se que os ensaios com AM enquadraram-se neste critério.

Adicionalmente foi avaliado o uso de resíduos (alumina) de uma torre para recuperação de catalisador, contendo resquícios de Ti na sua superfície. A inserção deste material nesta etapa do trabalho se justifica pela busca de materiais de baixo custo para o tratamento de efluentes, de maneira similar à tônica adotada na adsorção de metais em adsorventes de baixo custo, já que esta alumina é um resíduo com farta geração na planta industrial de onde é originária. Este Al_R/Ti foi empregado como catalisador na fotocatalise heterogênea com lâmpada de 125 W, tendo AM como molécula sonda. Os espectros de absorção de UV para os tempos de irradiação de 1 a 60 min, bem como o AM na concentração de $20,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ (bruto), são mostrados na Figura 29.

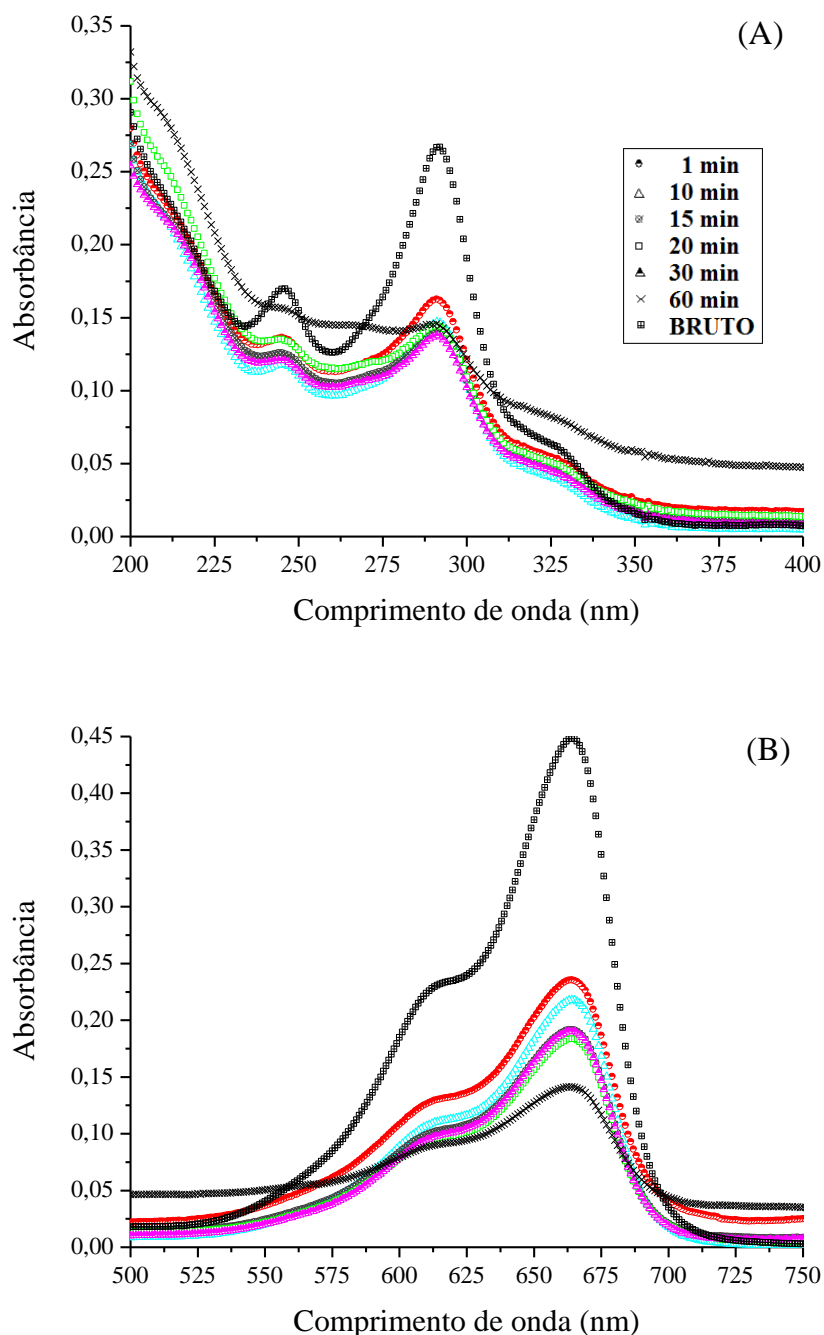


Figura 29. Espectros de absorção no UV do efluente do reator oriundos da fotocatalise heterogênea de solução de AM ($20,3 \mu\text{mol L}^{-1}$), tendo Al_R/Ti como catalisador (100 mg), (A) ampliação da região de 200 a 400 nm; (B) região de 500 a 750 nm.

Os espectros da Figura 29 não mostram deslocamento do comprimento de onda da absorbância máxima (λ_{max}) com o aumento do tempo de exposição, isto é, não há indícios de que a molécula alvo, azul de metileno (AM), esteja formando subprodutos com o mesmo nível de complexidade da estrutura molecular original, uma vez que o não deslocamento de λ_{max} sugere que não se formaram compostos intermediários com

absorbância em outro comprimento de onda, que mantivessem alguma similaridade estrutural ou resquícios para com a estrutura molecular do AM. Isto reforça a ocorrência do fenômeno de mineralização do AM com o resíduo de alumina. Além disso, as informações da Figura 29 permitem comparar, em se considerando o λ_{max} para o AM de 668 nm, a remoção do AM neste sistema (100 mg de Al_R/Ti) frente ao próprio TiO_2 . Enquanto, com Al_R/Ti para 10 e 15 min foram obtidas remoções de 53,3 e 60 % (69% de remoção do AM para 60 min), com 100 mg de TiO_2 foi obtida remoção de 64,2 e 72 % para 10 e 20 min de irradiação respectivamente (dados para lâmpada de 125W), valores estes que se mostram relativamente próximos ao se considerar o teor de Ti depositado na alumina (9-10%, determinado por EDX). O que permite supor a ocorrência de mecanismo adsorptivo similar ao observado com os CCTs. Adsorção esta provavelmente em menor intensidade, devido a uma atração mais intensa do carvão por moléculas orgânicas frente à alumina. Adicionalmente, para exposição de 15 min com os diferentes materiais aqui descritos, na Figura 30 são mostrados fotos com a respectiva absorbância em 668 nm, obtidos para degradação do AM.

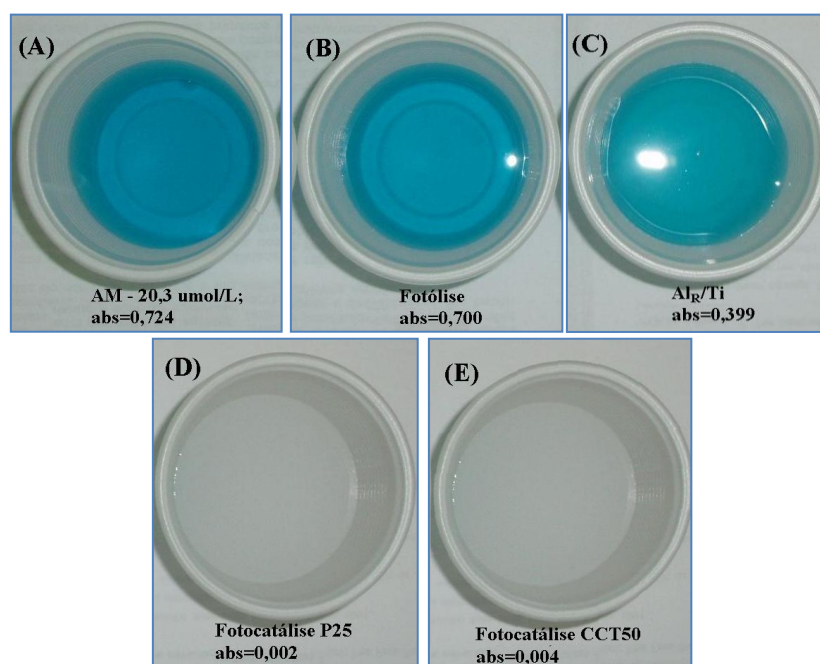


Figura 30. (A) AM - 20,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (B) fotólise; (C) fotocatalise heterogênea c/ Al_R/Ti ; (D) fotocatalise heterogênea c/ TiO_2 (P25); (E) fotocatalise heterogênea c/ CCT50%. Ensaio com 100 mg e 15 min de irradiação.

Pode-se observar na Figura 30, tanto pela coloração, como pelos valores de absorbância, que a remoção para irradiações de 15 minutos é eficiente para fotocatalise com TiO_2 (P25) e CCT50%, enquanto que a fotocatalise heterogênea com Al_R/Ti

apresenta ganhos em relação a fotólise, mas não tão significativos como os resultados de TiO₂ e do CCT.

No que diz respeito ao aumento da atividade catalítica, esta pode ser analisada comparativamente, por intermédio dos valores da energia de *band gap* (E_g). Para este intento, os valores de E_g podem ser calculados a partir do espectro de DRS/UV/Vis (espectroscopia de reflectância difusa na região do UV/visível) dos catalisadores. Conceitualmente, o valor de E_g representa o salto em termos energéticos que um elétron da banda de valência deve realizar para a banda de condução. Este salto ou transição permite a formação do par lacuna/elétron, par este que está diretamente ligado à formação do radical oxidante OH[•], radical responsável pela degradação das moléculas alvos (AM). Dessa forma, a redução dos valores de E_g para a transição tende a facilitar ou favorecer o salto pela diminuição da energia necessária para a promoção do elétron associado ao par e⁻/h⁺. A partir do método espectroscópico relatado na literatura [122], foi possível estimar estes valores de E_g para Al_R/Ti, para dois CCTs (25 e 50%) e P-25, sendo na Figura 31 mostrados os espectros de DRS/UV/Vis usados para o cálculo do valor de E_g . Na Tabela 18 são mostrados os valores de E_g calculados a partir do comprimento de onda e da respectiva frequência.

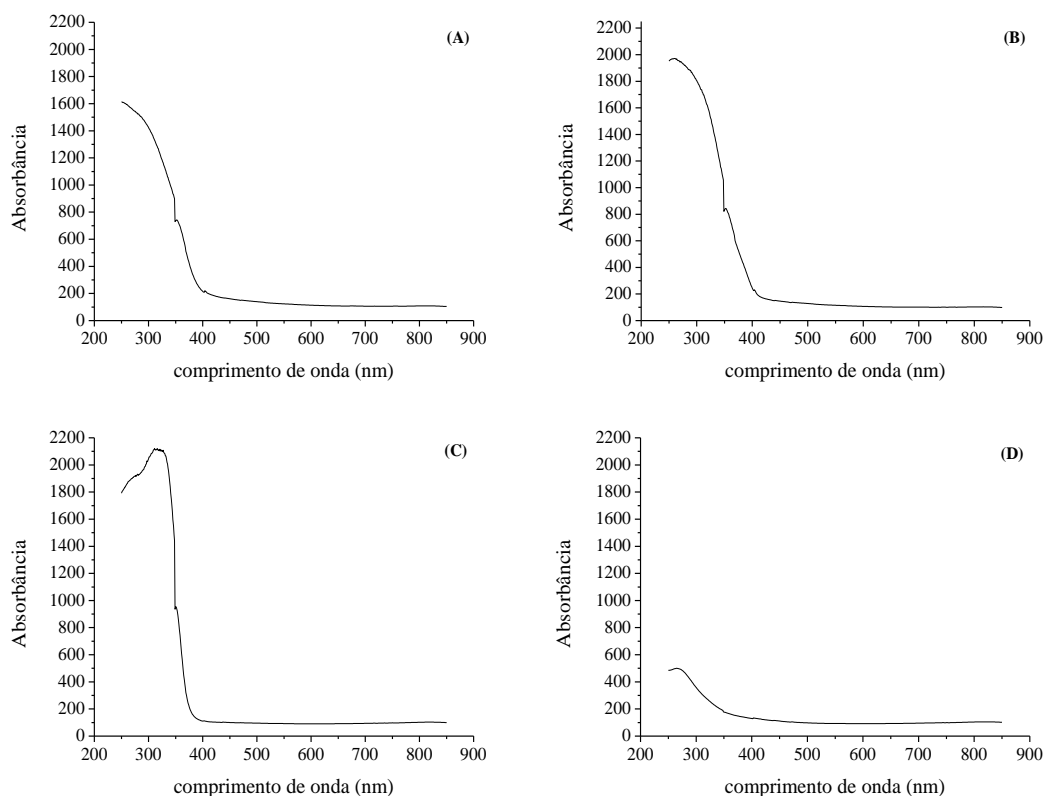


Figura 31. Espectros de refletância difusa UV/Vis: (A) CCT25%; (B) CCT50%; (C) TiO₂; (D) Al_R/Ti.

