

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

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

Magnésia Cáustica como Barreira Permeável Reativa no Tratamento de Águas Subterrâneas
Contaminadas por Drenagem Ácida de Minas

Isabela Holtermann Lagreca

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Porto Alegre

2002

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

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

Magnésia Cáustica como Barreira Permeável Reativa no Tratamento de Águas Subterrâneas
contaminadas por Drenagem Ácida de Minas

Isabela Holtermann Lagreca

Engenheiro Químico, M. Sc.

Trabalho realizado no Laboratório de Processamento Mineral do Departamento de Engenharia Metalúrgica (EE-UFRGS), dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, em cooperação com o Departament d'Enginyeria Química da Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Barcelona (ETSEIB), da Universitat Politècnica de Catalunya.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Porto Alegre

2002

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Metalurgia Extrativa, e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e Co-Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador:

Prof. Dr-Ing. Carlos Hoffmann Sampaio

Co-Orientador:

Prof. Dr. José Luis Cortina Pallás (UPC-Espanha)

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Gelsa Edith Englert – PPGEM

Prof. Dr. Magda Galant François - ULBRA

Prof. Dr. Rubens Muller Kautzmann - ULBRA

Prof. Dr. Washington Aliaga - PPGEM

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe

Coordenador do PPGEM

Porto Alegre, outubro de 2002.

Para chegares a saborear tudo, não queiras encontrar sabor em coisa alguma.

Para chegares a possuir tudo, não queiras possuir coisa alguma.

Para chegares a ser tudo, não queiras ser coisa alguma.

Para chegares a saber tudo, não queiras saber de coisa alguma.

Para chegares ao que gostas, hás de ir por onde não gostas.

Para chegares ao que sabes, hás de ir por onde nada sabes.

Para vires ao que possuis, hás de ir por onde não possuis.

Para chegares ao que és, hás de ir por onde não és.

Quando reparas em alguma coisa, deixas de arrojá-te ao todo.

Porque para vir de todo a tudo, hás de negar-te de todo em tudo.

E quando vires a tudo ter, hás de tê-lo sem nada querer.

Santa Teresa de Ávila – Primeira Doutora da Igreja Católica

À minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio, por dezenas de razões, mas principalmente pela confiança depositada que permitiu que eu perseguisse meus sonhos, muito obrigado.

Ao Prof. Dr. José Luis Cortina, por me haver acolhido na UPC e dentro do Projeto Pyramid, possibilitando a realização de toda a parte experimental deste trabalho em seu laboratório e pelas sugestões e correções à redação desta tese.

À CAPES, pelas bolsas de estudos, tanto no Brasil como na Espanha, através da modalidade Doutorado-Sandwich.

À União Européia, financiadora do projeto PIRAMID (Passive In-situ Remediation of Acidic Mine and Industrial Drainage), dentro do programa Energy, Environment and Sustainable Development Program 2000, no âmbito do qual o presente trabalho foi realizado.

À empresa Magnesitas Navarras S.A., pela cedência das amostras utilizadas neste trabalho, bem como de alguns dados analíticos.

Ao laboratório de microscopia eletrônica da ETSEIB-UPC, liderado por Montse Marsall, agradeço por sua amabilidade e boa-vontade nas muitas e produtivas horas de análise no microscópio eletrônico de varredura e microsonda.

Ao Instituto Jaume Almera de Ciências de La Tierra, em Barcelona, pela realização das análises de difratometria de Raios-X.

A Carlos Ayora, pelo auxílio com as ferramentas de modelamento matemático de transporte reativo e pelas sempre produtivas discussões.

Aos colegas do LAPROM, tanto na matriz portoalegrense como na sucursal européia, do biênio 2000-2001, pela amizade e companheirismo.

Muchas gracias a mis amigos, compañeros y profesores en el Departamento d'Enginyeria Química de la UPC, por su amabilidad, buena acogida y ambiente tanto en el lab cuanto en nuestras felices oportunidades de celebración.

Muchísimas gracias a Sergio Sanllorente por su rigurosa ejecución de los análisis al ICP, por su paciente auxilio al introducirme a los distintos aparatos del laboratorio y por su hombro amigo al que tantas veces he recurrido, siempre generosamente ofrecido.

El esfuerzo personal de las entonces estudiantes de ingeniería Sonia Lorenzo Brito y Concepción Ruiz-Oriol hizo con que este trabajo fuera posible. Muchas gracias, chicas!

À Dra. Magda Galant François, pela amizade, cafés e cigarros e o incansável auxílio na redação desta tese.

Do capítulo “o coração nunca esquece”: como viver em Barcelona sem os residentes da calle Muntaner, 57Bis???. A Viviana Ponzó, Edilaine de Aguiar e Carlos Wild, meu carinho para sempre.

A todos os amigos em todos os momentos, pelo carinho dedicado.

A todos os que por desventura não foram citados anteriormente, meus mais sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
RESUMO.....	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
2.1. CONTAMINANTES INORGÂNICOS GERADOS NA MINERAÇÃO – DAM.....	07
2.2. ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	15
2.3. BARREIRAS PERMEÁVEIS REATIVAS.....	21
2.4. MAGNÉSIA E ÓXIDO DE MAGNÉSIO	30
2.5. TÓPICOS DE QUÍMICA DO AMBIENTE AQUÁTICO	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1. MATERIAIS	45
3.1.1. Magnésia Cáustica Calcinada.....	45
3.1.2. Óxidos e hidróxidos sintéticos.....	51
3.2. MÉTODOS.....	54
3.2.1. Preparo de soluções e análises de elementos metálicos	54
3.2.2. Sistema de medida de pH	55
3.2.3. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microsonda eletrônica (EDS)	55
3.2.4. Determinação das constantes de equilíbrio de dissolução.....	55
3.2.5. Determinação das velocidades de dissolução.....	57
3.2.6. Caracterização dinâmica da magnésia cáustica em colunas.....	59
3.2.6.1. Coluna com solução polimetálica.....	59
3.2.6.2. Colunas monometálicas.....	60
3.2.6.3. Colunas com ferro para eliminação de As.....	61
3.2.7. Estudos de porosidade da coluna.....	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65

4.1 DISSOLUÇÃO DE MAGNÉSIA CÁUSTICA. INTERPRETAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE DISSOLUÇÃO.....	66
4.2. DETERMINAÇÃO DAS VELOCIDADES DE DISSOLUÇÃO.....	78
4.2.1. Reatores em meio quase neutro.....	87
4.2.2. Reatores em meio ácido.....	89
4.3. CARACTERIZAÇÃO DINÂMICA DA MAGNÉSIA CÁUSTICA EM COLUNAS	95
4.3.1. Colunas monometálicas.....	98
4.3.1.1. Manganês e Cromo.....	98
4.3.1.2. Cádmio, Chumbo, Zinco e Cobre.....	105
4.3.1.3. Mercúrio e Arsênio.....	114
4.3.2. Coluna com solução polimetálica.....	121
4.3.3. Estudos de porosidade da coluna.....	129
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	134
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142
ANEXOS	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Aplicações de barreiras redox à base de ferro elementar na remoção de contaminantes inorgânicos (Morrison, 1998).....	25
Tabela 2. Condições de produção e características dos produtos finais (Maniocha, 1987)	28
Tabela 3. Magnesita Calcinação Qualidade L (Magna L).	49
Tabela 4. Água ácida empregada nos testes em coluna.....	59
Tabela 5. Colunas unimetálicas, soluções influentes	61
Tabela 6. Colunas com sílica para avaliação temporal de porosidade.	62
Tabela 7. Resumo da hidrólise de Mg^{2+} a 298K (Baes e Messmer, 1976).....	68
Tabela 8. Constantes termodinâmicas de dissolução de óxido de magnésio. Material testado: MgO 99% (replicata A).....	70
Tabela 9. Constantes de equilíbrio de dissolução obtidas no presente trabalho.....	71
Tabela 10. Dissolução de Magna L a diferentes vazões de fluido	80
Tabela 11. Velocidades de dissolução em função de pHi e de pHee (magnésia cáustica)	82
Tabela 12. Velocidades de dissolução em função do pH inicial e de pHee para óxido de magnésio comercial (99% MgO).....	83
Tabela 13. Dissolução de magnésia para altos valores de vazão.	85
Tabela 14. Dissolução de Magna L, relação molar Mg/OH.....	87
Tabela 15. Dissolução em coluna de Magna L com e sem sulfato.....	96
Tabela 16. Eliminação de As - Coluna 1	118
Tabela 17. Eliminação de As - Coluna 2.....	119
Tabela 18. Porosidades relativas.	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 01. Barreira permeável reativa.....	19
Figura 02. Estrutura cristalina do MgO.....	28
Figura 03. Consumo anual de magnésio nos EUA (1994).....	29
Figura 04. Vista geral da fábrica da Martin Marietta.....	29
Figura 05. Cátions em água em função de pH. $C_{tot}=10^{-3}$ mol. L ⁻¹	36
Figura 06. Cromo em função do pH para diferentes valores de C_{rtot}	37
Figura 07. Solubilidade de cátions metálicos.....	38
Figura 08. Formação de complexos cátion-superfície.....	39
Figura 09. Aspecto das bancadas e planta de cominuição. Mina de Eugui.....	45
Figura 10. Planta de cominuição. Mina de Eugui.....	46
Figura 11. Interior do forno de magnésia cáustica. Magnesitas Navarras, S.A.....	46
Figura 12. Fábrica de Zubiri, Magnesitas Navarras S.A.....	47
Figura 13. Fluxograma de beneficiamento – Magnesitas Navarras, S.A.....	48
Figura 14. Peneira de lavagem do tanque de meio-denso, fração grosseira.....	49
Figura 15. Magna L (fração > 0,8 mm).....	50
Figura 16. Magna L (fração < 0,8 mm).....	50
Figura 17. Análise por microsonda eletrônica da seção polida de uma partícula de magnésia cáustica (Magna L).....	52
Figura 18. Análise por microsonda eletrônica da seção polida de uma partícula de magnésia cáustica (Magna L).....	53
Figura 19. Corte transversal do reator CSTR utilizado nos estudos cinéticos.....	57
Figura 20. Diagrama logarítmico de equilíbrio do Mg em função do pH.....	68
Figura 21. Evolução dos valores de concentração de Mg e pH com o tempo, comparado com o termodinamicamente previsto.....	72
Figura 22. Difratoograma do sólido após equilíbrio de MgO (comercial) em meio aquoso a $pH_i=3$	75
Figura 23. Difratoograma do sólido restante após equilíbrio da magnésia em $pH_i=6$	75
Figura 24. Difratoograma do sólido resultante do equilíbrio da magnésia em $pH_i=3$	76

Figura 25. Dissolução em estado estacionário de magnésia	79
Figura 26. Dissolução de magnésia em $pH_i=6$	81
Figura 27. Velocidade de dissolução em função do pH_{ee} para elevadas vazões	84
Figura 28. Dependência entre $\log r$ e pH para diferentes ensaios.	86
Figura 29. Cristalitos na superfície de partículas provenientes de um reator com $pH_i=6$, constituindo uma camada coesa de brucita	89
Figura 30. Cristalizações de brucita e portlandita sobre uma partícula oriunda de um reator com $pH_i=6$	89
Figura 31. Partícula de magnésia em equilíbrio com a atmosfera.	90
Figura 32. Partícula de um reator com $pH_i=3$	90
Figura 33. Partícula tratada em reator ácido ($pH_i=3$) superficialmente corroída.	91
Figura 34. Imagens MEV. Reator com magnésia, $pH_i=2$	91
Figura 35. Partícula oriunda de um reator com $pH_i=3$	92
Figura 36. Comparação com (a) Pokrovsky et al (2001) e (b) Vermilyea (1969).	93
Figura 37. Dissolução de Magna L em água ácida ($pH=3$).	95
Figura 38. Dissolução de Magna L em meio ácido com sulfatos	96
Figura 39. Curva de ruptura para Mn.	99
Figura 40. Gráfico log-log de Mn em sistema aquoso.	99
Figura 41. Estruturas romboédricas e reticulares encontradas na coluna de Mn	100
Figura 42. Aspecto geral do precipitado de Mn.	101
Figura 43. Cristal pseudo-hexagonal encontrado abundantemente na coluna de Mn	101
Figura 44. Mapas EDS de partículas oriundas da coluna monometálica de Mn.	103
Figura 45. Curvas de ruptura determinada para a coluna de Cr.	104
Figura 46. Gráfico log-log de Cr em sistema aquoso.	105
Figura 47. Gráfico log-log de Cd em sistema aquoso.	106
Figura 48. Variação de pH e concentração de Cd na coluna monometálica.	106
Figura 49. Placa amorfa fraturada de Cd e O sobre partícula de magnésia.	107
Figura 50. Cristalizações romboédricas de Cd e O.	108
Figura 51. Cristalizações planiformes com menores teores de O.	108
Figura 52. Cristalizações de Cd com diferentes morfologias.	109
Figura 53. Gráfico log-log de Pb em sistema aquoso.	109
Figura 54. Curva de ruptura e pH para chumbo.	110

Figura 55. Gráfico log-log de Zn em meio aquoso.	111
Figura 56. Curva de ruptura e pH para a coluna de Zn.	112
Figura 57. Curva de ruptura e pH para a coluna de Cu	112
Figura 58. Cristais monoclinicos de brochantita	113
Figura 59. Brochantita circundada por cristais de brucita.....	113
Figura 60. Diagrama Cu-Sulfato-pH.	114
Figura 61. Curva de ruptura e pH para a coluna de Hg.....	115
Figura 62. Gráfico log-log de Hg em meio aquoso.	115
Figura 63. Eficiência de eliminação de mercúrio em coluna.	116
Figura 64. Curva de ruptura e pH para a coluna de As.	116
Figura 65. Diagramas de equilíbrio Ca-AsO ₄	117
Figura 66. pH e Concentração metálica efluente da coluna polimetálica	121
Figura 67. Cristais em forma de “flor” ou “rosa” ricos em Zn.....	122
Figura 68. Cristais contendo Cu, Mg e O sobre uma placa rica em Mg e Cu	123
Figura 69. Cristais de Mg(OH) ₂ como “cachopas de hortênsias”	123
Figura 70. Partícula inteiramente recoberta por uma camada verde (Mn, Zn e Cd)	124
Figura 71. Camada verde com crescimentos de Zn (óxido ou hidróxido)	124
Figura 72. Dissoluções ou recristalizações da massa amorfa mostrada na figura 70.....	125
Figura 73. Cristais contendo principalmente As, Zn e Cu.	125
Figura 74. Cristal transparente de Zn(OH) ₂	126
Figura 75. Partícula “marrom” da entrada da coluna, recoberta de camada amorfa rica em As, Cu e Zn	126
Figura 76. Difratoograma do sólido da coluna 100% magnésia	127
Figura 77. Difratoograma do sólido da coluna 100% magnésia	127
Figura 78. Concentração de Zn efluente nas colunas Magna L-sílica.....	129
Figura 79. Curvas de ruptura de traçador para a coluna 1	130
Figura 80. Curvas de ruptura de traçador para a coluna 2.....	130
Figura 81. Curvas de ruptura de traçador para a coluna 3.....	131
Figura 82. Curvas de ruptura de traçador para a coluna 4.....	131
Figura 83. Variação relativa e temporal das porosidades para as 4 colunas	132

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo analisar o emprego de magnésia cáustica no tratamento de águas subterrâneas contaminadas por drenagem ácida de minas, sob a forma de barreiras permeáveis reativas.

Foram calculados parâmetros termodinâmicos e cinéticos da dissolução em solução aquosa, em relação aos óxidos contidos. As constantes de equilíbrio do produto de solubilidade apresentavam valores muito próximos aos dos respectivos hidróxidos, provavelmente devido a efeito de tamanho de partícula. Mesmo após longo período de estabilidade do sistema, encontrou-se periclásio no sistema reacional com magnésia, indicando que existe ou equilíbrio entre periclásio e brucita, ou que o núcleo da partícula permanece sem reagir e a reação se dá predominantemente na superfície da mesma, com a formação de um intermediário de dissolução (hidróxido). Propôs-se um modelo de dissolução, com a seguinte premissa: o periclásio e a cal presentes na magnésia se hidratam rapidamente ao entrar em contato com a água. O óxido e o hidróxido de cálcio se dissolvem mais rápido e antes que os de magnésio, de forma que, quando o sistema está equilibrado, a superfície da partícula estaria possivelmente isenta de portlandita e inteiramente recoberta por uma camada de brucita.

A reação, estudada em reatores CSTR em diferentes valores de pH e velocidade de fluido, apresenta diferentes mecanismos de acordo com o pH de entrada. Os resultados indicam um regime misto de controle de reação.

A capacidade de neutralização de correntes ácidas e ricas em metais pesados foi testada em colunas e verificou-se uma perda significativa de permeabilidade na coluna com a introdução de altas vazões de correntes ácidas. Por isso optou-se por conduzir todos os testes em pH aproximadamente neutro, simulando um pré-tratamento biológico ou por calcita e o uso de magnésia em estágio de polimento. A capacidade de retenção varia de acordo com o metal, sendo máxima para Mn e Cr, intermediária para Cd, Zn, Cu e Pb e muito boa, dentro das limitações termodinâmicas, para Hg. O único elemento que não pôde ser retido unicamente por magnésia foi o As, porém a inclusão de apenas 5% de materiais ferrosos possibilitou a eficiência de remoção.

Descobriu-se que em uma coluna com 50% de inertes a remoção de metais pesados é eficiente, mantendo-se a variação de porosidade em limites aceitáveis (< 10%).

ABSTRACT

This work aimed at to evaluate the efficiency of caustic magnesia in the passive remediation of DAM-contaminated groundwater, as a permeable reactive barrier.

Thermodynamical and kinetic parameters for the dissolution of magnesia in aqueous solutions were determined, in relation to each oxide contained in the sample. Solubility constants presented values closer to those already determined for the respective hydroxide, probably due to particle size effects. Even after a long reaction time, important amounts of periclase remain in the system, indicating that a pseudo-equilibrium state between periclase and brucite was reached, or that the particle's core remains unreacted and the reaction proceeds preferentially at the particle's surface, with the formation of an intermediate (brucite). A dissolution model was presented, which suggests that periclase and lime from magnesia quickly hydrate in contact with water. Calcium oxide and hydroxide dissolve before and faster than those of magnesium, and when the system reaches the equilibrium, the particle's surface would be probably portlandite-free and entirely covered by a coherent brucite-like layer.

The reaction was studied in CSTR reactors at different values of pH and fluid flow, and it presents different mechanisms, according to the initial pH. Results indicated a mixed rate-controlling regime.

The capacity for neutralizing acidic and heavy metals-rich streams was tested in columns. An important loss in the column's porosity was verified in the treatment of large flows of acid streams, for that reason all other experiments were conducted at a quasi-neutral pH, simulating a previous treatment by biological or calcite-mediated processes. The metal retention capacity varies between elements, reaching maximum values in columns with single-metal Mn and Cr solutions. This variable presented an intermediate efficiency (around 0,1 mmol.m⁻²) for Cd, Cu and Zn. Thermodynamical restrictions applied, the retention of Hg was close to 100%. The only element that couldn't be retained by magnesia alone was As (V), which required that ferrous materials were added to MgO, in a proportion of 5% (v/v).

It was found that a 50% (w/w) mixture with non-reactive material allows that the heavy metals to be withdrawn from the solution, at the same time that the column's porosity varies within an acceptable range (< 10%).

1. INTRODUÇÃO

O ser humano sempre se aproveitou dos recursos naturais existentes ao seu alcance, à medida que adquiria conhecimento e ferramentas para tanto. Sua relação com o meio ambiente sempre teve um caráter predatório, uma vez que depois de extinta a capacidade de caça de uma área, a tribo se deslocava para outros sítios. O advento do sedentarismo agrícola não modificou esse comportamento: o solo era explorado até que se esgotasse sua capacidade de fornecer alimentos e, logo, abandonado.

Um dos setores mais importantes a favorecer a evolução da civilização humana para estágios mais instrumentalizados foi, sem dúvida, a mineração e a metalurgia. Desde a exploração casual das turfeiras para a produção de calor em tempos remotos até o domínio da arte de forjar o metal e com ele construir seus artefatos de guerra e subsistência, o ser humano foi um aluno curioso das Ciências da Terra e da Engenharia. Curioso, porém muito desleixado com seu entorno.

Graças aos mecanismos de auto-regulação e auto-remediação que a Terra possui e ao pequeno impacto relativo causado pelas ações humanas, os danos foram sendo absorvidos e a vida prosseguiu sem maiores danos, como num sistema químico em equilíbrio. Porém a chegada da Revolução Industrial, a mecanização, a demanda por quantidades cada vez maiores de energia e materiais foi deslocando o equilíbrio, uma vez que os danos se sucediam e o sistema não possuía capacidade de absorvê-los imediatamente nem de contrabalançá-los.

Assim, chegamos ao século 21 com reservas naturais limitadas para as próximas gerações, nessas incluídos os mananciais superficiais e subterrâneos de água potável. Previsões pouco otimistas, emitidas por ONGs preocupadas com o meio-ambiente e mesmo pela ONU, apontam para a deficiência no suprimento de água para 70% da população mundial antes de 2050.

Nesse contexto, um dos fatores mais importantes que deveriam ser considerados no momento em que se projeta ou implanta um novo empreendimento é o grau de risco ambiental que o mesmo acarreta. Alguns governos têm adotado a taxação do uso de água e a penalização financeira do poluidor. É o preço que se está pagando por uma atitude tradicionalmente impensada e ambientalmente irresponsável. A minimização de emissões e mesmo a “emissão zero” deixou de ser uma utopia inalcançável e alvo de chacotas, para se converter em alternativa viável para conquista de mercados e mesmo num compromisso social.

Para se manter econômica e ambientalmente ativa, caberá à indústria mínero-metalúrgica adotar técnicas de lavra mais eficientes, projetar novos produtos e processos que

contemplem o uso otimizado de matérias-primas e energia e, sem dúvida, contribuir com sua tecnologia para a remediação do dano já causado.

O trabalho que ora se apresenta pretende contribuir com sua gota d'água neste imenso oceano de medidas necessárias. Junta-se um material mineral conhecido e já intensamente utilizado em muitíssimas e variadas aplicações, a magnésia, e uma nova tecnologia para tratamento “*in situ*” de águas subterrâneas contaminadas, as barreiras permeáveis reativas. Aplica-se a um caso familiar à indústria mineira, a geração de drenagem ácida de minas e uma realidade normalmente minimizada na discussão ambiental, a contaminação dos mananciais subterrâneos pelos efluentes da mineração.

Um acidente mineiro, a ruptura de uma bacia de sedimentação de lodos piríticos na mina de Los Frailes, em Aznalcollar (SO da Espanha) e o derrame de aproximadamente 4 milhões de metros cúbicos de água ácida e 2 milhões de metros cúbicos de lodo tóxico contendo altos teores de metais pesados, afetando mais de 2500 ha de terras cultivadas e 40 km de extensão dos rios Agrio e Guadiamar foi o gérmen deste trabalho.

O parque de Doñana, maior parque natural espanhol, Reserva da Biosfera segundo a UNESCO e habitat de espécies ameaçadas de extinção, está localizado no delta do Rio Guadalquivir, do qual o Guadiamar e o Agrio são tributários, a cerca de 50 km do local onde ocorreu o acidente e encontrava-se ameaçado pelos efeitos do mesmo.

Logo após a remediação emergencial executada na época do acidente para minimizar seus efeitos, começou-se a projetar e estudar a possibilidade de construção de uma barreira geoquímica permeável que detivesse o avanço de uma eventual pluma de contaminação em sub-superfície e protegesse os aquíferos e por conseqüência, o ecossistema do parque de quaisquer influências decorrentes do acidente. Os estudos de caracterização físico-química das misturas reativas foram realizados no Departamento de Engenharia Química da Universidade Politécnica da Catalunha. Os estudos envolveram materiais que já haviam sido consagrados na remediação de poluentes inorgânicos em água subterrânea, nominalmente calcita, ferro metálico e resíduos orgânicos. A barreira de 120 metros de largura, 6 metros de profundidade e 1,4 metros de espessura foi instalada e está em funcionamento desde setembro de 2000.

Uma vez que já se possuía a capacidade analítica e o conhecimento adquirido, surgiu o interesse dentro do grupo de pesquisa em estudar barreiras reativas constituídas por outros minerais, mais especificamente magnésia e apatita, para o tratamento de contaminantes inorgânicos.

O convênio de cooperação e intercâmbio existente entre a UFRGS e a UPC e o financiamento da CAPES possibilitaram a realização parcial deste trabalho nas instalações da universidade espanhola, no período de maio de 2000 a setembro de 2001.

O objetivo geral do trabalho constituiu-se na avaliação de variáveis diretamente relacionadas com o desempenho da magnésia como agente neutralizador de acidez e imobilizador de íons metálicos. Adicionalmente, foram determinadas as constantes termodinâmicas de equilíbrio e as velocidades de reação entre a magnésia e água em diferentes valores de velocidade de fluxo e pH, para servir ao modelamento geoquímico e do transporte reativo de uma futura barreira permeável.

A adequação de desempenho e funcionalidade da magnésia foi avaliada por técnicas de análise química. Técnicas acessórias forneceram dados complementares e ilustrativos. O uso de ferramentas matemáticas, indispensável no entendimento em longo prazo dos fenômenos que têm lugar em reações heterogêneas com longo tempo de contato entre as fases foi integrado aos resultados para servir como subsídio a futuros projetos de engenharia.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo se dedica à revisão da bibliografia recente, indexada ou não, sobre os aspectos mais relevantes envolvidos no presente trabalho. Inicialmente, será revisada a geração de poluentes inorgânicos relacionada à atividade de mineração, enfatizando-se a importância da falta de um gerenciamento eficiente de resíduos sólidos e seu impacto sobre o ambiente, no sub-capítulo 2.1.

O sub-capítulo 2.2 se dedica às águas subterrâneas, apresentando algumas informações genéricas para situar o leitor no contexto do trabalho. Ressalta-se que a tese não se refere especificamente às águas subterrâneas, e sim pretende fornecer subsídios para a utilização de uma nova tecnologia para sua descontaminação.

O sub-capítulo 2.3 reúne a informação disponível sobre barreiras permeáveis reativas (BPR), especialmente no tocante às aplicações já testadas em diferentes escalas e nas características desejáveis e critérios de seleção dos materiais reativos. O leitor interessado nos aspectos geotécnicos relacionados às BPR encontrará subsídios na Internet, no site <http://www.grwtac.org>.

O sub-capítulo 2.4 apresenta a magnésia cáustica como material industrial com múltiplas aplicações que tem a tecnologia ambiental como um mercado alternativo florescente.

Finalmente, o capítulo 2.5 pretende resumir os aspectos da química aquática necessários à elaboração e interpretação da presente tese, especialmente os mecanismos de dissolução de minerais (óxidos em especial) e o comportamento dos cátions de metais pesados em solução.

2.1. CONTAMINANTES INORGÂNICOS GERADOS NA MINERAÇÃO E DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS (DAM)

A geração de resíduos em grandes volumes é inerente à indústria da mineração por sua própria natureza. A partir do momento em que se iniciam as primeiras operações de extração (com a remoção da cobertura estéril), os deslocamentos de sólidos e lodos serão uma constante até o encerramento das atividades da mina. Não são raros os casos em que, após o esgotamento do minério de uma mina, se abra após um certo tempo outra operação a uma distância que pode ser de algumas centenas de metros, enquanto virtuais montanhas de rejeitos ocupam o lugar da antiga operação. Regionalmente vai-se criando uma cultura de “bota-foras” sem nenhum critério de segurança ou respeito à saúde ou ao meio ambiente.

Lentamente se verifica uma mudança de filosofia, pressionada pela crescente conscientização ambiental da sociedade e pela legislação ambiental cada vez mais restritiva e mesmo punitiva. Segundo Robertson, Devenny e Shaw (1998), a obrigatoriedade da elaboração de estratégias que contemplassem a recuperação e o uso da terra após o término das operações mineiras foi introduzida apenas nas últimas duas décadas. Na maior parte dos projetos não se consegue devolver ao terreno as mesmas condições de sustentabilidade encontradas antes da instalação, e se requer a adoção de medidas paliativas de remediação a médio e longo prazo. Pela complexidade que o Plano de Encerramento de atividades pode adquirir, ao estabelecer-se uma pirâmide hierárquica de metas, estratégias e parcerias, cada vez mais se parece com uma análise do risco econômico de um empreendimento. Nessa linha, Robertson e Shaw (1998) propuseram a adaptação do método de “Multiple Accounts Analysis” à seleção de sítio de disposição de rejeitos, na fase de planejamento de mina e aprovação do projeto. Por esta técnica, valores são atribuídos a uma lista de “contas”, “sub-contas” e “indicadores”, fazendo com que a tomada de decisão possa ser realizada por uma análise subjetiva e argumentada ou por simples análise de valores. A análise, proposta para ser levada a cabo por um grupo multidisciplinar, prevê 3 etapas críticas: (a) identificação dos impactos (positivos ou negativos); (b) quantificação dos mesmos e classificação nas diferentes “contas”; e (c) avaliar os impactos combinados ou acumulados para cada opção, testando rotas alternativas para desenvolver uma lista de preferências.

Qualquer que seja a estratégia de escolha do local de descarte do rejeito, a gestão dos resíduos originados nos processos mineralúrgicos (p.ex. flotação, beneficiamento de finos, cianetação) requer sua imobilização em bacias de sedimentação/decantação por grandes períodos de tempo, de forma que seu impacto sobre a área seja mínimo. Em se tratando de

minérios com variado teor em sulfetos, além da perturbação paisagística e a perda de solos cultiváveis para os “bota-foras”, outro importante fator a ser considerado é a contaminação dos mananciais de água de superfície e subterrâneos por águas ácidas provenientes da ação do intemperismo sobre os rejeitos. A tais lixívias dá-se o nome genérico de Drenagens Ácidas de Mina – DAM e seu vazamento para o ambiente deve-se principalmente a problemas de projeto estrutural das bacias de decantação ou a deficiências de vedação.

Ao lado dos líquidos cianetados utilizados no processamento de minerais auríferos e do mercúrio liberado em atividades mineralúrgicas descontroladas (garimpos), as águas ácidas constituem as atividades mineiras com maiores problemáticas do ponto de vista de seu impacto ambiental (Salomons, 1995).

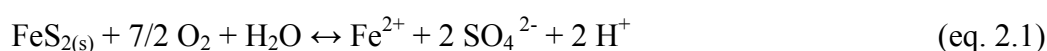
Segundo Broughton e Robertson (1988), a drenagem ácida de mina pode ter como origens:

- ❖ Minas subterrâneas e a céu-aberto
- ❖ *Waste dumps* (“bota-foras”)
- ❖ Bacias de rejeitos finos
- ❖ Estradas, represas e outras obras construídas sobre os rejeitos
- ❖ Faces de rocha expostas em cortes para estradas e outros

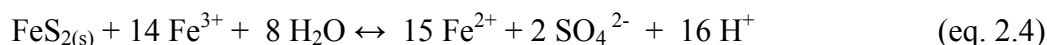
A composição das DAM é variável e muito influenciada pela natureza mineralógica do minério e do rejeito, porém genericamente pode-se defini-las como soluções muito ácidas com alta concentração em sulfatos e metais dissolvidos.

A gênese da DAM tem sido estudada intensamente nas últimas duas décadas, em seus aspectos químico, físico e biológico. Apesar das diferentes opiniões a respeito encontradas na literatura, a seguinte seqüência de reações, proposta por Kleinman e colaboradores em 1981 (citado em Salomons, 1995) tem sido aceita como representativa do mecanismo de formação de DAM.

I) Entre $8 > \text{pH} > 4,5$ ocorre a oxidação química de Fe II a Fe III



II) Em $\text{pH} < 3,5$ ocorre a oxidação da pirita pelo ferro férrico (biologicamente catalisada por bactérias oxidantes de sulfeto)



Muitas vezes, minerais com características geradoras de ácido, como os sulfetos, têm sua drenagem tamponada por minerais que geram alcalinidade, tais como os carbonatos. Por esta razão, mananciais com pH ao redor da neutralidade são considerados “limpos” mesmo possuindo uma elevada carga de sulfatos dissolvidos e/ou uma importante concentração do íon férrico. É o que acontece quando o valor de pH do meio é superior a 4,5: a oxidação é predominantemente química e tem sua velocidade diminuída com a diminuição de pH. A acidez liberada é rapidamente neutralizada pela alcalinidade intrínseca do rejeito. À medida que esta alcalinidade é consumida, o pH vai diminuindo por platôs (períodos de estabilidade com o tempo) diretamente relacionados com a natureza e proporção dos álcalis presentes. Neste estágio a solubilidade de outros metais presentes no rejeito é controlada por mecanismos de solubilidade regidos pelo pH.

Quando o pH chega a 4,5, a ação das bactérias oxidantes de sulfeto é potencializada, favorecendo a dissolução de pirita e a oxidação de Fe^{2+} . A solução alcança valores de pH muito ácidos e elevados teores de sulfato, metais e acidez. A razão entre $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ainda é relativamente baixa.

Abaixo de pH 2,5 o sistema é totalmente controlado pela ação das bactérias. Ferro (principalmente Fe^{3+}) e sulfato encontram-se em grandes quantidades.

Pode-se dizer que as características principais das águas ácidas são: (a) Presença de um excesso de sulfato (entre 1500 e 3200 mg.L^{-1}); (b) Presença de metais pesados: Zn, Cd, Cu, Ni e Pb; (c) Presença de não-metais como As e Sb; e (d) Acidez, representada por um valor de pH em torno de 2 a 5.

Prever o potencial gerador de ácido e avaliar as medidas técnicas de controle economicamente viáveis depende fundamentalmente de que se entendam as diferenças básicas entre os fenômenos que ocorrem em uma pilha de rejeitos e em uma bacia de finos, por exemplo. Tais diferenças se referem à heterogeneidade na distribuição de sulfetos e álcalis, aos tamanhos de partícula, à área exposta (acarretando maior ou menor velocidade de oxidação), à entrada de ar e de água e à temperatura (Broughton e Robertson, 1988).

Como anteriormente mencionado, a extensão da formação de DAM vai depender muito da natureza dos sulfetos e da composição dos outros minerais presentes no minério. Segundo alguns autores, existe uma “ordem” decrescente de reatividade dos sulfetos, na qual a pirita, FeS_2 , normalmente o sulfeto mais abundante nos rejeitos, seria o menos reativo, ou seja, a pirita leva mais tempo para oxidar-se se comparada com os demais. Este fato indica que rejeitos piríticos podem ser geradores de acidez a muito longo prazo.