Assim, a partir dos espectros mostrados da Figura 32 (A – D), foram obtidos os resultados mostrados na Tabela 19.

Tabela 19. Valores de E_g de Al_R/Ti, CCT25%, CCT50% e P-25.

	λ (nm)	Frequência (Hz)	E _g (J)	E _g (eV)
P-25	368	$8,15 \times 10^{14}$	$5,4 \times 10^{-19}$	3,37
Resíduo catalítico (Al/Ti)	385	$7,79 \times 10^{14}$	$5,2 \times 10^{-19}$	3,22
CCT50%	393	$7,63 \times 10^{14}$	$5,1 \times 10^{-19}$	3,16
CCT25%	400	$7,50 \times 10^{14}$	$5,0 \times 10^{-19}$	3,10

Os valores de E_g assim calculados mostram decrescência em relação ao P-25, com o valor mais baixo para CCT25%, e dentre os valores de E_g mais baixos tem-se os dois materiais recobertos com TiO₂. Acredita-se que a interação do carvão com o TiO₂ depositado na superfície do material possa também estabilizar a lacuna (•) do par lacuna⁺/elétron⁻ reduzindo a energia de *band gap* e aumentando a capacidade catalítica deste material quando comparado ao P-25. Possivelmente isso se dá pela presença de grupos de superfície do compósito que estabilizam o par e⁻/h⁺ em efeito similar ao de dopagem com Pt, conforme registrado na literatura [128]. E, talvez por isso, o efeito de

redução de E_g no CCT50% seja menos acentuado do que no CCT25%, pela menor disponibilidade de grupos estabilizadores no CCT50% frente ao CCT25%.

Assim, resumidamente reaperentam-se as remoções de AM, que para o TiO_2 comercial foram da ordem de 50 a 98%, para o CCT50% da ordem de 91 a 99% e com CCT10% de 85 a 97%. O que permite, através dos valores de E_g , explicar porque os CCTs testados mostraram ganho na remoção de AM frente ao TiO_2 comercial, mostrando potencial como catalisadores em POAs. Adiciona-se a esta potencialidade, o fato de não gerarem toxicidade perceptível ao bioindicador *D. Magna*.

Dentro da mesma releitura dos resultados previamente discutidos, porém agora considerando os valores de E_g , pode-se entender que além de uma menor atração da molécula alvo pela alumina, quando comparada ao carvão dos CCTs, o valor de E_g é maior para Al_R/Ti , implicando em menor formação de OH^\bullet . Porém, as remoções obtidas com Al_R/Ti reforçam a sua aplicação catalítica para a fotocatalise heterogênea do AM, nas condições deste trabalho. Sumariamente, portanto, os resultados obtidos indicam a influência de processos de adsorção/dessorção no aumento da eficiência catalítica de materiais contendo Ti, estando este aumento ligado a redução do valor de *band gap*. Considerados estes aspectos, outro item relacionado ao uso prático do TiO_2 diz respeito à reprodutibilidade do material empregado como de confronto, resultados estes apresentados na Figura 32.

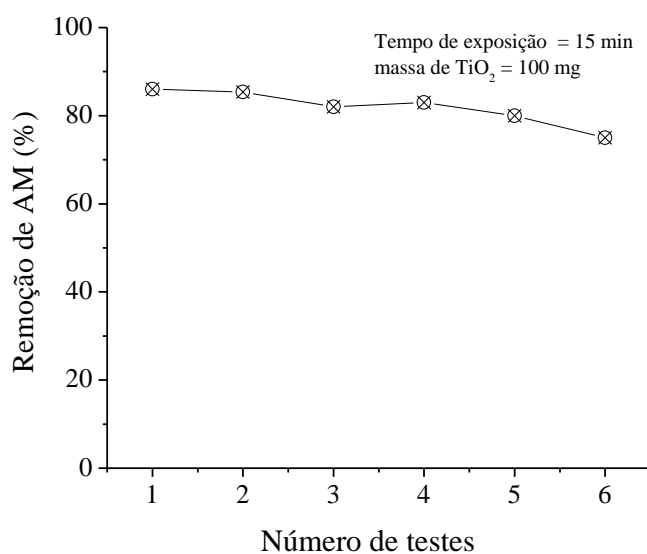


Figura 32. Reprodutibilidade do desempenho do catalisador.

Os ensaios de reprodutibilidade da remoção de AM apontam para uma faixa de 86,5 até 76 % de remoção para seis testes, ou seja, há uma taxa média de decaimento da eficiência do catalisador comercial (TiO₂) de aproximadamente 1,9% por fotocatalise extra para uma mesma porção de catalisador, após o primeiro ensaio fotocatalítico.

5.5 Ensaios com soluções sintéticas contendo naftaleno

Definidos alguns aspectos de otimização, aplicação e dos mecanismos envolvidos com a fotocatalise heterogênea em curso, iniciaram-se ensaios com uma molécula mais parecida com as que são o foco primeiro deste trabalho, os HPAs. Para este intento avaliou-se a degradação do naftaleno frente à fotocatalise heterogênea. A escolha do naftaleno para este segundo momento, como uma molécula sonda, se deveu principalmente por ser um dos HPAs integrante da lista de 16 HPAs prioritários (pelos critérios da USEPA¹⁵). Igualmente, elenca-se o fato, conforme demonstrado na Tabela 3, do naftaleno ser o HPA majoritário dentre os HPAs identificados na bacia de decantação (32% da soma de HPAs indentificados), ressaltando-se que o naftaleno, o fluoreno e o fenantreno respondem por 76% da soma de HPAs e, que dentre estes três, o mais solúvel em água é o naftaleno¹⁶, facilitando a obtenção, manipulação e o monitoramento por UV/Vis nos procedimentos experimentais aqui descritos.

Outro aspecto no que tange o uso dos materiais fotocatalíticos foi a tentativa de se empregar a alumina para este fim. Logo, foram avaliados o AM (para fins comparativos) e o naftaleno por fotocatalise heterogênea com TiO₂ e Al_R/Ti, em ensaios com adição de H₂O₂ para aumentar o oxigênio disponível para formar OH[•], além do CCT25 e 50% como catalisadores, sendo as remoções mostradas na Tabela 20.

Tabela 20. Remoção c/ P-25, Al_R/Ti, Al_R/Ti + H₂O₂, CCT25 e 50% (15 min de irradiação, 125W).

Catalisador	Remoção (%)	
	AM	Naftaleno
P-25	53	62
Al _R /Ti	60	20
Al _R /Ti + H ₂ O ₂	95	55
CCT25%	90	88
CCT50%	93	91

¹⁵ USEPA – *United States Environmental Protection Agency*.

¹⁶ Solubilidade em água do naftaleno = 31 mg L⁻¹; do fluoreno = 1,9 mg L⁻¹ e do fenantreno 1,1 mg L⁻¹.

Em geral sistemas com adição de H_2O_2 oferecem maiores remoções devido à presença de O^\bullet oriundo da H_2O_2 , e, no caso do naftaleno, a adição de H_2O_2 mostrou vantagens quando do uso da Al_R/Ti como catalisador. Entretanto, as menores reduções dentre os sistemas testados foram com o Al_R/Ti (c/ e sem H_2O_2), o que pode estar associado com o mecanismo identificado para o AM, da atração da molécula alvo pelo substrato onde está depositado o Ti. Refere-se isso porque o naftaleno é uma molécula de caráter apolar acentuado (hidrofóbica), ao contrário do AM, que apresenta na sua estrutura tanto uma região apolar como grupamentos polares (responsáveis por sua solubilidade em água). Nesta linha de raciocínio, acredita-se que os CCTs devem exercer atração mais intensa sobre o naftaleno, se comparado com o Al_R/Ti , acentuando o efeito de aproximação da molécula alvo do sitio catalítico, gerador de OH^\bullet .

No que se refere ao naftaleno obtêm-se valores de remoção da ordem de 62% com P-25 e de 20 % com Al_R/Ti , evidenciando diferenças no comportamento da fotocatalise dos dois catalisadores frente ao naftaleno. Aqui, os extratos antes e pós fotocatalise de todos os ensaios descritos na Tabela 20 foram monitorados como mostrado na Figura 33 para $Al_R/Ti + H_2O_2$, em termos de deslocamento do λ_{max} . indicando a efetiva mineralização da fração de cada molécula alvo degradada. Porém, na Figura 33 são mostrados apenas os espectros para o sistema $Al_R/Ti + H_2O_2$, ressaltando-se que os demais sistemas (Tabela 20) tiveram comportamento similar.

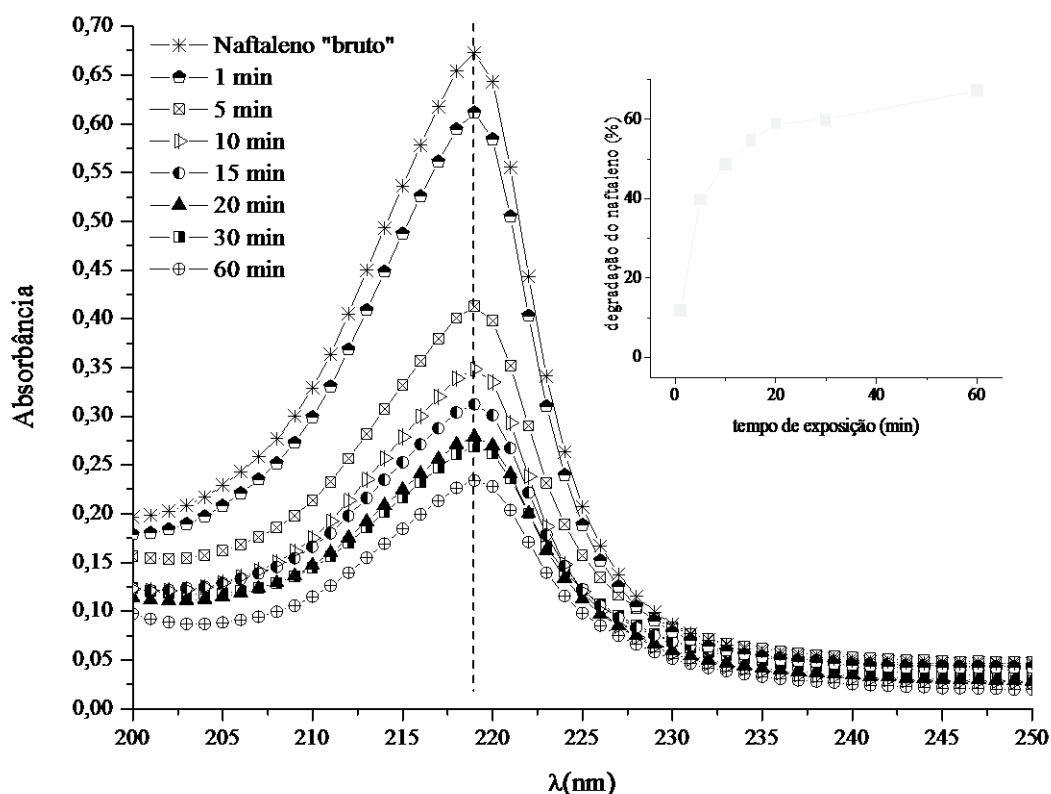


Figura 33. Espectros de UV dos efluentes do reator pós-fotocatálise com $Al_R/Ti + H_2O_2$.

Na Figura 33 observa-se a remoção do naftaleno em valores muito próximos de 60 % de remoção para o sistema $Al_R/Ti + H_2O_2$ com 20 min de exposição, onde é possível observar-se a proximidade destes tempos de irradiação de um platô para a remoção *versus* tempo de exposição. Além disso, não se observa deslocamento do comprimento de onda de absorbância máxima, indicando a não formação de intermediários ou a formação de subprodutos com absorção na faixa de comprimento de onda monitorada (200 a 900 nm).

Antes de se passar ao relato dos ensaios com amostras reais faz-se necessário considerar, que na prática, os efluentes que chegam a ETE (Estação de Tratamento de Efluentes), oriundos das etapas de mineração no subsolo, apresentam-se ricos em finos de carvão, com muito material em suspensão. Porém, ao saírem do processo de tratamento, ainda mantém toxicidade aos bioindicadores, mas apresentam-se em geral com cor baixa, < 10 UH, com turbidez < 5 UNT e pH em torno de 8,5. Sendo assim, pensando-se em termos de HPAs solúveis e na sua adsorção em possíveis materiais em suspensão no efluente pode-se supor que soluções sintéticas de HPAs assemelhem-se a estas características do efluente de saída da ETE em questão. Em condições de campo

podem existir ainda, fatores que escapam a simulação laboratorial e, portanto, alterar o resultado final na transposição para condições operacionais. Neste sentido, um parâmetro que pode interferir seja por bioindisponibilização ou por desativação/saturação do catalisador é a matéria orgânica.

A eventual interferência da matéria orgânica tem dois aspectos. O primeiro é que os HPAs ao encontrarem águas naturais poderão, por sua afinidade por carbono orgânico ou pela sua hidrofobicidade, se adsorverem em frações orgânicas aí suspensas, incorporando-se por este mecanismo ao sedimento, em organismos filtradores e/ou bentônicos. Outro aspecto é que, mesmo após o tratamento, tais efluentes mostram a presença de DQO em níveis não desprezíveis (entre 8 a 45 mg de O₂ L⁻¹). Ressalta-se isso porque este parâmetro não é alvo do sistema de tratamento, porém, seus níveis (DQO e/ou DBO₅) precisam ser monitorados para garantir a eficiência do POA em discussão. Afinal, entre as substâncias químicas empregadas como coadjuvantes da flotação têm-se os ditos “coletores”, que têm como função facilitar a formação da micela no processo de flotação, (por exemplo: ácido oléico). Tais substâncias ao elevarem os valores de DQO podem desativar ou sobrecarregar o catalisador, ou ainda servirem de substratos competindo, adsortivamente, com os CCTs pela molécula alvo, os HPAs.

Dessa forma, é justo propor que parte dos HPAs remanescentes pode ficar adsorvida em fração da matéria orgânica mensurada pela DQO. Nesta linha de raciocínio, resgata-se o conceito da biodisponibilidade do poluente para o bioindicador, para dizer que a presença de matéria orgânica no efluente pós-tratamento pode vir a se tornar uma forma de bioindisponibilização dos HPAs para os bioindicadores. Além disso, a alta afinidade dos HPAs por frações orgânicas¹⁷ pode protegê-los da ação fotocatalítica se estes se encontrarem adsorvidos em substrato orgânico. Assim, se os HPAs chegarem aos rios, lá, possivelmente pela adsorção na matéria orgânica das águas naturais poderá ocorrer um efeito de proteção dos HPAs pela matéria orgânica ao os adsorverem.

¹⁷ O log K_{oa} ou log K_{ow} (coeficiente de partição octanol/água) para os HPAs da tabela 3 vão desde 3,37 até valores superiores a 6,75, indicando forte preferência por frações orgânicas em detrimento da fração aquosa.

Isso, porém, em termos de poluição não elimina o fato de que tais substâncias lá estarão, e estarão interferindo na qualidade das águas e dos sedimentos (matriz que concentra preferencialmente substâncias de $\log K_{oa}$ altos, > 3). Assim, apesar de protegidos da ação da luz solar e de uma eventual fotólise “natural” pela fração UV da radiação solar, eles **não** se tornam bioindisponíveis para todas as espécies de organismos, mas apenas bioindisponíveis para aquelas que sofrem com HPAs dissolvidos. No resto, todos os filtradores e outros organismos que usam água por mecanismos similares poderão sofrer seus efeitos. Logo, faz-se mister eliminar os HPAs efetivamente, sem efeitos de mascaramento da sua presença pela adsorção em matéria orgânica. Dessa forma, remover matéria orgânica, mesmo estando esta em níveis baixos/moderados nos efluentes de DAM, é um mecanismo auxiliar para garantir a remoção de toxicidade, ou da efetiva percepção da existência de não toxicidade.

Portanto, pelo que foi exposto e considerando-se ainda que os testes realizados até agora partiram de soluções sintéticas, (AM e naftaleno), testou-se também o uso do sistema aqui proposto com amostra de água do Rio Criciúma (Criciúma, SC), coletada junto ao centro da cidade, em ponto que concentra tanto a DAM como o aporte significativo de esgotos domésticos. Essencialmente, nestes ensaios foi monitorada a DBO_5 remanescente e DQO nos efluentes pós-fotocatálise com TiO_2 e Al_R/Ti , sendo os dados apresentados na Figura 34, sem atenção neste ponto à presença dos HPAs, uma vez que o objetivos destes ensaios era de exclusivamente avaliar a resposta da fotocatálise heterogênea sobre DBO_5 e DQO.

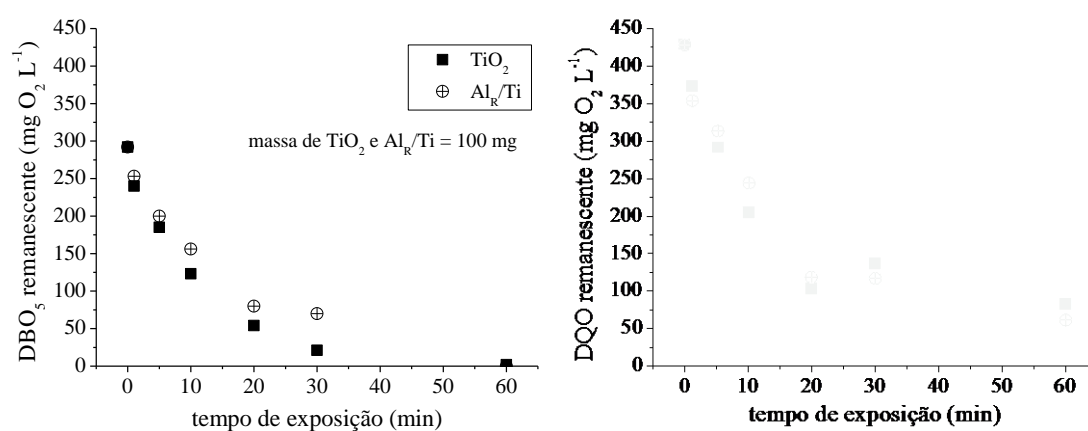


Figura 34. DBO_5 e DQO remanescentes após fotocatálise com Al_R/Ti e TiO_2 .

Os ensaios resumidos na Figura 34 mostram comportamento bastante similar para os dois catalisadores quanto a remoção de DBO_5/DQO . Tal eficiência talvez se deva à natureza das moléculas que normalmente compõem a matéria orgânica de despejos domésticos, pois têm-se nestas águas substâncias como amidos, açúcares, proteínas e similares, que com certa facilidade são degradadas por microorganismos e que não apresentam grande estabilidade à capacidade oxidante de processos intensos em termos de oxidação como a oferecida em POAs. Afinal, POAs são indicados para degradação de moléculas orgânicas recalcitrantes. Provavelmente por isso a remoção de DBO_5 tenha se mostrado bastante eficiente para 60 min de irradiação, com remoção de mais de 98% para ambos os catalisadores (TiO_2 e Al_R/Ti). Já para os compósitos CCT25% e CCT50%, nestes níveis de DBO_5 e DQO iniciais aos testes (290 e 430 mg de $\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, respectivamente) os resultados foram pouco satisfatórios, alcançando-se no máximo 27% de remoção após 60 min de exposição para CCT25% e 23% de remoção para CCT50%. Acredita-se que esta baixa remoção tenha se dado por fotólise das moléculas de matéria orgânica, e não por fotocatalise, pois a partir destes resultados a fotocatalise parece ter sido impedida em tais condições.

Considerando-se as discussões preliminares apresentadas até aqui e os mecanismos propostos para ação dos catalisadores, e, principalmente, dos compósitos (CCTs) de aproximarem as moléculas, é provável que o efeito de atrair a molécula, como foi demonstrado para o AM e o naftaleno nos testes anteriores, tenha sido invertido. Invertido ou completamente inibido com a presença de matéria orgânica, pois açúcares, amido, celulose, ácidos graxos, óleos e gorduras, proteínas e outras macromoléculas, presentes nos efluentes domésticos, em geral apresentam peso molecular mais elevado do que os HPAs. Este peso molecular maior das moléculas alvos parece que ao invés de simplesmente aproximar a molécula alvo do sítio fotocatalítico e esta sofrer a oxidação liberando o sítio fotocatalítico, manteve o sítio ocupado, pois se esperava resultados melhores que os obtidos com TiO_2 e nem ao mesmo desempenho deste chegou-se. E, tal fato deu-se apenas com os CCTs.

Faz-se importante ressaltar que a presença de substâncias orgânicas não biodegradáveis não é detectada pela análise de DBO_5 , a qual tipicamente detecta e quantifica apenas matéria orgânica biodegradável. Além disso, pode ter seus resultados “mascarados” pela presença de substâncias tóxicas aos organismos responsáveis pela

biodegradação da matéria orgânica na amostra em teste. De outro lado, tem-se a DQO que não se ressentem da presença de substâncias tóxicas, que mensura tanto matéria orgânica biodegradável como não-biodegradável, mas, que analisa em conjunto à matéria orgânica substâncias inorgânicas oxidáveis pelo dicromato de potássio/H⁺. Porém, apesar de se ter medido a remoção de matéria orgânica por DQO, o resultado global não se mostrou diferente daquele obtido para DBO₅, tendo-se observado a mesma baixa eficiência para os sistemas com CCTs.

Estes resultados não descaracterizam o uso de sistemas do tipo fotocatalise com CCTs para remoção de substâncias orgânicas, apenas reforçam a necessidade de que os níveis de matéria orgânica não sejam elevados. Além disso, evidencia a necessidade de ensaios de bancada e, posteriormente em, escala piloto para se determinar a aplicabilidade destes processos para outros efluentes, ficando no mínimo o alerta de que a presença de matéria orgânica diversa pode limitar o uso dos CCTs, mas, não do TiO₂ e da Al_R/Ti na degradação de HPAs. Isto é, matéria orgânica elevada deverá reduzir a ação de catalisadores do tipo CCTs na remoção de HPAs.

Neste ponto, investigou-se, de forma similar ao adotado para os ensaios de adsorção com materiais de baixo custo outros aspectos que podem estar envolvidos com o processo principal (degradação de HPAs por fotocatalise heterogênea), bem como efetuou-se a avaliação frente aos teste de toxicidade.

5.6 Difração de Raios X

Como discutido no início deste capítulo sobre POAs, a presença da fase anatase é crucial para uma maior eficiência da fotocatalise. Assim, uma boa forma de mensurar as fases presentes é pelo uso da difração de Raios X. Portanto, os materiais empregados nos ensaios em questão foram também avaliados em termos de fase de agregação, pois as informações sobre a estrutura cristalina destes materiais facilitam o entendimento a respeito de eventuais ineficiências ou baixos rendimentos. Na Figura 35 são mostrados os difratogramas em questão, e crê-se que analisar os resultados até aqui apresentados, considerando aspectos da fase de agregação do TiO_2 , pode melhorar o entendimento a respeito dos mesmos.

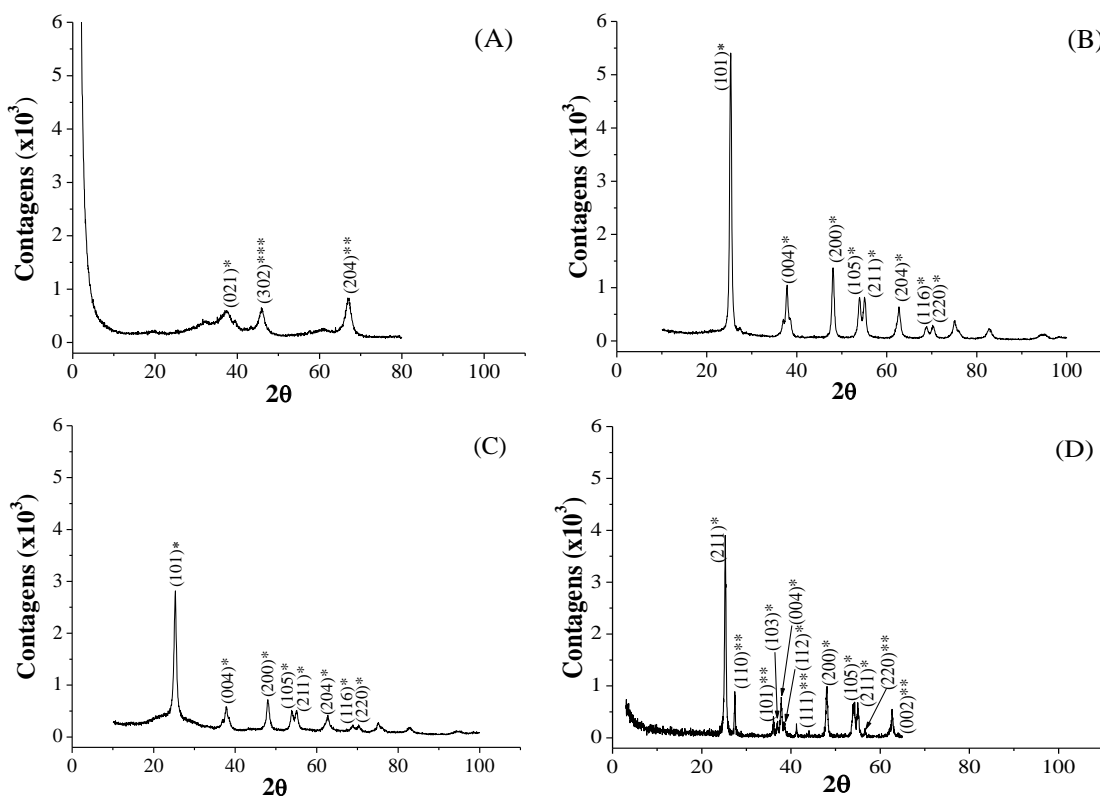


Figura 35. Difratograma de; (A) Al_R/Ti ; (B) CCT50%; (C) CCT25%; (D) $\text{TiO}_2/\text{P-25}$; (* = anatase, ** = rutilo, *** = broquite; [131, 132]).