Estudos de monitoramento conduzidos por Shaw e colaboradores (1998), durante 2 anos e meio em lisímetros contendo principalmente pirrotita, mostraram que a mesma alterou-se rapidamente a goetita, lepidocrocita, enxofre elementar e sulfato de ferro. A presença de jarosita secundária indicou a solubilização parcial de silicatos contendo potássio. Uma segunda amostragem, realizada 4 anos e meio após a instalação do lisímetro, mostrou que a oxidação rapidamente progride de cima para baixo e que praticamente todo o sulfeto estava alterado. Neste caso específico, o conjunto de aluminossilicatos presentes não foi capaz de impedir a formação de ácido, mesmo no caso em que o teor de S disponível era inferior a 0,35%. O mesmo material, estudado em colunas de laboratório pelos mesmos autores apresentou maior oxidação do que os lisímetros de campo, em todos os casos. O teste em colunas “acelera” o processo natural e pode fornecer valores facilmente extrapoláveis para períodos de tempo mais longos.

Jamieson, Shaw e Clark (1995) discutiram os controles mineralógicos na dissolução de rejeitos de sulfeto por técnicas de microscopia ótica e eletrônica e descobriram que com apenas 3 anos de deposição, o rejeito já apresentava dissolução de esfalerita. Parte do Zn era atenuada pela precipitação de sulfato de ferro, ou mais provavelmente, hidroxissulfatos de ferro e potássio. A calcopirita se dissolvia em rejeitos mais antigos (> 20 anos) e parte do cobre liberado era re-precipitado como um mineral semelhante à covelita. Houve dissolução parcial de feldspato, com substituição da mica por sílica secundária. A natureza da rocha-mãe, composta de xistos e gnaisses e praticamente isenta de carbonatos, não favoreceu a formação de gesso (CaSO_4), um dos principais minerais secundários encontrados em rejeitos de sulfeto expostos ao intemperismo.

Devido à geral complexidade dos sulfetos minerais, muitos elementos da tabela periódica encontram-se associados à matriz cristalina pelo seu caráter e afinidades, seja por substituição ou como minerais-traço. Tais elementos incluem os metais pesados (Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Cd), e alguns metalóides (As, Sb). A maior parte destes elementos possui características nocivas à saúde humana e encontra-se dissolvida na DAM.

Salomons (1998) revisou o potencial de impacto ambiental dos metais oriundos de atividades de mineração, os mecanismos naturais de atenuação e as ferramentas disponíveis para seu controle.

Os programas de recuperação de áreas degradadas costumam recomendar a cobertura dos rejeitos dispostos com uma camada de água ou sólidos que impeça a entrada de oxigênio até o rejeito e detenha, assim, sua oxidação. Dentre os sólidos que podem servir como cobertura e isolante de oxigênio, encontram-se os materiais ricos em carbono, como composto urbano e lodo de estações de tratamento de água e esgoto. O alagamento tem como contra-indicação a possibilidade de que as variações na linha d'água potencializem a formação de DAM.

Ribet e colaboradores (1995) analisaram as associações geoquímicas dos metais nas adjacências da mina Nickel Rim (Canadá) e encontraram que a maior parte dos metais pesados encontra-se associada aos óxi-hidróxidos de ferro e que a cobertura com materiais carbonosos potencializaria sua liberação, agravando o dano ambiental, contrariamente ao que era esperado. O carbono orgânico servia como redutor da fase de ferro.

A descarga de DAM sobre os solos praticamente não afeta suas propriedades geotécnicas (permeabilidade). Entretanto, induz efeitos geoquímicos complexos que podem resultar na alteração ou dissolução de minerais primários e na produção de fases secundárias, alterando a natureza do solo. A permeação em longo prazo pode acarretar redução na capacidade de troca iônica e de tamponamento (Yanful, Shikatani e Quirt, 1995).

É na contaminação de mananciais superficiais (principalmente regatos, rios e lagos) que se verificam os maiores e mais duradouros danos causados pela DAM. Mesmo quando as condições de pH começam a melhorar ao longo do curso d'água, por diluição ou auto-neutralização, o sedimento de fundo se recobre do hidróxido férrico originado na hidrólise do Fe trivalente durante a formação da DAM, e que é prejudicial às algas, invertebrados e peixes. Os organismos que vivem no fundo dos rios são os mais suscetíveis a este tipo de poluição. A contaminação da água causa a diminuição da comida disponível, além do envenenamento direto, contribuindo para o declínio da população de invertebrados bentônicos. Conseqüentemente, os peixes sofrem o mesmo tipo de privação alimentar e o padrão de limitação de número de espécies e indivíduos se repete.

Além dos prejuízos à biota, pode-se listar também os prejuízos causados pela DAM aos materiais e às instalações: tubulações, bombas, barcos, atracadouros, pontes corroídas, etc.

A perda de potabilidade do suprimento de água é um fator importante e de custosa reparação, envolvendo técnicas de troca iônica para remoção dos metais dissolvidos.

Na região dos Apalaches, que compreende parcialmente 4 estados norte-americanos (Pensilvânia, West Virginia, Ohio e Maryland) e onde se localiza um importante distrito mineiro, a USEPA determinou (em 1995) que mais de 9000 km de regatos e rios estavam contaminados por DAM e apresentavam capacidades pesqueiras diminuídas. A partir de então se adotou uma estratégia voltada para a recuperação dos danos e minimização da formação de DAM (Koryak, 1997).

Na Escócia, segundo dados apresentados por Younger (2001), a poluição aquática oriunda de minas abandonadas (especialmente as de carvão) é a segunda fonte nacional de poluição das águas doces, perdendo apenas para o esgoto. Em algumas bacias hidrográficas que drenam jazidas de carvão, pode ser a mais importante. O maior problema é representado por águas pouco ácidas ricas em ferro que emergem de minas profundas. O autor aponta que neste estudo as águas ácidas se originam principalmente dos depósitos de rejeitos. O país adotou uma estratégia inovadora de descontaminação (do tipo “pump and treat”) bem como alternativas de tratamento passivo para operações desativadas ou ainda em operação.

Este sub-capítulo pode ser resumido nos seguintes itens:

- (a) A indústria da mineração produz grandes quantidades de rejeitos sólidos e líquidos que não são adequadamente inseridos na gestão ambiental.
- (b) Os principais problemas ambientais do setor estão relacionados com a formação de drenagem ácida, com o lançamento de cianetos ao meio hídrico e ao uso sem controle de mercúrio como amálgama de ouro em garimpos.
- (c) A DAM se forma a partir de diferentes fontes, sempre relacionadas com a presença de sulfetos metálicos. Constitui-se de uma solução ácida com elevados teores de metais pesados, arsênio, antimônio e sulfato dissolvidos.
- (d) As rochas constituintes do rejeito apresentam variáveis capacidades de neutralização da DAM formada, de acordo com sua natureza.
- (e) Há necessidade de projetos estratégicos de gestão ambiental da disposição futura de rejeitos, monitoramento da situação atual e a adoção de maiores

cuidados de projeto para evitar que problemas relacionados à infiltração de DAM para o ambiente hídrico continuem ocorrendo.

- (f) Medidas de recuperação de áreas degradadas são essenciais e devem ser amparadas num profundo conhecimento da área, do material ali depositado e das associações minerais.

2.2. ÁGUAS SUBTERRÂNEAS¹

As águas subterrâneas correspondem a cerca de 30% de toda a água doce do planeta, possuindo enorme importância estratégica. Preenchem os poros e fissuras das rochas e circulam lentamente, de alguns milímetros a metros por dia.

Sob a superfície do terreno, ar e água coexistem dentro dos poros e fissuras e a água está sujeita a forças capilares que fazem com que sua pressão seja inferior à atmosférica. Esta zona constitui o solo edáfico (onde as plantas estendem suas raízes). A partir de certa profundidade, a água ocupa todo o volume dos poros e fissuras. O limite superior desta zona saturada de água é o nível freático, onde a pressão da água é igual à atmosférica, cresce hidrostáticamente para baixo.

A qualidade natural das águas subterrâneas, entendendo como tal sua composição original, é produto da interação da água de infiltração e os materiais com os quais entra em contato durante o ciclo hidrológico. Determinados fatores externos podem provocar alterações em dita composição ao introduzir substâncias estranhas suscetíveis de modificar sua natureza original.

As águas subterrâneas têm uma maior oportunidade de dissolver materiais pelas (i) maiores superfícies de contato, (ii) mais lentas velocidades de circulação, (iii) maiores valores de pressão e temperatura a que estão submetidas e (iv) facilidade de dissolver CO₂ do solo não-saturado. Os mecanismos pelos quais um agente contaminante pode alcançar um aquífero e propagar-se nele são diversos e às vezes muito complexos.

A contaminação de um aquífero *desde a superfície do terreno* pode ser atribuída a: (i) os resíduos sólidos ou líquidos despejados em leitos secos de rios, (ii) a existência de depósitos de resíduos sem controle ou (iii) a acumulação de substâncias contaminantes na superfície. Se os resíduos acumulados contêm material insolúvel, este poderá ser lixiviado pela água de chuva, infiltrando-se até a zona saturada, incorporando-se então ao fluxo subterrâneo, com probabilidade de chegar às captações de água.

A contaminação pode também chegar *através de poços* mal construídos ou abandonados (uma vez que os poços põem em comunicação vários aquíferos), poços com tubulações quebradas ou corroídas ou aqueles que permitam a fácil entrada de águas superficiais através de sistemas de despejo de águas residuais (poços negros, latrinas, fossas

¹ Este sub-capítulo está baseado em Ruiz-Oriol (2001).

sépticas, etc.). A contaminação também pode chegar através de poços de injeção (é uma forma de utilizar o subsolo para armazenamento de resíduos), através do despejo de lixo (pode ser uma contaminação simultaneamente orgânica, biológica e inorgânica), ou através das ações químicas provocadas sobre o ciclo da água.

De uma forma geral pode-se dizer que as águas subterrâneas podem sofrer uma contaminação direta, sem diluição, quando se introduzem diretamente as substâncias poluentes no aquífero, tal como o lançamento em poços de injeção ou em poços negros, ou então uma contaminação indireta, com diluição, quando esta se produz por contaminação da recarga natural ou por entrada de águas contaminadas devido à alteração das condições hidrodinâmicas pré-existentes, tais como as produzidas por bombeios, drenagens, etc.

Uma vez contaminado um aquífero, a recuperação de sua qualidade, ainda que exequível, é de grande complexidade técnica e supõe um elevado custo. É por isso que em alguns países já existem “autorizações de despejo” que estabelecem a obrigatoriedade de o titular da atividade geradora do rejeito fornecer um estudo hidrogeológico demonstrando sua inocuidade.

As primeiras ações que se planejam para controlar a qualidade das águas subterrâneas consistem em determinar a existência dos processos de contaminação, sua intensidade e extensão, tipos de compostos, possíveis efeitos sobre o entorno e vulnerabilidade dos aquíferos sobre os que se assentam ou vão instalar-se as atividades potencialmente contaminantes.

Este planejamento requer que se melhorem os sistemas de vigilância para o controle e o seguimento temporal da qualidade das águas. Isso permitirá estabelecer a qualidade das águas e avaliar as tendências em função das atividades antrópicas desenvolvidas sobre as mesmas. Para que tais sistemas de vigilância sejam eficazes devem atender ao menos dois objetivos: detectar qualquer variação na composição da água e detectar a contaminação com tempo suficiente para poder agir sobre ela.

Tanto no caso de bacias de estéreis onde se acumulam as águas ácidas de minas com problemas de impermeabilização, como na acumulação de resíduos em superfícies em contato com a atmosfera, com o tempo se provoca um ponto de geração contínua ou descontínua de contaminação, que dará lugar à criação de uma “pluma” de contaminante.

A velocidade de transporte da pluma depende das propriedades físicas e químicas do contaminante. O avanço de uma pluma formada por águas ácidas ricas em metais depende da permeabilidade dos estratos subjacentes. Em geral, os processos que afetam o transporte dos

contaminantes no solo e subsolo são divididos em duas categorias principais, abaixo discriminados (Custodio e Llamas, 1976):

I) Processos mecânicos:

- Absorção: transporte pelo fluxo de um fluido.
- Dispersão: transporte em outras direções devido à tortuosidade.
- Difusão: transporte devido ao gradiente de concentrações.

II) Processos químicos:

- Adsorção / Absorção: retenção no solo / perda de concentração.
- Precipitação: retenção devida à perda de solubilidade.
- Solubilização: aumento da concentração de contaminante.
- Reação química: aumento, perda ou modificação do contaminante.
- Degradação biológica: diminuição de contaminante.

A contaminação dos cursos d'água superficiais por DAM tem sido exaustivamente estudada no estado do RS, em que ocorre a mineração de carvão com elevada proporção de matéria inorgânica e pirita e conseqüentes elevados volumes de rejeito pirítico. Entretanto, o mesmo não ocorre com a água subterrânea. Binotto (1997) realizou um estudo sobre a área do Baixo Jacuí e determinou a existência de plumas de contaminação no aquífero em depósitos antigos (em pilhas) de rejeito de mineração de carvão e geração de termo-eletricidade, principalmente nos primeiros metros de profundidade. Uma interessante descoberta era que a contaminação encontrava-se ainda confinada aos limites do próprio depósito, embora houvesse uma perda por parte da drenagem.

Binotto (2002) revisou vários dados sobre contaminação de águas subterrâneas pela indústria carbonífera. Constatou que, geralmente, os poluentes encontrados se concentram nas imediações das fontes poluidoras (lavadores e pilhas de rejeito) e a migração é lenta dentro do freático. As anomalias mais importantes em relação ao “*background*”, avaliadas por diferentes autores, se encontram nos valores de sulfatos, acidez, ferro e zinco.

Luz (1991), citado por Binotto (2002), chegou à conclusão de que as cinzas de termoelétrica geradas em Charqueadas e São Jerônimo (RS) não representam ameaça potencial à qualidade dos aquíferos, desde que sob condições adequadas de deposição, em aterros controlados.

No caso do acidente em Aznalcollar (Espanha) referido na introdução, a situação foi mais adversa. Conforme Manzano e colaboradores (1999) a inundação da planície do rio Guadiamar por 4000 m³ de lodo pirítico e 2000 m³ de água ácida atingiu os poços domésticos e de irrigação de lavouras situados na área de influência. Em termos de “*background*”, apenas 2 pontos de amostragem, situados muito próximos à mina, tinham apresentado valores anômalos de pH ácido e metais dissolvidos, especialmente cobre. Na primeira amostragem, realizada logo após o derrame, praticamente todos os poços apresentavam altos teores de metais dissolvidos. Com a adoção de procedimentos emergenciais de limpeza e neutralização dos poços, por meio de lavagens com álcalis, os teores de metais analisados ao longo de 5 meses já se aproximavam do “*background*” regional. Existiam duas fontes potenciais de poluição num acidente como o mencionado: pela introdução física do lodo e da água ácida rica em metais no poço e a contaminação difusa causada pela oxidação dos sulfetos remanescentes sobre o solo após os procedimentos de limpeza (raspagem e calagem). A primeira parece ter sido eliminada e apenas o monitoramento contínuo da qualidade da água, associado a estudos hidrogeológicos, pode assegurar que a segunda não se concretize.

Paulson (1997) estudou a pluma de contaminação gerada provavelmente a partir de rejeitos de beneficiamento por jigagem de um minério de sulfetos polimetálico. Os rejeitos, que possivelmente datam da década de 1910, estão soterrados sob estéreis mais recentes (década de 1930). A influência do rejeito no solo pode ser notada até a profundidade de 3 m. Até metade desta profundidade se encontram valores de Zn próximos a 600 ppm e quase 5000 ppm de Pb. Um regato (Moon Creek) drena o depósito de rejeitos. Os resultados obtidos permitiram afirmar que se formou uma pluma de contaminantes devido aos elevados teores de Zn, Cu, Cd e enxofre na água subterrânea e que a mesma se desloca numa faixa muito estreita dentro do depósito. No aquífero mais raso e aerado ocorre abundante precipitação de hidróxido férrico (e a formação de DAM se limita ao exposto nas equações 2.1 a 2.4). A entrada de água da chuva ajuda na diluição da contaminação. Já em águas mais profundas ocorre a elevação do pH para valores próximos à neutralidade (5,5), provavelmente devido à precipitação de algum hidróxido de alumínio. A sorção dos metais sobre esta fase precipitada pode ser a explicação para os baixos valores de cátions dissolvidos. A contribuição da água

subterrânea contaminada com Zn ao manancial superficial adjacente é responsável, segundo o autor, por até 90% do Cd e Zn presentes no mesmo.

Este sub-capítulo pode ser resumido como segue:

- (a) A água subterrânea possui um valor estratégico que não poderá ser ignorado nas próximas décadas, devido à crise de abastecimento hídrico que se anuncia.
- (b) Por causa de sua composição físico-química peculiar, as águas subterrâneas podem dissolver e manter em dissolução uma maior quantidade de elementos.
- (c) Os contaminantes podem chegar ao aquífero por descarga direta ou por infiltração através do solo. A poluição direta geralmente é a mais severa.
- (d) A velocidade de transporte de uma pluma de contaminação está condicionada pelas propriedades físicas e químicas do poluente e por propriedades intrínsecas do aquífero, como sua composição química e mineralógica e a permeabilidade.
- (e) Processos mecânicos e químicos que ocorrem dentro do aquífero afetam o grau de poluição do mesmo.
- (f) Existem poucos estudos sobre a contaminação de aquíferos por atividades mineiras.

2.3. BARREIRAS PERMEÁVEIS REATIVAS

“A idéia mais intrigante a emergir no campo da remediação.” Assim Roberts (citado por O’Hannesin, 1998) definiu as barreiras reativas permeáveis em sub-superfície. Uma definição mais rigorosa pode ser aquela encontrada em relatório do Permeable Reactive Barriers Action Team (RTDF, 1998)

Materiais reativos colocados na sub-superfície com a finalidade de interceptar uma pluma de contaminantes, providenciar um caminho de fluxo preferencial através do meio reativo e transformar o(s) contaminante(s) em formas ambientalmente aceitáveis para atingir as metas de concentração na descarga da barreira.

A figura 1 ilustra artisticamente uma barreira permeável reativa (BPR), instalada a jusante de um sítio de deposição de rejeitos.

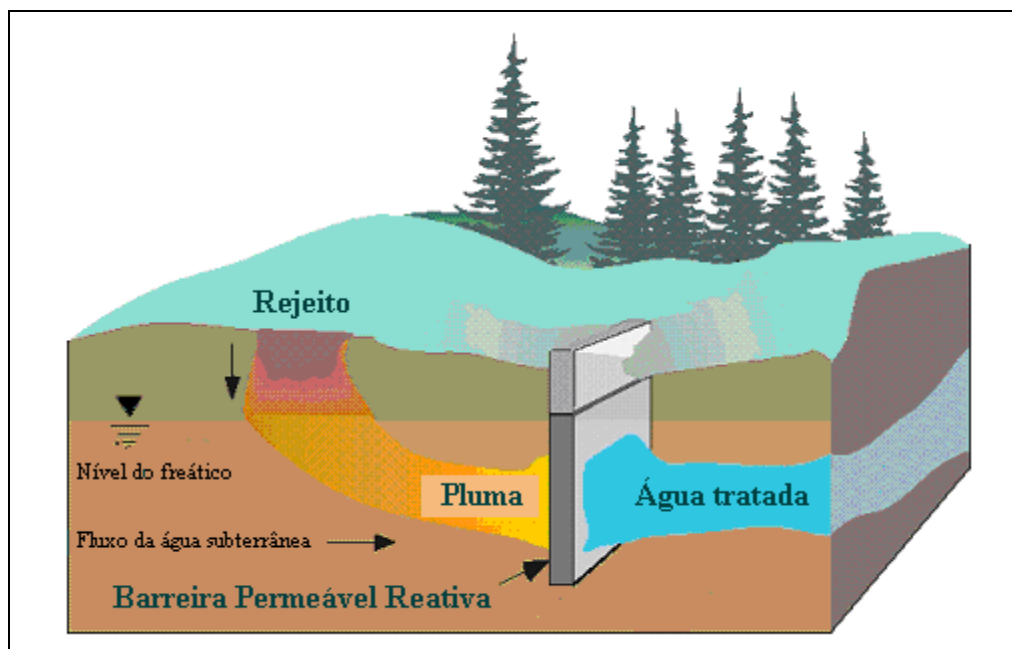


Figura 1. Barreira permeável reativa.

Em termos tecnológicos, uma BPR consiste de um meio reativo permanente, semi-permanente, ou substituível que é colocado transversalmente à direção de fluxo de uma pluma de contaminantes. À medida que a água subterrânea poluída se desloca passivamente através

da parede reativa, os contaminantes são removidos por processos físicos, químicos e/ou biológicos, que incluem precipitação, sorção, oxi-redução, fixação ou degradação. Tais barreiras, mecanicamente simples, podem conter catalisadores metálicos, agentes complexantes, nutrientes e oxigênio ou outros agentes que são colocados alternativamente no caminho das plumas para impedir sua migração ou imediatamente a jusante da fonte poluidora para prevenir a formação da pluma. As reações que ocorrem em tais sistemas dependem de vários parâmetros, tais como pH, potencial redox, concentrações dos reagentes e cinética. Portanto, a aplicação exitosa desta tecnologia requer uma adequada caracterização dos contaminantes, do regime de fluxo das águas subterrâneas e a geologia da sub-superfície (Vidic, 2001).

Os primeiros estudos a esse respeito se referem às barreiras de calcário para tratamento de drenagens ácidas, que consistiam de trincheiras colocadas perpendicularmente ao fluxo da drenagem (Optiz and Sherwood, 1984).

Os principais componentes dos aquíferos são os silicatos e os aluminossilicatos, inclusive quartzo, feldspatos e argilas. Sob condições de pH próximas da neutralidade, as quais prevalecem na maior parte dos aquíferos rasos, a carga superficial destes minerais é negativa e os cátions podem ser eliminados por um tipo de auto-remediação do sistema. Mas existem tipos de cátions metálicos que se hidrolisam antes de poderem ser precipitados dentro do aquífero, ou mesmo cátions que formam complexos hidratados estáveis que podem se deslocar por grandes distâncias antes de sua remoção natural.

No caso dos ânions a situação é mais complicada, já que é muito pouco provável que uma elevada concentração de ânions seja atraída para as superfícies com carga superficial negativa. Desta forma, tal contaminação tende a ser muito persistente. O uso de barreiras é muito adequado neste tipo de situação e, segundo Blowes e colaboradores (2000), existem muitos trabalhos nesta área, conduzidos em nível de bancada ou campo e utilizando diferentes materiais.

As barreiras apresentam diversas vantagens como tratamento passivo de contaminação, se comparadas aos métodos tradicionais (“pump and treat”). Elas podem degradar ou imobilizar contaminantes “in situ”, sem qualquer necessidade de trazê-los à superfície. Também não demandam um suprimento contínuo de energia, porque a força motriz empregada para fazer passar a água contaminada através da zona de reação é o gradiente natural de fluxo da água subterrânea. Entretanto, pode ser necessária uma substituição ou regeneração periódicas do meio reacional, após o esgotamento de sua

capacidade reativa ou pelo obturamento por precipitados e/ou colônias de microrganismos. Entretanto, a maior das vantagens, economicamente falando, consiste em que, apesar do maior custo inicial, que pode chegar a US\$ 1000/m² de área reativa, devido aos métodos de engenharia necessários para a colocação da barreira dentro do aquífero contaminado, os custos de operação e manutenção são significativamente menores e devidos principalmente às necessidades de monitoramento, comuns a todas as alternativas de remediação. Este cálculo assume que a BPR não irá requerer regeneração ou substituição antes do término do período de recuperação do investimento inicial. Além disso, o terreno pode ser imediatamente ocupado após a instalação da barreira, uma vez que restam poucos sinais visíveis na superfície, exceto pelos poços de monitoramento (Vidic, 2001).

Os materiais que constituem as barreiras construídas pelo homem são classificados de acordo com os processos físico-químicos que desempenham. Segundo Fryar e Schwartz (1998) existem 4 tipos principais:

- Os que induzem a precipitação de um mineral relativamente insolúvel;
- Os que promovem adsorção;
- Os que fornecem nutrientes para a degradação biológica e
- Os que modificam o potencial de oxidação-redução e o pH.

As características dos materiais podem ser combinadas, por mistura, para que se alcance o objetivo desejado. Assim, com o uso de componentes reativos que possuam propriedades ácido-base, redox, complexantes, co-precipitantes, de formadoras de sólidos, de adsorção ou de troca iônica, os analitos-alvo são quimicamente modificados para serem retidos na barreira em forma sólida.

Independentemente de um tipo de barreira ter sido mais ou menos estudado, todos serão brevemente explicados a seguir.

Como exemplos de barreiras permeáveis baseadas na **imobilização de poluentes sob forma sólida com baixa solubilidade** estão as barreiras de calcário, que ao mesmo tempo neutralizam a acidez das drenagens, precipitam hidróxidos metálicos e retêm o sulfato livre como sulfato de cálcio. Segundo os autores, o calcário apresenta como aspecto negativo à sua utilização a alcalinização da água efluente.

Outro bom exemplo é constituído pelas barreiras de Estabilização Metálica Induzida por Fosfato (PIMS), que podem ser aplicadas para a descontaminação de solos e águas subterrâneas contaminadas por metais e radionuclídeos, e funcionam especialmente bem para

chumbo, urânio, zinco, cádmio e cobre. Usa-se uma forma especial de apatita mineral, Apatita II, que é a forma mais barata e mais reativa disponível, para estabilizar metais tanto in-situ quanto ex-situ, formando fases fosfáticas (minerais de apatita) ou outras fases pouco solúveis que serão estáveis por milhões de anos, em razão dos baixíssimos valores das suas constantes de solubilidade (Coscera et al., 1999). Esse tipo de material pode ser misturado ao solo ou ao rejeito (Ma et al., 1993, Boisson et al., 1999), colocada como revestimento do sítio de disposição (*liner*) ou usada como uma barreira permeável de sub-superfície (Baker et al., 1998, Wright et al., 1995).

Misturas de reagentes inorgânicos como adsorventes constituem o segundo tipo de barreira. Segundo Blowes, Ptacek e Jambor (1997), a mistura de minerais carbonáticos com rejeitos de minas contendo sulfetos pode formar uma segunda barreira que reteria outros ânions adsorvidos nos oxi-hidróxidos de ferro amorfos que se originam da hidrólise de íons férricos. Baseados neste princípio, Morrison, Spangler e Morris (1996) propuseram a injeção de soluções de cloreto férrico para formar uma barreira de óxi-hidróxido férrico amorfo com o material geológico (calcita) do aquífero, para a retenção de U, Mo e outros contaminantes inorgânicos. Fryar e Schwartz (1994 e 1998) desenvolveram modelos de desempenho das barreiras reativas de calcita e sílica injetadas com soluções ácidas de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ e verificaram a redução da condutividade hidráulica da barreira, devido à precipitação de sólidos sobre o material reativo. Esse fator, considerado prejudicial ao desempenho da barreira por reduzir a velocidade de fluxo da água, por esta mesma razão se torna um diferencial positivo por aumentar o tempo de contato entre o sólido e a fase aquosa.

Para remoção de ânions como fosfatos, as barreiras porosas reativas são normalmente compostas de areia de sílica, calcário com alto teor de cálcio moído e óxidos metálicos, tais como subprodutos da siderurgia e alumina ativada. As superfícies de óxidos metálicos são importantes sítios de adsorção devido à presença de um cátion com múltipla carga, altas densidades superficiais de carga em pH próximo a 7 e a propensão à hidrólise em sistemas aquosos. Baker, Blowes e Ptacek (1998) estudaram, em escala de laboratório, diferentes misturas para a remoção de fosfatos em solução. Dentre os materiais testados estavam diferentes subprodutos das indústrias de siderurgia e da fabricação de alumínio, constituindo barreiras do tipo adsorptivas. O excesso de fosfato em água acarreta o desequilíbrio das espécies biológicas, pois o mesmo é um nutriente que pode induzir o crescimento desordenado de diferentes microrganismos e conseqüente esgotamento do oxigênio dissolvido no ambiente aquático. Nos experimentos realizados atingiu-se uma remoção de até 99% do fosfato inicialmente dissolvido. Por modelamento geoquímico,

verificou-se a formação de fases minerais de fosfato de cálcio microcristalino, provavelmente hidroxiapatita.

Materiais-barreira baseados simplesmente em **troca iônica e adsorção** incluem:

- carbono orgânico, coque metalúrgico, carvão vegetal, materiais celulósicos e, após pré-condicionamento com cal, podem adsorver 15% de seu peso em Cu (II) ou Ni (II), e até 46% em Pb (II) (Coscera et al., 1999);
- zeolitas modificadas por tensoativos, segundo Bowman (1995) podem ser excelentes trocadores iônicos e adsorver cátions e ânions de metais pesados, bem como contaminantes orgânicos. Com o uso de tensoativos catiônicos, tornam-se excelentes sorbentes para cromatos, segundo Li, Anghel e Bowman (1998);
- resinas sintéticas de troca iônica, para remoção de cátions e ânions; e
- carvão ativado para remoção de ânions.

Materiais que conjugam etapas de tratamento biológico e precipitação incluem:

- lodo sanitário;
- folhas e outros resíduos vegetais;
- excrementos animais;
- aparas da serragem de madeira; e
- celulose.

Estes materiais servem como fonte de carbono para o metabolismo de bactérias redutoras de sulfato, que convertem este carbono orgânico em carbonatos e precipitam os metais dissolvidos como sulfetos e carbonatos metálicos, dependendo das condições do meio (Coscera et al., 1999). Waybrant e colaboradores (1998) estudaram em escala de laboratório diferentes misturas de materiais-barreira orgânicos para descontaminação de drenagens ácidas de minas. O teor de carbono orgânico nas misturas variou de 19% a 73%. Nas oito alternativas testadas, foram utilizados ainda: uma fonte de bactérias, um agente neutralizante de pH e um meio poroso não-reativo. Verificou-se uma alcalinização significativa do efluente, bem como a redução dos teores de níquel e cádmio para valores inferiores aos limites de potabilidade estabelecidos na legislação. Além disso, verificou-se uma eficiente eliminação de

sulfato. Benner e colaboradores (1997) avaliaram uma barreira geoquímica biológica instalada para prevenir a contaminação por drenagem ácida gerada na mina Nickel Rim em Sudbury, Ontario, e encontraram valores bastante bons de remoção de acidez (pH variou de 5,8 a 7) e redução de metais dissolvidos. A concentração de ferro, por exemplo, diminuiu de valores entre 250 e 1300 mg.L⁻¹ para outros significativamente menores (de 1,0 a 40 mg.L⁻¹).

A eliminação de ânions, tais como nitratos e sulfatos, tem-se verificado com êxito em barreiras à base de materiais orgânicos, valendo-se de características metabólicas de certos organismos. Estudos de laboratório e campo têm mostrado a viabilidade dessa aplicação em função do valor da taxa de transformação dos contaminantes (Blowes et al, 2001; Waybrant et al., 1995; Benner et al., 1999).

As barreiras tipo redox removem espécies inorgânicas sensíveis às condições de oxidação-redução, tais como cromo, sulfato, molibdênio, urânio, tecnécio, selênio e arsênio. Um exemplo típico é constituído pelas barreiras de ferro elementar.

Existiam em 2001, 38 barreiras em escala usando ferro zerovalente como material reativo (Vidic, 2001). A grande maioria era constituída de ferro metálico e destinava-se ao tratamento de freáticos contaminados por compostos orgânicos clorados voláteis e metais pesados, tais como cromo hexavalente (RTDF, 1998). O ferro é instável nas condições do ambiente superficial, rico em oxigênio e água e tende a se oxidar para o estado de valência +3, o que lhe confere um poder redutor, que provou ser extremamente eficiente na desalogenação de compostos orgânicos, tais como os solventes clorados (di-, tri- e tetracloroetileno, tetracloroeto de carbono, cloreto de vinila), PVC e pesticidas (como o DDT, Dieldrin, Toxafeno e Clordane). Também na redução de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis, dos aromáticos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno) e de nitroaromáticos foi provada a eficiência deste material (Barker, 1998).

Ferro metálico ainda pode precipitar redutivamente ânions e óxi-ânions, por exemplo convertendo os óxidos solúveis de Cr(VI) a hidróxidos insolúveis de Cr(III). Os cátions metálicos e ânions que podem ser remediados com barreiras de ferro estão ilustrados na tabela 1 (Morrison, 1998). Blowes e colaboradores (1997) testaram siderita (FeCO₃), pirita (FeS) e ferro elementar para a remoção de Cr VI, misturadas com sílica e calcita.

Outro cátion estudado por Cantrell e colaboradores (1995) em várias escalas foi o Tc VII. O Fe metálico é capaz de reduzi-lo e precipitá-lo rapidamente.

Blowes e colaboradores (2001) apontaram ainda o sucesso do trabalho de outros pesquisadores na redução e remoção de arsênio e selênio.

Muitos outros materiais reativos têm sido investigados, bem como os meios de facilitar tanto as reações nas barreiras de ferro e biológicas (RTDF, 1998; Sacre, 1997; Steimle, 1995 e Vidic e Pohland, 1996).

Tabela 1. Aplicações de barreiras redox à base de ferro elementar na remoção de contaminantes inorgânicos (Morrison, 1998)

Cátions	Ânions
Cromo VI	Sulfatos
Níquel	
Chumbo	
Cádmio	
Tecnécio	Fosfatos
Urânio	
Molibdênio	
Arsênico	
Cobre	Nitratos
Rádio	
Zinco	

Existem ainda poucos estudos sobre o desempenho de barreiras em escala de campo e ao longo de grandes períodos de tempo. Aquelas mais antigas têm, mais ou menos, meia década de instalação. A vida útil de uma barreira será limitada por diversos fatores, tais como os seguintes, listados por Blowes e colaboradores (2001):

- características químicas do material;
- quantidade do material na barreira;
- velocidade de reação; e
- alterações nas condições de fluxo (porosidade e permeabilidade).

Dependendo do sistema a tratar, a quantidade de material colocado no interior da barreira é teoricamente suficiente para remover o poluente durante dezenas e mesmo centenas de anos. Claro que o ataque que o material reativo sofre por parte de outras espécies dissolvidas irá diminuir drasticamente este tempo esperado.

A formação de minerais secundários dentro da barreira pode prejudicar seriamente o desempenho da mesma pela diminuição da área reativa disponível. Além dos problemas de natureza reacional, a introdução de sólidos com maior volume molar que o material original

pode ocorrer diminuição da porosidade e permeabilidade, com conseqüente menor velocidade do fluxo.

Tendo considerado todos os aspectos previamente mencionados, resta talvez o mais importante do ponto de vista prático: que critérios adotar ao selecionar o material da barreira? Benner e colaboradores (1997) sugeriram que o material deve atender aos seguintes requisitos:

- Deve ser suficientemente reativo para reduzir a concentração do agente contaminante do aquífero.
- Deve ser permeável para adaptar-se às velocidades de fluxo da água subterrânea do local de estudo.
- Deve manter a permeabilidade e a reatividade durante um certo período.
- Deve estar disponível no local.
- Deveria satisfazer as necessidades econômicas e suas limitações.