O difratograma da Figura 35 (A) mostra uma alumina amorfa, não podendo ser notados picos característicos da alumina na sua forma cristalina. No entanto, ainda que em baixa intensidade, observam-se picos que podem ser creditados às fases anatase, broquite e rutilo do TiO_2 . Já nos demais difratogramas os picos característicos da fase

anatase são observados entre os mais intensos nos difratogramas (B), (C) e (D), onde inclusive têm-se perfil similar do TiO_2 comercial e dos compósitos (CCT25 e 50%).

Assim, retomando a análise de difratograma da Al_R/Ti vê-se que o pico mais intenso identificado é do rutilo, o que em tese pode contribuir para explicar as menores eficiências obtidas com este catalisador frente ao $\text{TiO}_2/\text{P-25}$, já que esta fase é inativa. Ou ainda, em outra linha de raciocínio, permite supor que sendo o teor de Ti determinado por EDX de 10%, e a alumina um material com menor afinidade por moléculas orgânicas, ao contrário do carvão de casca de arroz, e somando-se a isso uma baixa presença da fase anatase no pouco Ti presente na alumina (Al_R/Ti), tem-se ao menos uma boa chance do Ti neste caso pouco influenciar na fotodegradação, o que remeteria à presença ou complementaridade de outro mecanismo envolvido neste processo no caso de tal catalisador.

Por outro lado, nos compósitos identificados como CCTs (25 e 50 %), os picos do difratograma são bem característicos da fase anatase, com ausência da fase rutilo, o que, segundo a literatura, parece estar associada à baixa temperatura de preparação dos compósitos, como já informado no capítulo de metodologia. Este fato justificaria os bons resultados alcançados com tais compósitos enquanto catalisadores, pois, como previamente discutido, há ganhos importantes em termos de atividade catalítica daquela fase (anatase) frente ao rutilo.

Portanto, não apenas uma abordagem conceitual pode ser adotada para se entender os resultados obtidos, mas sim a interligação de conceitos com os dados experimentais que mostram a influência de grupamentos moleculares responsáveis pelo processo de adsorção, sua interação com os catalisadores por alteração dos valores de E_g e também a influência do tipo de fases cristalinas presentes nestes materiais.

5.7 Testes de ecotoxicidade com amostras pós fotocatalise heterogênea com TiO_2 , Al_R/Ti e CCT50%

Uma vez identificada a capacidade dos sistemas de fotocatalise heterogênea com catalisadores como TiO_2 , Al_R/Ti e CCT em degradar moléculas sondas tipo AM e naftaleno, os ensaios de ecotoxicidade voltam experimentalmente como uma ferramenta

para avaliar o atendimento ao fio condutor deste trabalho: a necessidade de remoção da toxicidade dos efluentes da mineração, mais especificamente aqueles pós-tratamento, que mantêm toxicidade ao bioindicador *D. magna*, oriunda da presença de traços de HPAs. Refere-se isso, pois, acredita-se que pelos elementos apresentados ao longo dos dois primeiros capítulos, fica evidenciada a presença dos HPAs nestes efluentes, ressalvadas as considerações sobre sua origem, bem como ficou demonstrada a relação entre HPAs remanescentes e toxicidade à *D. magna*.

Assim, amostras de água pós-tratamento por: (1) decantação preliminar para deposição de finos de carvão (bacia de decantação); (2) alcalinização (para pH 9,0 – 9,1 com o fim de formar hidróxidos metálicos – Fe e Mn majoritariamente) seguida de (3) flotação por ar dissolvido foram avaliadas em termos de ecotoxicidade à *Daphnia magna* e também à alga *Scenedesmus subspicatus*. O ensaio de ecotoxicidade com *Daphnia magna*, nesta etapa do trabalho dispensa justificativa, afinal este é o mesmo bioindicador que tem sido empregado durante todos os ensaios ecotoxicológicos deste tipo aqui descritos. Sendo estes organismos, portanto, inerentemente o bioindicador de escolha.

Já os ensaios de inibição de crescimento (IC) algal com *S. subspicatus* foram adotados como um teste adicional. Fez-se isso, porque em ecotoxicologia um fundamento importante é de que quanto maior o número de bioindicadores empregados na avaliação ecotoxicológica, de diferentes níveis tróficos, mais o resultado global se assemelhará ao comportamento dos organismos naturais em um ecossistema aquático real. Além disso, o uso de *S. subspicatus* como bioindicador, assim como os ensaios com Daphnias, são testes também normatizados (NBR 12648). Com esta sistemática, a avaliação dos efluentes após o tratamento na mineradora, seguido de fotocatalise, englobou dois níveis tróficos: algas, enquanto produtores e um microcrustáceo representando os consumidores primários, permitindo uma avaliação um pouco mais ampla neste sentido.

As amostras então sofreram fotocatalise nas mesmas condições descritas para os demais ensaios realizados (no mesmo reator fotocatalítico, 30 minutos de irradiação, agitação constante, 100 mg de cada catalisador, 160 mL de amostra, filamento sobre refrigeração, 125 W). Os efluentes foram então avaliados em termos de FD sem

toxicidade para *D. magna* e IC algal para *S. subspicatus*, sendo a IC determinada através de pesagem da massa algal produzida e comparada com o controle, conforme descrito na metodologia. Os resultados dos ensaios toxicológicos com as amostras em referência para *D. magna* são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21. Resultados dos ensaios de toxicidade para *D. magna* (48h).

FD	Amostra pós tratamento					Fotocatálise com Al_R/Ti					Fotocatálise com TiO_2					Fotocatálise com CCT50				
	n° neonatos mortos				mort. (%)	n° neonatos mortos				mort. (%)	n° neonatos mortos				mort. (%)	n° neonatos mortos				mort. (%)
1	20	20	19	20	99	9	10	11	9	49	6	5	5	4	25	8	7	5	6	14
2	14	13	12	12	64	7	5	6	6	30	3	3	3	2	14	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>5</u>
4	9	8	7	9	41	4	2	4	3	16	<u>2</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>0</u>	<u>5</u>	1	1	2	0	3
8	5	4	4	5	23	<u>2</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>6</u>	1	1	0	1	4	0	1	1	0	1
16	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>11</u>	1	0	0	0	1	0	1	0	0	1	0	1	0	0	<1

Nota: número de neonatos mortos de um total de 20 organismos por teste.

Como pode ser visto na Tabela 21, as amostras pós-fotocatálise mostraram redução da toxicidade para *Daphnia magna* com os três catalisadores testados frente ao efluente pós-fotocatálise. Segundo a Portaria 017/02, que é a normativa aplicável para a indústria mineradora da AMREC e em todo o estado de SC, o limite máximo de toxicidade aguda para este bioindicador pode ser observado até o FD 8, isto é, no próximo FD da série de diluições tipicamente empregada nestes ensaios, 1, 2, 4, 8, **16**, 32, não poderia haver toxicidade ao bioindicador, lembrando que neste caso entende-se toxicidade como mortalidade dos dafnídeos acima de 12,5%. Tais resultados indicam que, para a amostra pós-tratamento e para as condições experimentais aqui adotadas, os efluentes têm sua toxicidade reduzida após a fotocatalise. A redução mostra comportamento diferente para os três catalisadores testados. Os ensaios foram realizados em quadruplicata, empregando-se 100 mL de amostra e 20 neonatos por diluição/ensaio. Por exemplo, para as quatro repetições do fator de diluição 1 (FD=1) de uma das amostras foram necessário 80 neonatos entre 2 e 26 h de vida. Reitera-se que para grupo de amostras analisadas é analisado uma amostra controle apenas com água de diluição. Controle este que serve para avaliar eventuais problemas ao longo da análise. Além disso, as posturas são constantemente analisadas em termos de

sensibilidade, conforme definido no capítulo de metodologias, aliado ao fato da observação da presença de efípios¹⁸.

Assim, os resultados indicam como efeito da fotocatalise, com qualquer um dos catalisadores, a redução da toxicidade para os níveis preconizados na referida portaria, ficando, portanto, o efluente pós-tratamento e pós-fotocatalise em conformidade com esta normativa. Em última análise, isso habilita a descarga em corpos receptores. Mas, deve-se observar que há um crescente de eficiência expresso em termos de FD sem toxicidade, resultado este que permite estabelecer um ordenamento crescente de remoção de toxicidade à *D. magna*: $Al_R/Ti < TiO_2 < CCT50\%$.

Tal ordenamento pode ser explicado a partir dos dados obtidos para os ensaios com naftaleno. Lá, a menor fotodegradação do naftaleno se deu com Al_R/Ti (relembra-se que não foi adicionado H_2O_2 nestes últimos ensaios), seguida de resultados similares para TiO_2 e CCT50%. Porém, não se pode desconsiderar que a Portaria 017/02 refere ainda o uso da bactéria *Vibrio fischeri* como bioindicador, ensaio este que não foi adotado neste estudo por questões financeiras e de logística para realização do mesmo.

Logo, e considerando as últimas ressalvas feitas quanto ao uso de *V. fischeri*, é importante ter-se em conta que em ensaios ecotoxicológicos, respostas de toxicidade crônica também são relevantes para se melhorar o entendimento da significância ambiental da toxicidade para sistemas naturais mais amplos. Assim, adicionalmente a estes estudos, foram realizados ensaios com a alga *S. subspicatus*, a qual, pela velocidade de reprodução, permite respostas de toxicidade crônica em curto espaço de tempo. Por exemplo, em 96 h de exposição dos organismos testes já se tem respostas subcrônicas com *S. subspicatus*, enquanto que com *D. magna* seriam necessários 14 ou 21 d para a obtenção de resposta similar. Então, as mesmas amostras analisadas na Tabela 20 foram avaliadas para IC algal com *Scenedesmus subspicatus*, sendo os resultados mostrados na Figura 36.

¹⁸ Efípios são organismos machos que eclodem na cultura de Daphnias, tipicamente composta apenas por fêmeas que se reproduzem por partenogênese. O aparecimento de efípios é um forte indicio de estresse da cultura, indicando alterações de sensibilidade para testes toxicológicos. Quando se observa a presença de efípios nas culturas de Daphnias estas são descartadas.

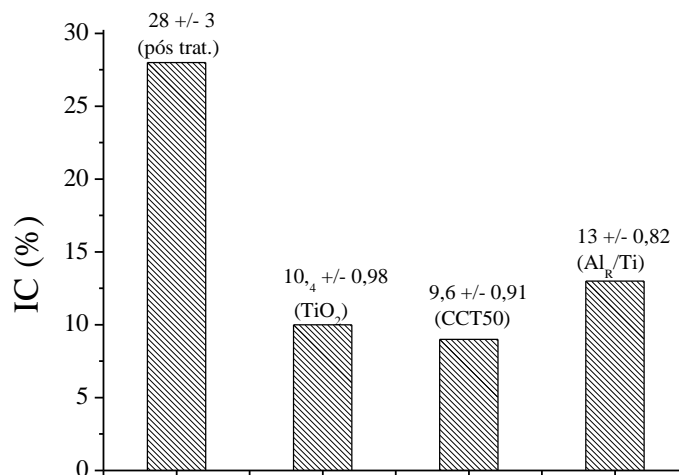


Figura 36. Resultado dos ensaios de ecotoxicidade com *S. subspicatus* (96h), quintuplicata, intervalo de confiança: 90%; média +/- D, onde $D=t.DP/(n)^{1/2}$; sendo t de Student [50] para intervalo de confiança de 90%; DP=desvio padrão e n=graus de liberdade.

Os resultados de toxicidade ao bioindicador *Scenedesmus subspicatus* apontaram para uma toxicidade original da amostra em torno de 28% de inibição de crescimento algal, enquanto que os efluentes pós-fotocalise indicaram uma remoção bastante similar (entre 9 e 13 %), o que implica em redução do percentual de IC a níveis menores (9-13%) do que a metade do valor inicial (28%). Observou-se, portanto, que a amostra antes do tratamento apresentava toxicidade ao bioindicador, que representa o nível trófico dos produtores, em termos crônicos, e que a mesma mostra ganhos na forma de redução da toxicidade, pela ação dos catalisadores em questão. Evidentemente, por serem organismos de níveis tróficos diferentes e por apresentarem fisiologia e anatomias bastante distintas, eram esperadas respostas diferentes frente às substâncias tóxicas remanescentes nos efluentes, pois enquanto para *D. magna* ficou evidenciada a diferença de qualidade toxicológica dos efluentes do três catalisadores, aqui o teste t pode ser empregado, ainda que sejam estes ensaios semi-quantitativos, conforme mostra a Tabela 22 a seguir.

Tabela 22. Avaliação da significância estatística das medidas de IC algal (%) frente teste *t*. Média e desvio padrão da Al_R/Ti (x_1, s_1), média e desvio padrão do TiO₂ (x_2, s_2), média e desvio padrão para CCT50% (x_3, s_3), $t_{calculado}$ e $t_{tabelado}$ [50] para intervalo de confiança de 90% e 4 graus de liberdade para cada medida.

Catal./catal.	x_1	s_1	x_2	s_2	x_3	s_3	$t_{calculado}$	$t_{tabelado}$	Equivalência
Al _R /Ti; TiO ₂	13	0,863	10,4	0,98	-	-	4,36	1,86	Não equivalentes
Al _R /Ti; CCT50%	13	0,863	-	-	9,6	0,952	5,94	1,86	Não equivalentes
TiO ₂ ; CCT50%	-	-	10,4	0,98	9,6	0,952	0,831	1,86	Equivalentes

Se $t_{calculado} > t_{tabelado}$ há diferença entre os resultados.

A comparação pelo teste *t* das medidas de toxicidade por IC algal apontou para resultados equivalentes entre TiO₂ e CCT50%, e não equivalentes para as demais combinações, ou seja, TiO₂ e CCT50% tem resultados melhores do que quando a fotocatalise se dá com Al_R/Ti, mas similares em termos de toxicidade final. Enquanto, que para *D. magna* o efluente da fotocatalise com CCT50% mostrava uma toxicidade menor a este bioindicador.

Esta diferença de comportamento entre as respostas dos dois bioindicadores pode, além dos aspectos já discutidos, também estar associada a diferentes níveis de fotodegradação dos vários HPAs presentes nos efluentes, pois supõe-se que catalisadores diferentes devem ter diferentes eficiências de remoção para cada HPA fotocatalisado.

Portanto, os dados até aqui obtidos suportam o entendimento de que a remoção da toxicidade remanescente nos efluentes oriundos da mineração pós-tratamento é alcançada para os níveis preconizados pela legislação com qualquer um dos três catalisadores avaliados. Porém, com melhores resultados obtidos com CCT50% e TiO₂ (Figura 36) em termos de segurança operacional, o Al_R/Ti fica “distante” por apenas um fator de diluição do limite definido pela Portaria FATMA 017/02, enquanto CCT50% e TiO₂ distam por dois fatores de diluição.

A remoção da toxicidade assim obtida seguramente está associada com degradação dos HPAs. Degradação esta que foi monitorada por CG/MS após POA com irradiação de amostras de efluentes ácidos contendo finos de carvão por 30 min com os

catalisadores CCT50%, TiO₂ e Al_R/Ti. Resultados estes que são mostrados na Figura 37.

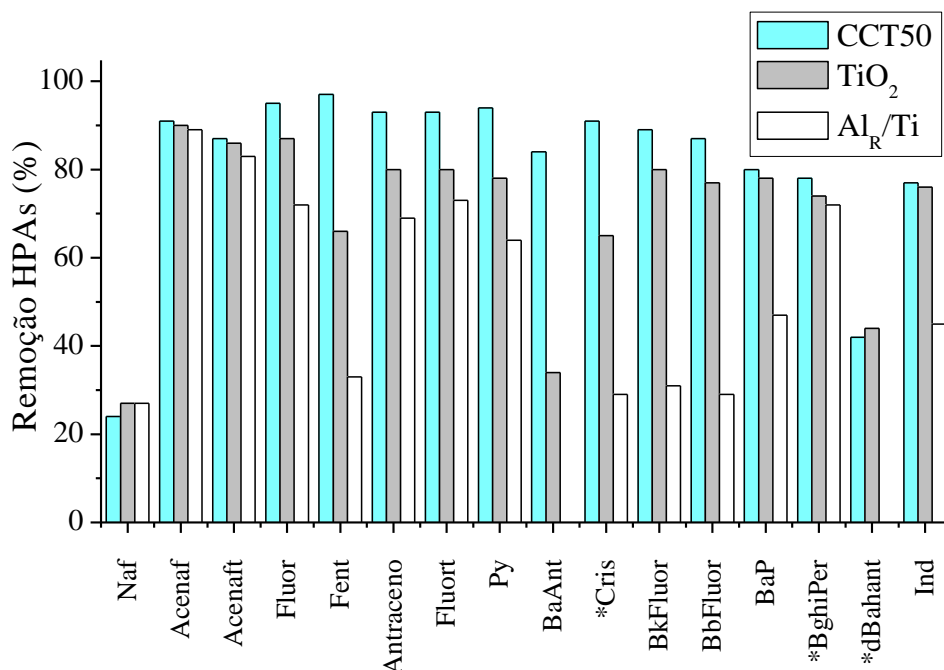


Figura 37. Remoção de HPAs de amostras reais por POA com CCT50%, TiO₂ e Al_R/Ti.¹⁹

Os resultados da análise das amostras fotocatalisadas com os referidos catalisadores apontam para uma remoção média de HPAs totais da ordem de 40, 70 e 80 %, para Al_R/Ti, TiO₂ e CCT50%, respectivamente. No entanto, como discutido nos capítulos iniciais desta tese nem todos os HPAs apresentam toxicidade elevada. Isto é, a resposta do bioindicador aos HPAs, mensurada como CE(50), apresenta oscilações de até mil vezes em relação a CE(50). Logo, é de interesse principal a degradação dos HPAs com menores CE(50). Portanto, podem ser ressaltados do gráfico da figura XX apenas os HPAs com CE(50) < 1,0 µg L⁻¹, conforme mostrado na Figura 37, assinalados com asterisco. Observa-se que estes HPAs, assinalados (*), apresentam remoções entre de 47, 80 e 92% para o criseno, o benzo(g,h,i)perileno, e o dibenzo(a,h)antraceno, respectivamente com CCT50%. Para o TiO₂ 68, 77 e 45% para o criseno, o benzo(g,h,i)perileno, e o dibenzo(a,h)antraceno, respectivamente. E, para o Al_R/Ti 30% para o criseno, 73 % para o benzo(g,h,i)perileno, e o dibenzo(a,h)antraceno, mostrou acréscimo. Acréscimo este que pode estar ligada a conversão de algum HPA no dibenzo(a,h)antraceno. Assim, estas remoções obtidas assemelham-se aos resultados de

¹⁹ Naf=naftaleno, Acenaf=acenafteno, Acenaft=acenaftileno, Fluor=fluoreno, Fluort=fluoranteno, Py=pireno, BaAnt=benzo(a)antraceno, Cris=criseno, BkFluor=benzo(k)fluoreno, BbFluor=benzo(b)fluoreno, BaP = benzo(a)pireno, BghiPer=benzo(g,h,i)perileno, dBahant=dibenzo(a,h)antraceno, Ind=Indeno.

toxicidade, reforçando o entendimento de que o CCT mostra-se adequado para o fim de degradação de HPAs e redução da toxicidade de efluentes ácidos em POAs.

No entanto, na prática, efluentes industriais tendem a apresentar oscilações na sua qualidade, podendo os resultados aqui obtidos se portarem de forma um pouco diversa na rotina operacional. Logo, considerando-se os resultados experimentais deste estudo e os investimentos envolvidos em plantas de grande porte, faz-se prudente a instalação de sistemas pilotos, de pequeno porte, para operacionalizar-se a aplicação industrial da metodologia de remoção de toxicidade aqui proposta, uma vez que os dados aqui obtidos oferecem suporte para esta implantação.

5.8 Considerações finais

A motivação inicial deste trabalho partiu do entendimento de que a poluição das águas advinda da mineração do carvão na AMREC, no formato em que ela é ou era conduzida, gera danos importantes para o sistema hídrico da região com forte influência sobre a vida aquática. E, que, além disso, algumas tecnologias de tratamento de efluentes poderiam ser mescladas, testadas e avaliadas para contribuir no controle desta poluição.

Assim, ao longo deste trabalho, ao se fazer uso de bioindicadores em combinação com a análise de metais em amostras de água e sedimentos foi possível identificar fontes de poluição e impactos ambientais que podem ser, de forma segura, creditados à mineração de carvão na AMREC/SC. Dentre estas fontes de poluição pode-se chamar a atenção para alguns metais, que ao terem seus níveis alterados têm como decorrência alterações nos corpos hídricos em referência. Especificamente, em termos de metais, Fe e Mn, seja nas águas ou sedimentos evidenciaram alterações que não são passageiras e nem podem ser consideradas sutis. Relata-se isso, pois conforme foi identificado nos ensaios de toxicidade, ainda que houvesse suspensão das emissões de DAM e de outros efluentes da mineração, a deposição histórica de metais nos sedimentos implicaria em inviabilidade, talvez momentânea, para recuperação das condições naturais destes cursos d'água. Tais constatações não são novas, afinal já de longa data discutem-se metais *versus* DAM, tanto regionalmente (ainda que com poucas

publicações para a AMREC), como nos termos mostrados na revisão bibliográfica para trabalhos internacionais, em maior profusão sobre este tema.

De outro lado, apesar de não associado diretamente com a toxicidade remanescente, a remoção de metais não pode deixar de considerar a possibilidade do uso de adsorventes de baixo custo, conforme discutida em capítulo desta tese. Afinal, tal uso/potencialidade para este fim, foram claramente identificados, mostrando a turfa e o carvão de casca de arroz resultados similares/superiores aos obtidos com um produto tipicamente comercializado para esta aplicação (adsorção de metais), o carvão ativado. Tais resultados colocam na gama de opções, para remoção de metais, adsorventes de baixo custo, o que em tese podem contribuir para uma maior adoção de sistemas de tratamento em empresas mineradoras. Além do que, nos termos discutidos, fomentar o uso do carvão de casca de arroz para recomposição de áreas mineradas, contribuindo no controle da DAM pode liberar a turfa para as etapas ditas “mais nobres”, nos controles ambientais e de recuperação de áreas degradadas na mineração.

Neste aspecto, vale lembrar que estes materiais de baixo custo (turfa e carvão de casca de arroz) são adsorventes que estão muito próximos do local onde seriam utilizados para auxiliar no controle da DAM. Afinal, as turfeiras ficam distantes aproximadamente 60 km da região mineradora (Araranguá/SC). Quanto aos resíduos da rizicultura, as cascas de arroz, sabendo-se que a região sul é a maior produtora de arroz do país, principalmente RS e SC, e que a outra principal atividade econômica nos municípios no entorno e na própria AMREC é a rizicultura, fica evidente a disponibilidade destes materiais. Dessa forma, seja a turfa e/ou as cascas de arroz, que sobram ou os resíduos do seu uso como fonte energética no próprio processamento do arroz (parboilização), poderiam ser destinadas/processados como adsorventes para os metais de DAM, e depois reincorporados no solo, conforme normas de disposição de rejeitos nos solos (CETESB, por exemplo), ou até mesmo como substrato para recomposição de áreas mineradas. Afinal, Fe e Mn não são metais de alta toxicidade, apenas estão em níveis alterados nos corpos receptores, pois foram extraídos do solo (na forma de carvão) e/ou lixiviados pela DAM, mas podem, com controle, supervisão e anuência dos órgãos ambientais para lá retornarem.

Logo, estes materiais além de serem de custo baixo (carvão comercial U\$ 1000/ton, turfa U\$ 120/ton, casca de arroz U\$ 30/ton), adaptam-se às necessidades empresarias devido aos grandes volumes de DAM diários, e mostram-se similares em eficiência aos adsorventes tradicionais que poderiam ser utilizados neste controle. Turfa e casca de arroz (carvão) teriam, portanto uma facilidade na logística relativa ao transporte e entrega favorecendo as economias locais. No caso do arroz, ter-se-ia ainda a diminuição de rejeitos em outra cadeia produtiva, pois a casca de arroz é um resíduo de baixa toxicidade, mas em função dos grandes volumes gerados, de difícil descarte. Sendo, nestes termos, fortemente recomendados para tal fim.