Resumindo o presente sub-capítulo, pode-se dizer que:

- (a) As barreiras permeáveis reativas representam uma alternativa atraente para o tratamento *in situ* de águas subterrâneas contaminadas por uma variada gama de substâncias, que envolve os cátions e ânions inorgânicos e compostos organo-halogenados.
- (b) As barreiras baseadas em ferro metálico e matéria orgânica são as mais usuais, entretanto, para cada cenário de poluição pode ser projetada a barreira mais adequada, combinando as características dos materiais disponíveis ou mesmo pela engenharia dos materiais.
- (c) As águas subterrâneas contaminadas por DAM têm sido tratadas por barreiras à base de matéria carbonosa.
- (d) Existe pouco conhecimento acerca do desempenho em longo prazo das barreiras atualmente instaladas.
- (e) A escolha de materiais se norteia por parâmetros objetivos e facilmente determináveis em diferentes escalas.

2.4. MAGNÉSIA E ÓXIDO DE MAGNÉSIO

O magnésio é o oitavo elemento mais abundante na Terra, e é encontrado principalmente como magnesita (carbonato de magnésio). Em menores quantidades ocorrem dolomita, hidromagnesita, brucita e serpentinita. Na água do mar ocorre em grande quantidade, especialmente como cloreto. Possui grande importância biológica tanto nos vegetais quanto nos animais. A clorofila, que dá a coloração verde das plantas e numa análise simplista é a responsável pela fotossíntese, é um composto baseado em magnésio. No ser humano, o funcionamento adequado de várias enzimas depende da ingestão deste elemento, presente em tal quantidade que uma pessoa que pese 100 kg possui cerca de 27 gramas de magnésio no corpo.

O magnésio como óxido (MgO =magnésia) não é estável na natureza e deve ser obtido por técnicas hidrometalúrgicas ou pirometalúrgicas. Existem 3 métodos principais para a produção de óxido de magnésio. O primeiro deles envolve a calcinação de minerais que ocorrem na natureza, como os carbonatos magnesita ou dolomita, ou, mais raramente, hidróxido de magnésio (brucita). A magnésia assim produzida é chamada magnésia natural.

No segundo método se fazem reagir salmouras ricas em Mg (ou mesmo água do mar) com cal para a produção de hidróxido que será posteriormente calcinado, para produzir a chamada “magnésia sintética”.

O terceiro método de produção usa salmouras de lagos salgados para produzir MgCl_2 que será termicamente decomposto em óxido de magnésio e HCl em reatores adequados. A magnésia é hidratada para purificação e posteriormente calcinada. O material assim produzido também é conhecido como “magnésia sintética”.

A estrutura cristalina da magnésia pura é semelhante à do sal comum (cloreto de sódio). Uma representação da sua estrutura cristalina é dada na figura 2.

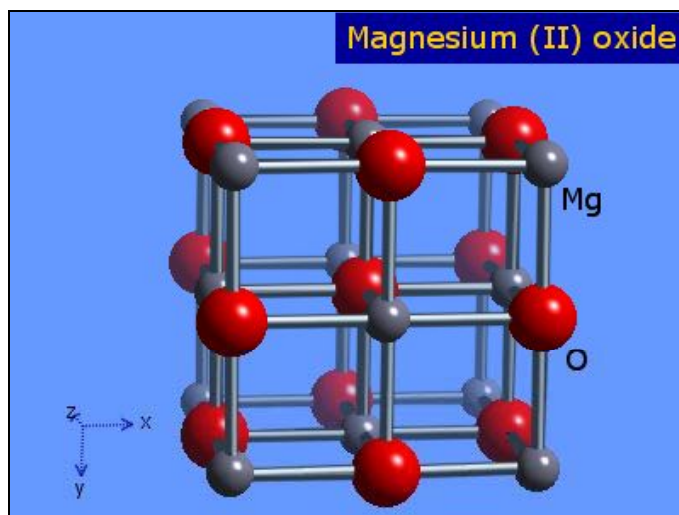


Figura 2. Estrutura cristalina do MgO.

A tabela 2 resume a denominação aplicada comercialmente para designar as diferentes qualidades de magnésia.

Tabela 2. Condições de produção e características dos produtos finais (Maniocha, 1987)

Denominação	T calcinação (°C)	Área específica (m ² .g ⁻¹)	Tamanho dos cristalitos (µm)	Porosidade (%)
Cáustica	600-900	10-200	< 0,5	70-80
Cáustica calcinada	1100-1650	0,1-1	1-20	40-50
Sinterizada	> 1800	< 0,1	> 40	0-5
Fundida	> 2750	< 0,1	> 500	< 0,1

Dependendo do teor em MgO e do país produtor, a tonelada da magnésia cáustica pode valer de US\$ 115-145 (Sims, 1997). A magnésia cáustica é usada como matéria-prima na produção de magnésia sinterizada, nos ramos de química e farmacêutica, como carga em plásticos (efeito retardador de chama) e tintas, na indústria de papel, como fertilizante, corretivo de solo e alimentação de animais, no controle da poluição e como matéria-prima em muitas outras áreas. Pode-se dizer que existem tantas especificações do produto quantos são os usos finais. As plantas modernas tendem a ser flexíveis para poder se adequar facilmente às variações nas demandas do mercado.

Maniocha (1997) apresentou os dados de consumo de matérias-primas magnesianas nos EUA no ano de 1994. A maior parte se destinava à produção de refratários (aprox. 47%

do total), como se pode ver na figura 3. Cerca de 27% era representado pela magnésia cáustica. Estas proporções tendem a mudar, porque a demanda pelo produto sinterizado tem diminuído paulatinamente nos últimos 15 anos, principalmente em função de novos procedimentos adotados na indústria siderúrgica, principal consumidora de cerâmicos sinterizados. A primeira metade da década de 80 viu o fechamento de inúmeras plantas, principalmente nos EUA, Japão e Irlanda. A partir de 1985 esse comportamento mudou, e as empresas que sobreviveram ao pior momento da crise reduziram sua produção mas não interromperam as atividades (Coope, 1989).

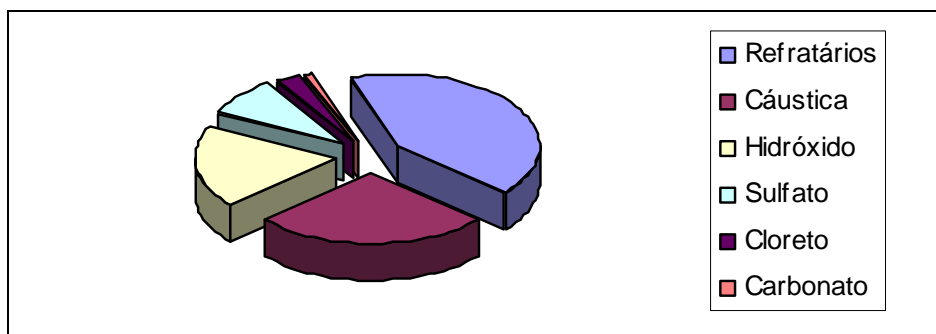


Figura 3: Consumo anual de magnésio nos EUA (1994).

A figura 4 apresenta uma foto da planta de produção de MgO da empresa Martin Marietta Magnesia Specialties (Missouri, EUA).

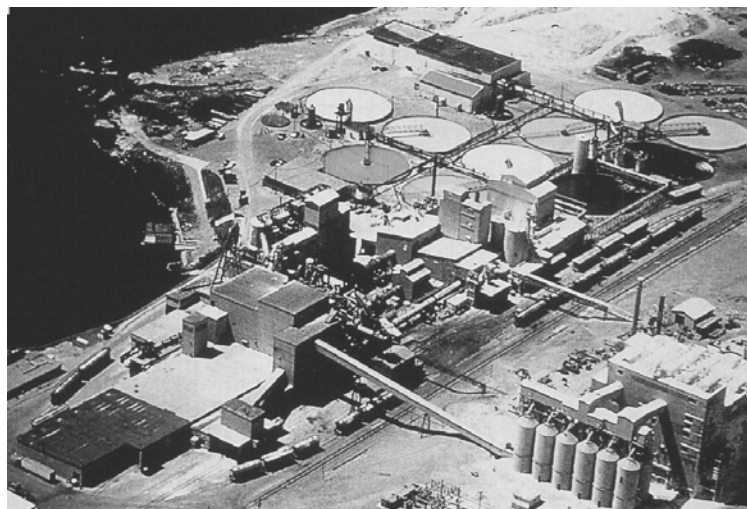


Figura 4: Vista geral da fábrica da Martin Marietta. Ao fundo, os espessadores de hidróxido. À direita, a produção de periclásio (magnésia sinterizada) e no centro da foto, os reatores e setor de embalagem (Maniocha, 1997).

Vários países produzem e exportam magnésia e seus derivados. No Brasil, a maior reserva de magnesita está localizada no município de Brumados (BA). Após um período em que o mercado esteve inundado por exportações chinesas de baixo custo (“dumping”), começa a haver um interessante crescimento, em busca de nichos diferenciados de atuação, dentre os quais se destaca o controle ambiental (Sims, 1997).

Especificamente na tecnologia de controle ambiental, Athanasakis e Lois (1994) apontaram como aplicações:

- ❖ Neutralização de efluentes ácidos industriais, com remoção de metais pesados (Cd, Cr, Co, Zn, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Hg e Sn);
- ❖ Tratamento de esgotos urbanos para remoção de amônia e fósforo;
- ❖ Tratamento de águas para potabilidade;
- ❖ Lavagem de gases efluentes (dessulfuração);
- ❖ Produção de aditivos para óleo combustível;
- ❖ Tratamento da “síndrome de chuva ácida” e ajuste de pH dos solos;
- ❖ Remoção de corantes de efluentes;
- ❖ Remoção de sólidos em suspensão em efluentes industriais;
- ❖ Incineração de rejeitos sólidos; e
- ❖ Tratamento de águas industriais para caldeira e refrigeração.

Genericamente se descreve a neutralização de uma solução ácida com magnésia cáustica pelo mecanismo representado pela seguinte seqüência de reações:



Das reações anteriores se pode deduzir uma outra forma de reação com MgO, segundo a lei de Hess:



A reação 2.8 é rápida se o pH inicial é baixo, e a velocidade diminui com o aumento do pH. Portanto, a velocidade de neutralização de efluentes industriais ácidos utilizando magnésia cáustica é muito mais lenta se comparada com o uso de cal extinta e soda cáustica. Esta diminuição de velocidade de neutralização favorece a produção de um lodo com teor de sólidos até 50% maior, até 25% mais denso e com uma decorrente diminuição do tempo de filtração que pode chegar a 75%.

A remoção de metais pesados é atribuída à formação de uma camada delgada de pH muito elevado ao redor dos grãos de MgO, que possibilita a precipitação de hidróxidos metálicos sobre a superfície dos mesmos. Devido à sua estabilidade o material magnésico “gasto” pode ser descartado com menor custo. Existe ainda a possibilidade de recuperar-se os metais por várias técnicas, como, por exemplo, extração com EDTA.

A magnésia é eficiente na remoção de sólidos suspensos devido à carga superficial positiva (ponto de carga zero em pH=12,4) que se desenvolve quando os grãos são hidratados. A maioria dos sólidos em suspensão se carrega negativamente e podem ser atraídos para um leito composto de grãos de magnésia e nele retidos.

A dessulfuração de correntes de gás ácidas contendo SO₂ é realizada em algumas plantas pela injeção de uma suspensão aquosa de MgO, formando MgSO₃, que, posteriormente calcinado, regenera a magnésia e forma uma corrente enriquecida em SO₂ que pode servir para a produção de ácido sulfúrico. O material mais amplamente usado nesse caso é o calcário, porém este produz gesso como sub-produto.

A presença de MgO nos aditivos para óleo combustível previne a corrosão por SO₂ e o “slagging” devido ao vanádio.

Os fatores que influenciam o desempenho da magnésia em aplicações ambientais são (Athanasakis e Lois, 1994):

- ❖ atividade: expressa como tempo de neutralização de um ácido padrão, varia entre 20 e 120 s (para ácido cítrico). Depende de características inerentes ao material (fração de MgO disponível e de inertes e tamanho de partícula) e de características do processo (perfil de temperaturas e tempo de retenção no forno e tamanho de partícula da matéria-prima).
- ❖ tamanho de partícula e área superficial específica: nas aplicações ambientais a superfície ativa tem papel preponderante; é função do tamanho de partícula, da atividade e dos processos de cominuição.

Segundo Smithson e Bakhshi (1969), na calcinação do hidróxido ou carbonato magnésico normalmente se produzem partículas de MgO da ordem de micrômetros, em uma estrutura porosa tridimensional compostas de cristalitos muito pequenos, cujo tamanho pode variar de 100 Å ($T < 500^\circ \text{C}$) a mais de 1000 Å ($T > 1000^\circ \text{C}$), dependendo da temperatura e duração da calcinação. Além disso, o tamanho das partículas depende também do tamanho dos cristais originais. Devido à porosidade, para a maioria das amostras de MgO comercial, mais de 90% da área superficial específica corresponde à área de poros.

Este sub-capítulo pode ser resumido em alguns tópicos:

- a) O magnésio é um dos elementos mais abundantes da Terra e seus compostos têm grande aplicação em praticamente todos os campos da indústria.
- b) Pode-se obter MgO a partir da água do mar ou de minerais magnesianos (especialmente carbonatos). As propriedades do produto final estão intrinsecamente ligadas às da matéria prima e às condições do processo (temperatura e duração da calcinação, processos de cominuição, etc.)
- c) Os usos ambientais do MgO surgiram como um nicho alternativo de mercado após um período de crise e baixos preços no setor.
- d) Na reação com água ocorre a formação de um intermediário (hidróxido), cuja velocidade de descolamento limita a velocidade global de dissolução do óxido.
- e) A magnésia apresenta muitas vantagens no tratamento de efluentes líquidos ácidos se comparada com outras bases.
- f) O tamponamento do pH final no intervalo entre 9,5 e 10 é uma das principais vantagens do tratamento de efluentes com magnésia.

2.5. TÓPICOS DE QUÍMICA DO AMBIENTE AQUÁTICO

Neste sub-capítulo, serão apresentados dados teóricos de solubilidade de espécies metálicas em solução, disponíveis em bases de dados termodinâmicos e representados graficamente com o auxílio do pacote computacional Hydra-Medusa (Puigdomènech, 1993).

Ainda dentro do âmbito de química do meio aquático, serão revisados os conceitos básicos da dissolução de óxidos em meio aquoso, especialmente magnésia, e os trabalhos mais relevantes encontrados na literatura recentemente indexada.

2.5.1. Metais pesados em solução aquosa

Todos os cátions metálicos em solução aquosa estão em busca de um “parceiro” que os estabilize. Por esta razão, todos eles formam aquo-complexos, ou seja, estão hidratados por um número variável de moléculas de água, geralmente difícil de determinar. Segundo Stumm e Morgan (1996), muitos íons metálicos coordenam de 4 a 6 moléculas de água por íon. A acidez das moléculas de água dentro desta “concha” de hidratação é muito maior do que a da água em si. Como se pode explicar qualitativamente pelas teorias dos ácidos de Brønsted e Lewis, esta maior acidez da água coordenada resulta da repulsão dos prótons da água pela carga positiva do íon central. Desta forma, espera-se que a acidez de íons aquo-metálicos seja maior para íons centrais com menores diâmetros e maiores cargas, o que se confirma ao verificar-se que os íons metálicos monovalentes são geralmente coordenados com moléculas de água. O mesmo acontece com os bivalentes para $6 < \text{pH} < 12$. Já os íons metálicos trivalentes se coordenam com íons OH^- no intervalo de pH das águas naturais.

Para maiores cargas, os complexos hidratados se tornam excessivamente ácidos e já não se adaptam ao intervalo de pH das soluções aquosas. Átomos tetravalentes formam oxo-hidroxo-complexos. Para estados de oxidação mais positivos, hidroxo-complexos só podem ocorrer em valores muito baixos de pH.

Os metais pesados estão incluídos, dentro da Tabela Periódica dos Elementos, nas colunas de 6 a 12 no quarto período. Seus cátions são classificados, de acordo com o proposto por Ahrland e Schwarzenbach (citados em Stumm e Morgan, 1996), como cátions metálicos de transição e do tipo B. Os do tipo A, que incluem os cátions de magnésio e cálcio, apresentam configuração eletrônica de gás inerte e constituem esferas “duras”. O cátion tipo intermediário apresenta uma “concha” externa sem simetria esférica, com um a nove elétrons. São exemplos deste tipo os íons divalentes de Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu e os trivalentes de Cr,

Mn, Fe e Co. O cátion metálico tipo B tem um número eletrônico que corresponde ao níquel, paládio ou platina elementar, ou seja, de 10 a 12 elétrons exteriores. Constituem esferas “macias” com baixa eletronegatividade. São exemplos deste tipo os cátions monovalentes de Cu, Ag e Au, os divalentes de Zn, Cd, Hg e Pb e as espécies trivalentes de Tl, Au e Bi.

Esta classificação diz respeito especialmente ao tipo de ligante com os quais os cátions têm maior afinidade. Assim, os cátions do tipo A se ligam preferencialmente à água, em detrimento do cianeto e da amônia, por exemplo, já que irão se complexar preferencialmente com ligantes que possuam oxigênio como doador de elétrons. Os cátions do tipo B apresentarão maior afinidade por grupos contendo enxofre ou nitrogênio, em detrimento do oxigênio, devido à maior tendência para a formação de ligações covalentes. Os cátions intermediários apresentam comportamento entre os dos tipos A e B.

Pode-se dizer que, em águas naturais, Li, Na, Mg, K, Ca, Sr, Cs e Ba se encontrarão predominantemente como aquo-íons livres. Boro trivalente, V^{5+} , Cr^{6+} , As^{5+} , Se^{6+} e Mo^{6+} se encontrarão hidrolisados, em forma aniônica. Finalmente, o grupo que, via de regra, se encontrará formando complexos com OH^- , carbonatos e hidrocarbonatos e cloretos compreende: Be^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} e Pb^{2+} , entre outros.

A variabilidade na composição das águas naturais está relacionada com as reações de dissolução e precipitação entre os sólidos e a água. As reações heterogêneas são geralmente mais lentas do que homogêneas (aquelas entre espécies dissolvidas). Frequentemente a fase neoformada é meta-estável com respeito a uma fase sólida termodinamicamente estável. A supersaturação de quartzo na maioria das águas naturais é um exemplo, já que o equilíbrio entre o ácido silicílico e o quartzo só é atingido depois de um longo período de tempo (Stumm e Morgan, 1996).

Considerando-se uma concentração total de 1 mmol.L^{-1} de metal e nenhum ligante disponível, a figura 5 apresenta os diagramas de equilíbrio em água para Zn, Mn, Cr, Pb, Hg, As, Cd e Cu. Arsênio é um metalóide que costuma estar presente em águas poluídas por drenagem ácida de mina e, portanto, também será incluído neste estudo.

Embora os gráficos não incluam fases sólidas estáveis, e sim complexos sólidos (representados por “c” entre parênteses), é fácil verificar que numa dada faixa de valores de pH, o cátion está predominantemente em forma livre, ou num complexo aquoso. A partir de um valor-limite, o metal dissolvido passa a concentrar-se em fase sólida. Este valor-limite representa a faixa de mínima solubilidade para cada cátion. A concentração utilizada para a

confeção dos gráficos anteriormente expostos é um valor muito alto para ser encontrado nas águas naturais, e, no caso dos elementos mais pesados, como Pb e Hg, pode chegar a 200 ppm mássicas.

Como a solubilidade será função do pH e da concentração de cátion, é lógico afirmar que se temos um valor anômalo de concentração, o valor de pH também terá sido erroneamente determinado e estará subestimado em relação ao esperado num sistema natural. Ao se plotarem os gráficos para diferentes valores de concentração total de cátion, verifica-se uma diferença importante nas faixas de valores de estabilidade de uma e outra fase e/ou complexo. A figura 6 apresenta os gráficos de fração de Cr para 3 diferentes valores de concentração total: 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-6} mol.L⁻¹.

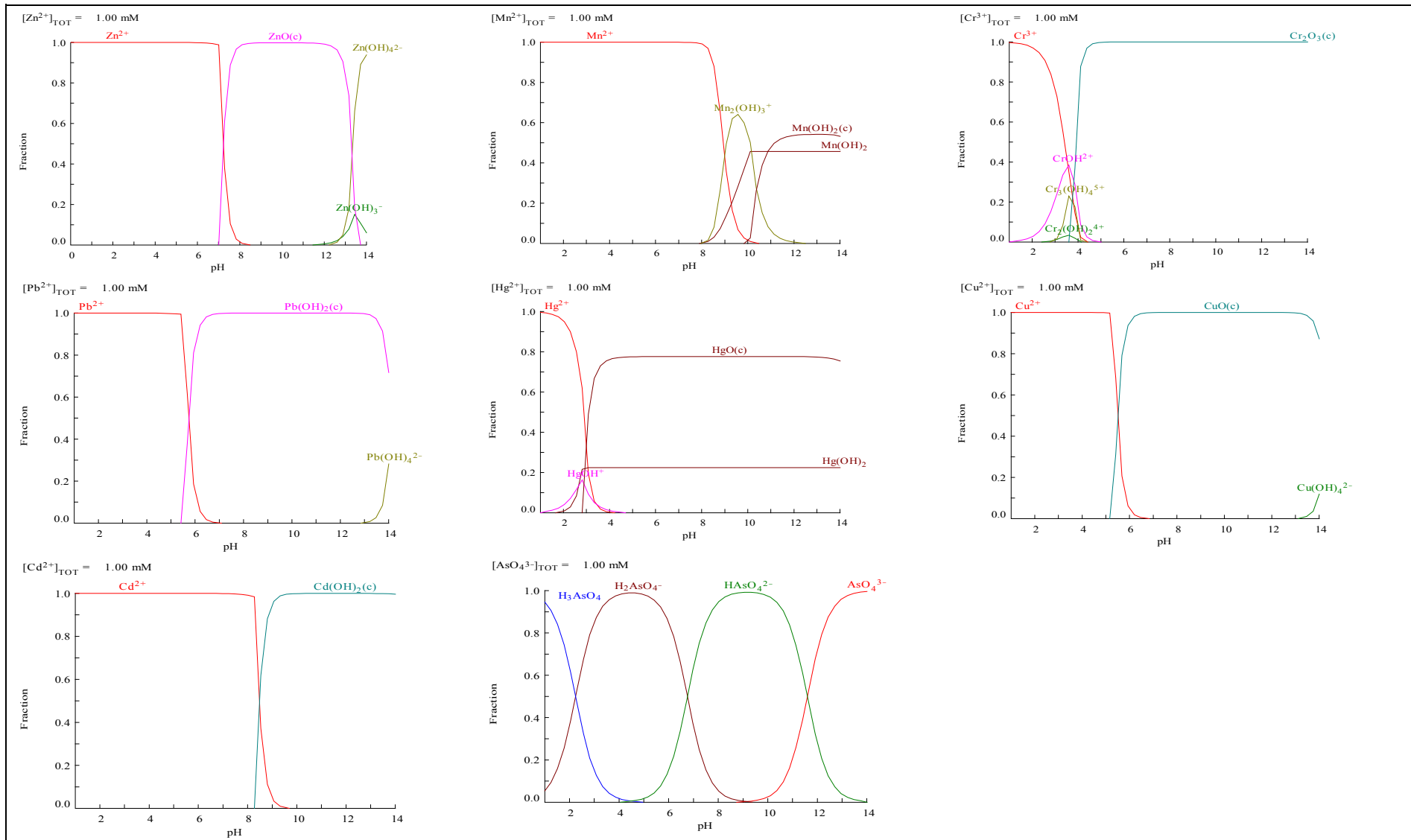


Figura 5. Cátions em água em função de pH. $C_{\text{tot}}=10^{-3}$ mol. L⁻¹.

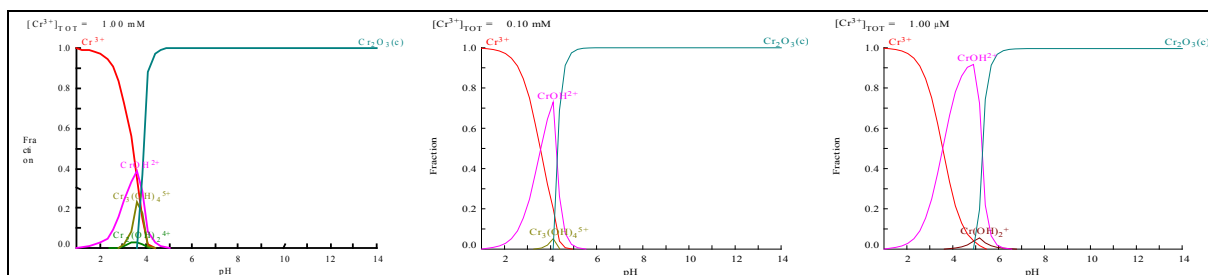


Figura 6. Cromo em função do pH para diferentes valores de Cr_{tot}

À medida que a concentração aumenta, a área de estabilidade do complexo aquoso divalente vai se tornando cada vez menos expressiva, ao mesmo tempo em que a formação do complexo sólido se dá a valores cada vez mais baixos de pH. Isto induz a pensar que em correntes muito poluídas por metais dissolvidos, outros fatores se tornam importantes, além do controle de solubilidade por pH, ao permitir que a contaminação persista nos valores de pH detectados, especialmente por metais formadores de oxi-ânions. Isto ocorrerá com uma série de elementos, inclusive o cromo, As, Se, Sb e U, entre outros.

O Arsênio não se precipita apenas pela regulagem do pH do meio, como se pôde verificar no gráfico da figura 5, mas vai alterando sua forma iônica com o pH, mesmo para valores muito semelhantes aos encontrados na natureza [inferiores a 1 ppb, segundo Smedley e Kinniburgh (2002)]. Sua retenção vai depender do estado de oxidação e de interações com sólidos onde se possa adsorver. Segundo Raessler e colaboradores (2000), a forma mais estável do arsênio em águas subterrâneas contaminadas foi o cátion pentavalente e a forma reduzida (trivalente) só se verificou sob condições redox muito negativas e/ou em presença de matéria orgânica. Arai, Elzinga e Sparks (2001) determinaram por meio de métodos espectroscópicos que as duas formas de As se adsorvem sobre a interface alumina-água como complexos bidentados (ou seja, com dois núcleos metálicos).

No gráfico da figura 7, estão representadas as curvas de solubilidade para vários cátions em função do pH. As barras verticais representam os valores de pH esperados após tratamento com calcita e óxido de magnésio, ou seja, o intervalo de pH tamponado pela dissolução das duas substâncias. Verifica-se que a dissolução de óxido de magnésio propicia um valor de pH coincidente com a zona de mínima solubilidade de diversos cátions presentes em águas contaminadas por atividades mineiras e mesmo intuitivamente se percebe a vantagem do uso de tal material no tratamento de efluentes.

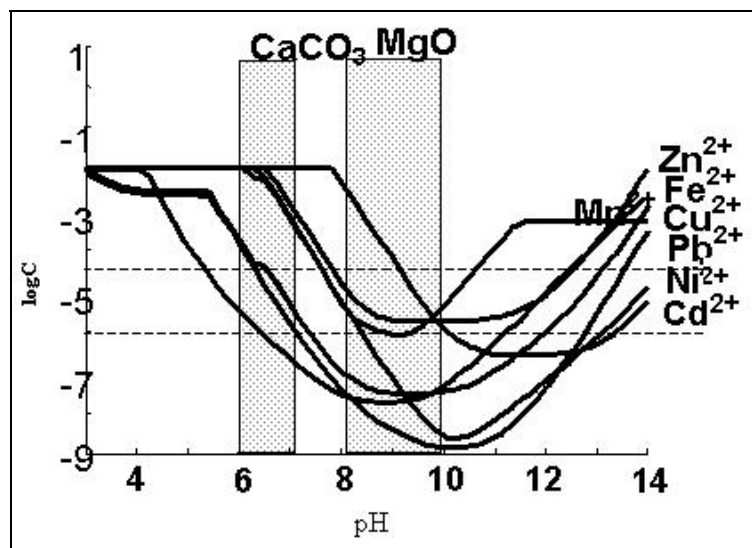


Figura 7. Solubilidade de cátions metálicos em função do pH.

Segundo Stumm (1992), o mecanismo da maioria dos processos controlados pela superfície de reação depende do ambiente coordenativo na interface sólido-água. Entretanto, ainda falta conhecimento sobre a maneira pela qual moléculas, átomos e íons interagem na interface sólido-água, mais ainda, sobre a estrutura eletrônica de ligação entre sólidos e solutos. Entretanto, quando os cátions em solução se ligam a superfícies sólidas, pode-se conjecturar que ocorrerá a formação de complexos do tipo “inner-sphere” ou “outer-sphere” (figura 8). O primeiro tipo costuma ser mais estável, uma vez que os grupos OH da superfície agem como ligantes σ -doadores que aumentam a densidade eletrônica do íon metálico coordenado.

A reatividade da superfície, por sua vez, é afetada pelos complexos deste tipo.

A identidade estrutural dos complexos superficiais pode ser estudada por métodos espectroscópicos, apesar de estes raramente serem suficientemente sensíveis para revelar sua estrutura específica. Um método simples para distinguir complexos “inner-sphere” dos “outer-sphere” é avaliar o efeito da força iônica sobre o equilíbrio de formação do complexo, uma vez que complexos “outer-sphere” apresentam forte dependência da força iônica. Além disso, os complexos “outer-sphere” envolvem mecanismos de ligação eletrostática e são, portanto, menos estáveis que os “inner-sphere”, que necessariamente envolvem ligações covalentes e algumas combinações de ligações iônicas e covalentes. A cinética de formação de complexo superficial está geralmente relacionada com a velocidade de perda de água do aquo-cátion.

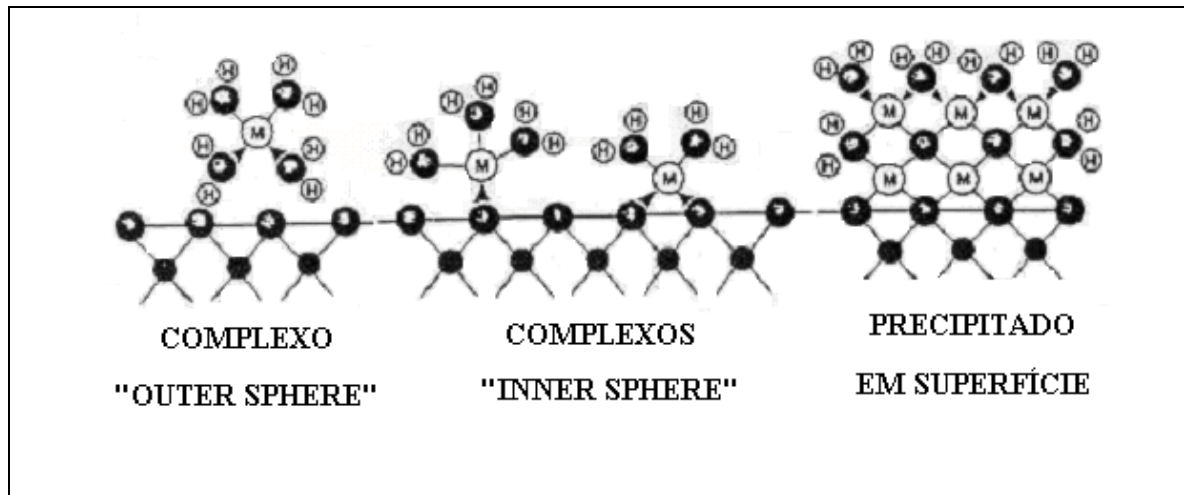


Figura 8. Formação de complexos cátion-superfície.

A ligação de um íon metálico por ligantes de superfície, assim como por ligantes solúveis, é fortemente dependente do pH. A formação de complexos é competitiva, ou seja uma espécie metálica iônica compete com o próton e outras espécies metálicas pelo mesmo sítio ativo. Geralmente, na sorção sobre óxidos, existe para cada íon uma estreita faixa de 1 a 2 unidades de pH na qual a sorção varia de zero a 100%.

2.5.2. Dissolução de óxidos

A dissolução é uma reação heterogênea entre um sólido (mineral) e uma fase líquida. Existem basicamente dois tipos de controle sobre a velocidade da reação: o controle pelo transporte dos reatantes desde a solução até a superfície e dos produtos da superfície para a solução e o controle cinético.

No caso do controle por transporte, a reação na superfície é rápida, e as concentrações medidas na adjacência direta da superfície representam o equilíbrio de solubilidade. A velocidade de dissolução é normalmente expressa pela chamada “lei parabólica”, definida por

$$r = \frac{dC}{dt} = k_p t^{\frac{1}{2}} \quad (\text{eq. 2.9})$$

$$\text{e } C = C_0 + 2k_p t^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{eq. 2.10})$$

Adicionalmente, a taxa de dissolução aumenta quando se aumentam as velocidades de fluxo e a agitação do sistema.

O controle reacional, ou cinético, se verifica quando as reações na superfície são lentas e a concentração aumenta linearmente com o tempo, uma vez que a velocidade é função unicamente da área superficial.

Eventualmente, pode ocorrer um controle misto, intermediário entre os dois modelos anteriormente descritos.

Diferentes agentes podem agir sobre um óxido em solução aquosa, ocasionando sua dissolução. Entretanto, dentro do proposto no seguinte trabalho, será feita referência unicamente à dissolução promovida por próton.

Segundo Stumm (1992), a protonação da superfície aumenta a velocidade de dissolução dos óxidos e hidróxidos, por levar à polarização das ligações interatômicas na vizinhança imediata dos íons centrais da superfície, facilitando assim o desprendimento de um grupo catiônico da superfície para a solução. O mecanismo proposto era o seguinte:

Sítios ativos + reatantes (H^+ , OH^- ou ligantes) \rightarrow espécies superficiais (passo rápido)

Espécies superficiais \rightarrow Metal_(aq) (passo lento)

Como premissas para o mecanismo, assumia-se que a aderência dos reatantes à superfície era rápida, e que o subsequente descolamento das espécies metálicas da superfície do arranjo cristalino para a solução era lento e, portanto, limitante da velocidade.

Adotando-se a teoria do complexo ativado, a velocidade é proporcional à concentração das espécies superficiais.

A reação sob condições ácidas requer prótons, os quais podem se ligar aos íons do óxido na superfície e enfraquecer ligações críticas, de forma que as espécies metálicas se descolam para a solução. Parte dos prótons consumidos substitui os íons metálicos, abandonando a superfície sólida e assim mantendo o balanço de carga.

A adsorção de prótons é geralmente rápida e a protonação da superfície é mais rápida que o descolamento da espécie metálica, e pode-se assumir que a concentração superficial de prótons está em equilíbrio com a solução. A protonação da superfície pode ser assumida como aleatória, porém os prótons podem mover-se rapidamente de um a outro grupo funcional,

ocupando grupos oxidrila terminais ou entrecruzando grupos oxo ou hidroxio, em um estado de equilíbrio tautomérico (Stumm, 1992).

A reação global de dissolução segue a lei $R_H = K \langle D \rangle$, em que $\langle D \rangle$ é a concentração superficial do grupo com maior número de prótons aderidos.

Reescrevendo, podemos ter que:

$$R_H = K \langle \equiv \text{MeOH}_2^+ \rangle^j \quad (\text{eq. 2.11})$$

$$\text{ou } R_H = K [C_H^s]^j \quad (\text{eq. 2.12})$$

Onde $[C_H^s]$ é a concentração molar dos prótons na superfície e j é um número inteiro se a dissolução ocorre por apenas um mecanismo. Em casos simples, j = carga do íon central.

Experimentalmente, a protonação e desprotonação da superfície são acessíveis diretamente por titulações alcalimétricas ou acidimétricas. As concentrações superficiais $\langle \equiv \text{MeOH}_2^+ \rangle$ estão não-linearmente relacionadas com o próton por equilíbrios de complexação ou por relações semi-empíricas.

Muitos resultados compilados em Stumm (1992) verificaram que a lei empírica $R_H = k_H [H^+]^n$ apresenta valores de n entre 0 e 0,5.

Uma lei global que descreve a dissolução promovida por prótons é dada pela soma das velocidades de reação individuais, assumindo que a dissolução ocorre paralelamente em diferentes centros metálicos, segundo a equação:

$$R = k_H (C_H^s)^j + k_{OH} (C_{OH}^s)^j + k_L (C_L^s) + k_{H_2O} \quad (\text{eq. 2.13})$$

O último termo na equação 2.13 se refere ao efeito da hidratação e reflete a fração independente do pH da velocidade de dissolução.

Os índices H, OH e L se referem, respectivamente, à contribuição da protonação, da desprotonação e da reação com ligantes em solução.

A reação da magnésia com a água tem sido estudada desde o começo do século 19, tanto devido à importância deste mineral quanto às numerosas reações industriais conduzidas em polpa. Por exemplo, Smithson e Bakhshi (1969) estudaram a reação em diferentes temperaturas, entre 9 e 38° C, em busca de dados cinéticos que facilitassem o entendimento das reações encontradas no processo Engel-Precht de síntese de carbonato de potássio a partir de KCl e carbonato magnésico tri-hidratado. O processo, datado de 1903, foi abandonado no

final dos anos 30 devido principalmente à dificuldade em recuperar o carbonato para reutilizá-lo. No final dos anos 60 surgiu o interesse pelo mesmo em países que detinham depósitos de potassa e minerais magnesianos. Os autores realizaram uma abrangente pesquisa bibliográfica e compilaram várias observações pertinentes. Entre elas, o trabalho de Glasson, que, em 1963, foi incapaz de adaptar as curvas de velocidade em função do tempo a uma equação de primeira ordem.

Vários dos trabalhos realizados sobre a dissolução de MgO serão mencionados no capítulo de resultados e discussões, e para evitar redundância não serão citados neste sub-item.

Este sub-capítulo pode ser resumido em alguns tópicos:

- a) Os cátions metálicos se apresentam sob diferentes formas em meio aquoso, dependendo basicamente de suas características, representadas pela sua posição dentro da Tabela Periódica dos Elementos.
- b) Nas condições das águas naturais (Eh oxidante e pH entre 6 e 9), Li, Na, Mg, K, Ca, Sr, Cs e Ba se encontrarão predominantemente como aquo-íons livres. Boro trivalente, V^{5+} , Cr^{6+} , As^{5+} , Se^{6+} e Mo^{6+} se encontrarão hidrolisados, em forma aniônica, enquanto que o grupo que, via de regra, se encontrará formando complexos com OH^- , carbonatos e hidr carbonatos e cloretos compreende Be^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} e Pb^{2+} , entre outros.
- c) A variabilidade na composição das águas naturais está relacionada com as reações de dissolução e precipitação entre os sólidos e a água.
- d) A maior parte dos cátions presentes nas águas ácidas de mina pode ser removido de solução apenas pela regulagem do pH, sendo precipitados como hidróxidos ou óxi-hidróxidos. A exceção é dada pelo As, que necessita ser reduzido e co-precipitado.
- e) Cálculos termodinâmicos indicam que o MgO se dissolve na faixa de pH correspondente à mínima solubilidade dos cátions pesados divalentes.
- f) A dissolução é uma reação heterogênea que pode ter sua velocidade controlada pelo transporte dos reatantes para e a partir da superfície ou pela área reativa (controle difusional ou controle cinético).

- g) No controle difusional, a reação na superfície é rápida e a velocidade global é afetada pela agitação e pela velocidade de fluxo.
- h) No controle cinético a concentração varia de acordo com uma lei parabólica em relação à distância da superfície.
- i) O controle reacional, ou cinético, se verifica quando as reações na superfície são lentas e a concentração aumenta linearmente com o tempo, uma vez que a velocidade é função unicamente da área superficial, mantendo-se inalterada com as mudanças de agitação.
- j) Pode existir um sistema de controle misto, intermediário entre o difusional e o cinético.
- k) A dissolução de óxidos é favorecida pela protonação da superfície, por levar à polarização das ligações interatômicas na vizinhança imediata dos íons centrais da superfície, facilitando assim o desprendimento de um grupo catiônico da superfície para a solução.
- l) Uma lei global que descreva a dissolução promovida por prótons deve ser representada pela soma das velocidades de reação individuais, assumindo que a dissolução ocorre paralelamente em diferentes centros metálicos, considerando-se a contribuição da protonação, da desprotonação e da reação com ligantes em solução, bem como a fração independente do pH da velocidade de dissolução.
- m) A magnésia, por ser um material cuja utilização data de muito tempo atrás, já recebeu muitos estudos sobre sua dissolução. Para evitar redundância, serão mencionados nas discussões dos resultados.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo será dedicado à descrição dos materiais utilizados no presente trabalho, bem como dos métodos e técnicas analíticas empregadas nos experimentos.

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Magnésia cáustica calcinada

O material de estudo deste trabalho foi fornecido pela empresa espanhola Magnesitas Navarras S.A. e consiste de uma magnésia oriunda da calcinação a aproximadamente 1100 °C de um minério de magnesita dolomítica extraído da Mina de Eugui, localizado no município de mesmo nome, na Região Autônoma de Navarra, ao Norte da Espanha. A mina e as instalações de cominuição e classificação podem ser vistas nas fotos das Figuras 9 e 10.

A mina de Eugui produz a céu aberto cerca de 500 mil toneladas/ano de minério. Junto à mesma existe uma planta de cominuição e classificação granulométrica. A cominuição é feita em britadores de mandíbulas e em moinho de rolos. O material assim processado é dividido em duas frações, inferior e superior a 12 mm e conduzido por caminhões até a Fábrica de Zubiri, distante 13 km da mina.



Figura 9. Aspecto das bancadas e planta de cominuição. Mina de Eugui.



Figura 10. Planta de cominuição. Mina de Eugui.

Na usina de beneficiamento, duas rotas de calcinação principais dão origem aos mais de trinta tipos de produtos comercializados pela empresa. A calcinação a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ fornece o produto denominado magnésia cáustica, com aplicações especialmente na indústria agropecuária, para correção de solos e suplementação alimentar de animais. A queima a cerca de $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ fornece a chamada magnésia sinterizada, usada especialmente na indústria de refratários. O forno de produção de magnésia cáustica pode ser visto na Figura 11.



Figura 11. Interior do forno de magnésia cáustica. Magnesitas Navarras, S.A.

A referida empresa é a principal companhia espanhola do setor e uma das maiores do mundo, comercializando atualmente cerca de 170 mil toneladas de MgO por ano, divididas entre pós de ciclone para aplicações ambientais (35 mil toneladas), magnésia cáustica (75 mil toneladas) e magnésia sinterizada (60 mil toneladas).

As instalações industriais da empresa Magnesitas Navarras S.A. em Zubiri podem ser vistas na Figura 12.



Figura 12. Fábrica de Zubiri, Magnesitas Navarras S.A.

O fluxograma do processo de beneficiamento é apresentado na Figura 13 e discutido a seguir.

O minério entra na planta contendo cerca de 85% em peso de magnesita, onde é deslamado. Os lodos são ricos em argilas e em magnesita, que é bastante friável. Após tratamento em hidrociclones, o *overflow* argiloso é descartado. O *underflow* sofre uma moagem complementar e passa para uma bancada de flotação convencional, com adição de espumantes, depressores de argila e um coletor. O rejeito da flotação é igualmente descartado. O concentrado é espessado, filtrado em filtro centrífugo e seco. As partículas muito finas (pó) são eliminadas em ciclones. Essa fração posteriormente será misturada aos finos provenientes de outras etapas do beneficiamento e então briquetada, sendo finalmente levada ao forno de sinterização.

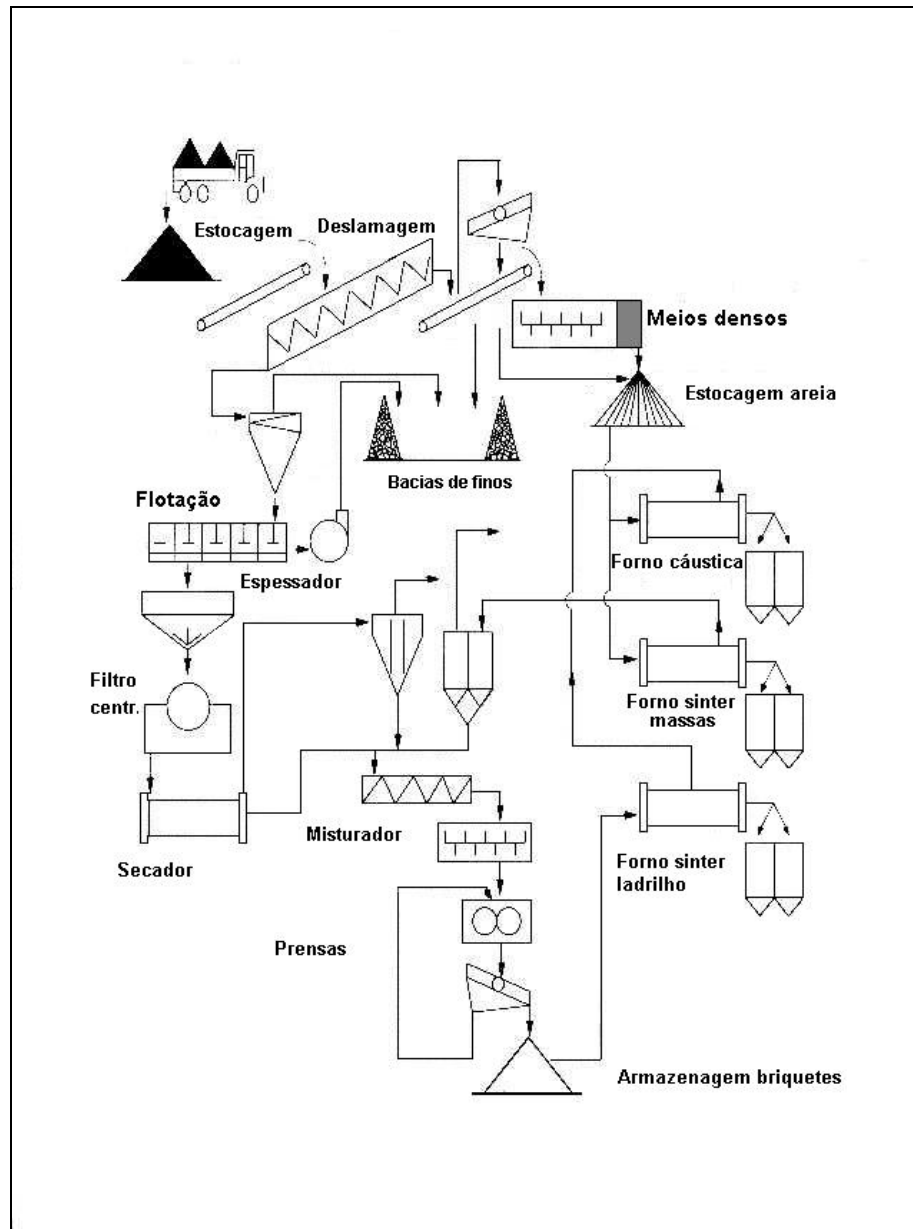


Figura 13. Fluxograma de beneficiamento – Magnesitas Navarras, S.A.

A fração grosseira da deslamagem é classificada em peneiras de duplo deque para a separação em três frações, - 12 mm + 4 mm, - 4 mm + 1 mm e > 1 mm. A última é estocada no “pátio de areias” e direcionada ao forno de sinterização sem maiores tratamentos. As outras duas frações do *overflow* da peneira são tratadas em distintos tanques de meio-denso, com densidade de corte intermediária entre a magnesita (DR= 3) e a dolomita (DR= 2,86) e a sílica (DR= 2,62). O meio é regulado por misturas de magnetita e ferrosilício.

Os afundados, enriquecidos em magnesita e dolomita, são calcinados alternativamente nos fornos de produção de magnésia cáustica ou sinterizada de acordo com a programação da fábrica. Os mesmos são do tipo fornos rotativos, longos cilindros que vão

girando lentamente. O pó gerado pela cominuição natural das partículas causada pelo tombamento é recolhido e direcionado ao parque de briquetagem. O *top size* obtido na produção (6 mm) é devido a essa diminuição de tamanhos dentro do forno.



Figura 14. Peneira de lavagem do tanque de meio-denso, fração grosseira.

Dentre as várias amostras disponíveis, escolheu-se a denominada Magna L, cuja caracterização, fornecida pelo Laboratório de Controle de Qualidade do Produto de Magnesitas Navarras S.A., é apresentada na Tabela 3. O diferencial em relação às demais foi o tamanho de partícula, já que a qualidade L era a mais grosseira de todas as amostras.

Tabela 3. Magnesita Calcificada Qualidade L (Magna L).

Composição química (%) em peso*						Tamanho de partícula (%) em peso*		
MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Perda ao fogo	>6 mm	>4 mm	<0,5mm
76	11	5	3,5	0,6	1,5	0	10	4

Análises de difratometria de raios X (Figuras 15 e 16) permitiram identificar MgO(s) como periclásio, cal [CaO(s)] e SiO₂(s) como sílica.

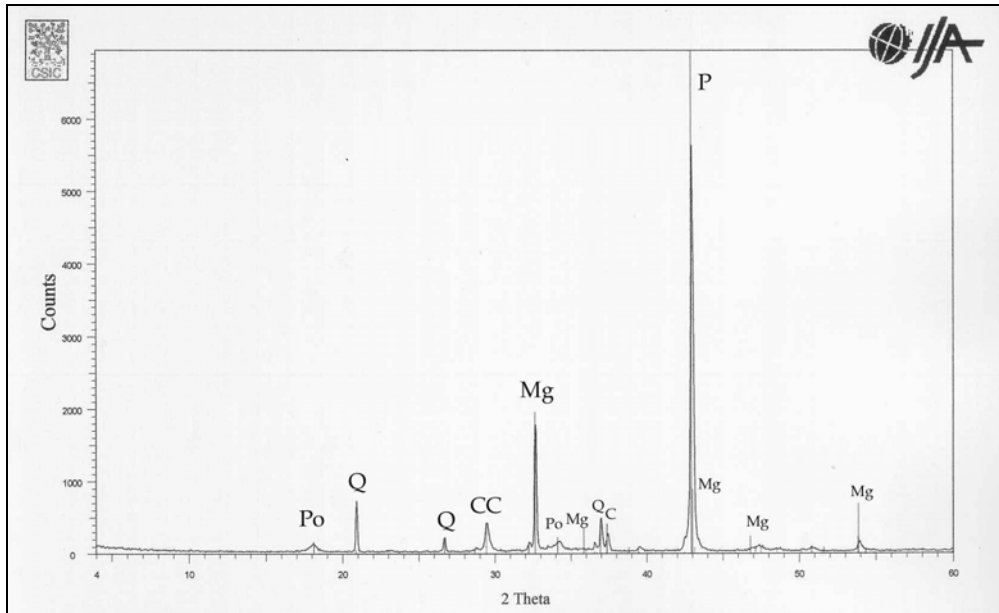


Figura 15. Magna L (fração > 0,8 mm). Legenda: P – periclásio, Mg – magnesita, CC – calcita, Q – quartzo, C – cal, Po – portlandita.

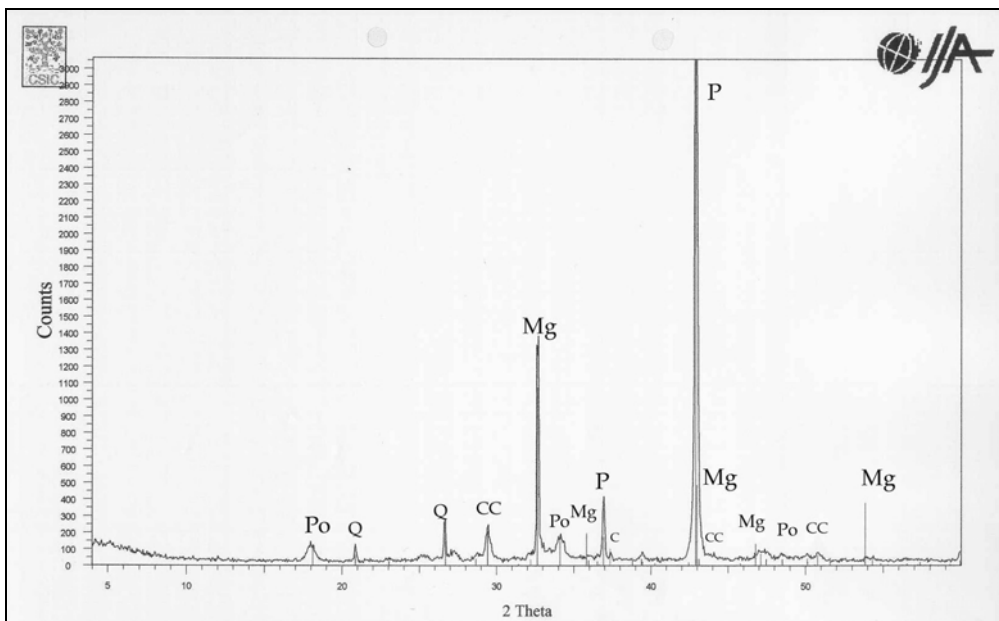


Figura 16. Magna L (fração < 0,8 mm). Legenda: P – periclásio, Mg – magnesita, CC – calcita, Q – quartzo, Po – portlandita, C – cal.

O tamanho de partícula é 100% < 6 mm porém, para fins de viabilizar os testes numa faixa granulométrica mais estreita e para facilitar a medida da área superficial pelo método BET, a amostra foi cuidadosamente cominuída em gral de cerâmica, e classificada entre as peneiras de 2 mm e 0,8 mm. A área determinada em triplicata foi de $3,64 \pm 0,21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Para

fins de comparação, a área geométrica calculada para partículas de Magna L esféricas com 1 mm de diâmetro (dp_m) é aproximadamente igual a $10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

A fração fina, após análise de difratometria de raios-X, para determinar sua composição mineralógica, foi descartada. Além dos minerais encontrados na fração mais grosseira, é possível detectar magnesita incombusta, o que não ocorria na fração efetivamente utilizada no trabalho. Este é um resultado interessante, ao descartar a presença de carbonatos em solução e as interações entre a solução e os carbonatos sólidos. O equipamento utilizado nas análises (realizadas no Instituto Jaume Almera de Ciencias de La Tierra – CSIC) foi um difratômetro de raios-X BRUKER D5005 (XRD), utilizando radiação Cu L α .

Os óxidos de magnésio e cálcio encontram-se uniformemente distribuídos no interior da partícula, como mostrado em análise de seções polidas por microsonda (elétrons retroespalhados) realizada no microscópio JEOL 3400 (SEM-EDS) da UPC. As figuras 17 e 18 ilustram a distribuição dos elementos em duas diferentes partículas.

3.1.2. Óxidos e hidróxidos sintéticos

Para fins comparativos, os mesmos estudos realizados com a magnésia foram feitos também com óxidos de magnésio e cálcio (em pó) sintéticos grau P.A., com purezas respectivamente iguais a 99,5% e 95%, fornecidos pela casa Merck. O MgO apresenta área BET de $27,4 \pm 3,90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, e o CaO, $5,22 \pm 0,07 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Embora não apresentadas aqui, as análises de difratometria de raios-X mostraram que o MgO comercial é constituído em praticamente sua totalidade por periclásio.

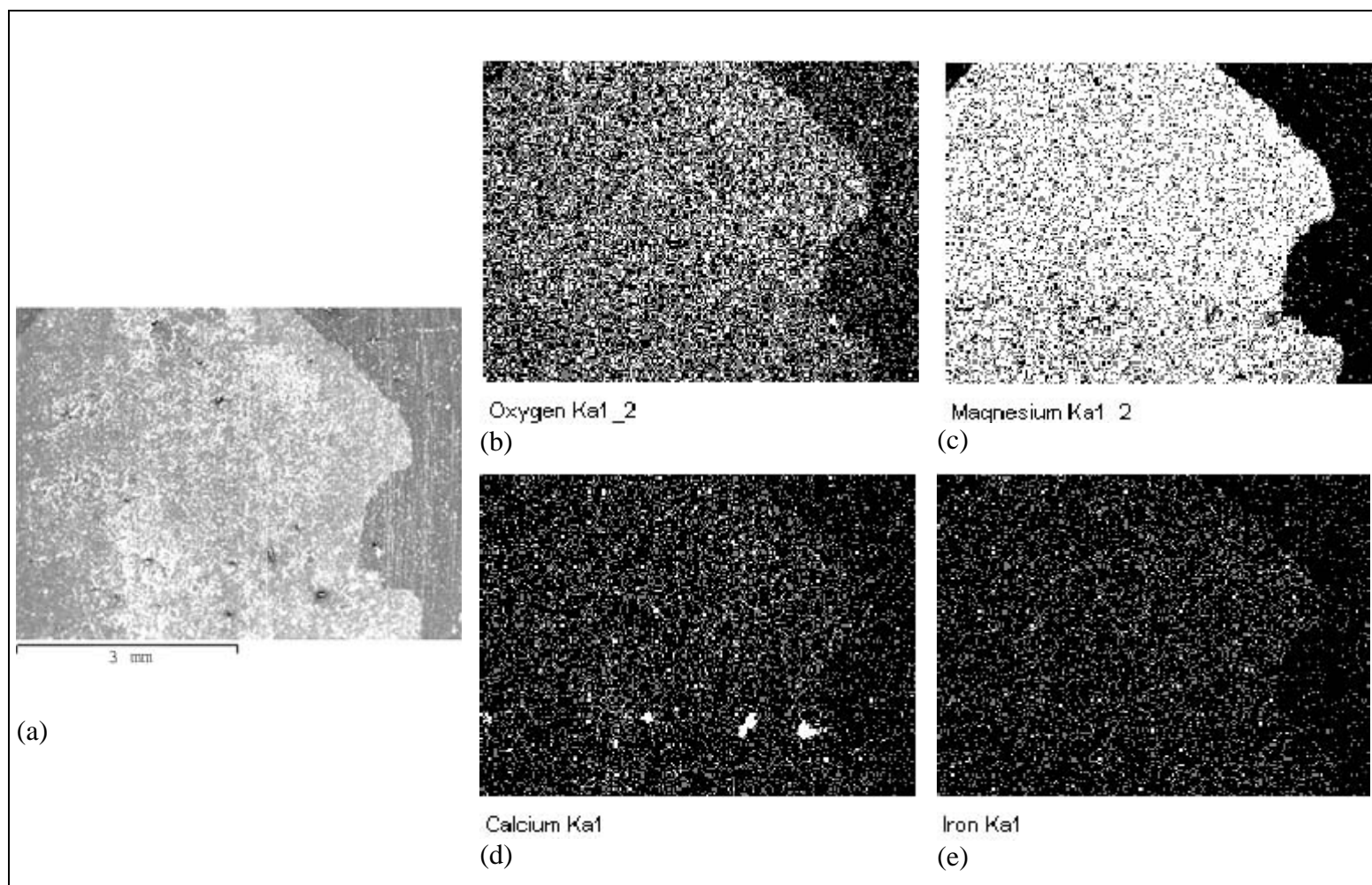


Figura 17: Análise por microsonda eletrônica da seção polida de uma partícula de magnésia cáustica (Magna L). (a) Vista da partícula; (b) Análise de oxigênio; (c) Análise de magnésio; (d) Análise de cálcio e (e) Análise de ferro.

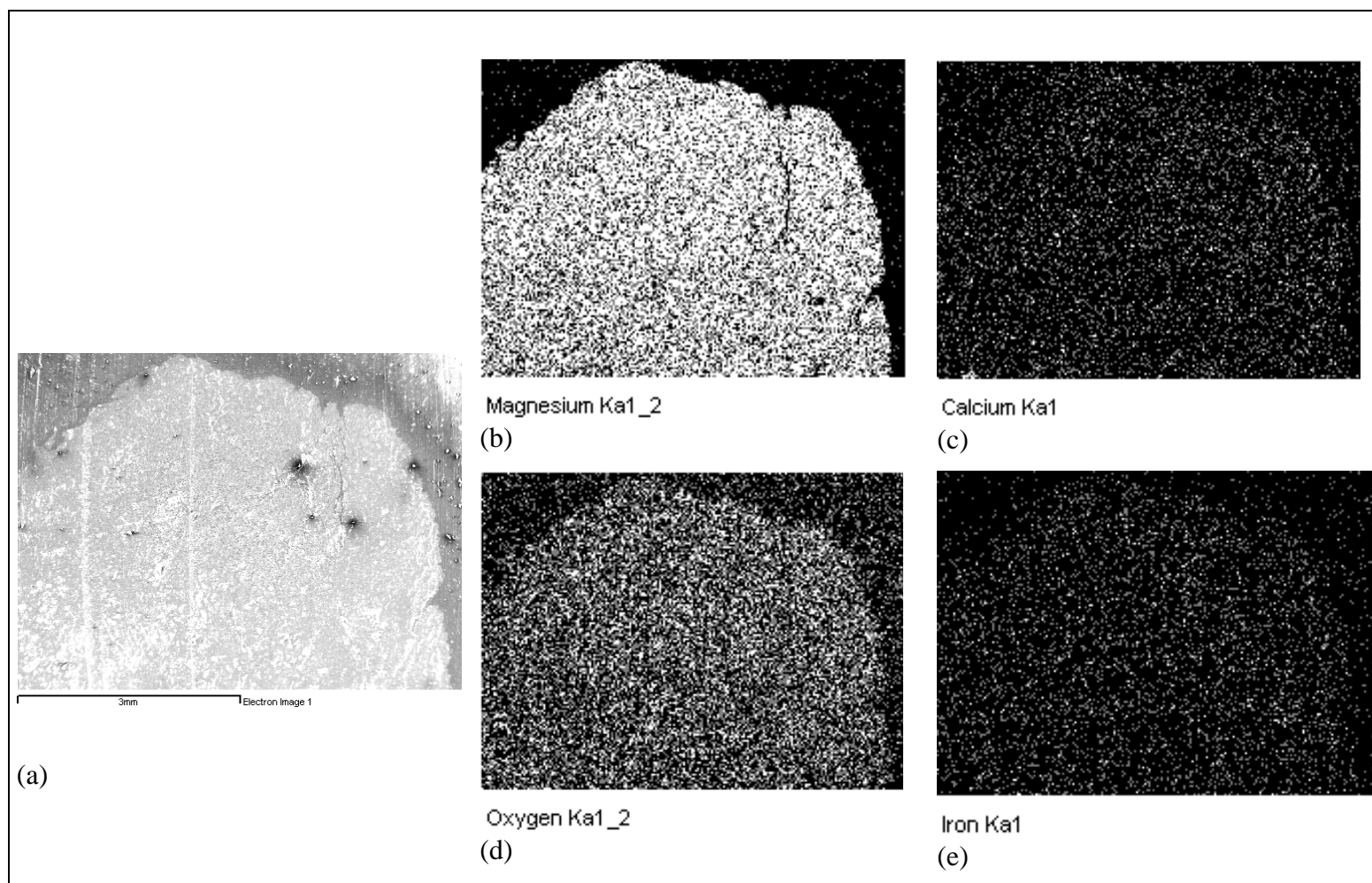


Figura 18: Análise por microsonda eletrônica da seção polida de uma partícula de magnésia cáustica (Magna L). (a) Vista da partícula; (b) Análise de magnésio; (c) Análise de cálcio; (d) Análise de oxigênio e (e) Análise de ferro.

3.2. MÉTODOS

Para que se alcançassem os objetivos propostos nesse trabalho, uma série de procedimentos experimentais foi executada. Os mesmos serão apresentados separadamente ao longo deste sub-capítulo.

3.2.1. Preparo de soluções e análises de elementos metálicos

Para a determinação das espécies metálicas foram utilizadas duas técnicas, espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS) e espectroscopia de plasma indutivamente acoplado (ICP-AES). Os equipamentos foram calibrados, otimizados e operados segundo procedimentos-padrão recomendados pelos fabricantes.

Os padrões utilizados para calibração, tanto do espectrômetro de AA quanto do ICP, foram preparados por diluições sucessivas de soluções-padrão contendo 1000 ppm de cada metal em água Milli-Q. Obedecendo à recomendação de que os padrões devem apresentar a mesma composição que a amostra a analisar, inicialmente os padrões eram preparados em meio iônico de perclorato à mesma concentração (0,1 N ou 0,01 N, dependendo do caso), mas verificou-se que a radiação do sódio não interferia na determinação de magnésio e cálcio, mesmo em concentrações muito baixas dos metais estudados. O mesmo comportamento se verificou na análise dos demais elementos metálicos e assim esse cuidado foi abandonado.

Uma vez que se verificou a não-interferência interelementar, preparam-se padrões multi-elementares para que os procedimentos de calibração fossem agilizados e houvesse economia de gases e tempo de operação, principalmente na análise por ICP das soluções efluentes com mais de um elemento de interesse a analisar.

O meio iônico era preparado pela simples dissolução de perclorato de sódio P.A. em água deionizada. A água ácida sintética utilizada nos experimentos em colunas foi preparada pela dissolução de quantidades adequadas de sais para que se obtivesse a composição desejada em solução. O pH era ajustado no valor desejado com a adição de gotas de ácido sulfúrico. Em alguns testes optou-se pela alteração do sistema original, adicionando e/ou excluindo alguma espécie. Não obstante, a forma de preparação e os sais de partida mantiveram-se os mesmos.

3.2.2. Sistema de medida de pH

Exceto nos casos em que se notifique o contrário, o pH era medido com o auxílio de um eletrodo combinado de pH marca CRISON com diafragma cerâmico, sistema de referência Ag/AgCl e que utiliza como eletrólito KCl 3M + AgCl, acoplado a um pHmetro digital marca CRISON, modelo GLP 22 (erro ≤ 0.02 pH e ≤ 1 mV). Soluções-tampão comerciais CRISON eram utilizadas para a calibração do equipamento, no método de dois pontos. Para medições na faixa ácida usavam-se os tampões 7,00 e 4,00. Para a faixa alcalina, usavam-se os tampões 7,00 e 9,21.

3.2.3. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microsonda eletrônica (EDS)

A observação de amostras no MEV-EDS teve lugar quando se desejou avaliar a morfologia das partículas e visualizar a formação de minerais secundários, buscando a identificação qualitativa dos mesmos sempre que possível.

As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia do Departamento de Engenharia de Materiais da ETSEIB-UPC (Barcelona), seguindo os protocolos ali adotados.

As amostras, via de regra, eram metalizadas com ouro, para garantir-lhes uma condutividade elétrica que possibilitasse a formação de imagens eletrônicas. Em casos excepcionais, eram disparados feixes em um ponto pré-determinado, para a análise elementar (via EDS), da superfície de uma partícula, sem a metalização. A adoção deste procedimento visava evitar qualquer interferência da camada de ouro, bem como, ao ser aplicado em amostras ainda úmidas, estimar se havia perdas ou alterações significativas na topografia devidas à secagem.

3.2.4. Determinação das constantes de equilíbrio de dissolução

Testes em batelada foram conduzidos para investigar a reação entre os sólidos (magnésia Magna L, óxido de magnésio P.A., óxido de cálcio P.A. e hidróxido de cálcio P.A.)

e a solução em estado de equilíbrio. Todas as substâncias sintéticas eram da marca Merck. Os reatores em que os experimentos foram realizados consistiam de potes de polietileno tampados com volume de aproximadamente 1 litro e mantidos sob agitação constante em uma mesa agitada durante todo o período de teste. Para a maioria dos testes foram pesadas 5 gramas de amostra em balança analítica e adicionados 900 mL de solução com força iônica constante = 0,1 N, preparada de acordo com o descrito no item 3.2.1.

Um cronômetro era acionado imediatamente após a mistura de solução e sólido. Periodicamente se realizavam medidas de pH pela imersão do eletrodo através de um orifício na tampa do recipiente. Simultaneamente, amostras de 2 mL eram retiradas. Às amostras eram adicionados 10 mL de ácido perclórico diluído a 1%, para aumentar o volume de amostra e facilitar a determinação espectrométrica das concentrações de cálcio e magnésio.

Para maior precisão na determinação do pH, o eletrodo era periodicamente submetido a uma calibração pelo Método de Gran (Gran, 1952). A referida calibração é realizada com o tratamento matemático dos dados obtidos a partir de uma titulação de um ácido forte diluído (no presente caso, ácido clorídrico 0,01 M) com um álcali igualmente forte e diluído. A solução de hidróxido de sódio 0,01 M utilizada no presente trabalho havia sido padronizada com tris-hidroxiaminometano (Merck). A titulação ácido-base era conduzida em um titulador automático acoplado a um programa de aquisição de dados num computador pessoal. As adições de base eram suficientemente pequenas (aprox. 0,2 mL) para que fosse possível extrapolar o ponto de equivalência com facilidade, uma vez que com espécies fortes as mudanças de pH são muito abruptas neste ponto e a programação facilitava que se estabelecesse um período de tempo mínimo de estabilidade. Gameiro et al. (2000) apresentaram a técnica com a mesma finalidade, apenas usando um par de eletrodos (vidro+referência) ao invés de um eletrodo combinado de pH como no presente estudo. Segundo Stumm e Morgan (1996), o método de Gran é especialmente adequado naqueles casos em que o ponto final deve poder ser mais reconhecido com mais precisão do que aquela que os gráficos de pH em função do volume de ácido (ou base) adicionado podem fornecer.