Além dos metais descritos, foi identificada a presença dos HPAs nestes efluentes, e discutida a sua participação na toxicidade remanescente. Sendo igualmente a sua redução um desafio a ser vencido no caminho de se evitar danos para a vida aquática oriunda dos efluentes de DAM pós-tratamento. Para tal problema tem-se como alternativa, para os efluentes tratados, que não se enquadram totalmente nos critérios da legislação para emissão de efluentes, o uso de fotocatalise heterogênea com os compósitos desenvolvidos neste estudo. A vantagem mais evidente no uso dos compósitos é a redução no consumo energético necessário para gerar a radiação UV. Refere-se, ainda, que tal processo não é substitutivo, mas sim complementar aos sistemas clássicos, pois como os HPAs estão em baixas concentrações, e após o tratamento típico (floculação, decantação, flotação) restam provavelmente HPAs e metais em baixas concentrações, o envenenamento do TiO_2 – CCT tende a ser mais lento do que se adotado em outra etapa do tratamento. Isto é, a fotocatalise heterogênea deve ser pensada neste caso como um tratamento final, um polimento do efluente tratado antes do seu lançamento. Assim, resumidamente, considerados estes aspectos e aqueles previamente discutidos para a remoção de HPAs, os dados suportam que o uso de fotocatalise heterogênea deixa os efluentes em condições de atendimento a Portaria 017/02 – FATMA. Isto de certa forma tende a minorar os efeitos de tais efluentes sobre os organismos dos corpos hídricos receptores destas descargas, enquadrando-os na legislação pertinente.

Em suma, este trabalho alega que é possível controlar a carga tóxica dos efluentes da mineração de carvão, tanto no quesito metais como HPAs pelo uso de adsorventes regionais e de baixo custo, como a turfa e o carvão de casca de arroz.

Adsorventes estes que em linhas gerais se mostraram capazes de adsorver Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Cd, Pb de soluções ácidas. Já quanto aos HPAs, especificamente a casca de arroz mostrou uso na remoção da toxicidade, enquanto substrato para o preparo dos compósitos do tipo CCT/TiO₂. Isto é, a toxicidade de efluentes de mineração, como os aqui avaliados, pode satisfatoriamente ser removida pelas técnicas propostas nesta tese.

6. CONCLUSÕES

Essencialmente esta tese conclui que:

1. Os efluentes ácidos de mina e de DAM apresentam toxicidade remanescente para o bioindicador *Daphnia magna*.
2. A toxicidade destes efluentes nos corpos hídricos estudados está correlacionada aos teores de Fe solúvel.
3. Há toxicidade remanescente devida a presença de HPAs nestes efluentes.
4. Os metais de soluções ácidas multielementos podem ser adsorvidos em carvão de casca de arroz, turfa e na própria casca de arroz, com redução de sua toxicidade.
5. Os HPAs e a toxicidade remanescente são adequadamente reduzidos pela degradação com POA usando o compósito recoberto com titânio (CCT).

7. ANEXOS

7.3 Anexo I – PORTARIA FATMA 017/02.

PORTARIA Nº 017/02 – FATMA DE 18/04/2002.

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

A DIRETORA, da Fundação do Meio Ambiente - FATMA, no uso das atribuições previstas nos Arts. 18 e 20 do Estatuto, 19 e 28 do Regimento interno, tendo em viga o Inciso II do Art. 4º da Lei nº 5.793, de 15 de outubro de 1980 e Art. 121, do Decreto 14.250, de 5 de junho de 1981.

CONSIDERANDO:

I - que a Política Estadual de Meio Ambiente (Lei nº 5.793/80) estabelece normas gerais para a proteção e melhoria da qualidade ambiental e determina que as diretrizes serão formuladas em normas e planos administrativos, destinados a orientar as ações dos governos estadual e municipal (Arts. 1º e 3º);

II - o disposto no Art. 12 da Resolução CONAMA nº 020/86, relativo ao padrão de qualidade das águas, no sentido de que as substâncias presentes nos efluentes, considerando também eventuais ações sinérgicas entre as mesmas, não poderão conferir às águas características capazes de causarem efeitos letais ou alteração de comportamento, reprodução ou fisiologia de vida.

III - a necessidade de serem fixadas normas técnicas relativas à matéria,

RESOLVE:

Ad referendum do CONSEMA/SC:

Art 1º - As substâncias existentes no efluente não poderão causar ou possuir potencial causador de efeitos tóxicos capazes de provocar alterações no comportamento e fisiologia dos organismos aquáticos presentes no corpo receptor.

Parágrafo Único – Executam-se, para os fins previstos nesta Portaria os corpos receptores marinhos e os de água salobra.

Art. 2º - A toxicidade aguda do efluente será determinada em laboratório, mediante a elaboração de testes ecotoxicológicos padronizados, cujos resultados deverão ser expressos em Fator de Diluição (FD).

§ 1º - O Fator de Diluição. (FD) representa a primeira de uma série de diluições de uma amostra na qual não mais se observa efeitos tóxicos agudos aos organismos-teste.

§ 2º - A TABELA I, em anexo, estabelece os Limites máximos de Toxicidade Aguda dos efluentes de diferentes origens, expressos em Fator de Diluição, para microcrustáceos - *Daphnia magna* (Straus, 1820) e bactérias bioluminescentes.

§ 3º - O empreendedor comprovará, mediante a apresentação de laudo laboratorial elaborado por profissional devidamente habilitado, a toxicidade do efluente mencionada no "caput" deste artigo, devendo a mesma estar de acordo com o Limite Máximo de Toxicidade estabelecido na TABELA I, em anexo.

§ 4º - Para as atividades não inseridas das na TABELA I, ficam estabelecidos os Limites Máximos de Toxicidade Aguda, abaixo mencionados:

Fator de Diluição para *Daphnia magna* (FDd) : 8 (12,5%);

Fator de Diluição para *Vibrio fisheri* (FDbl) : 8 (12,5%).

§ 5º - Além de obedecer o disposto nos parágrafos anteriores, somente será permitido o lançamento do efluente, no corpo receptor, proveniente das atividades consideradas potencialmente causadoras de degradação ambiental inseridas na Portaria Interna 01/92 e 01/00 - FATMA, cuja porcentagem (PER) seja menor ou igual a toxicidade causada pelo mesmo, expressa em percentual do Fator de Diluição (FD%) dividido por 2 (dois), conforme expresso abaixo mencionada:

$$PER \leq \frac{FD\%}{2}$$

$$\text{Onde: } PER = \frac{Q_{em} \times 100}{Q_{em} + Q_{7,10}}$$

$$FD \% = \frac{100}{FD}$$

Sendo:

PER = Percentagem do efluente no corpo receptor.

Q em = Vazão máxima projetada do efluente.

Q em = vazão crítica anual do corpo receptor, média de 7 dias consecutivos com probabilidade de retomo em 10 anos.

FD = Fator de Diluição a ser determinado, conforme estabelecido no “caput” deste artigo.

Art 3º - Cabe à gerência de Análises Laboratoriais da FATMA:

- Reavaliar os Limites Máximos de Toxicidade Aguda dos efluentes mencionados nesta Portaria;
- O Determinar por ato específico os Limites Máximos de Toxidade Aguda para categorias dos efluentes não previstos na TABELA I;
- Determinar por ato específico os Limites Máximos de Toxicidade para outros organismos-teste não previstos nesta Portaria,
- Definir os métodos de ensaio, bem como, os organismos utilizados nos testes de toxicidade;
- Determinar a toxicidade nos corpos receptores.

Art. 4º - Esta portaria entrará em vigor na data de sua publicação.

SUZANA MARIA CORDEIRO TREBIEN

Diretora Geral

Publicada no DOSC de 23.04.2002

ANEXO:

TABELA I: Estabelece os Limites Máximos de Toxicidade Aguda para os microcrustáceos - *Daphnia magna* (Straus, 1820) e para as bactérias bioluminescentes - *Vibrio fischeri*, dos efluentes de diferentes categorias, conforme abaixo:

Origem dos Efluentes		Limites Máximos de Toxicidade Aguda para <i>Daphnia magna</i>	Limites Máximos de Toxicidade Aguda para <i>Vibrio fischeri</i>
Origem dos efluentes Categoria da atividade	Subcategoria da atividade		
		FDd	FDbl
Metal mecânica	Siderurgia, Metalurgia	4	6
	Galvanoplastia	4	6
		16	8
Alimentícia	Frigoríficos, Abatedouros, Laticínios, Cerealistas, Bebidas, Fecularias, Alimentos	2	4
Esgotos domésticos e/ou hospitalares		1	4
Resíduos urbanos	Efluentes de Aterros Sanitários	8	16
Papel e Celulose		2	4
Couros, peles e produtos similares		4	6
Química	Agroquímica, Petroquímica, Produtos químicos não especificados ou não classificados	2	4
Têxtil	Beneficiamento de fibras naturais e sintéticas, confecção e tinturaria	2	2
Farmacêutica		2	4

FDd - Fator de Diluição para *Daphnia magna*.

FDbl - Fator de Diluição para *Vibrio fischeri*.

FD = 1 – amostra bruta não tóxica.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] GOMES, C.J.B.; CAMPOS, J.J.; NETO, R.R.; ZANUZ, M. Projeto de recuperação ambiental da bacia carbonífera de Santa Catarina, In: Carvão Brasileiro: Tecnologia e Meio Ambiente/Eds. Paulo Sergio Moreira. Soares, Maria Dionísia Costa dos Santos, Mario Valente Possa. CDD – Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 247-271.
- [2] HONDO, H.; Life cycle G.H.G emission analysis of Power generation systems: Japanese case. *Energy*, Tóquio, v.30, p. 2042-2056, 2005.
- [3] DEMIRBAS, A.; Energy and environmental issues relating to greenhouse gas emissions in Turkey, *Energy Conversion and Management*, v. 4, n.1, p.203-13, 2002.
- [4] CHOCKALINGAM, E.; SUBRAMANIAN, S. Studies on removal of metal ions and sulphate reduction using rice husk and *Desulfotomaculum nigrificans* with reference to remediation of acid mine drainage. *Chemosphere*, v.62, p.699-708, 2006.
- [5] SASOWSY, I.; FOOS, A.; MILLER, C. Lithic controls on the removal of iron and remediation of acidic mine drainage. *Water Res*, v.34, n.10, p.2742–2746, 2000.
- [6] LARSEN, D. & MANN, R. Origin of high manganese concentrations in coal mine drainage, eastern Tennessee. *Journal of Geochemical Exploration*, v.86, p.143-163, 2005.
- [7] MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W.A.P.; Geoquímica da drenagem ácida. In: *Recuperação de áreas degradadas*. Viçosa, p. 45-47, 1998.
- [8] KALINA, M.; WHEELERB, W.N.; OLAVESONC, MM. Response of phytoplankton to ecological engineering remediation of a Canadian Shield Lake affected by acid mine drainage. *Ecological Engineering*, v.28, p.296-310, 2006.
- [9] LATTUADA, R. M.; MENEZES, C. T. B.; PAVEI, P. T.; PERALBA, M. C. R.; SANTOS, J. H. Z.; Determination of metals by total reflection X-ray fluorescence and evaluation of toxicity of a river impacted by coal mining in the south of Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, v.163, p.531-537, 2009.
- [10] BELABED, W.; KESTALI, N.; SEMSARI, S.; GAID, A. Toxicity study of some heavy metals with daphnia test. *Tech. Sci. Methodes*, v.6, p.331-336, 1994.
- [11] LEBLANC, G.A. Interspecies relationships in acute toxicity of chemicals to aquatic organisms. *Environ. Toxicol. Chem.* v.3, p.47-60, 1984.
- [12] ATTAR, E.N.; MALY, E.J.; Acute Toxicity of Cadmium, Zinc, and Cadmium-Zinc Mixtures to *Daphnia magna*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* v.11 p.291, 1982.
- [13] BOWMER, C. R.; HOOFTMAN, R. N.; HANSTVEIT, A. O.; VENDERBOSCH, P.W.M.; HOEVEN, N. VAN DER; The Ecotoxicity and the Biodegradability of Lactic Acid, Alkyl Lactate Esters and Lactate Salts, *Chemosphere* v.37, p.1317-1333, 1998.

[14] MENEZES, C.B.M.; Vista da lagoa ácida Língua do Dragão, 2005, Fotografia digital.

[15] LATTUADA, R. M.; PAVEI, P. T.; PIAZZA, F. C.; MENEZES, C. B.. Relação entre os teores de ferro, zinco e manganês e a toxicidade remanescente após tratamento para remoção de metais em efluentes de drenagem ácida de mina. In: IV Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental, 2005, Ribeirão Preto. Anais do IV Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental, 2005.

[16] PERALBA, M.C.R., Caracterização Química dos Hidrocarbonetos de Betumes de Carvões Sulbrasilianos. São Carlos: USP, 1989. 126 p, Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física e Química de São Carlos, Departamento de Química e Física Molecular, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.

[17] LATTUADA, R. M., PAVEI, P. T., MENEZES, C. T. B., PIAZZA, F. C., Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e toxicidade à *Daphnia magna* em efluentes de drenagem ácida de mina. In: IV Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental, 2005, Ribeirão Preto - SP. Anais do IV Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental, 2005.

[18] LATTUADA, R. M.; MENEZES, C. T. B.; PAVEI, P. T.; Estudo da remoção de toxicidade de efluentes de drenagem ácida de mina tratados por neutralização e flotação com ar dissolvido relacionado com a presença de HPAs. In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2005, Natal - RN. Anais do XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2005.

[19] MACLEAN, M.M. & DOE, K.G. The Comparative Toxicity of Crude and Refined Oils to *Daphnia magna* and *Artemia*. Environ Canada, EE-111, Dartmouth, Nova Scotia, v.64, p., 1989.

[20] MUÑOZ, M.J.; TARAZONA, J.V. Synergistic effect of two-and four-component combinations of the polycyclic aromatic hydrocarbons: phenanthrene, anthracene, naphthalene and acenaphthene on *Daphnia magna*. Bull. Environ. Contam. Toxicol., New York, v.50, p.363 - 368, 1993.

[21] FINGER, S.E.; LITTLE, E.E.; HENRY, M.G.; FAIRCHILD, J.F.; BOYLE, T.P. Comparison of laboratory and field assessment of fluorene--part I: effects of fluorene on the survival, growth, reproduction, and behavior of aquatic organisms in laboratory tests: American Society for Testing and Materials Special Technical Testing Publication 865. ASTM, Philadelphia, p.120-133, 1985.

[22] EDSALL, C.C. Acute toxicities to larval rainbow trout of representative compounds detected in Great Lake fish. Bull. Environ. Contam. Toxicol., v.46, p.173-178, 1991.

[23] ABERNETHY, S.; BOBRA, A.M.; SHIU, W.Y.; WELLS, P.G.; MACKAY, D. Acute lethal toxicity of hydrocarbons and chlorinated hydrocarbons to two planktonic crustaceans: The key role of organism-water partitioning. Aquat Toxicol, v.8, p.163-174, 1986.

-
- [24] NEWSTEAD, J.L. & GIESY, J.P. Predictive models for photoinduced acute toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons to *Daphnia magna*, Strauss (Cladocera, Crustacea). *Environ Toxicol Chem*, v.6, p.445–461, 1987.
- [25] BISHNOI, N.R.; BAJAJ, M.; SHARMA, N.; GUPTA, A.. Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. *Bioresource Technology*, v.91, n.3, p. 305-307, 2004.
- [26] APHA-AWWA-WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th ed. APHA, New York, 2005.
- [27] KNIE, J.L.W. & LOPES, E.W.B. *Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações*. Florianópolis: FATMA, 289 p., 2004.
- [28] CETESB, 1987. *Guia de coleta e preservação de amostras de água*. 1^a ed. São Paulo, 155p.
- [29] GAYDARDJIEV, S.; HADJIHRISTOVA, M.; TICHY, R. Opportunities for using two low-cost methods for treatment of metal bearing aqueous streams. *Minerals Engineering*, v.9; n.9, p.947-964, 1996.
- [30] MOHAN, D.; CHANDER, S. Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite – a low cost sorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, p.1545-1553, 2006.
- [31] CÁNOVAS, C.R.; OLÍAS, M.; NIETO, J.M.; SARMIENTO, M.; CERÓN, J.C. Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel rivers (SW Spain): Factors controlling metal contents. *Science of the Total Environment*, v.373, p.363-382, 2007.
- [32] OLÍAS, M.; CERÓN, J.C.; MORAL, F.; RUIZ, F. Water quality of the Guadiamar River after the Aznalcóllar spill (SW Spain). *Chemosphere*, v.62, n.2, p.213-225, 2006.
- [33] SØNDERGAARD, J., ELBERLING, B., ASMUND, G. Metal speciation and bioavailability in acid mine drainage from a high Arctic coal mine waste rock pile: temporal variations assessed through high-resolution water sampling, geochemical modelling and DGT. *Cold Regions Science and Technology*, v.54, p.89-96, 2008.
- [34] GRAY, N.F. & DELANEY, E. Comparison of benthic macroinvertebrate indices for the assessment of the impact of acid mine drainage on an Irish river below and abandoned Cu-S mine. *Environmental Pollution*, v.155, p.31-40, 2008.
- [35] SALOMONS, W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention: *Journal of Geochemical Exploration*, v.52, p.5-23, 1995.
- [36] BIRD, G.; BREWER, P.A.; MACKLIN, M.G.; SERBAN, M.; BALTEANU, D.; DRIGA, B. Heavy metal contamination in the Aries river catchment, western Romania: Implications for development of the Rosia Montand gold deposit. *Journal of Geochemical Exploration*, v.86, p.26-48. 2005.

-
- [37] MECK, M.; LOVE, D.; MAPANI, B. Zimbabwean mine dumps and their impacts on river water quality-a reconnaissance study. *Physics and Chemistry of the Earth*, v.31, p.797-803, 2006.
- [38] BLACK, A.; CRAW, D. Arsenic, copper and zinc occurrence at the Wangaloa coal mine, southeast Otago. *International Journal of Coal Geology, New Zealand*, v.45, p.181-193, 2001.
- [39] ZHUANGA, P.; MCBRIDE, M. B.; XIAO, H.; LIA, N.; LIA, Z. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. *Science of the Total Environment*, v.407, p.1551-, 2009.
- [40] NIETO, J.M.; SARMIENTO, A. M.; OLÍAS, M.; CANOVAS, C. R.; RIBA, I.; KALMAN, J.; ANGEL, T. D. Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel Rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. *Environment International*, v.33, p. 445-455, 2007.
- [41] BALISTRERI, L.S.; SEAL, R. R.; PIATAK, N. M.; PAUL, B. Assessing the concentration, speciation, and toxicity of dissolved metals during mixing of acid-mine drainage and ambient river water downstream of the Elizabeth Copper Mine, Vermont. *Applied Geochemistry*, v.22, p.930-952, 2007.
- [42] TAYLOR, M. P. Distribution and storage of sediment-associated heavy metals downstream of the remediated Rum Jungle Mine on the East Branch of the Finnis River, Northern Territory. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 92, p.92, p.55-72, 2007.
- [43] REIMANN, C.; CARITAT, P.; *Chemical Elements in the Environment*, Springer, Heiderberg, 1998.
- [44] MENDES, J. Caracterização dos Efluentes Líquidos, em termo de Ecotoxicidade, gerados na disposição de RSU nos aterros do entorno de Criciúma – SC. 2004. 85f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma.
- [45] NELSON, D. A., CALABRESE, A., MACINNES, J. R. Mercury stress on juvenile bay scallops, *Argopecten irradians*, under various salinity-temperature regimes. *Mar. Biol.*, v.43, p.293-297, 1977.
- [46] KAMLET, M.J.; DOHERTY, R.M.; ABRAHAM M.H.; CARR, P.W.; DOHERTY R.F.; TAFT, R.W. Linear Solvation Energy Relationships. 41. Important differences between aqueous solubility relationships for aliphatic and aromatic solutes. *J. Phys. Chem.*, v.91, p.1996-2004, 1987.
- [47] TIMOTHY J.W.; WILLIAM E.R. Evolution of cadmium resistance in *Daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem*, v.24, n.9 p.2341-2349, 2005.

-
- [48] PAGANI, F. P.; VIANA, E.; SCHULZ, H. E.; COSTA, M. M.; CASAGRANDE, E. Lixões inativos na região carbonífera de Santa Catarina: análise dos riscos à saúde pública e ao meio ambiente. *Ciênc. saúde coletiva*, v.12, n.1, 2007.
- [49] CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT (CCME), "Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life" Winnipeg, Manitoba, 2001.
- [50] HARRIS, D.C.; *Quantitative Chemical Analysis*, 5th ed., W.H. Freeman and company, New York, 1998.
- [51] SAWYER, C.N.; MCCARTY, P.L.; PARKIN, G.F.; *Chemistry for Environmental Engineering*, 4th ed., McCarty–Hill Book Company, New York, 1994.
- [52] FARKAS, A.; SALÁNKI, J.; SPECZIÁR, A.; Age-and size-specific patterns of heavy metals in the organs of freshwater fish *Abramis brama* L. populating a low-contaminated site. *Water Research*, v.37, p.959-964, 2003.
- [53] NOAA Technical Memorandum NMFS-NE-157, Contaminant Levels in Muscle of Four Species of Recreational Fish from the New York Bight Apex, 2000.
- [54] SOUZA, M. O. Etude des mecanismes d'hydroliquefaction du charbon en presence de catalyseurs au fer, au molybdene et a l'etain, TESE DE DOUTORADO, Université Claude Bernard Lyon Institut de Recherches Sur La Catalyse, UCBL-IRC, França, 140p., 1987.
- [55] PEDROSA, R.C.; GEREMIAS, R.; BENASSI, J.C.; FÁVERE, V. T.; STOLBERG, J.; MENEZES, C. T. B.; LARANJEIRA, M. C. M.; Remediation of coal mining wastewaters using chitosan microspheres. *Environmental Technology*, V.24, P.1509, 2003.
- [56] EL QADA E. N., ALLEN S.J. GAVIN M., WALKER G.M. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons, *Chem. Eng. J.*, v.135, n.3, p.174-184, 2008.
- [57] QUESADA-PEÑATE, I.; JULCOUR-LEBIGUE, C.; JÁUREGUI-HAZA; U.J.; WILHELM, A.M.; DELMAS, H.; Comparative adsorption of levodopa from aqueous solution on different activated carbons, *Chem. Eng. J.*, v.183, p.183-188, 2009.
- [58] MD. ZAHANGIR, A.; AMEEM, E. S.; MUYIBI, S. A.; KABBASHI, N. A.; The factors affecting the performance of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunches for adsorption of phenol N.A., *Chem. Eng. J.*, v.155, p.191-198, 2009.
- [59] JIA, Y.; WANG, R.; FANE, A.G.; Atrazine adsorption in water by powdered activated carbon-improved mass transfer by bubbling, *Chem. Eng. J.*, v. 116, p.53-59, 2006.
- [60] DEMIRBAS, E.; DIZGE, N.; SULAK, M.T.; KOBYA, M. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. *Chem. Eng. J.*, v.148, p.480-487, 2009.

-
- [61] SCHNEIDER, R.M.; CAVALIN, C.F.; BARROS, M.A.S.D.; TAVARES, C.R.G. Adsorption of Chromium Ions in Activated Carbon. *Chem. Eng. J.*, v.132, p. 355-362, 2007.
- [62] GERÇEL, Ö. AND GERÇEL, H.F. Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*. *Chemical Engineering Journal*, v.132, n.1-3, p.289-297, 2007.
- [63] YIN, C.Y.; AROUA, M.K.; DAUD, W.M.A. W. Fixed-bed adsorption of metal ions from aqueous solution on polyethyleneimine-impregnated palm shell activated carbon, *Chem. Eng. J.*, v.148, p.8-14, 2009.
- [64] GUPTA, V. K.; ALI, I.; *Encyclopedia of Surface and Colloid Science: Adsorbents for water treatment: Low-cost alternatives to carbon*, Marcel Dekker, p.136-166, 2002.
- [65] HAMEED, B.H.; TAN, I.A.W.; AHMAD, A.L.; Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Chem. Eng. J.*, V. 144, P. 235-244, 2008.
- [66] CHANDRA, T.C.; MIRNA, M.M.; SUDARYANTO, Y.; ISMADJI, S.; Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: Studies of adsorption equilibrium and kinetics, *Chem. Eng. J.*, v.127, p.121-129, 2007.
- [67] LUA, A.C.; YAN, T.; Theoretical and experimental SO₂ adsorption onto pistachio-nut-shell activated carbon for a fixed-bed column, *Chem. Eng. J.*, v.155, p.175-183, 2009.
- [68] DEMIRAL, H.; DEMIRAL, İ.; TÜMSEK, F.; KARABACAĞOĞLU, B. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. *Chem. Eng. J.*, v.144, p.188-196, 2008.
- [69] TAN, I.A.W.; HAMEED, B.H.; AHMAD, A.L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chem. Eng. J.*, v.127, p. 111-119, 2007.
- [70] KUMAR, U.; BANDYOPADHYAY, M. Fixed bed column study for Cd (II) removal from wastewater using treated rice husk. *J. Hazard. Mater.*, v.129, p. 253-259, 2006.
- [71] SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I.M. Optimization of parameters for adsorption of metal ions onto rice husk ash using Taguchi's experimental design methodology. *Chem. Eng. J.*, v.140, p.136-144, 2008.
- [72] LATAYE, D. H.; MISHRA, I. M.; MALL, I. D. Adsorption of α -picoline onto rice husk ash and granular activated carbon from aqueous solution: Equilibrium and thermodynamic study. *Chem. Eng. J.*, v.147, p.139-149, 2009.
- [73] PETRONI, S.L.G.; PIRES, M.A.F.; MUNITA, C.S. de zinco e cádmio em colunas de turfa. *Quim. Nov.*, v.23, p.477-481, 2000.