Utilizaram-se os gráficos de Gran para a determinação dos valores de potencial padrão do eletrodo (para a zona ácida e a zona básica) e o produto iônico da água. A partir destes parâmetros, o pH de qualquer solução medida era calculado por:

$$pH = \frac{E - E_a^0}{59,157} \quad (\text{na faixa ácida}) \quad \text{e} \quad pH = \frac{E_b^0 - E}{59,157} \quad (\text{na faixa básica})$$

A concentração de oxidrilas era sempre calculada por:

$$pOH = pK_w - pH$$

3.2.5. Determinação das velocidades de dissolução

As velocidades de dissolução foram determinadas para soluções de entrada com diferentes valores de pH, na faixa de 1 a 8,8. Os testes foram realizados em pequenos reatores de metacrilato com 25 mL de volume interno útil do tipo tanque continuamente agitado e de fluxo transversal (CSTR). O material é adequado já que sua transparência permite visualizar o interior e também por ser quimicamente inerte nas condições de trabalho. A configuração do reator garante que se alcance o estado estacionário, em que se mantenha a proporcionalidade entre a concentração da espécie dissolvida e o tempo de residência.

A Figura 19 apresenta um esquema dos reatores.

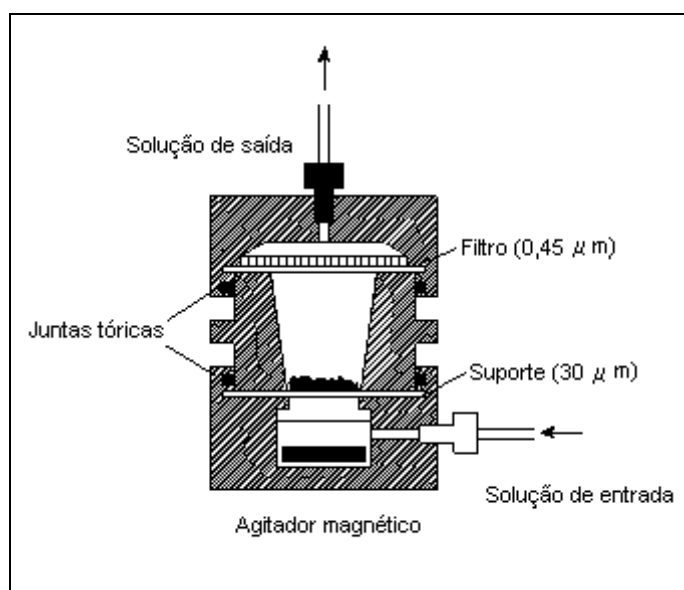


Figura 19. Corte transversal do reator CSTR utilizado nos estudos cinéticos.

O reator é composto por 3 corpos. O corpo inferior é um cilindro escavado; nele a solução é introduzida e ali também é colocada uma barra magnética. A amostra é colocada em camada delgada sobre uma membrana de 30 µm que separa o corpo inferior do intermediário. O corpo intermediário tem forma de dois cilindros concêntricos, e a amostra fica confinada dentro do cilindro interno. Um segundo filtro de éster-celulose de 0,45 µm impede a saída de

partículas finas do sistema e divide os dois corpos superiores. O último corpo age como tampa. O reator é hermeticamente vedado com o auxílio de juntas tóricas (*O’rings*) e fitas de teflon, de forma que não entra ar no sistema exceto o que está dissolvido na solução.

A agitação do sistema é garantida pelo uso de um agitador magnético de mesa de quatro posições com ajuste de velocidade. Este mesmo tipo de reator foi utilizado por Bruno, Casas e Puigdomènech (1991), no estudo da dissolução de UO_2 em condições redutoras.

Os reatores e o agitador foram construídos nas oficinas da ETSEIB-UPC.

A injeção de solução dentro do reator, à vazão desejada, foi controlada por uma bomba peristáltica de múltiplos canais modelo GILSON Minipuls 3. Os tubos pelos quais a solução passava eram de Teflon™. A vazão de líquido fornecida pela bomba era calculada pelo volume medido em uma proveta de 10 mL, com auxílio de um cronômetro digital.

A velocidade do agitador foi mantida no valor mínimo e constante possibilitado pelo aparelho.

A quantidade de amostra sólida a usar varia em função de sua área superficial e do seu acomodamento dentro do reator. Adotou-se nos experimentos realizados uma massa de 0,5000 g, pesada em balança analítica.

A solução de entrada continha 0,01 moles por litro de $NaClO_4$ e foi preparada conforme descrito no item 3.2.1, apresentando pH característico de 5,85. Para que fossem atingidos os valores de estudo, adicionava-se ácido perclórico P.A. (Merck) ou solução 1 M de hidróxido de sódio, recentemente preparada a partir de lentilhas de NaOH Merck.

As amostras de solução eram recolhidas em tempos predeterminados, basicamente uma vez a cada 24 horas, com o uso de pequenos frascos de polietileno de 20 mL. O pH era medido imediatamente de acordo com o descrito no item 3.2.2 e em seguida a solução era acidificada com gotas de ácido nítrico P.A. (até $pH < 2$) para posterior determinação de cálcio e magnésio.

3.2.6. Caracterização dinâmica da magnésia cáustica em colunas

3.2.6.1. Coluna com solução polimetálica

Uma coluna de vidro em escala de bancada, constituída unicamente de magnésia cáustica, foi montada para que as capacidades de neutralização de acidez e redução de sulfatos fossem avaliadas.

Pela coluna foi passada uma solução polimetálica a pH=2, que pode ser definida como uma drenagem de mina sintética característica das regiões de mineração de sulfeto na Espanha, mais especificamente a zona do Rio Tinto. A tabela 4 apresenta as concentrações metálicas em ppm mássicas.

Tabela 4. Água ácida empregada nos testes em coluna.

Espécie química	Sal de partida	Concentração (ppm)
Ca ²⁺	CaCl ₂	360
Fe ²⁺	FeSO ₄ ·7H ₂ O	20
Zn ²⁺	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	100
Cd ²⁺	CdSO ₄ ·3/8H ₂ O	50
Cu ²⁺	CuSO ₄ ·5H ₂ O	50
Al ³⁺	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·16H ₂ O	10
As ⁵⁺	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O	20
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	960
HCO ₃ ⁻	NaHCO ₃	24

A coluna de vidro possuía 20 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro, e foi preenchida com 87,7 g de sólidos. Os terminais da coluna eram constituídos de vidro sinterizado e sobre eles colocou-se adicionalmente uma camada de lã de vidro. Tubos de politetrafluoretileno (Teflon™) conduziam a solução desde a bomba até o interior da coluna, bem como desta para a amostragem. A vazão de fluido manteve-se em 0,2 mL.min⁻¹, equivalente a 0,4 m.dia⁻¹, uma velocidade bastante próxima à encontrada nos aquíferos da região de Aznalcóllar.

Amostras eram tomadas a cada 24 horas, aproximadamente, com o uso de uma seringa de 2 mL com membranas de 0,45 µm. O valor de pH era medido e anotado, e a seguir

o filtrado era acidificado com HNO_3 e armazenado para posterior determinação de metais por ICP.

Após o término do experimento, a coluna foi desmontada. Pequenas porções do recheio foram retiradas e analisadas no microscópio eletrônico de varredura, acoplado a uma microsonda eletrônica, para análise da superfície das partículas e para a identificação das fases minerais eventualmente formadas.

O conteúdo da coluna foi separado em 10 faixas longitudinais de aproximadamente 10 g cada e dissolvido em ácido nítrico para que se verificasse se havia uma concentração preferencial de elementos metálicos em algum ponto da mesma. Para tanto, cada fração foi colocada em um recipiente plástico com 100 mL de HNO_3 5M; o sistema foi vigorosamente agitado e depois foi deixado em repouso durante 24 h. Após este período se retirou uma alíquota de 2 mL que foi diluída com 20 mL de água deionizada Milli-Q e se eliminou o lixiviado. Outros 50 mL de HNO_3 5M foram adicionados e outra vez se agitou o sistema para outro período de reação de 24 h. Uma segunda alíquota do lixiviado foi destinada à análise de metais dissolvidos e o sólido restante foi analisado por difração de raios-X, para determinar a composição da fase insolúvel.

As análises de metais foram feitas no ICP.

3.2.6.2. Colunas monometálicas

Nestes experimentos avaliou-se a reatividade da magnésia cáustica como retentor de cátions metálicos isoladamente, descartando as possíveis e conhecidas interações entre os mesmos.

Esses estudos foram realizados em pequenas colunas cujas dimensões eram 6 cm de altura e 2 cm de diâmetro, de capacidade volumétrica de 20 mL. A vantagem do uso de colunas é que o experimento pode ser mantido por um longo período sem a necessidade de intervenções do operador. Em cada coluna eram colocadas cerca de 20 gramas de magnésia sem qualquer tratamento, com tamanho de partícula entre 0,8 e 2 mm.

Prepararam-se soluções na concentração de 75 ppm de Zn, Mn, As, Cr, Pb, Hg, Cd e Cu que foram injetadas nas colunas a uma vazão de $0,06 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, valor bastante próximo ao da velocidade da água num aquífero ($0,27 \text{ m}\cdot\text{dia}^{-1}$). Os valores de pH de entrada foram mantidos ao redor de 6 para todas as colunas. Faz-se necessário destacar que a mesma concentração mássica (75 ppm) representa valores muito distintos em termos de equivalência

molar para cada cátion estudado. Como as reações químicas são regidas pela estequiometria molar, recalcularam-se as concentrações, que são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 . Colunas unimetálicas, soluções influentes.

Elemento	Concentração mássica (ppm)	Concentração molar (mmol.L ⁻¹)
Zn	75	1,15
Mn	75	1,37
As	75	1,00
Cr	75	1,44
Pb	75	0,36
Hg	75	0,37
Cd	75	0,67
Cu	75	1,18

Amostras foram tomadas periodicamente, com imediata determinação de pH (conforme descrito no item 2.2) e acidificadas em seguida para medida das concentrações metálicas no efluente. Arsênio e mercúrio foram medidos por ICP (por geração de hidretos), enquanto os demais elementos foram analisados por absorção atômica.

3.2.6.3. Colunas com ferro para eliminação de As

Duas colunas de magnésia com diferentes formas de ferro sólido foram montadas para estudar especificamente o problema de eliminação de arsênico. A mistura reativa da coluna 1 era composta de 45,6 g de magnésia cáustica, 3 g de limalha de ferro e 11,4 g de cascalho de sílica. Na coluna 2 utilizaram-se 3 gramas de óxido de ferro e iguais quantidades de magnésia e cascalho. A solução fluía a 0,06 mL/min.

Os procedimentos de amostragem, medida de pH e conservação de amostra foram similares aos adotados nos experimentos anteriores. Os teores de ferro, arsênico, magnésio e cálcio na saída da coluna foram analisados por ICP.

3.2.7. Avaliação das variações de porosidade da coluna

A hidratação da magnésia, especialmente em meio ácido, gera um volume importante de minerais secundários que obstruem o volume disponível nas colunas. Como medidas paliativas, optou-se pelo uso de um estágio “virtual” de pré-tratamento das soluções ácidas com calcita e pelo estudo de uma mistura com inertes que garantisse um volume de poros constante dentro do leito.

O efluente de colunas de calcita apresenta pH de aproximadamente 6,5 (pH de equilíbrio da calcita em água), assim que os experimentos descritos neste item tiveram esse valor de pH inicial.

Colunas de polimetacrilato com 10 cm de comprimento, 2,7 cm de diâmetro e volume de 60 mL foram montadas como explica a Tabela 6.

Tabela 6. Colunas com sílica para avaliação temporal de porosidade.

Coluna	Magnésia		Cascalho	
	% (v/v)	Massa (g)	% (v/v)	Massa (g)
1	80	37,44	20	12,32
2	60	28,08	40	24,64
3	40	18,72	60	36,96
4	20	9,36	80	49,28

A água a tratar continha unicamente 100 ppm de Zn^{2+} e 1000 ppm de sulfato a um pH de 5,5. O zinco foi o metal escolhido por ser o cátion majoritário da água contaminada e apresenta problemas pelo volume de seus precipitados. Estas condições simulariam as de um tratamento prévio de água ácida com uma barreira de calcita ou de calcita com matéria orgânica. O pH escolhido não impede a formação dos sulfatos de cálcio e magnésio, mas evita a formação de complexos catiônicos de Zn. Foi adicionado sulfato com a mesma finalidade, a de manter o Zn em forma solúvel e livre.

Amostras eram tomadas periodicamente, para que se verificasse a eficiência na retenção de zinco e para acompanhar a dissolução dos óxidos de magnésio e cálcio. O procedimento era similar ao anteriormente descrito nesse capítulo.

Ensaio com traçadores de fluxo foram realizados para que se avaliasse a capacidade de a mistura reativa manter a variação do volume de poros na coluna dentro de limites toleráveis.

A utilização de traçadores é um método direto de seguir o movimento da água subterrânea, ao adicionar-lhe alguma substância que se possa identificar e medir facilmente e que ao mesmo tempo seja capaz de mover-se com a mesma velocidade. Estudos com traçadores podem ajudar na determinação da condutividade hidráulica, porosidade, dispersividade e coeficientes de distribuição química.

Não existe um traçador que se possa considerar ideal em todos seus aspectos práticos. Logo, é necessário escolher, dentre os diferentes traçadores disponíveis de comportamento não-ideal, aquele que apresente melhores características para o caso e menos riscos. Muitos traçadores são nocivos, química e/ou radiativamente e é preciso que sua concentração no teste nunca esteja abaixo dos limites de detecção do equipamento utilizado pra sua medida.

O traçador ideal para uso em águas subterrâneas, segundo Custodio e Llamas (1983), se move à mesma velocidade que a água. Para isso, reúne as seguintes características:

- ❖ Não interage com o terreno (não é absorvido nem adsorvido, nem sofre processos de troca iônica);
- ❖ Não se separa da água, não se precipita nem é retido por filtração mecânica;
- ❖ É química e biologicamente estável na água em que é usado;
- ❖ Sua adição à água não altera as propriedades físicas e químicas da mesma;
- ❖ Não altera os valores de permeabilidade e porosidade do meio;
- ❖ Não contamina o meio após o término do ensaio;
- ❖ Pequenas quantidades são suficientes;
- ❖ Apresenta elevada solubilidade;
- ❖ Pode ser detectado quantitativamente a concentrações muito baixas;
- ❖ É de fácil manuseio;
- ❖ Não é tóxico ou prejudicial;
- ❖ É barato e de fácil obtenção;

- ❖ Na medida do possível deve ser estranho ao sistema hidrológico, não existindo nem sendo gerado naturalmente nele.

Dentre os traçadores usuais e que reúnem características dos ideais, se incluem colóides e partículas em suspensão, halogenetos, isótopos radioativos, orgânicos, agentes complexantes e muitos outros. Os mais utilizados em laboratório são os halogenetos (fluoretos como os de melhor resultados) e as cetonas. Para o presente trabalho optou-se pelo uso de soluções aquosas de acetona (0,5% em peso).

O experimento consistiu na injeção do traçador como um pulso de 50 mL. A coluna era depois eluída com água e a concentração na saída, medida com equipamento adequado. No caso presente utilizou-se um espectrofotômetro UV-Visível (Hewlett-Packard HP-8453) e intervalo entre medidas de 30 segundos. O volume de poros se determina como aquele em que a concentração de saída é igual a 50% do valor original ($C/C_0=0,5$).

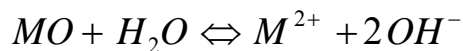
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como etapa preparatória para o uso da magnésia cáustica em processos de tratamento de águas ácidas, tentou-se descrever os seus processos de dissolução, tanto em nível de valores de equilíbrio como de cinética de dissolução. A complexidade do sólido (mistura de óxidos de magnésio e cálcio) e a facilidade de ambos para hidratar-se e transformar-se nos respectivos hidróxidos (brucita e portlandita) fizeram com que além de estudar a dissolução das amostras de magnésia cáustica se estudasse também a dissolução de uma amostra de óxido de magnésio, uma amostra de óxido de cálcio e uma de hidróxido de cálcio. Nos três casos se utilizaram amostras comerciais em forma de pó com elevados teores de pureza.

4.1 DISSOLUÇÃO DE MAGNÉSIA CÁUSTICA. INTERPRETAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE DISSOLUÇÃO.

No presente estudo se realizaram ensaios de dissolução de amostras em reatores com longos tempos de equilíbrio, com o intuito de obter-se dados sobre o equilíbrio de dissolução das distintas fases minerais presentes nos sólidos estudados. O cálculo destas constantes seguiu a aproximação descrita a seguir.

A constante estequiométrica de equilíbrio da reação de dissolução de um óxido divalente (puro) em meio aquoso, representada por:



é dada por:

$$K_{SO} = [M^{2+}][OH^{-}]^2 \quad (\text{eq. 4.1.})$$

onde os termos entre colchetes representam as concentrações molares.

A constante termodinâmica do mesmo equilíbrio é dada por:

$$K_{SOT} = a_{M^{2+}} a_{OH^{-}}^2 \quad (\text{eq. 4.2})$$

A atividade e a concentração estão relacionadas entre si, em qualquer solução real, por um coeficiente de atividade, da seguinte maneira:

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (\text{eq. 4.3})$$

Os coeficientes de atividade para um sistema a uma dada força iônica, segundo Davies (citado em Stumm e Morgan, 1996), são calculados por:

$$\gamma_i = 10^{-0,51 z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3\sqrt{I} \right)} \quad (\text{eq. 4.4})$$

Onde z_i = valência do íon e I = força iônica (mol.L^{-1}).

Para os valores de I utilizados neste trabalho, seria igualmente possível a aplicação da aproximação de Debye-Hückel (ampliada), sem prejuízo da precisão dos dados. A aproximação de Davies tem como vantagem a sua aplicabilidade em valores de I de até 0,5 M.

Assim, pode-se dizer que as constantes estequiométrica e termodinâmica de dissolução num sistema a força iônica constante se relacionam por:

$$K_T = \Gamma K_e \quad (\text{eq. 4.5})$$

onde:

$$\Gamma = \sum_i \gamma_i n_i \quad (\text{eq. 4.6})$$

(n = coeficiente estequiométrico do componente i)

Pode-se observar do gráfico de equilíbrio do Mg em água (ilustrado na Figura 19), que, na faixa de pH a que se chega nos experimentos, co-existem duas espécies importantes, Mg^{2+} e $\text{Mg}(\text{OH})^+$. A espécie monovalente não participa da reação de precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, e é necessário especiar o magnésio determinado analiticamente, o que se fez seguindo o esquema abaixo descrito, empregando-se o balanço de massa para o magnésio total (analiticamente medido) e a constante de hidrólise do íon magnésio:

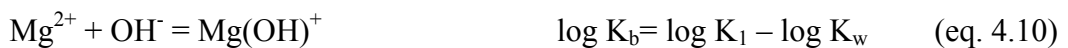
$$[\text{Mg}]_{\text{tot}} = [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Mg}(\text{OH})^+] \quad (\text{eq. 4.7})$$



O produto iônico da água é dado por:



Subtraindo, usando a lei de Hess, o produto iônico da água da equação 4.8, teremos:



$$\text{Re-arranjando, tem-se que } [Mg^{2+}] = \frac{[Mg]_{tot}}{1 + K_b [OH^-]} \quad (\text{eq. 4.11})$$

As constantes de hidrólise variam com a força iônica do sistema. Assim, para as condições experimentais empregadas ($I = 0,1 \text{ M}$ em NaClO_4), o valor de K_1 foi recalculado segundo a expressão, retirada de Baes e Messmer (1976):

$$\log K = \log K^o + \frac{a\sqrt{I}}{(1 + \sqrt{I})} + bm_x \quad (\text{eq. 4.12})$$

em que a e b são parâmetros específicos do sistema, incluídos na tabela 7 e I é a força iônica. Assim, $\log K_1$ assume o valor de $-11,69$ e $\log K_b$ fica igual a $2,31$. Este novo valor, lançado na equação 4.11, permite o cálculo de especiação de magnésio livre, a partir da concentração elementar determinada por ICP ou AAS.

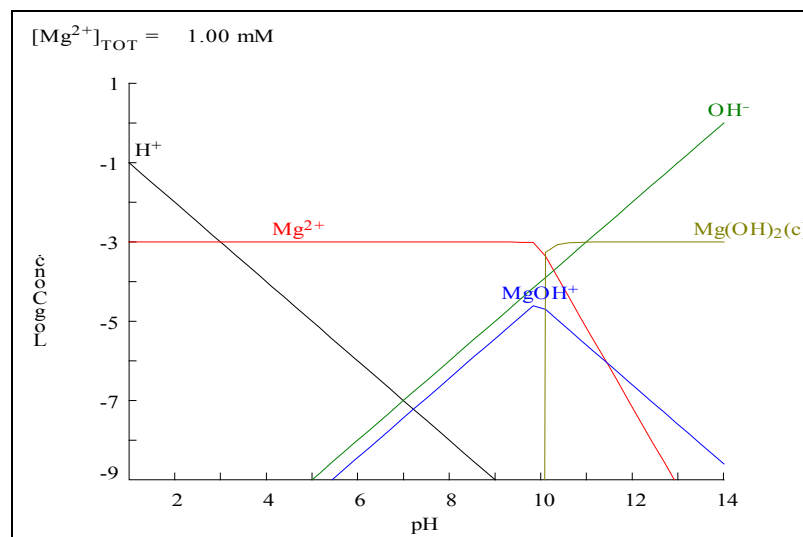


Figura 20. Diagrama logarítmico de equilíbrio do Mg em função do pH.

Tabela 7. Resumo da hidrólise de Mg^{2+} a 298K (Baes e Messmer, 1976).

Espécie ou fase	$\log K^o$	A	b	$\sigma(\log K)$
$Mg^{2+} + H_2O \Leftrightarrow MgOH^+$ (β_{11})	-11,44	-1,022	-0,34	$\pm 0,1$
$4Mg^{2+} + 4H_2O \Leftrightarrow Mg_4(OH)_4^{4+}$ (β_{44})	-39,71	2,044	-0,45	0,05
$Mg(OH)_2(c) \Leftrightarrow Mg^{2+} + 2OH^-$ (K_{s0})	-11,15	3,066	-0,78	0,03

A partir dos dados analíticos de concentração de Mg e Ca dissolvidos e dos valores calculados de pH a partir das titulações de Gran, obteve-se uma série de tabelas, uma por

experimento. Por uma questão de limitação de espaço, apenas uma é apresentada e explicada, na tabela 8, cuja elaboração seguiu os seguintes passos:

- 1) Determinação da atividade do próton a partir das medidas de potencial elétrico, obtidas pelo eletrodo combinado de pH, via método de Gran, conforme descrito no capítulo 2.
- 2) Medição das concentrações dissolvidas de Mg, por AAS ou ICP.
- 3) Especificação do Mg^{2+} , de acordo com a eq. 4.11.
- 4) Cálculo dos coeficientes de atividade para Mg^{2+} e OH^- , de acordo com a eq. 4.4.
- 5) Determinação da constante dos coeficientes de atividade Γ , pela eq. 4.6.
- 6) Determinação da constante estequiométrica e da constante termodinâmica, pelas equações 4.1 e 4.2, respectivamente, usando as concentrações e atividades de magnésio livre (Mg^{2+}) e oxidrila.

Na tabela 9 foram compilados os valores das constantes de equilíbrio calculadas para os distintos sólidos estudados, inclusive para as amostras de magnésia cáustica Magna L (que é uma mistura de duas fases minerais - óxido de magnésio e óxido de cálcio). Para tal material as constantes foram calculadas para cada óxido individual.

Tabela 8. Constantes termodinâmicas de dissolução de óxido de magnésio. Material testado: MgO 99% (replicata A).

Tempo (min)	a_{H^+}	a_{OH^-}	$[Mg]_{tot}$	$[Mg^{2+}]$	γ_{OH^-}	$\gamma_{Mg^{2+}}$	Γ	Kso	KsoT	logKso	LogKsoT
2	9,333E-12	2,489E-03	8,100E-04	8,343E-04	0,781	0,372	0,227	8,468E-09	1,925E-09	-8,072	-8,716
8	8,511E-12	2,729E-03	9,239E-04	9,543E-04	0,781	0,372	0,227	1,165E-08	2,647E-09	-7,934	-8,577
14	8,710E-12	2,667E-03	9,239E-04	9,536E-04	0,781	0,372	0,227	1,111E-08	2,526E-09	-7,954	-8,598
31	9,333E-12	2,489E-03	9,618E-04	9,906E-04	0,781	0,372	0,227	1,005E-08	2,286E-09	-7,998	-8,641
68	1,072E-11	2,168E-03	1,246E-03	1,279E-03	0,781	0,372	0,227	9,846E-09	2,238E-09	-8,007	-8,650
134	1,413E-11	1,644E-03	9,049E-04	9,226E-04	0,781	0,372	0,227	4,088E-09	9,292E-10	-8,389	-9,032
195	1,479E-11	1,570E-03	1,114E-03	1,134E-03	0,781	0,372	0,227	4,584E-09	1,042E-09	-8,339	-8,982
320	1,698E-11	1,368E-03	8,290E-04	8,425E-04	0,781	0,372	0,227	2,582E-09	5,870E-10	-8,588	-9,231
439	1,862E-11	1,247E-03	9,049E-04	9,183E-04	0,781	0,372	0,227	2,341E-09	5,322E-10	-8,631	-9,274
584	2,089E-11	1,112E-03	1,190E-03	1,205E-03	0,781	0,372	0,227	2,441E-09	5,548E-10	-8,612	-9,256
1388	1,778E-11	1,213E-03	2,081E-03	2,111E-03	0,781	0,372	0,227	5,093E-09	1,158E-09	-8,293	-8,936
7221	2,630E-11	1,349E-03	1,019E-03	1,035E-03	0,781	0,372	0,227	3,086E-09	7,015E-10	-8,511	-9,154
10418	2,630E-11	1,349E-03	6,582E-04	6,688E-04	0,781	0,372	0,227	1,994E-09	4,533E-10	-8,700	-9,344
11690	2,630E-11	1,349E-03	9,808E-04	9,965E-04	0,781	0,372	0,227	2,971E-09	6,754E-10	-8,527	-9,170
16038	2,630E-11	1,349E-03	8,290E-04	8,423E-04	0,781	0,372	0,227	2,511E-09	5,709E-10	-8,600	-9,243
22046	2,951E-11	1,202E-03	6,362E-04	6,453E-04	0,781	0,372	0,227	1,528E-09	3,474E-10	-8,816	-9,459
23669	3,162E-11	1,371E-03	7,894E-04	8,023E-04	0,781	0,372	0,227	2,470E-09	5,616E-10	-8,607	-9,251
25992	3,236E-11	1,406E-03	6,745E-04	6,858E-04	0,781	0,372	0,227	2,222E-09	5,050E-10	-8,653	-9,297
27762	3,236E-11	1,406E-03	6,554E-04	6,663E-04	0,781	0,372	0,227	2,158E-09	4,906E-10	-8,666	-9,309
29192	3,548E-11	1,282E-03	5,596E-04	5,681E-04	0,781	0,372	0,227	1,531E-09	3,480E-10	-8,815	-9,458
30684	3,311E-11	1,374E-03	7,320E-04	7,439E-04	0,781	0,372	0,227	2,301E-09	5,231E-10	-8,638	-9,281
32139	3,631E-11	1,253E-03	7,511E-04	7,623E-04	0,781	0,372	0,227	1,961E-09	4,459E-10	-8,707	-9,351
36517	2,138E-11	2,128E-03	7,320E-04	7,506E-04	0,781	0,372	0,227	5,570E-09	1,266E-09	-8,254	-8,897
39292	4,266E-11	1,067E-03	8,354E-04	8,460E-04	0,781	0,372	0,227	1,577E-09	3,585E-10	-8,802	-9,446
40857	4,266E-11	1,067E-03	8,698E-04	8,807E-04	0,781	0,372	0,227	1,642E-09	3,732E-10	-8,785	-9,428
42052	4,266E-11	1,067E-03	8,354E-04	8,460E-04	0,781	0,372	0,227	1,577E-09	3,585E-10	-8,802	-9,446
46357	3,467E-11	5,636E-04	8,354E-04	8,410E-04	0,781	0,372	0,227	4,378E-10	9,951E-11	-9,359	-10,002
57972	5,248E-11	3,724E-04	8,354E-04	8,391E-04	0,781	0,372	0,227	1,907E-10	4,334E-11	-9,720	-10,363

Legenda: a_X = atividade de X, $[X]$ = conc. molar de X, γ =coeficiente de atividade, Γ = produto dos coeficientes de atividade, elevados a seus coef. estequiométricos, Kso= const. estequiométrica de solubilidade e K_{SO1} = const. termodinâmica de solubilidade.

Tabela 9. Constantes de equilíbrio de dissolução obtidas no presente trabalho (expressos em forma logarítmica e como Valor médio \pm desvio padrão).

Amostra	pHi solução	LogKso	LogKso ^T
MgO(A)	6	-8,9 \pm 0,1	-9,8 \pm 0,1
MgO(B)	6	-9,1 \pm 0,1	10,1 \pm 0,1
MgO(Ac A)	3	-9,4 \pm 0,1	-10,2 \pm 0,1
MgO(Ac B)	3	-9,3 \pm 0,2	-10,1 \pm 0,2
Magna L (A)	6	-8,3 \pm 0,4	-9,1 \pm 0,4
Magna L (B)	6	-8,5 \pm 0,3	-9,3 \pm 0,2
Magna L Ácido (A)	3	-8,9 \pm 0,3	-9,5 \pm 0,2
Magna L Ácido (B)	3	-8,7 \pm 0,3	-9,4 \pm 0,2
CaO	6	-4,90 \pm 0,2	-5,54 \pm 0,3
CaO Ac.	3	-4,87 \pm 0,2	-5,51 \pm 0,2
Ca(OH) ₂ Ác.	3	-4,85 \pm 0,3	-5,50 \pm 0,2

Por definição, as constantes aqui determinadas são adimensionais, uma vez que se adota como estado de referência o sólido e as concentrações de cada íon como sendo de 1 mol. L⁻¹. Assim sendo, cada termo da reação estaria dividido por 1 mol.L⁻¹ e como consequência a constante calculada se torna adimensional.

As constantes disponíveis nas bases de dados termodinâmicas raramente são expressas como produtos de solubilidade. Pode-se obter tais valores combinando duas ou mais constantes, como visto a seguir:

Dadas as reações e constantes:



As mesmas podem ser combinadas como segue, para que se possa obter valores de K_{SO} a partir delas.

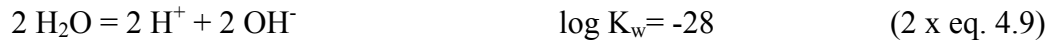
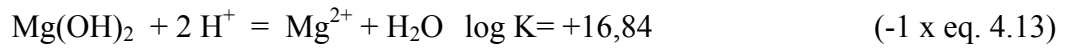
- Para o periclásio:



Somando, tem-se:



- Para a brucita:



Somando, tem-se:



O valor encontrado neste trabalho para o mesmo sistema, para MgO puro, é $1,65 \times 10^{-10}$, duas ordens de grandeza maior que o valor tabelado para a dissolução de brucita e mais de 3 vezes menor do que o tabelado para periclásio.

A visualização deste “estado intermediário” pode ser facilitada pela observação dos gráficos da figura 20, em que os valores obtidos experimentalmente são comparados com os previstos termodinamicamente.

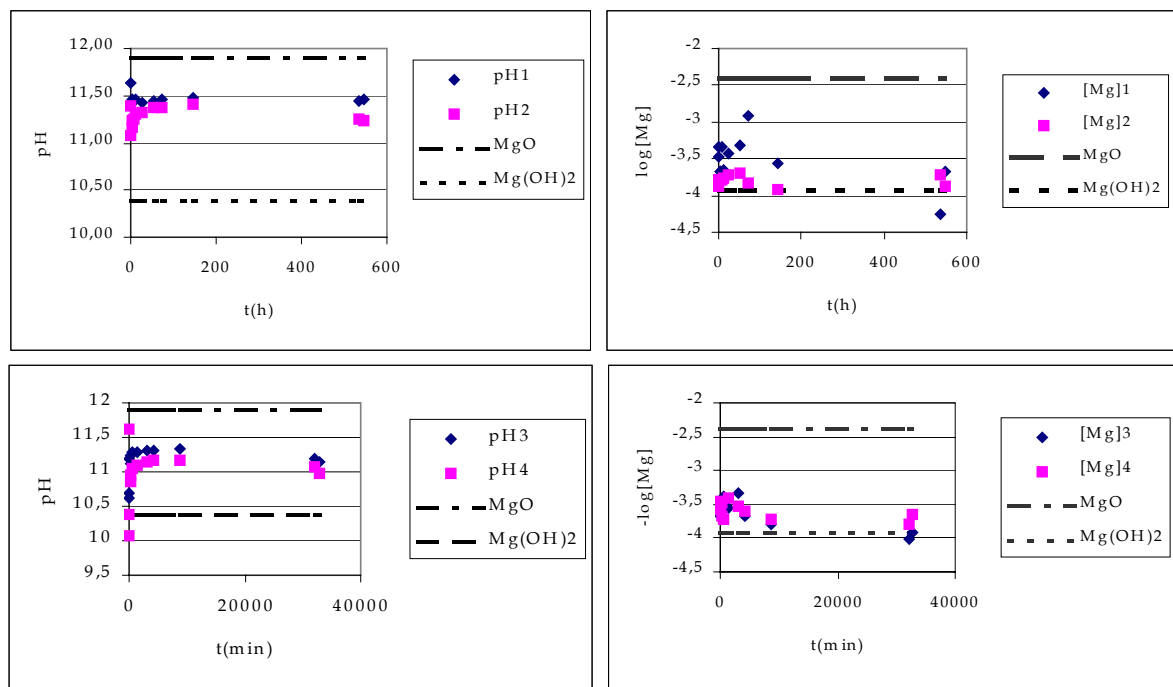


Figura 21. Evolução dos valores de concentração de Mg e pH com o tempo, comparado com o termodinamicamente previsto.

Hoestetler (1963) fez a mais precisa determinação do produto de solubilidade da brucita em uma série de experimentos envolvendo tanto dissolução quanto precipitação e obteve um valor de $\log K_{\text{SO}} = -11,15 \pm 0,03$.

Embora a fase inicial seja periclásio, tanto no caso da magnésia quanto no óxido puro comercial, os dados de equilíbrio e as constantes estimadas associadas indicam que não é esta fase a que controla o equilíbrio de solubilidade. A presença de camadas de brucita sobre a superfície da magnésia, como se pode visualizar em microfotografias obtidas no MEV (que serão posteriormente apresentadas no decorrer deste trabalho) leva a crer que o hidróxido seja a fase controladora do equilíbrio. A diferença entre os valores logarítmicos das constantes publicadas para brucita (-11,0) e aqueles determinados no presente trabalho é de apenas uma unidade quando a fase inicial é 99% periclásio. No caso da magnésia cáustica (76% MgO em massa), a diferença passa a ser de 1,7 unidades.