-
- [74] HO, Y. S. & MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.*, v.70, p.115-124, 1998.
- [75] MOHANA, D.; CHANDER, S.; Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite—A low cost sorbent, *Journal of Hazardous Materials*, v.137, p. 1545–1553, 2006.
- [76] GAYDARDJIEV, S.; HADJIHRISTOVA, M.; TICHY R.; Opportunities for using two low-cost methods for treatment of metal bearing aqueous streams, *Minerals Engineering*, v.9, p.947-964, 1996.
- [77] SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W., LANGFORD, C.H. *Inorganic Chemistry*, 2nd Ed., Oxford: Oxford University Press, 1998.
- [78] NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. IR, XRD and SEM studies on the mechanism of adsorption of dyes and phenols by coir pith carbon from aqueous phase. *Microchem. J.*, v.82, p.43-48, 2006.
- [79] MARTIN, R.B. Practical hardness scales for metal ion complexes. *Inorg. Chim. Acta.*, v.339, p.27-33, 2002.
- [80] TARLEY, C.R.T.; ARRUDA, M.A.Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere*, v.54, p.987-995, 2004.
- [81] ROZADA, F.; OTERO, M., PARRA, J.B.; MORÁN, A.; GARCÍA, A.I.; Producing adsorbents from sewage sludge and discarded tyres: Characterization and utilization for the removal of pollutants from water. *Chem. Eng. J.*, v.114, p.161-169, 2005.
- [82] CHUAH T.G., JUMASIAH A., AZNI I., KATAYON S., THOMAS CHOONG S.Y. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*, v.175, p. 305-316, 2005.
- [83] MONTANHER, S.F.; OLIVEIRA, E.A.; ROLLEMBERG, M.C.; *J. Hazard. Mater.* Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran, v.117, n. 2-3 p.207-211, 2005.
- [84] SARIOGLU, M.; ATAY, Ü.A.; CEBEC, Y. Removal of copper from aqueous solutions by phosphate rock. *Desalination*, v.181, p.303-311, 2005.
- [85] YANG R. T.; *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New Jersey 410p., 2003.
- [86] VASANTH, K., SIVANESAN, S. Sorption isotherm for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear methods. *Dyes and Pigments*, v.72, n.1, p.130, 2007.

-
- [87] WONG, K. K.; LEE, C. K.; LOW, K. S.; HARON, M. J. Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk, *Process Biochem.*, v.39, p.437-445, 2003.
- [88] HANZLÍK, J.; JEHLIČKA, J.; ŠEBEK, O.; WEISHAUPTOVÁ, Z.; MACHOVIČ, V. Multi-component adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials. *Water Res.*, v.38, p.2178-2184, 2004.
- [89] KURNIAWAN, T.A.; CHAN, G.Y.S.; LO, W.-H.; BABEL, S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environ.*, v.366, n. 2-3, p.409-426, 2006.
- [90] S.X., X. CHEN , CHEN X.Y., LIU Z.F. ; WANG H.L.; Activated carbon with excellent chromium(VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification, *J. Hazard. Mater.*, v.141 , n.1, p.315–319, 2007.
- [91] ÜÇER, A.; UYANIK, A.; AYGÜN, Ş.F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon, *Sep. and Purif. Technol.*, v.47, p.113-118, 2006.
- [92] AHMAD B.J.; CHENG W.H.; LOW W.M.; ALI N.A.; NOOR, M.J.M.M. Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. *Desalination and the Environ.*, v. 182, n.1-3, p.347-353, 2005.
- [93] ONGANER, Y., TEMUR, Ç. Adsorption dynamics of Fe(III) from aqueous solutions onto activated carbon, *J. of Colloid and Interface Science*, v. 205,p.241-244, 1998.
- [94] KADIRVELU, K.; SENTHILKUMAR, P.; THAMARAISELVI, K.; SUBBURAM, V. Activated carbon prepared from biomass as adsorbent: elimination of Ni(II) from aqueous solution, *Bioresour. Technol.*, v.81, p.87-90, 2002.
- [95] ÁLVAREZ-MERINO, M.A.; LÓPEZ-RAMÓN, V.; MORENO-CASTILLA, C. A study of the static and dynamic adsorption of Zn(II) ions on carbon materials from aqueous solutions. *J. of Colloid and Interface Science*, v.288, n.2, p.335-341, 2005.
- [96] BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals. *Water Res.*, v.33, n.11, p.2469-2479, 1999.
- [97] GUO, Y.; QI J.; YANG, S.; YU, K.; WANG, Z.; XU, H. Adsorption of Cr (VI) on micro and mesoporous rice husk based active carbon. *Mater. Chem. and Phys.*, v.78, n.1, p.132-137, 2003.
- [98] KUMAR, U.; BANDYOPADHYAY, M.; Fixed bed column study for Cd (II) removal from wastewater using treated rice husk. *J. Hazard. Mater*, v.129, p.253-259, 2006.
- [99] MA, W.; TOBIN, J. M. Determination and modelling of effects of pH on peat biosorption of chromium, copper and cadmium, *Biochem. Eng. J.*, v.18, p.33-40, 2004.

-
- [100] IN, F.; WEN, B.; SHAN X.; XIE, Y.; LIU, T.; ZHANG, S.; KHAN, S.U. Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat. *Environmental Pollution*, v.144, p.669–680, 2006.
- [101] GILES, C. H. et al.; Studies in adsorption: part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, v. 111, p. 3973-3993, 1960.
- [102] COLTHUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLEY, S.E.; Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Third Edition, Academic Press, 1990.
- [103] ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas; NBR 10004: Resíduos Sólidos – Classificação, Rio de Janeiro, 2004.
- [104] ZHANG, J.; LIU, J.; LI, C.; JIN, Y.; NIE, Y.; LI, J. Comparison of the fixation effects of heavy metals by cement rotary kiln co-processing and cement based solidification/stabilization. *Journal of Hazardous Materials*, V.165, P.1179-1185, 2009.
- [105] ZHOU, Q.; MILESTONE, N. B.; HAYES, M.; An alternative to Portland cement for waste immobilisation – the calcium sulfoaluminate cement system. *J. Hazard. Mater.*, v.136, p.120-129, 2006.
- [106] EL-KAMASH, A. M.; EL-NAGGAR, M. R.; EL-DESSOUKY, M. I. Immobilization of cesium and strontium radionuclides in zeolite-cement blends. *J. Hazard. Mater.*, v.136, p.310-316, 2006.
- [107] MOON, D. H.; GRUBB, D. G.; REILLY, T. L.; Stabilization/solidification of selenium-impacted soils using portland cement and cement kiln dust, *journal of hazardous materials*, v. 168, p.944-951, 2009.
- [108] RAO, G.A.; Investigations on the performance of silica fume-incorporated cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, v.33, n. 11, p.1765-1770, 2003.
- [109] ABNT-NBR 5739 (1994) – “Concreto – ensaio de compressão de corpo de prova cilíndrico”, Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro.
- [110] ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 12025: Solo-cimento - Ensaio de compressão simples de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 1990. 2p.
- [111] ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 8491: Tijolo maciço de solo-cimento. Rio de Janeiro: ABNT, 1984d. 4p.
- [112] WASTEWATER ENGINEERING: treatment and reuse, 4 th ed. Boston, McGraw-Hill, 2003.
- [113] TEIXEIRA, C. P. A. B. ; JARDIM, W. F. Estudo comparativo de tipos diferentes de Processos Oxidativos Avançados, Campinas, (Tese de Doutorado em Engenharia

Civil): Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 2002.

[114] EVGENIDOU, E.; BIZANI, E. CHRISTOPHORIDIS, C.; FYTIANOS, K.; Heterogeneous photocatalytic degradation of prometryn in aqueous solutions under UV-Vis irradiation. *Chemosphere*, v.68, p.1877-1882, 2007.

[115] NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Foto-catálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. *Química Nova*, v. 21, p. 69-72, 1998.

[116] INAGAKI, M.; KOJIN, F.; TRYBA, B.; TOYODA, M.; Carbon-coated anatase: the role of the carbon layer for photocatalytic performance. *Carbon*, v.43, p.1652-1659, 2005.

[117] WANG, Y; MA W; CHEN, C; HU, X; ZHAO, J; YU, J.C. TÍTULO. *Applied Catalysis B.: Environmental*, v.75, p.256-, 2007.

[118] BANDALA, E. R; PELAEZ, M. A; SALGADO, M. J; TORRES, L.; Degradation of sodium dodecyl sulphate in water using solar driven fenton-like advanced oxidation processes. *Journal of hazardous materials*, V.151, P.578-584, 2008.

[119] SEGURA, C; ZAROR, C; MANSILLA, H. D; MONDACA, M. A. Imidacloprid oxidation by photo-fenton reaction. *Journal of Hazardous Materials*, v.150, p.679-686, 2008.

[120] ALNUAIMI, M. M; RAUF, M.A; ASHRAF, S.S.; A comparative study of Neutral Red decoloration by photo-Fenton and photocatalytic processes. *Dyes and Pigments*, v.76, p.332-337, 2008.

[121] MAITHA, M. A.; RAUF, M.A.; ASHRAF, S. S. A comparative study of Neutral Red decoloration by photo-Fenton and photocatalytic processes. *Dyes and Pigments*, v.76, p.332-337, 2008

[122] OLLER, I.; MALATO, S.; SANCHEZ-PEREZ, J.A; MALDONADO, M.I; GASSO R. Detoxification of wastewater containing five common pesticides by Solar AOPs-Biological coupled system. *Catalysis Today*, v.129, p.69-78, 2007.

[123] YETILMEZSOY, K; SAKAR, S. Improvement of COD and Color Removal from UASB Treated Poultry Manure Wastewater Using Fenton's Oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 151, p.547-558, 2008.

[124] XU, M.; WANG, Q.; HAO, Y. Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, v.148, p.103-109, 2007.

[125] MACEDO, L.C; PAULI, E.D; MANECHENI, B.P; ZAIA, D.A.M; SANTANA, H. Remediação de águas residuais por fotocátalise heterogênea: Estudo dos parâmetros experimentais aplicados a fotocátalise eletroquímica Seminário: Ciências Exatas e Tecnológicas. *Londrina*, v.27, n.1, p. 11-21, jan./jun.2006.

-
- [126] ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. Química Nova, v.21, n.3, p.319-325, 1998.
- [127] FERREIRA, I.V.L; DANIEL, L.A. Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. Engenharia Sanitária e Ambiental, v.9, n.4, p.335-342, 2004.
- [128] SANCHEZ, E.; LOPEZ, T.; Effect of the preparation method on the band gap of titania and platinum-titania sol-gel materials. Materials Letters, v.25, p.271-275, 1995.
- [129] HOUAS A., LACHHEB H., KSIBI M., ELALOUI E., GUILLARD C. e HERRMANN JEAN-MARIE, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. Applied Catalysis B: Environmental, v.31, p.145-157, 2001.
- [130] INAZAKE, T.H & BIDOIA, E.D. Tratamento fotocatalítico de efluente simulado contendo fenol utilizando TiO₂ P25 Degussa. Arq. Inst. Biol., v.71, p.1-749, 2004.
- [131] HORN, M; SCHWERDTFEGER, C.F; MEAGHER, E.P.; Refinement of the structure of anatase at several temperatures, Zeitschrift fur Kristallographie, v.136, p.273-281, 1972.
- [132] MEAGHER, E.P. & LAGER, G.A. Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs: refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature. The Canadian Mineralogist, v.17, p.77-85, 1979.