Isto indica que se determinou a constante de dissolução de um sistema misto, que é muito melhor representado como brucita do que como periclásio.

Essas diferenças se devem provavelmente a que, nos trabalhos anteriores publicados sobre dissolução de brucita, partiu-se da substância pura enquanto fase, e não de um sistema como o presentemente descrito. Similarmente, os estudos de dissolução de periclásio foram conduzidos em amostras monocristalinas puras, em determinado plano cristalino, no sistema mais perfeito possível.

Considerando-se que, no final do experimento com MgO, todo o sólido se havia convertido em hidróxido (embora não se conheça quantitativamente a fração cristalina de brucita), compara-se o resultado de log K obtido (-10,1), com o valor tabelado para brucita (-11,16) e encontra-se que a diferença é de aproximadamente 1 ordem logarítmica de grandeza, provavelmente devida a tal incerteza na % cristalinidade.

A diferença entre o valor calculado para o MgO contido na magnésia cáustica e o tabelado pode ser creditado ao efeito de tamanho de partícula (- 2 mm + 0,8 mm) e também à complexidade do fenômeno, com a dissolução simultânea de MgO e CaO.

Não obstante, nem o valor tabelado nem o valor experimental podem explicar os valores de pH e magnésio dissolvido obtidos. Um modelo conceitual da dissolução da magnésia poderia ajudar a explicar as diferenças e clarificar os fenômenos, bem como descrever os valores alcançados nos estudos de dissolução em termos de equilíbrio.

O modelo de dissolução que ora se propõe é o seguinte:

- a) O periclásio e a cal presentes na magnésia se hidratam rapidamente ao entrar em contato com a água.

- b) O óxido de cálcio começa a dissolver-se e logo depois o hidróxido, de tal forma que, quando o sistema está equilibrado, poderíamos ter uma superfície de partícula possivelmente isenta de portlandita e inteiramente recoberta por uma camada de brucita.
- c) Uma vez que a reação é marcadamente superficial, no interior da partícula, restam valores de periclásio e cal, como se poderá ver nos difratogramas apresentados a seguir.

No caso da dissolução dos óxidos de cálcio e magnésio comercial em pó, os mesmos se hidratam completamente e o sólido se transforma totalmente nos hidróxidos, tal como se pôde verificar nas análises de XRD. Os valores experimentais representariam então os verdadeiros K_{SO} , que, no caso da portlandita, coincidem com os publicados e que no caso do óxido de magnésio diferem uma unidade.

Após o término dos experimentos com magnésia cáustica e óxido de magnésio comercial, os sólidos foram secos em estufa em baixas temperaturas ($\approx 60^\circ \text{C}$) e analisados por difratometria de raios-X.

Como esperado em função da sua granulometria, o periclásio do óxido de magnésio comercial é inteiramente convertido em brucita (Figura 22). Aparece um pequeno pico de calcita, que é um pouco mais intenso quando a solução apresenta pH inicial quase neutro. Dado o grau de pureza do óxido (99%), o aparecimento de tal pico reflete a perda de massa total e a concentração em calcita no resíduo.

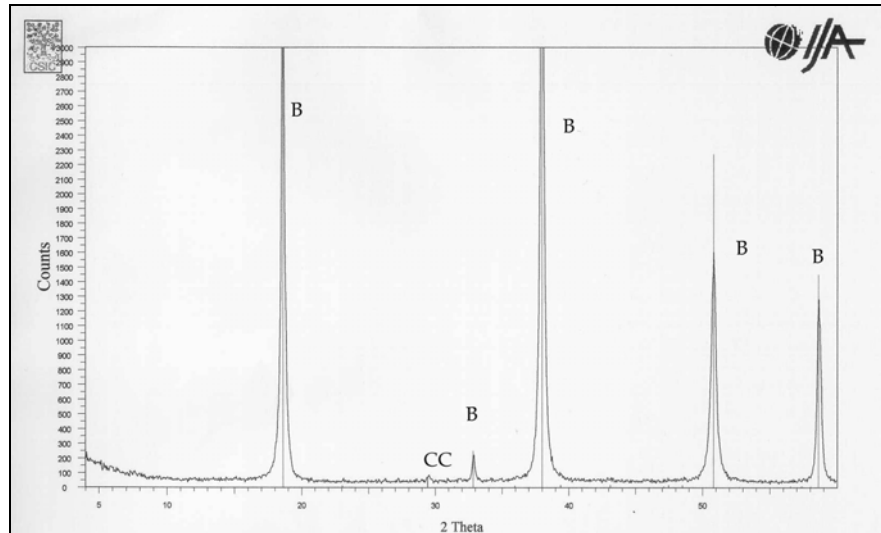


Figura 22. Difratoograma do sólido após equilíbrio de MgO (com.) em meio aquoso a $\text{pH}_i=3$.
Legenda: B – brucita, CC – calcita.

Quanto à amostra de magnésia cáustica, a reação não se completa, mesmo para tempos de contato tão longos, uma vez que o pico de periclásio residual ainda é bastante intenso (Figuras 23 e 24). A aparição de paraalumohidrocalcita $[\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ em ambos os valores de pH_i poderia ser atribuído a dois fatores: concentração de fase por perda de massa e/ou reação com os minerais originais.

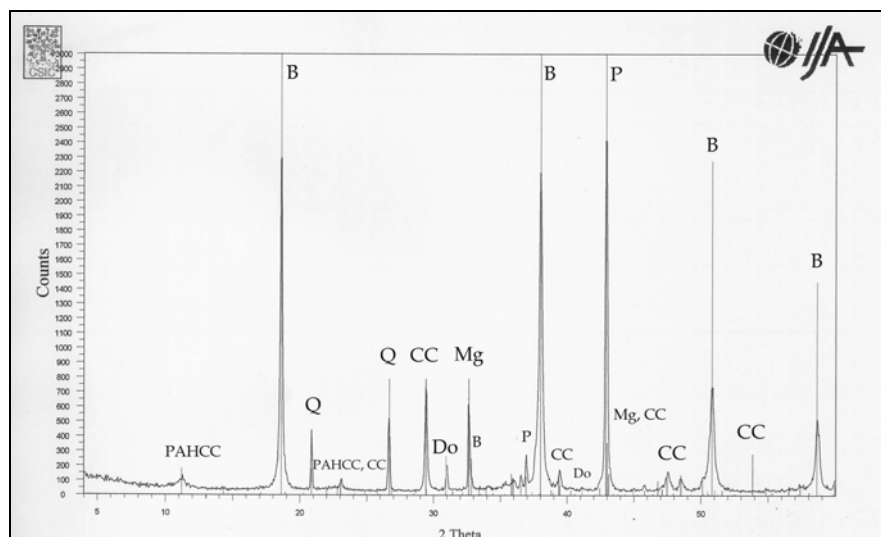


Figura 23. Difratoograma do sólido restante após equilíbrio da magnésia ($\text{pH}_i=6$). Legenda: P – Periclásio, B – Brucita, CC – Calcita, Mg – Magnesita, Do – Dolomita, PAHCC – Paraalumohidrocalcita.

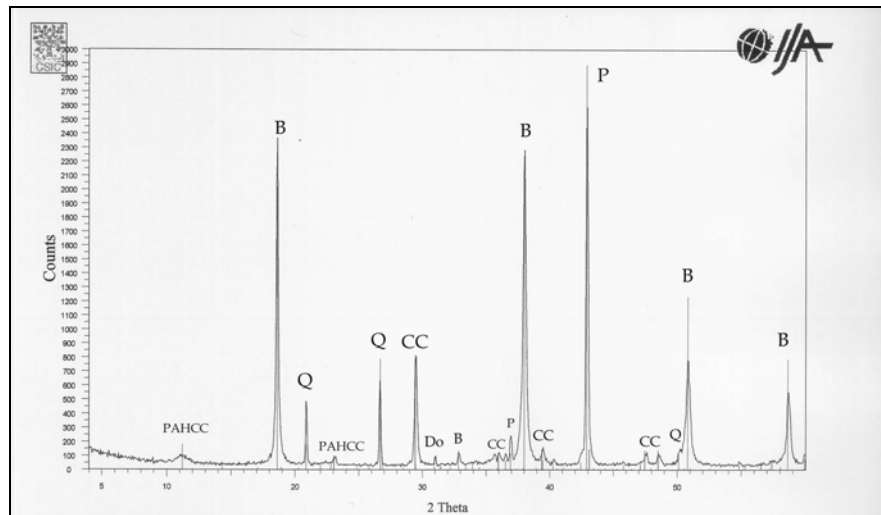


Figura 24. Difratoograma do sólido resultante do equilíbrio da magnésia em $\text{pH}_i=3$. Legenda: P – Periclásio, B – Brucita, CC – Calcita, Do – Dolomita, PAHCC – Paraalumohidrocalcita.

A principal diferença na dissolução, como se pode depreender da análise dos difratogramas, é com relação aos carbonatos, uma vez que ocorre extinção total da magnésita e uma sensível diminuição na dolomita quando $\text{pH}_i=3$.

Como parâmetro adicional, a área BET das partículas foi determinada. Para $\text{pH}_i=6$, a área foi determinada para apenas uma amostra e o valor encontrado era igual a $3,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ligeiramente inferior ao valor da amostra sem tratamento ($3,64 \pm 0,21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Para $\text{pH}=3$, a área medida em triplicata foi de $3,95 \pm 0,65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, em média 8,5% superior ao valor original.

Resumidamente, os resultados obtidos neste sub-capítulo permitem dizer que:

- a) A metodologia empregada permite o cálculo de constantes termodinâmicas de solubilidade com boa reprodutibilidade.
- b) O uso do método de Gran para determinação de parâmetros do eletrodo combinado de pH, em substituição ao procedimento padrão de calibração com soluções-tampão provou fornecer valores mais precisos de atividade do próton. A análise diária dos gráficos obtidos permitiu identificar problemas de sensibilidade da membrana de vidro, sinalizando quando procedimentos de manutenção eram necessários.
- c) O valor da constante termodinâmica de solubilidade, como calculada no presente trabalho, difere em uma ordem de grandeza do valor tabelado

disponível na base de dados termodinâmicos Wateq4F para a dissolução de brucita. Se comparado ao valor para periclásio, a diferença aumenta para 3 ordens de grandeza. Isto leva a crer que o sistema estudado se localiza num ponto intermediário entre óxido e hidróxido, no caso específico de determinação de K_{SO} para MgO comercial em pó.

- d) A reação de dissolução da magnésia cáustica não é completa, uma vez que se pode identificar um pico muito intenso de periclásio nos difratogramas do sólido residual, além do hidróxido de magnésio e quartzo. Pode-se creditar este fato ao tamanho de partícula.
- e) O aparecimento de outras fases minerais, inexistentes na magnésia sem tratamento, pode ser causado pela redução de massa e conseqüente enriquecimento numa fase não-reagida.
- f) A ausência de hidróxido de cálcio mineral (portlandita) no resíduo deve-se à lavagem da amostra antes do experimento, como descrito no capítulo 2, com empobrecimento no teor de CaO superficial.
- g) A dissolução em meio ácido provocou um aumento médio de 8,5% da área superficial das partículas.

4.2. DETERMINAÇÃO DAS VELOCIDADES DE DISSOLUÇÃO

Como descrito por Cama (1998), a velocidade de dissolução r_{diss} ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) em um experimento de fluxo contínuo misto, como o empregado nos reatores deste estudo, é dado através do balanço mássico em relação ao componente i:

$$v_i r_{\text{diss}} = - (dC_{i,s}/dt) * (V/A) - (q/A) * (C_{i,s} - C_{i,e}) \quad (\text{eq. 4.15})$$

Onde $C_{i,s}$ e $C_{i,e}$ são respectivamente as concentrações de saída e entrada do componente i, v_i é o coeficiente estequiométrico de i (dado em mol de i/mol de mineral), q = vazão de fluido ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), A = área total sólido (m^2), V = volume da célula (m^3) e t = tempo (s).

O estado estacionário se define como aquele em que a concentração de saída é invariável com o tempo ($dC_{i,s}/dt = 0$). Assim, a velocidade de dissolução pode ser calculada por:

$$v_i r_{\text{diss}} = - q/A * (C_{i,s} - C_{i,e}) \quad (\text{eq. 4.16})$$

No cálculo da velocidade de dissolução em relação ao cálcio e magnésio contidos na magnésia, como as soluções de entrada não continham esses íons, a expressão de velocidade se reduz a:

$$v_i r_{\text{diss}} = - (q/A) * C_{i,s} \quad (\text{eq. 4.17})$$

No presente estudo estabeleceu-se como condição para estado estacionário um número de 4 amostragens diárias apresentando variação de menos de 5% entre elas.

Inicialmente deve-se estabelecer uma faixa de vazão de líquido dentro do reator que garanta que a concentração no estado estacionário seja proporcional ao tempo de residência, sem que isso caracterize um estado de saturação entre a solução e os minerais presentes. O grau de saturação da solução com respeito aos óxidos de cálcio e magnésio é dado pelo Índice de Saturação SI, definido (em Stumm e Morgan, 1996) por:

$$SI = \log (IAP/ K_{SO}) \quad (\text{eq. 4.18})$$

Onde IAP se define como o produto iônico das espécies em solução, e K_{SO} o valor da constante do produto de solubilidade. No equilíbrio, $IAP=K_{SO}$ e, portanto, $SI=0$. Quanto maior for a diferença entre IAP e K_{SO} , mais distante o sistema se encontra do equilíbrio. Quando $SI<0$ a solução se encontra insaturada no sólido, e vice-versa.

Para que tal condição se verificasse a princípio, realizaram-se experimentos com pH de entrada igual a 3 e a 6, com valores de velocidade de fluxo variáveis entre $0,026 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A Tabela 10 apresenta o resumo dos experimentos. Para facilitar o entendimento dos dados, as concentrações são representadas por seus cologaritmos, pX .

Tomando-se os valores médios de concentração de estado estacionário e representando em função do inverso da vazão de fluido, deve-se ter uma reta. A Figura 23 apresenta os gráficos para o experimento descrito na Tabela 10, em relação ao magnésio e ao cálcio.

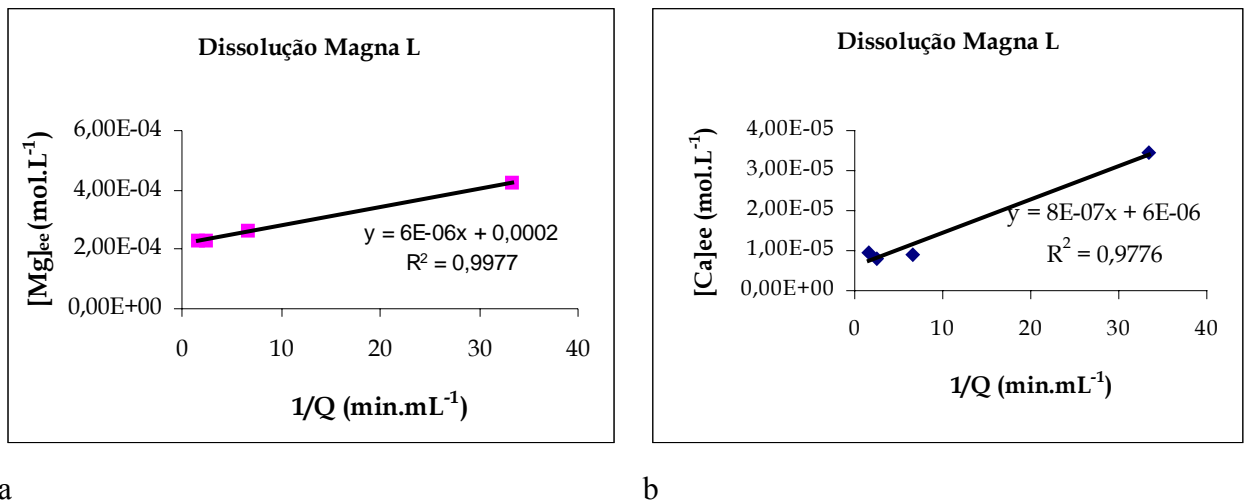


Figura 25. Dissolução em estado estacionário de magnésia (a) em relação ao Mg; (b) em relação ao Ca.

O comportamento típico de dissolução da amostra de magnésia pode ser ilustrado pela elevação do pH num primeiro momento até valores ao redor de 12, ao mesmo tempo em que se verificava alta concentração de cálcio no efluente. Passado certo tempo, os valores de cálcio diminuem coerentemente com o abaixamento do pH (para 9,5-10) e o magnésio aparece em quantidades apreciáveis, como exemplificado no gráfico da Figura 26 (em $\text{pH}_i \cong 6$ e vazão igual a $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Tabela 10. Dissolução de Magna L a diferentes vazões de fluido. Massa=0,5153g, pHi=6.

Vazão de fluido 0,6 mL/min				Vazão de fluido 0,4 mL/min				Vazão de fluido 0,15 mL/min				Vazão de fluido 0,026 mL/min			
tempo (min)	pH	p[Mg]	p[Ca]	tempo (min)	pH	p[Mg]	p[Ca]	tempo (min)	pH	p[Mg]	p[Ca]	Tempo (min)	pH	p[Mg]	p[Ca]
255	11,11	4,817	3,105	3070	10,15	3,744	4,934	1190	9,58	3,999	5,043	3015	10,65	3,976	3,025
1020	10,45	4,269	3,760	4432	10,34	3,999	5,182	2760	9,57	4,051	4,920	4320	10,29	3,794	3,511
2610	10,08	4,136	4,523	5454	10,44	3,930	5,194	4290	9,69	3,826	5,203	5700	10,08	3,684	3,487
4185	10,42	3,823	3,992	6894	10,36	3,930	5,173	5790	9,61	3,778	5,212	8640	10,49	3,599	3,994
5520	10,35	3,813	4,334	9844	9,62	4,051	5,183	6975	9,83	3,715	5,065	9960	9,8	3,646	4,041
7170	10,11	3,842	4,468	11249	9,43	4,051	5,114	8310	ND	3,749	4,701	14250	9,76	3,662	4,201
8655	9,87	3,964	4,855	14574	7,6	3,999	5,069	9750	9,78	3,735	4,996	17160	9,58	3,680	4,259
9930	10,14	3,951	5,009	15916	9,41	4,111	5,169					18600	9,73	3,717	4,300
11430	9,69	3,904	4,956	18886	9,58	4,220	5,277					24390	9,56	3,654	4,352
12780	10,15	3,904	5,014	20461	10,02	3,704	4,702					28830	9,79	3,737	4,455
14280	9,84	4,065	5,124									30210	9,21	3,698	4,458
19650	9,9	4,220	5,134									34530	8,16	3,803	4,477
												36030	9,47	3,780	4,457
												38820	9,62	3,737	4,424
												40170	9,77	3,717	4,403
												45990	9,59	3,671	4,424
												48870	9,35	3,684	4,424
Média	9,93	4,001	5,015	Média	9,28	4,023	5,085	Média	9,73	3,761	5,035	Média	9,58	3,70	4,42
STD	0,180	0,122	0,105	STD	0,850	0,173	0,201	STD	0,097	0,043	0,208	STD	0,17	0,03	0,01
STDR	1,816	3,052	2,093	STDR	9,166	4,307	3,948	STDR	1,002	1,150	4,135	STDR	1,81	0,82	0,23
R		5,98E-08	5,79E-09	R		3,8E-08	3,29E-09	R		2,6E-08	1,383E-09	R		5,12E-09	9,83E-10

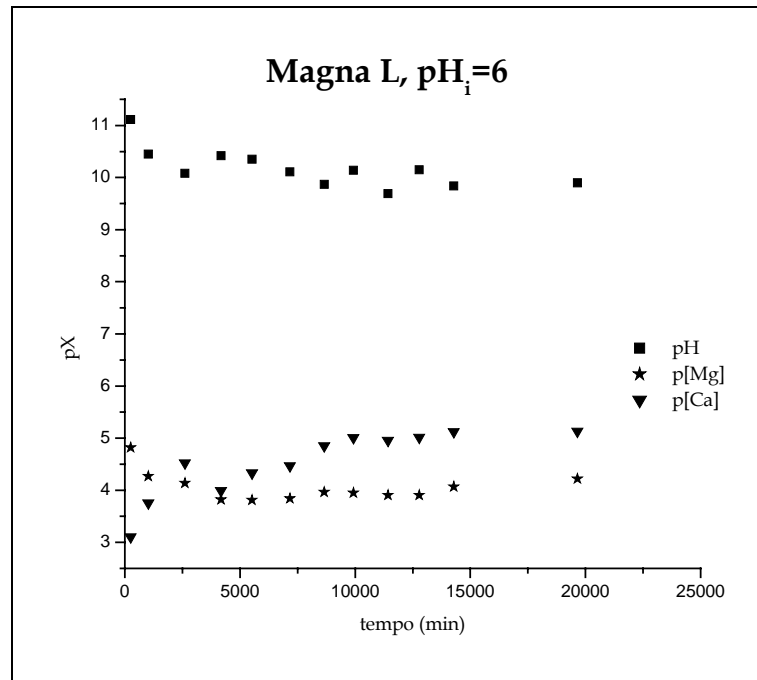


Figura 26. Dissolução de magnésia em $\text{pH}_i=6$.

Os valores de velocidade de dissolução ilustrados na tabela foram calculados por:

$$R = (C_{ee} * q) / 60000 \quad (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}).$$

Para q dado em $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e C_{ee} (concentração em estado estacionário) em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Em se tratando de uma reação heterogênea, deve-se normalizar pela área superficial do sólido inicialmente colocado no reator, que é determinada pela expressão:

$$A = S_{\text{BET}} * m \quad (\text{m}^2)$$

A área superficial específica BET (S_{BET}) para a magnésia foi medida como igual a $3,64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Para o óxido de magnésio comercial, a área encontrada foi igual a $27,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

E tem-se finalmente a expressão de r_{diss} :

$$r_{\text{diss}} = R/A \quad (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

Os valores de r_{diss} obtidos no presente trabalho são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Velocidades de dissolução em função de pH_i e de pH_{ee} (magnésia cáustica).

pH_i	Vazão ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	pH_{ee}	SI_{bruc}	SI_{peric}	Velocidade de dissolução ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)		Log r	
					MgO	CaO	MgO	CaO
1	1,17	1	-18,9	-23,7	4,74E-09	1,09E-05	-8,32	-4,96
1,3	1,17	1,3	-19,5	-24,3	2,26E-10	8,62E-10	-9,65	-9,06
1,45	1,2	1,42	-17,4	-22,2	9,39E-09	3,56E-10	-8,03	-9,45
1,8	1,2	1,73	-17,3	-22,1	3,72E-09	1,51E-10	-8,43	-9,82
2	0,6	2,25	-16,2	-21,0	1,05E-10	1,02E-11	-9,98	-10,99
3	0,026	8,82	-2,83	-7,62	1,05E-10	1,02E-11	-9,98	-10,99
3 (a)	0,6	2,93	-14,9	-19,7	1,26E-09	2,44E-11	-8,90	-10,61
	0,4	3,33	-13,8	-18,6	7,76E-10	2,13E-11	-9,11	-10,67
	0,15	3,62	-13,6	-18,4	4,33E-10	6,34E-12	-9,36	-11,20
3 (b)	0,6	2,97	-14,8	-19,6	1,68E-09	9,88E-11	-8,77	-10,01
	0,4	3,18	-14,5	-19,3	6,13E-10	3,42E-11	-9,21	-10,47
	0,15	3,5	-13,8	-18,6	2,83E-10	1,81E-11	-9,55	-10,74
3,5	1	3,77	-1,24	-6,04	8,57E-10	3,36E-11	-9,07	-10,47
4	0,6	9,52	-1,6	-6,40	6,24E-10	3,83E-11	-9,21	-10,42
4,5	1	9,08	-3,4	-8,21	5,11E-10	7,80E-11	-9,29	-10,11
5	1,08	9,98	-1,26	-6,05	1,31E-09	3,05E-10	-8,88	-9,52
6	0,026	9,58	-1,66	-6,45	4,67E-11	8,96E-12	-10,33	-11,05
6 (a)	0,6	9,93	-1,05	-5,84	6,83E-10	2,17E-10	-9,17	-9,66
	0,4	9,28	-1,79	-6,59	3,66E-10	2,62E-11	-9,44	-10,58
	0,15	9,73	-1,5	-6,30	1,46E-10	1,42E-11	-9,84	-10,85
6 (b)	0,6	10,1	-1,53	-6,33	5,31E-10	5,15E-11	-9,27	-10,29
	0,4	9,75	-0,82	-5,62	3,38E-10	2,92E-11	-9,47	-10,53
	0,15	9,81	-1,25	-6,05	2,31E-10	1,23E-11	-9,64	-10,91
7,75	1,08	9,76	-1,89	-6,69	7,71E-10	2,52E-10	-9,11	-9,60
8,75	1,08	9,73	-2,02	-6,81	6,60E-10	1,59E-10	-9,18	-9,80

Tabela 12. Velocidades de dissolução em função do pH inicial e de pHee para óxido de magnésio comercial (99% MgO).

pHi	Vazão (mL.min⁻¹)	pHee	SI_{bruc}	SI_{peric}	Velocidade de dissolução (mol.m⁻².s⁻¹)	Log r
2	0,6	2,309	-15,81	-20,6	3,132E-10	-9,50
3	0,026	9,08	-2,31	-7,1	1,404E-11	-10,85
3,5	1,0	3,53	-14,41	-19,2	4,941E-11	-10,31
4	0,6	9,42	-2,53	-7,32	6,262E-11	-10,20
6	0,026	9,57	-1,61	-6,4	7,337E-12	-11,13

Uma vez que se apresentaram todos os valores obtidos, os mesmos aparecem como grandezas absolutas.

Pelo simples exame dos valores de pH de estado estacionário, verifica-se que os experimentos se dividem em dois grandes grupos: o primeiro é constituído por aqueles testes em que o pH no estado estacionário é aproximadamente igual ao de entrada, enquanto que todos os experimentos do segundo grupo apresentam valores muito semelhantes de pH, ao redor de $10,0 \pm 0,3$. Estes grupos também se diferenciam quando são considerados os índices de saturação para brucita e periclásio. Embora referidos índices tenham sido encontrados sempre em valores negativos, significando que o sistema se encontra sub-saturado nas duas substâncias, a faixa de valores é significativamente diferente, ao situar-se, no caso do grupo 1 (acima definido em relação ao valor de pH do estado estacionário), sempre inferior a -13 (brucita) e a -18 (periclásio). No grupo 2, o valor do SI da brucita situa-se entre $-0,8$ e -3 , dependendo das condições iniciais do teste (pH e q). Para o periclásio, os valores nunca se aproximam tanto do equilíbrio, situando-se ao redor de -6 . Os valores calculados para o óxido e hidróxido de cálcio (cal e portlandita) não foram apresentados na tabela, porém são inferiores aos encontrados para o periclásio e seguem a mesma tendência de comportamento.

Pode-se concluir que para uma mesma velocidade de fluxo existe um pH de entrada crítico, acima do qual a solução atinge o estado estacionário em aparente equilíbrio (ou em pseudo-equilíbrio) com o hidróxido de magnésio, evidenciado pelos valores de pH próximos a 10. Para amostras não-envelhecidas, este pH crítico parece ser igual a 4, de acordo com os experimentos realizados. Esse fato concorda com o citado por Athanasakis e Lois (1994) e

aponta que a velocidade da dissolução seja controlada pelo desprendimento da camada de hidróxido.

Exceto no caso de soluções influentes com pH muito ácido, a diminuição na velocidade de fluxo leva à diminuição no valor de r_{diss} . No caso de exceção, o maior tempo de contato proporcionado favorece que a amostra se dissolva rapidamente em regime transiente (não-estacionário).

Os gráficos da Figura 27 ilustram a variação da velocidade de dissolução da magnésia cáustica em relação ao magnésio e ao cálcio para diferentes valores de pH inicial. Em todos esses experimentos a velocidade de fluxo esteve ao redor de $1,1 \pm 0,1 \text{ mL. min}^{-1}$. Os dados são representados adicionalmente na Tabela 13.

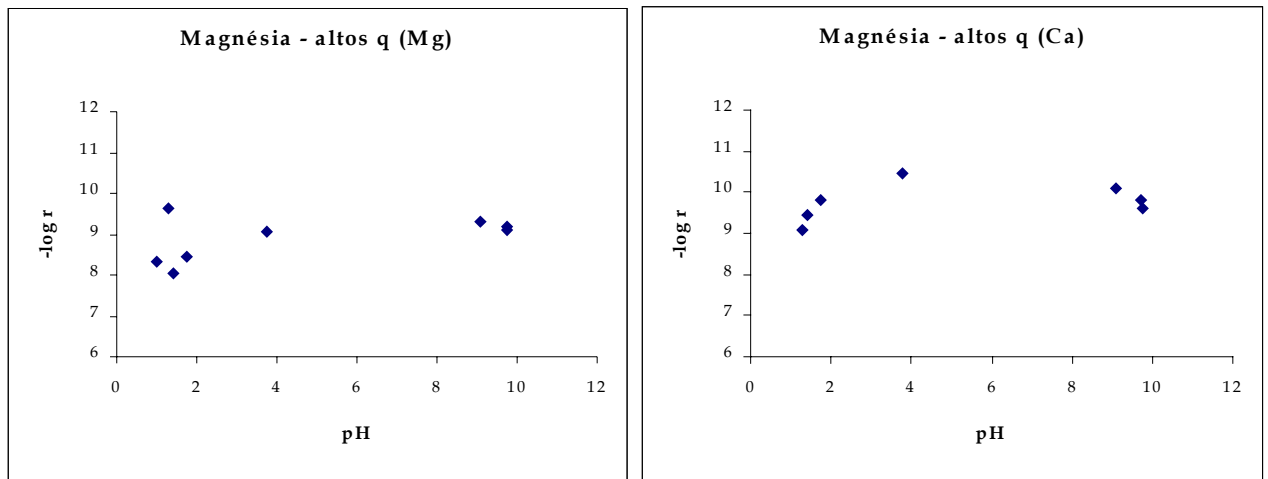


Figura 27. Velocidade de dissolução em função do pH_{ec} para elevadas vazões ($q = 1,1 \pm 0,1 \text{ mL. min}^{-1}$)

Tabela 13. Dissolução de magnésia para altos valores de vazão.

pH _i	Veloc. Fluxo (mL.min ⁻¹)	pH _{ee}	Velocidade de dissolução (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	
			MgO	CaO
1,0	1,17	1	4,743E-09	1,087E-05
1,3	1,17	1,30	2,260E-10	8,617E-10
1,45	1,20	1,42	9,387E-09	3,558E-10
1,80	1,20	1,73	3,717E-09	1,505E-10
3,5	1,0	3,77	8,565E-10	3,362E-11
4,5	1	9,08	5,106E-10	7,796E-11
7,75	1,08	9,76	7,706E-10	2,523E-10
8,75	1,08	9,73	6,599E-10	1,585E-10

Os dois primeiros valores de velocidade que aparecem no gráfico de Mg, com comportamento anômalo ao determinado para os seguintes, podem ser devidos a que as amostragens foram realizadas durante um tempo longo demais frente à velocidade real da reação, e todo o óxido de magnésio se havia dissolvido das amostras, apresentando um valor de concentração de estado estacionário falso.

Se a dissolução dos óxidos de Ca e Mg é condicionada apenas pela concentração do próton, conforme revisado no sub-item 2.5, a velocidade de dissolução e o pH se relacionam por uma equação linear, ou seja, pode-se escrever que $\log r = -a \text{ pH} + b$. Entretanto, como se pode ver dos gráficos da Figura 28, o ajuste das retas é muito pobre (R^2 assume valores muito distantes de 1). O valor de a , ou seja, o coeficiente angular da reta, segundo Wieland, Wehrli e Stumm e (1998) assume geralmente valores fracionários, entre 0 e 0,5. Em meios alcalinos, “ a ” pode alcançar inclusive valores negativos, segundo os mesmos autores. Chou e Wollast (1985) atribuíram a lei de velocidade fracionária ao comportamento não-ideal da superfície, que poderia ser calculada usando a teoria da solução regular.

A abordagem de Stumm e colaboradores incluía a especiação das espécies superficiais protonadas. Entretanto, tal enfoque se afastava em demasia dos objetivos do presente trabalho e, portanto, o tratamento termodinâmico recomendado não será adotado nem examinado em detalhe; pode-se, porém, considerar que os valores de “ a ” obtidos, são coerentes com os obtidos anteriormente.

O que sem dúvida difere grandemente dos valores tabelados é a substância considerada. Atribuir o ajuste pobre a erros experimentais pode ser apressado, dada a

complexidade da substância natural. O valor de “a” para MgO comercial, na faixa ácida, como se pode ver na Figura 28, é bastante baixo ($\approx 0,17$), mas o R^2 já assume valor próximo a 0,8.

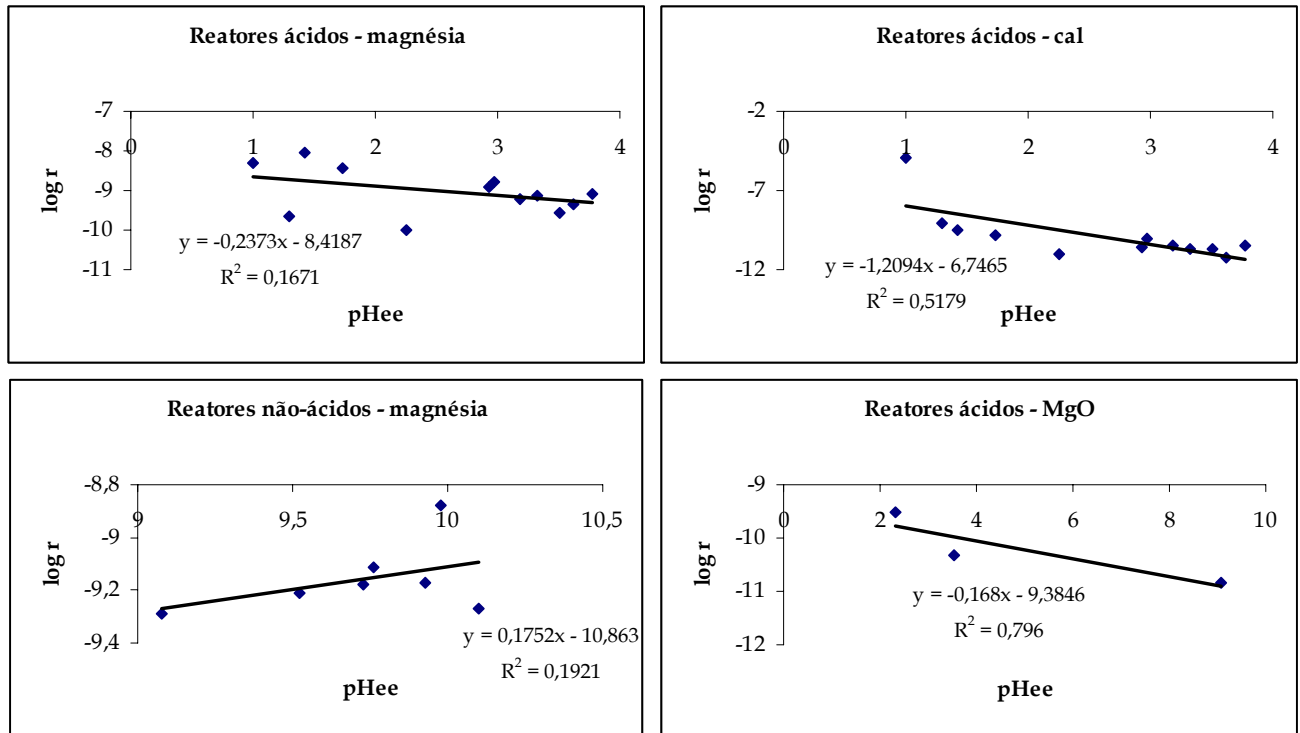


Figura 28. Dependência entre $\log r$ e pH para diferentes ensaios.

É importante lembrar que todas as premissas empregadas para o cálculo de velocidade de reação assumem a constância da área superficial. No caso deste estudo esta condição não se cumpre. O valor medido de área BET para partículas provenientes do reator em pH quase neutro foi igual a $4,74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, praticamente 30% superior à da magnésia sem tratamento. No caso dos reatores ácidos ($\text{pH}=3$), o valor medido, igual a $4,96 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, era 36% superior ao inicial. A área BET destas amostras foi determinada em apenas uma via, porém seguiram-se os critérios de convergência de medida e a variação foi calculada em função dos valores médios.

Alternativamente, quando se observam os resultados analíticos representados na Tabela 14, conclui-se que, dos experimentos realizados em $\text{pH}=6$, aquele com a maior velocidade de fluxo ($0,6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) foi o único em que a dissolução apresentou razão entre Mg e oxidrilas inferior a 1, no estado estacionário. Nos demais experimentos, observou-se o comportamento representado na Tabela 14, ou seja, a dissolução se dá estequiometricamente

ou com ligeiro excesso de Mg em relação às oxidrilas. A situação muda drasticamente para pH inicial ácido, uma vez que a relação molar entre o magnésio e a oxidrila pode chegar a $3,4 \cdot 10^7$, para o valor mais alto de vazão, ou seja, a razão Mg/OH, determinada no estado estacionário, é diretamente proporcional ao tempo de residência dentro do reator para pH inicial quase-neutro, e inversamente proporcional para os reatores ácidos ($\text{pH}_i=3$).

Tabela 14. Dissolução de Magna L, relação molar Mg/OH.

pHi=6		pHi=3	
q (mL.min ⁻¹)	Mg/OH	q (mL.min ⁻¹)	Mg/OH
0,6	0,76	0,6	$3,35 \times 10^7$
0,4	1,9	0,4	$9,55 \times 10^6$
0,15	3	0,15	$5,53 \times 10^6$
0,026	9,2	0,026	35,6

Pode-se verificar dos resultados até aqui apresentados que existem várias diferenças entre aqueles reatores em meio ácido ($\text{pH}_i < 4$) e os demais. Portanto, passa-se a tratá-los separadamente a partir deste momento.

4.2.1. Reatores em meio quase neutro

Feitkenetch e Braun (citados por Smithson e Bakhshi, 1969) estabeleceram o mecanismo de hidratação de magnésia por vapor como uma sucessão de 4 estágios. No primeiro deles ocorre quimissorção de vapor sobre a superfície, sendo logo depois adsorvido fisicamente para formar uma camada líquida sobre a mesma. No segundo deles a camada de água reage com o óxido para formar uma camada superficial de hidróxido. Logo a seguir o hidróxido dissolve na camada de água. Finalmente, quando a camada de água se satura de hidróxido, a precipitação se dá pela nucleação na interface entre a água adsorvida química e fisicamente, em pontos onde ocorram sítios ativos na superfície do MgO. Os autores sugerem que a velocidade de hidratação pode ser limitada pela velocidade à qual o hidróxido é removido da superfície do óxido quando existe um excesso de núcleos.

Pode-se aplicar este mecanismo na hidratação em polpa, uma vez que a única diferença reside na espessura da camada de água em contato com o sólido.

No trabalho de Smithson e Bakhshi (1969) se verificava uma diminuição no tamanho das partículas à medida que a reação prosseguia, similarmente ao verificado no presente estudo, de onde concluíram que um processo de dissolução e re-precipitação tinha lugar, ao invés da reação de estado sólido proposta por Glasson (1963). Duas reações superficiais

podem ocorrer no contato entre o MgO e a água: a formação de hidróxido e a remoção deste da superfície. Uma vez que a magnésia reage muito rapidamente com a água (evidenciado pela imediata mudança no valor de pH após o contato entre os dois reagentes) e que existe grande quantidade de material para reagir, parece provável que a formação de hidróxido seja muito mais rápida que sua remoção.

Na reação, aparentemente a etapa de adsorção, seja ela de natureza química, física ou mista, tem um papel crucial. Segundo Girardet e colaboradores (1998), superfícies limpas de clivagem (100) em MgO deveriam comportar-se como substratos diferenciados que favoreceriam a adsorção física de água (sem ligações de H), uma vez que a distância entre os sítios de oxigênio neste óxido (2,98 Å) tem valor muito semelhante à distância d_0 encontrada em moléculas ligadas por hidrogênio ($2,67 < d_0 < 2,90$ Å). Esta semelhança pode favorecer, segundo os autores, a adsorção de camadas bidimensionais ordenadas de água.

Já segundo Odellius (1999), uma mistura de adsorção dissociada e molecular é mais estável do que a adsorção puramente molecular, devido à interação facilitada das ligações de H, a despeito do fato de as ligações de H a partir da superfície e a partir da molécula de água estarem em um ângulo fechado.

Strandh (1999) estudou a dissolução de brucita utilizando um eletrodo de disco rotativo, o qual possibilita eliminar a influência do transporte difusional sobre a velocidade de dissolução. Segundo a autora, para valores de pH superiores a 4,30, o controle é meramente difusional, enquanto que para valores inferiores a este, tanto a reação em superfície quanto a difusão controlam a velocidade de reação, criando uma cinética mista. Adotou-se um modelo de reação baseado na teoria da difusão através da camada de Nernst, e os resultados obtidos permitiram concluir que tal modelo é válido para valores de $\text{pH} < 2$.

Vermilyea (1969) concluiu, igualmente aplicando técnicas eletroquímicas, que a velocidade de dissolução do MgO era limitada pela velocidade de dissolução da brucita superficial entre pH 2 e pH 5.

As observações dos estudos mais antigos coincidem com o encontrado no presente trabalho, como aparece nas fotos das Figuras 29 e 30. As partículas encontram-se inteiramente recobertas de uma camada de cristais neoformados. Análises na microsonda eletrônica (EDX) indicaram que se tratava de algum hidróxido magnésico. Posterior análise por difratometria de raios-X possibilitou identificar picos consistentes correspondentes a brucita.

Imagens obtidas ao MEV confirmam esse fato, ao ser possível visualizar uma camada superficial de hidróxido recobrendo a partícula e bloqueando o acesso da solução aos sítios ativos de magnésia .

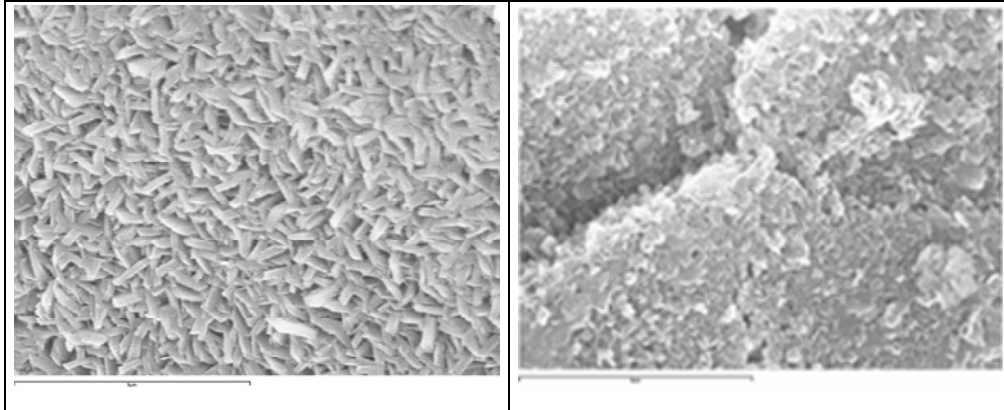


Figura 29. Cristalitos na superfície de partículas provenientes de um reator com $pH_i=6$, constituindo uma camada coesa de brucita. Barra de escala nas duas imagens = $9\ \mu\text{m}$ (3500x).

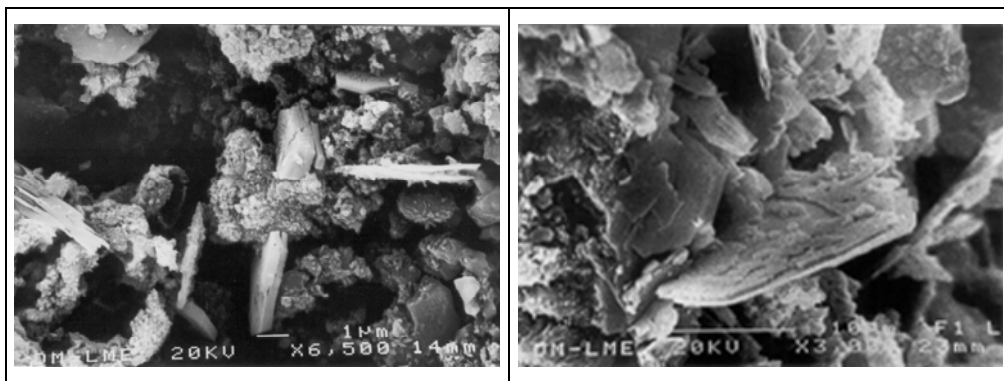


Figura 30. Cristalizações de brucita e portlandita sobre uma partícula oriunda de um reator com $pH_i=6$ (4000x).

4.2.2. Reatores em meio ácido

No presente estudo, quanto mais baixo era o pH de entrada, menor a possibilidade de que se encontrassem cristalizações de hidróxido sobre a superfície das partículas, numa análise ao microscópio eletrônico. Pode-se falar em uma espécie de “polimento químico” da superfície. Além disso, à medida que a solução se torna mais ácida, a superfície experimenta uma espécie de “fusão”, especialmente para $pH < 2$. Quando as partículas secam (em estufa, a 60°C), incorporam ar e desenvolve-se uma camada superficial porosa e quebradiça, quase

amorfa. As fotos a seguir foram obtidas no MEV e ilustram bem o diferente mecanismo de reação para diferentes valores de pH.

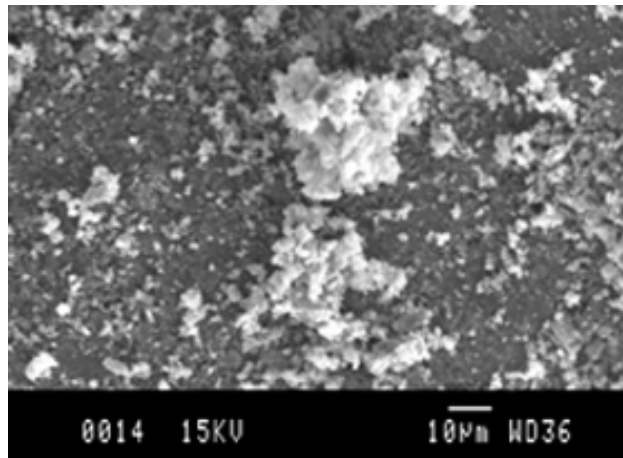


Figura 31. Partícula de magnésia em equilíbrio com a atmosfera (600x).

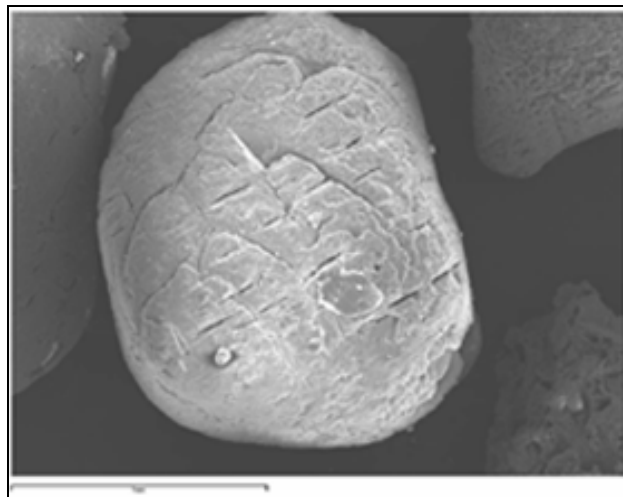


Figura 32. Partícula de um reator com $\text{pH}_i=3$. Notem-se as rachaduras na superfície e a ausência de cristais sobre a mesma (30x).

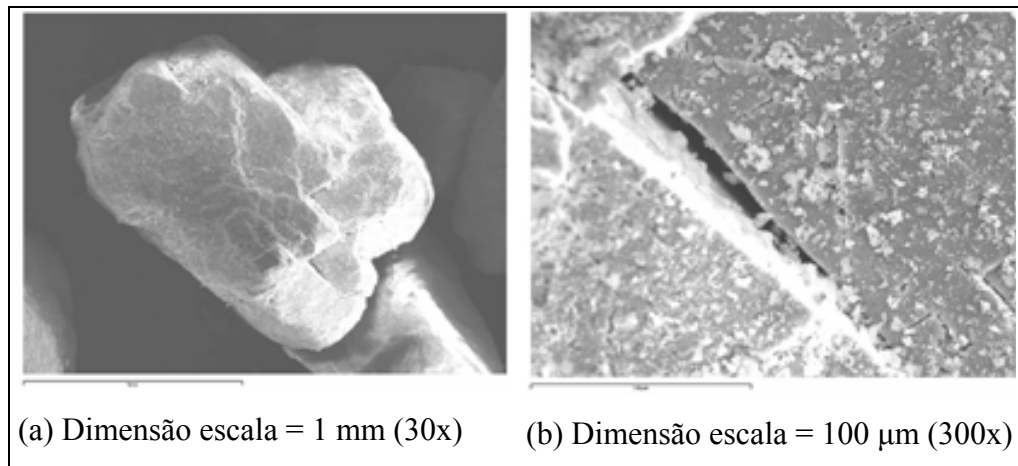


Figura 33. Partícula tratada em reator ácido (pHi=3) superficialmente corroída (a). Em detalhe (b) vê-se uma rede de pequenas fraturas e uma maior. O “desnível” existente entre as bordas da fratura, provavelmente se deve ao “descolamento” de parte da partícula.

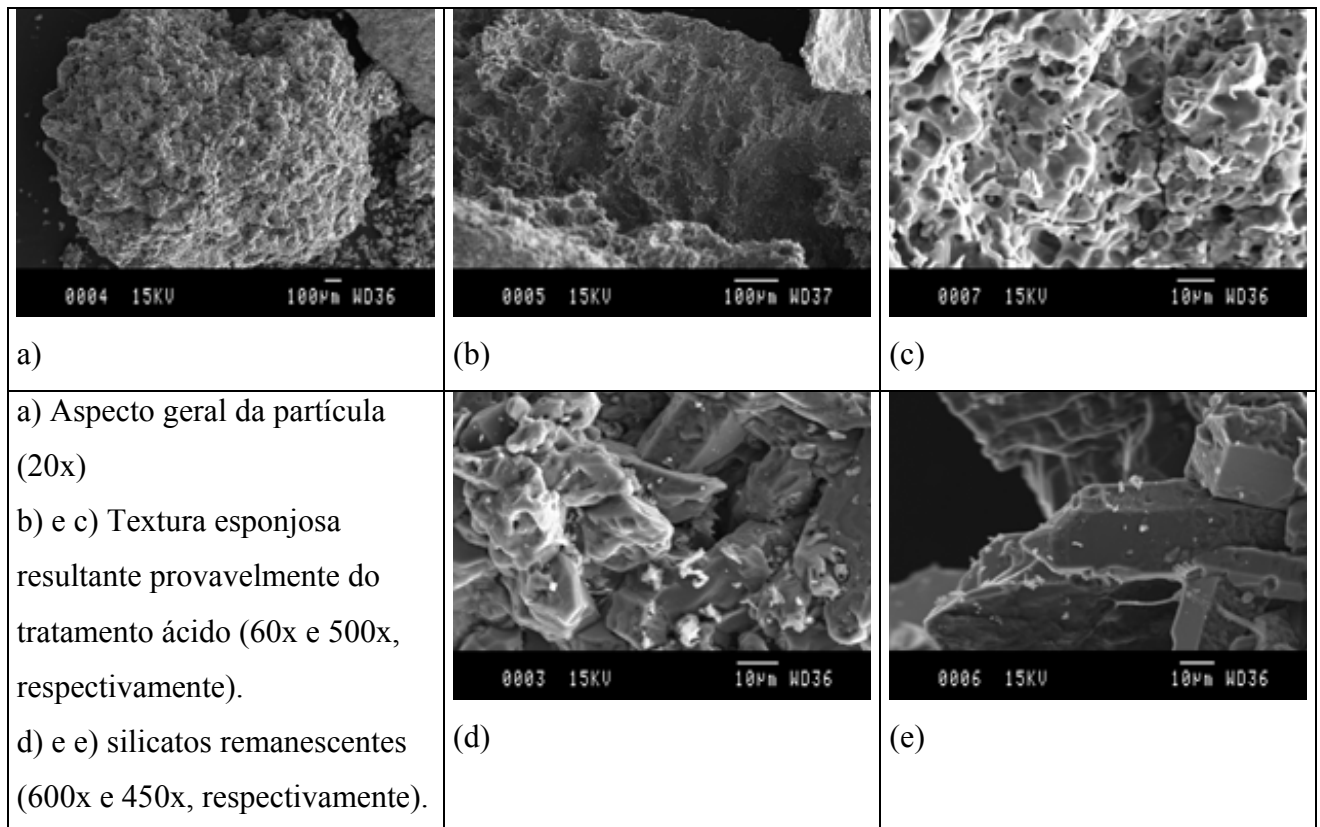


Figura 34. Imagens MEV. Reator com magnésia, pHi= 2.

Observe-se que, em pH muito ácido, a matriz magnésiana se encontra “desfeita”, como uma massa porosa e amorfa. Os cristais que se podem visualizar foram caracterizados como silicatos. O efeito é mais marcado em pH 2 (Figura 34) do que em pH 3 (Figura 35), em que a superfície aparece enrugada e “descolando-se”.

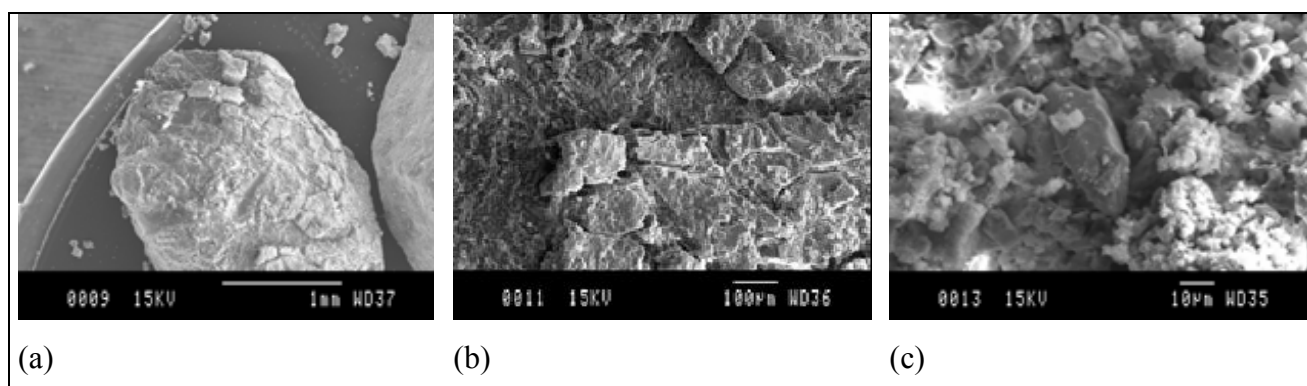


Figura 35. Partícula oriunda de um reator com $\text{pHi}=3$ (26x, 60x e 480x, respectivamente).

Trabalhos mais recentes, utilizando microscopia de força atômica, propuseram mecanismos cinéticos para a dissociação de MgO, em meio ácido. Suárez e Compton (1998) estudaram a dissolução de superfícies de clivagem (100), (110) e (111) de MgO cristalino em ácido clorídrico diluído (pH entre 2 e 4) em células de hidrodinâmica conhecida, a fim de poder modelar a velocidade de transporte de prótons para a superfície. Os resultados indicaram diferentes comportamentos: enquanto a superfície ou plano (100) se dissolve por *pits* de base circular ou quadrada (dependendo da concentração do ácido), a superfície (110) forma um plano enrugado em forma de aletas compostas de planos (100) e finalmente, a superfície (111) se dissolve por *pits* retangulares de orientação fixa. Os resultados indicaram que a superfície mais estável é a (100) e não evidenciaram a presença de um hidróxido sobre as superfícies. A velocidade encontrada pelos autores para $\text{pH}=1,6$ foi de $1,4 \pm 0,3 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Mejias e colaboradores (1999), também tomando imagens ao AFM, não encontraram evidências de uma camada de brucita, mesmo concordando que a formação de tal intermediário é favorecida termodinamicamente. Seus resultados não provaram a penetração de água na estrutura cristalina de MgO puro, em nenhuma das condições de teste (com água destilada ou soluções de ácido nítrico a $\text{pH}=4$ e $\text{pH}=2$). O único pico detectável por ERDA (Elastic recoil detection analysis) correspondia à água adsorvida sobre a superfície. A análise de imagem da superfície revelou a formação de *pits*, na forma aproximada de pirâmides invertidas de base quadrada. Os autores concluíram que a formação de uma camada de hidróxido só é favorecida em superfícies com alta concentração de defeitos, bem como em amostras pulverulentas. Amostras de MgO monocristalino permaneceram em ambientes aquáticos por diversos dias sem mostrar quaisquer evidências de hidratação. Utilizando

simulação *ab initio* e concentração de defeitos superficiais igual a 0,1, os autores encontraram um valor de velocidade de dissolução igual a $10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Wogelius e colaboradores (1995), diferentemente, acreditam que ocorra protonação do óxido em duas etapas, uma etapa rápida e uma segunda mais lenta, limitante da velocidade. Basearam sua conclusão nos resultados obtidos de penetração de próton, medida por ERDA (5000 Å), e pela identidade entre as velocidades de dissolução de periclásio e brucita no intervalo de pH entre 2 e 5. Segundo os autores, a velocidade de descolamento é a mesma porque a estrutura superficial é a mesma.

As diferenças visuais entre os reatores são as mais facilmente identificáveis, porém não as únicas. Com o método utilizado de ensaio, foi impossível diferenciar a velocidade de dissolução para qualquer valor de pH inicial superior a 4 dentro da faixa de velocidades de fluxo empregado. O gráfico de $\log r_{\text{diss}}$ em função do pH se apresenta paralelo ao eixo das abscissas, mostrando que a velocidade independe do pH do estado estacionário.

Como último comentário, apresenta-se um gráfico na Figura 36, comparando os resultados obtidos neste trabalho com outros previamente publicados. Uma vez que as condições experimentais não eram idênticas, a comparação é apenas ilustrativa, embora a variação seja de, no máximo, duas ordens de grandeza.

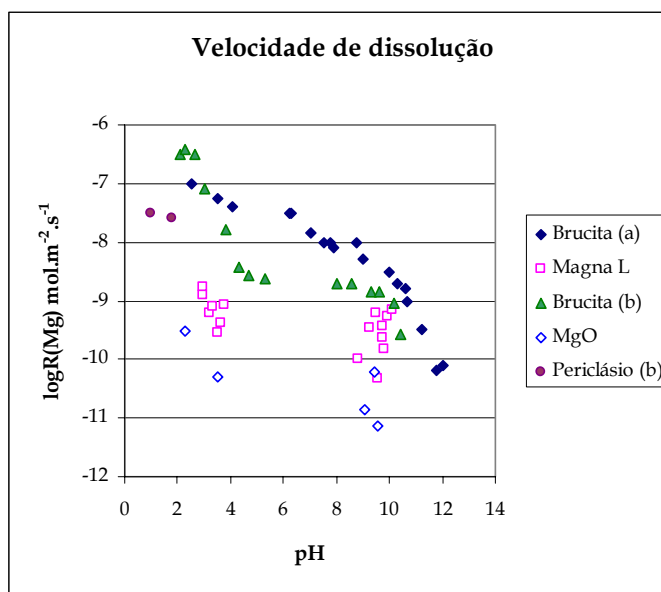


Figura 36. Comparação dos dados do presente estudo com os de diferentes autores (a) Pokrovsky et al (2001), (b) Vermilyea (1969).

Os resultados deste sub-item podem ser assim resumidos:

- a) O uso de reatores CSTR na faixa de velocidades de fluxo utilizada mostrou-se adequado e forneceu resultados consistentes.
- b) Existe um pH de entrada crítico (≈ 4) que separa os experimentos em dois grupos.
- c) Quando $\text{pH}_i < 4$, aparentemente não ocorre formação de hidróxido de magnésio como intermediário da dissolução do periclásio.
- d) Quando $\text{pH}_i > 4$, o periclásio se encontra em equilíbrio com a brucita. Dois fatores sustentam esta afirmação: o valor do índice de saturação ($\text{SI} \approx 0$) e o pH medido no estado estacionário para todos os experimentos, independentemente da velocidade de fluxo utilizada. Outros autores chegaram à mesma conclusão.
- e) Não foi possível ajustar o gráfico logarítmico ($\log r \times \text{pH}$) por uma reta para os reatores ácidos, como referido no item (c), num nível de ajuste aceitável. Entretanto, algum tipo de correlação existe entre os dados. Alguns autores advogam que no caso de reações heterogêneas de ordem muito pequena pode haver inversão de sinal da mesma em intervalos operacionais estreitos, o que seria difícil de estabelecer num estudo como o que se apresenta nesta tese.
- f) Os reatores quase neutros apresentam valores de velocidade de dissolução virtualmente invariáveis e indiferenciáveis, pelo procedimento experimental adotado, para $\text{pH}_i > 4$.
- g) A dissolução em $\text{pH} > 4$ apresenta razão molar Mg/OH diretamente proporcional ao tempo de residência e no presente estudo teve como valor máximo 9,2 ($q = 0,026 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).
- h) A dissolução em $\text{pH} < 3$ apresenta razão molar Mg/OH inversamente proporcional ao tempo de residência e no presente estudo teve como valor mínimo 35,8 ($q = 0,026 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).
- i) A análise qualitativa de imagens por MEV-EDS auxiliou na diferenciação dos grupos ao confirmar as diferenças morfológicas e ao apontar possíveis mecanismos de dissolução.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DINÂMICA DA MAGNÉSIA CÁUSTICA EM COLUNAS

Os testes em colunas têm como grande vantagem frente a outras configurações de teste a semelhança física com uma barreira de sub-superfície: a coluna é a barreira propriamente dita, submetida a uma rotação de 90°. Quando se introduz o fluido pela base da coluna, tem-se um fluxo em pistão, o qual minimiza a formação de caminhos preferenciais, comportamento desejável dentro da barreira. Como vantagens adicionais, tem-se a facilidade de operação do experimento em colunas, dispensando o operador para outras tarefas e possibilitando a realização simultânea de outros testes e a possibilidade de se manter o experimento por um tempo indefinido (durabilidade).

Preliminarmente se conduziram estudos em coluna com soluções ácidas (pH=3 com e sem sulfatos) para verificar a capacidade de neutralização da magnésia e a permanência do regime dentro da coluna. Os resultados são apresentados nas figuras 37 e 38.

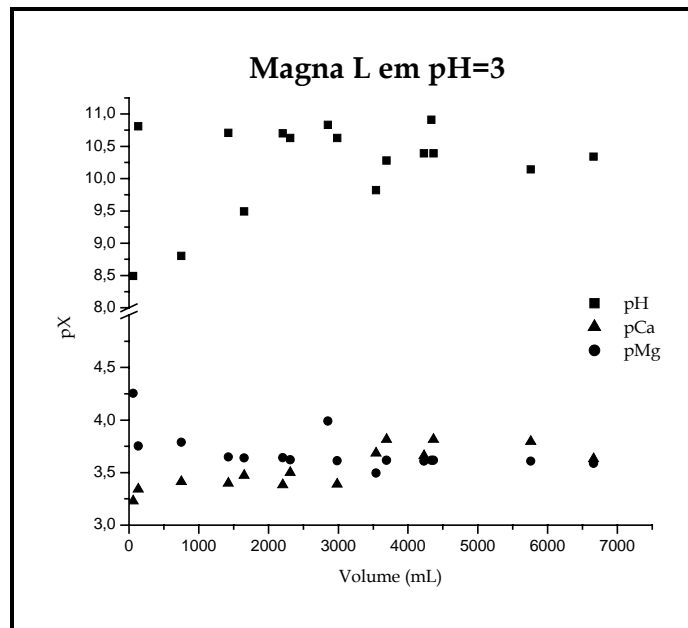


Figura 37. Dissolução de Magna L em água ácida (pH=3).

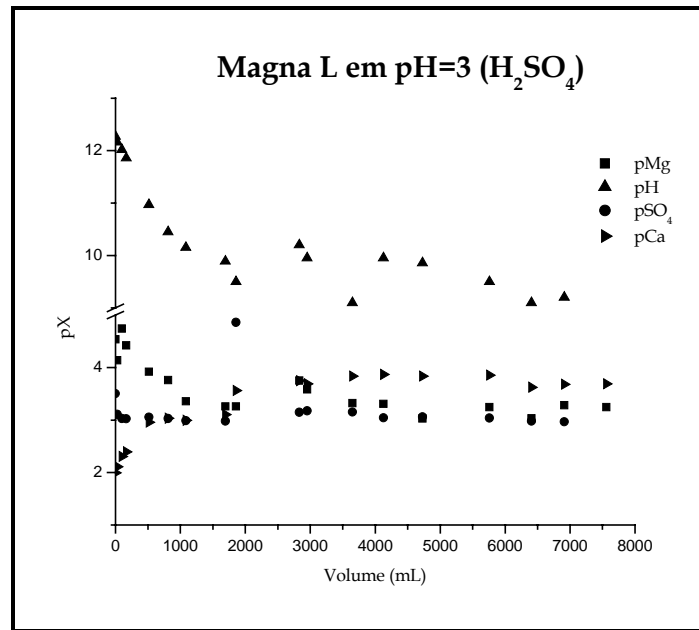


Figura 38. Dissolução de Magna L em meio ácido com sulfatos (pH=3 com ác. sulfúrico).

Nos dois experimentos se verificou que se atingia o estado estacionário.

Aplicou-se especificação às concentrações de cálcio e magnésio (como explicado no sub-capítulo anterior) para o cálculo dos índices de saturação em hidróxidos (brucita e portlandita). O valor de K_1 para o Mg foi recalculado e encontrado como igual a $10^{-11,54}$. Os dados experimentais e calculados para ambos os testes são resumidos na tabela 15.

Tabela 15. Dissolução em coluna de Magna L com e sem sulfato.

Teste	[OH ⁻]	[Mg ²⁺] _T	[Ca ²⁺] _T	[SO ₄ ²⁻] _T	[Mg ²⁺] _{livre}	[Ca ²⁺] _{livre}	SI _{bruc}	SI _{port}
1	2,07E-04	2,48E-04	1,88E-04	-	1,868E-04	1,880E-04	-0,02	-6,05
2	3,33E-05	6,60E-04	1,69E-04	9,61E-04	6,269E-04	1,603E-04	-1,27	-7,78

*SI = $\log(IAP/K_{SO})$, concentrações em mol.L⁻¹

(pericl= -6,06, anidrita= -2,47, gesso= -2,23, cal= -18, epsomita (MgSO₄.7H₂O) = -4,32).

No primeiro experimento o sistema podia ser representado por um equilíbrio da magnésia (periclase) com brucita e uma forte sub-saturação em portlandita. No experimento com sulfato (5×10^{-4} M), pode ocorrer a formação de epsomita (conforme valor de SI indicado

anteriormente), que competiria com a brucita pelos íons Mg^{2+} , o que explicaria a pequena sub-saturação em brucita verificada em relação ao teste anterior. Não obstante, a concentração efluente de sulfatos foi constante ao longo do teste e virtualmente igual à de entrada, e chega-se à conclusão de que a pequena diferença não pode ser atribuída à formação de fases sulfáticas.

Independentemente de quaisquer considerações adicionais, verificou-se que ocorria neutralização de água ácida até valores próximos a 9,8. O único inconveniente observado foi que a coluna aparentemente se entupia após a introdução de determinado volume de solução. Tal fato foi interpretado como decorrente do pequeno volume vazio dentro da coluna, por sua vez devido ao pequeno diâmetro das partículas e pelo seu acomodamento dentro da coluna. A hidratação das partículas em meio ácido geraria sólidos mais rapidamente do que se dissolveriam as partículas originais, ocasionando a colmatação dos poros.

Estes estudos preliminares permitiram concluir que:

- a) A magnésia é um agente neutralizador de acidez nas condições estudadas.
- b) Barreiras constituídas apenas por magnésia não seriam eficientes na retenção de sulfatos.
- c) A introdução de soluções com pH muito ácido favorece a colmatação dos poros dentro da coluna, ou seja, uma barreira constituída apenas por magnésia não seria capaz de neutralizar a água contaminada e manter sua permeabilidade ao mesmo tempo. Duas alternativas foram cogitadas: um tratamento preliminar que eliminasse a maior parte da acidez e a mistura com material inerte que auxiliasse na manutenção da porosidade da coluna.

4.3.1. Colunas monometálicas

O estudo do comportamento da magnésia cáustica frente a uma solução monometálica de pH quase neutro pretendia ser uma ferramenta auxiliar na simplificação do sistema reacional, ao eliminar os efeitos sinérgicos passíveis de serem verificados tanto entre os diferentes cátions usualmente presentes nas águas ácidas como as interações entre sólidos neoformados dentro de uma barreira real.

Quando se considera um sistema assim constituído, espera-se a formação de hidróxidos metálicos sobre a superfície ativa da magnésia, numa velocidade e capacidade limitadas pela dissolução do próprio material-suporte. Da mesma maneira se espera que a precipitação dos metais seja limitada pelo recobrimento da superfície, isto é, à medida que as partículas são cobertas por camadas de hidróxidos metálicos a eficiência da barreira fica comprometida, pois haverá competição entre ao menos duas espécies que se dissolvem ou não de acordo com o pH da solução circulante, até o momento em que não houver virtualmente nenhum sítio disponível para a reação entre o óxido de magnésio (e conseqüentemente o hidróxido) e a solução.

Determinou-se a capacidade de reação, em milimoles de cátion por metro quadrado de área de magnésia. A área é praticamente idêntica para todas as colunas, uma vez que a massa foi de aproximadamente 20 g Magna L em todos os casos.

Para fornecer subsídios adicionais foram realizados estudos de MEV e EDS, para Mn, Cu e Cd.

A seguir analisar-se-á cada caso, ou grupo de casos semelhantes, separadamente.

4.3.1.1. Manganês e Cromo

As colunas tratando soluções de cromo e manganês apresentaram curvas de ruptura muito semelhantes. Ambas mantiveram a eficiência de retenção de metal em 100% pelos períodos mais longos dentre todas as demais.

- ❖ Mn - Para a coluna com manganês, a ruptura ocorreu após a introdução de aproximadamente 28,5 litros de solução (2,14 g=40,95 mmol de Mn). Ainda assim, as concentrações de saída se mantiveram em valores inferiores a 15 ppm, até o encerramento

do experimento. Durante o andamento do experimento se observou o aparecimento de uma camada sólida marrom sobre a superfície da magnésia cáustica. Esta coloração é mais típica de formas insolúveis de manganês de valências +3 e +4.

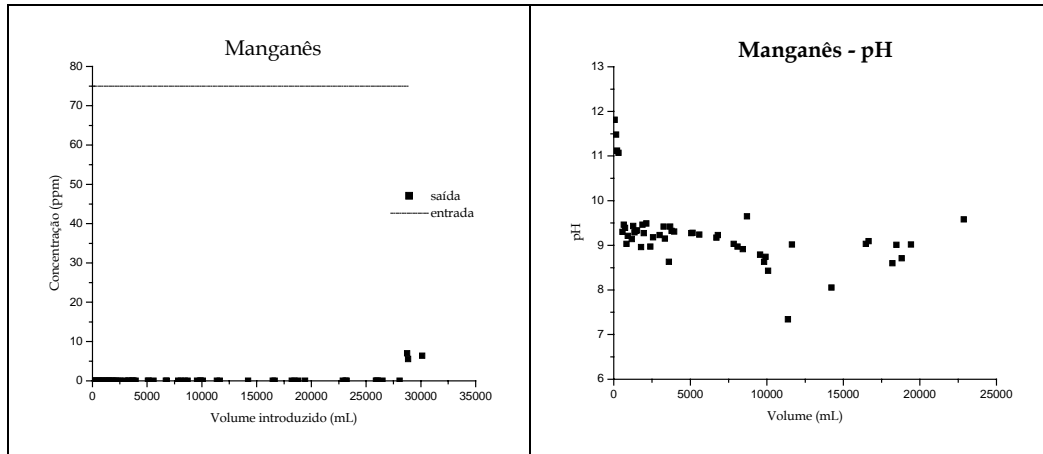


Figura 39. Curvas de ruptura para Mn.

O comportamento do Mn em meio aquoso pode ser representado pelo gráfico $\log C \times \text{pH}$, como na figura 40 e a formação de hidróxido de Mn pode ser descrita pela reação:

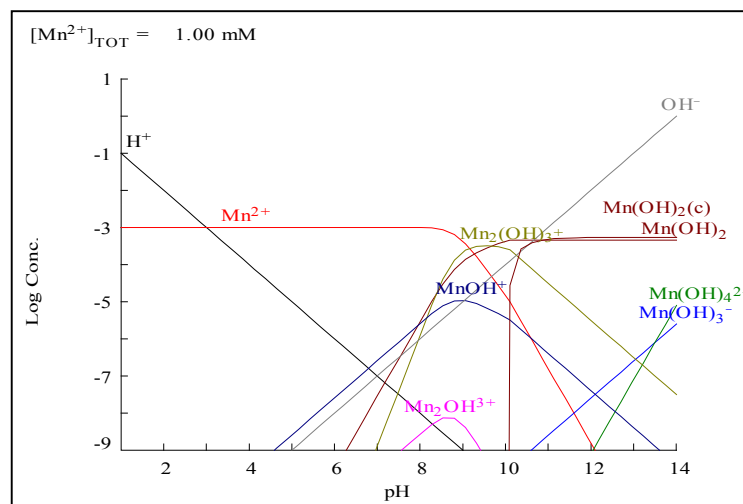


Figura 40. Gráfico log-log de Mn em sistema aquoso.

Um aspecto muito interessante vindo da eliminação total de Mn^{2+} da solução entrante é que, de alguma maneira, se inibiu a formação dos complexos hidratados, ou seja, aparentemente houve uma interação com o hidróxido de magnésio que “catalisou” a precipitação e cristalização do hidróxido de Mn.

Após o encerramento do experimento, a coluna de Mn foi examinada ao MEV e pôde-se identificar algumas estruturas mais freqüentemente encontradas nas partículas analisadas, representadas nas figuras 41 e 42. Por meio do EDS, foi possível determinar que o “sólido marrom” se tratava de óxi-hidróxidos de Mn tri- ou mesmo tetravalentes. Este achado é muito interessante, por sugerir uma reação redox dentro da coluna.

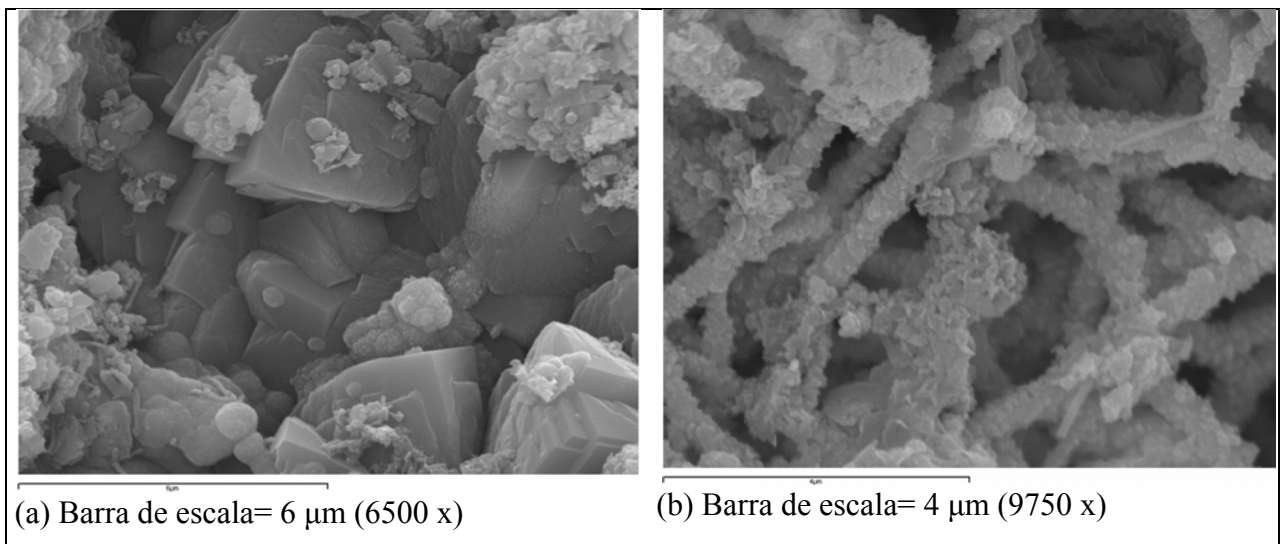


Figura 41. Estruturas romboédricas (a) e reticulares (b) encontradas na coluna de Mn.

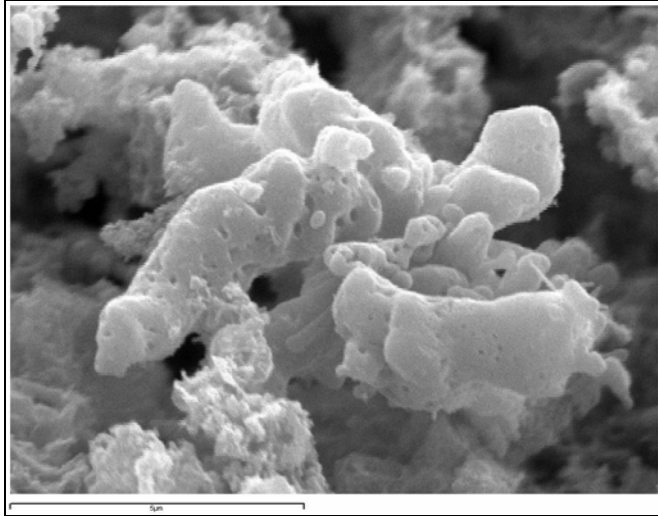


Figura 42. Aspecto geral do precipitado de Mn. Dimensão da escala= 5 μm (7400 x).

A estrutura mais comumente encontrada era aquela composta de pseudo-hexágonos, como os que aparecem na figura 43. A análise elementar revelava a presença, em ordem decrescente, de Mn, Mg (do fundo) e O. A menor quantidade relativa de oxigênio pode revelar que o sólido formado seja um óxi-hidróxido, provavelmente feitknechtita ($\beta\text{-MnOOH}$).

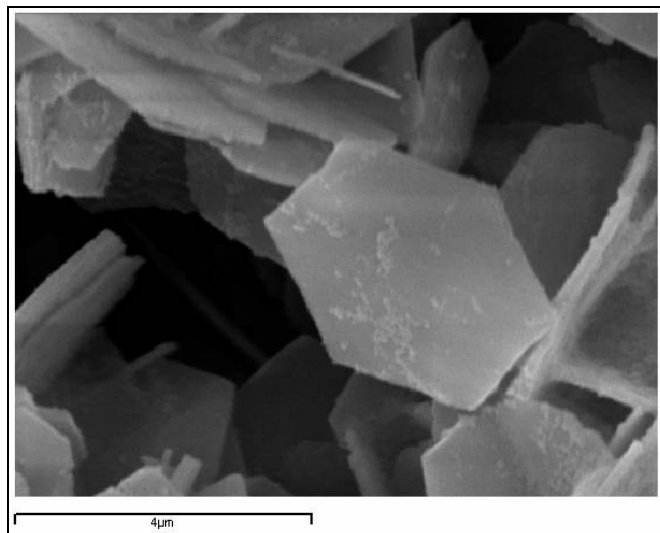


Figura 43. Cristal pseudo-hexagonal encontrado abundantemente na coluna de Mn (9500 x).

O mapeamento por EDS de seções transversais polidas de diferentes partículas mostrou a formação de uma camada exclusivamente superficial de Mn, conforme se pode ver na figura 44.

O fato de que não se possa detectar Mn no interior das partículas, ou seja, que não existam evidências de difusão da solução dentro da magnésia, reforça a crença de que se forme rapidamente uma camada de hidróxido de magnésio (brucita) que ocupa o lugar de superfície reacional que deveria ser da magnésia e que, por sua vez, constitui uma resistência à difusão da solução para o seio da partícula.

O elevado volume de solução admitido e eficientemente neutralizado na coluna antes da ruptura, bem como a considerável capacidade de retenção molar de Mn ($C_R = 0,56 \text{ mmoles.m}^{-2}$), pode-se dever ao pequeno volume dos precipitados, e ao fato de os mesmos não apresentarem rigidez, como se pode apreciar principalmente nas figuras 41b, 42 e 43.

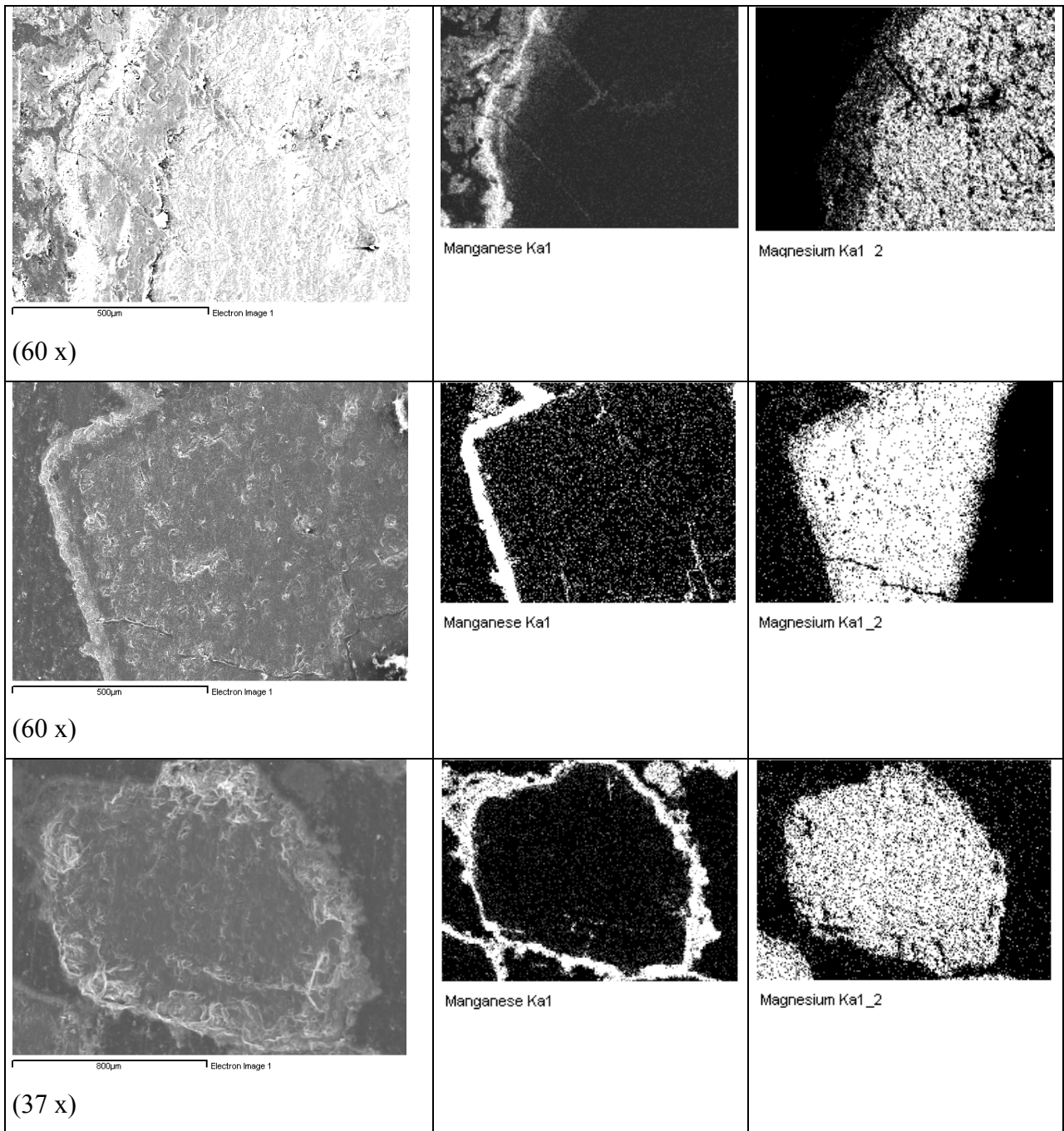


Figura 44. Mapas EDS de partículas oriundas da coluna monometálica de Mn.

- ❖ Cr - No caso específico do cromo, após um período de operação muito longo e a introdução de mais de 30 litros de solução contendo 75 ppm em Cr (ou seja, mais de 2,3 g, ou 43,3 mmoles Cr), a solução efluente apresentava teor de cromo dissolvido abaixo dos limites de detecção das técnicas analíticas empregadas ou muito próximo a estes,

como ilustrado na figura 45. Isto significa que o teste foi encerrado antes que houvesse ruptura da curva e sem que se pudesse precisar qual a capacidade de retenção da magnésia para cromo III. Não obstante, a mesma apresenta valor superior a $0,60 \text{ mmoles Cr.m}^{-2}$.

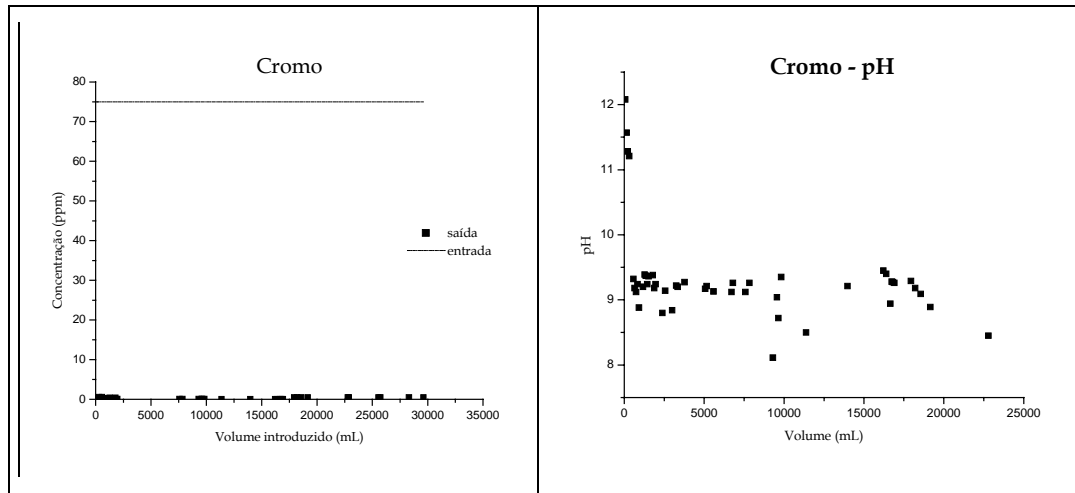
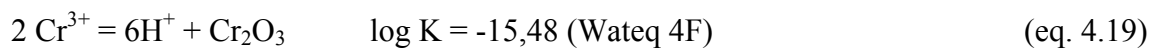


Figura 45. Curvas de ruptura determinada para a coluna de Cr.

Termodinamicamente, a forma sólida mais estável nas condições de teste é o óxido de cromo (cromita), formada pela reação:



Entretanto, estudos realizados com uso de magnésia em solos contaminados por cromo (Cortina, 2001) não detectaram a formação de cromita. Por isso, acredita-se que a reação que ocorre seja a precipitação do hidróxido de cromo, seja como descrita pela reação:



Ou, alternativamente, por interação com o hidróxido de magnésio intermediário:



Aparentemente a precipitação de cromo se dá de maneira semelhante à que ocorre com o hidróxido (ou óxi-hidróxido) de manganês e os precipitados apresentam morfologia semelhante, o que possibilitaria o funcionamento eficiente em longo prazo desta coluna.

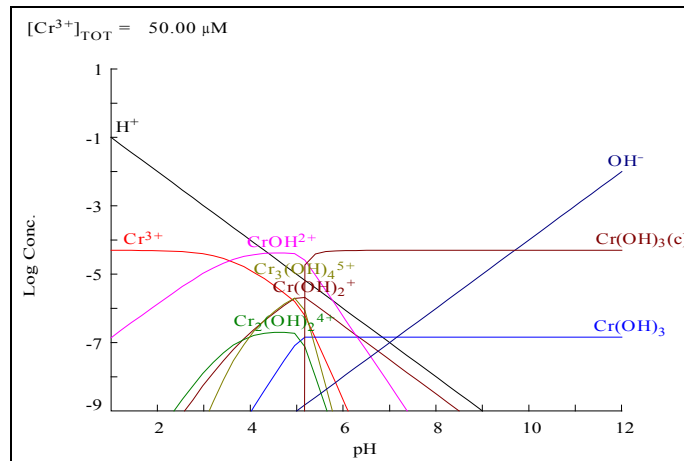


Figura 46. Gráfico log-log de Cr em sistema aquoso.

4.3.1.2. Cádmio, Chumbo, Zinco e Cobre

Estes quatro elementos apresentam comportamento semelhante ao apresentarem pontos de ruptura (em volume) próximos, ou seja, a eficiência é de 100% até a introdução de 8 a 9,5 mmoles (para Cd, Zn e Cu) e 4 mmoles (Pb). Acredita-se que a maior tamanho do Pb seja a responsável por tamanha diferença na concentração molar. Entretanto, após a ruptura, o Pb igualmente se diferencia dos demais por a concentração de saída nunca ultrapassar a de entrada, ou seja, não ocorre redissolução do Pb e a coluna não entra em curto-circuito, permanecendo um efeito de retenção.

- ❖ Cd - O cádmio em equilíbrio em meio aquoso é representado na figura 47, obtida via software Hydra-Medusa.

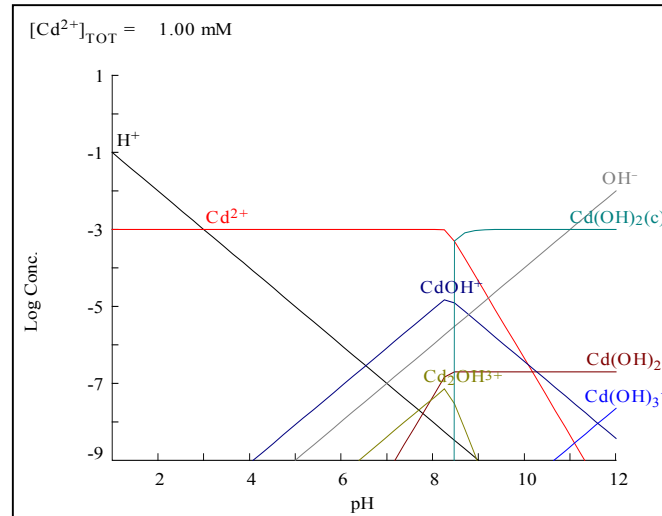


Figura 47. Gráfico log-log de Cd em sistema aquoso.

No presente trabalho, a curva de Cd rompe depois de 6 litros (=0,45 g, ou 4 mmoles Cd) e logo após volta a reter 100% do metal que entra. Uma segunda ruptura ocorre após 12 litros (=0,9 g, ou 8 mmoles Cd) e depois deste ponto praticamente todas as amostras apresentaram valores de concentração superiores à de entrada. Tal “primeira ruptura” pode ter sido causada por perturbações no fluxo da bomba, e uma vez que a situação tenha sido normalizada, a magnésia pôde continuar precipitando Cd, até o momento em que a superfície se recobriu totalmente pelo $\text{Cd}(\text{OH})_2$ precipitado e deixou de ser eficiente, assumindo um valor de capacidade de retenção de $0,11 \text{ mmoles Cd}\cdot\text{m}^{-2}$. O experimento pode ser visto graficamente na figura 48.

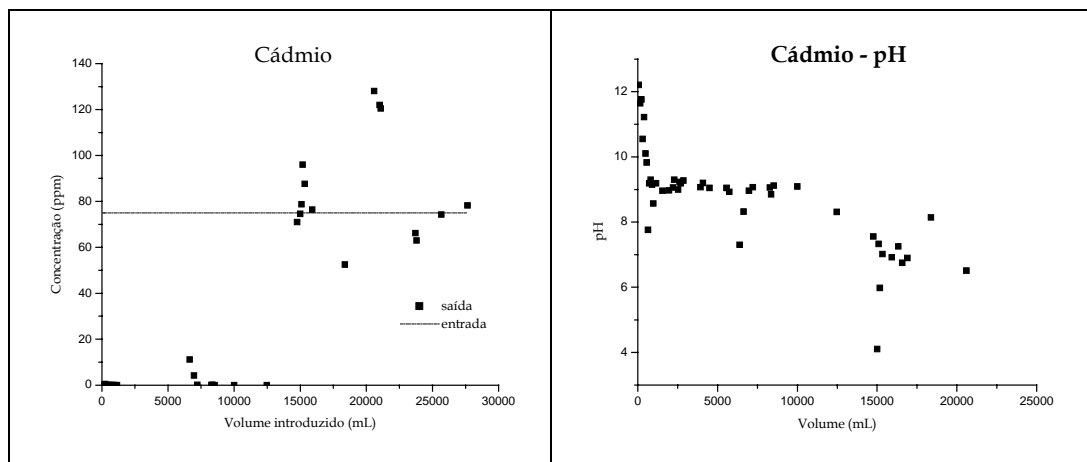


Figura 48. Curva de ruptura e pH para a coluna de Cd.

Do gráfico dos valores de pH, pode-se visualizar que antes do ponto de ruptura da curva de concentração de efluente em função do volume o pH situava-se acima de 9. Nesta faixa, de acordo com o teoricamente previsto, e como representado na figura 47, o Cd deve estar todo sob a forma de hidróxido sólido. Os valores de pH subseqüentes ao ponto de ruptura estão ao redor de 7, zona em que a espécie predominante é o cátion bivalente. Assim, não seria incorreto dizer que o cádmio é eliminado pela magnésia da solução de acordo com a reação:



Igualmente não está incorreto dizer que a partir do recobrimento total da partícula, a mesma passa a se comportar como se fosse composta inteiramente de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ e irá reter ou não os íons entrantes por relações químicas completamente distintas das que vigoravam até o momento e que não serão discutidas em detalhe aqui.

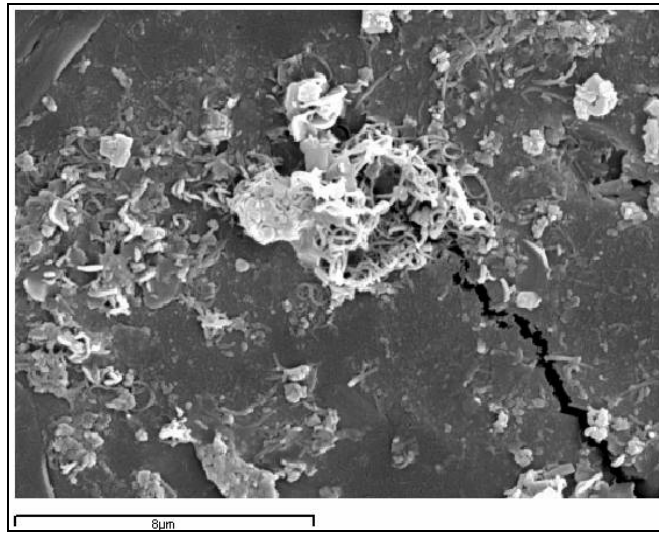


Figura 49. Placa amorfa fraturada de Cd e O sobre partícula de magnésia (4750 x).

Visualizava-se um sólido branco dentro da coluna. O exame ao MEV-EDS, após o encerramento do experimento, mostrou a formação de placas (amorfas) ricas em Cd e O sobre as partículas de magnésia (figura 49) e o aparecimento de cristalitos romboédricos (figura 50) ou platiformes (figura 51). Os romboedros, pela proporção Cd/O detectada na microsonda, parecem ser óxidos.

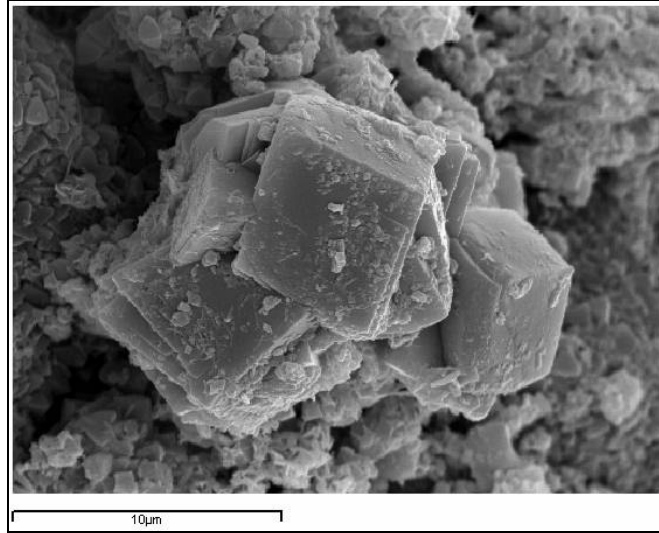


Figura 50. Cristalizações romboédricas de Cd e O (3450 x).

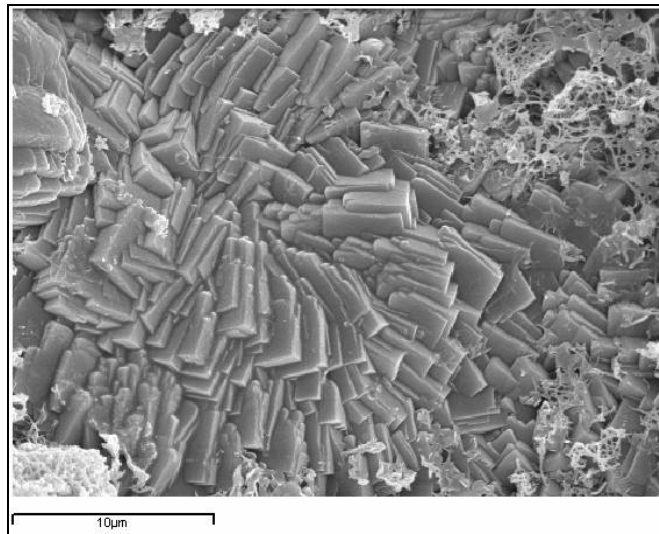


Figura 51. Cristalizações platiformes com menores teores de O (2100 x).

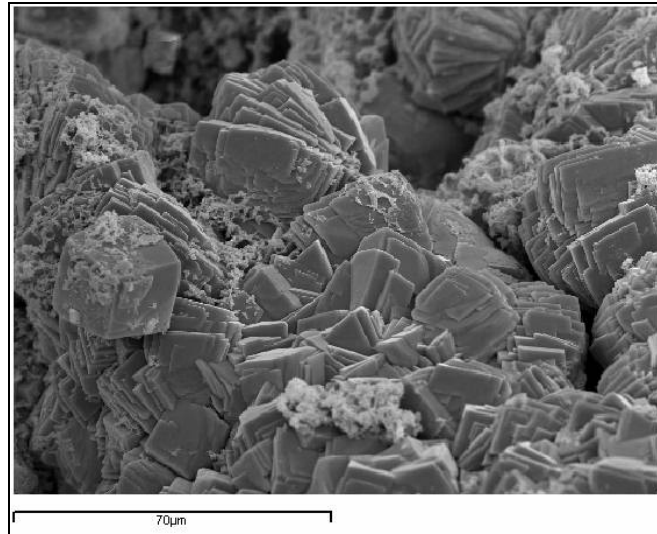


Figura 52. Cristalizações de Cd com diferentes morfologias (585 x).

- ❖ Pb – O chumbo apresenta a maior massa molar dentre todos os cátions considerados no presente estudo, bem como as maiores dimensões atômicas. Provavelmente devido a tais características, embora apresentando volume de ruptura similar aos demais cátions analisados neste item, mostrou um valor de capacidade reativa equivalente a 50% da dos demais ($C_R=0,05 \text{ mmoles Pb.m}^{-2}$).

A figura 53 representa o gráfico log-log de chumbo em meio aquoso.

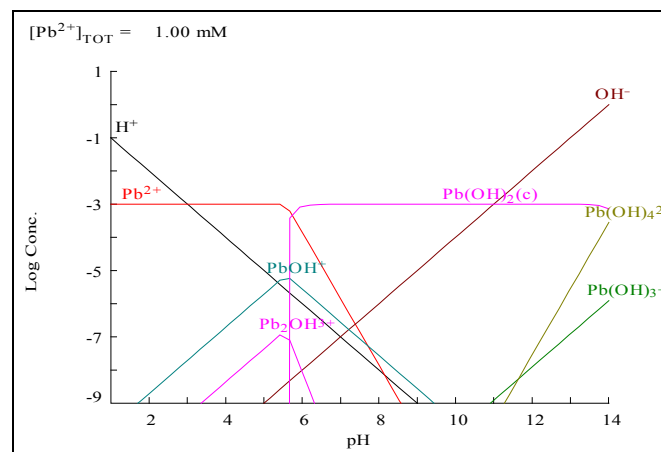


Figura 53. Gráfico log-log de Pb em sistema aquoso.

A partir dos dados teóricos, é esperado que o chumbo se encontre como hidróxido na faixa de pH de 6 a 11, quando se dá a remobilização como ânion. Na faixa de pH de dissolução da magnésia, da mesma forma, a contribuição das espécies protonadas não é significativa, e a reação deve proceder como:

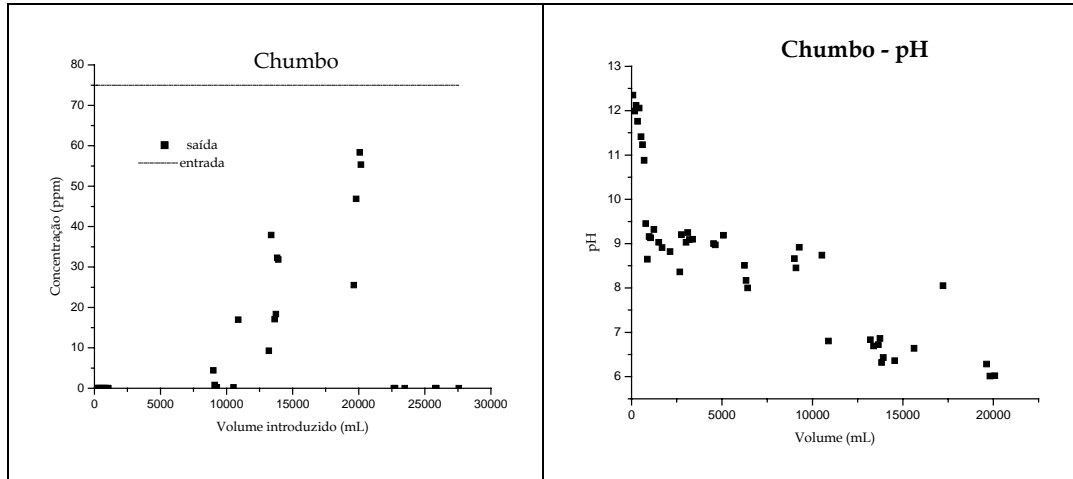
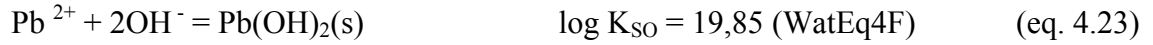


Figura 54. Curva de ruptura e pH para chumbo.

A ruptura definitiva se dá após a introdução de 10 litros de amostra (aprox. 3,62 mmoles Pb). Pode-se especular que a capacidade reativa não esteja totalmente esgotada, porém o volume dos precipitados impede a retenção de 100% do metal influente.

- ❖ Zn - O Zn em meio aquoso se comporta como representado na figura 55. Termodinamicamente, existem 3 espécies sólidas cristalinas, com aproximadamente o mesmo valor de $\log K$, competindo no intervalo de pH proporcionado nos experimentos: ZnO (zincita), α -Zn(OH)₂ e β -Zn(OH)₂. Adicionalmente, aparecem complexos aquosos, como Zn(OH)_{2(aq)} e ainda complexos aniônicos com importância crescente com o aumento do pH, nominalmente Zn(OH)₃⁻ e Zn(OH)₄²⁻. e excluirmos a possibilidade da zincita, pela natureza do sistema, teremos a predominância de β -Zn(OH)₂, de acordo com o gráfico da figura 55.

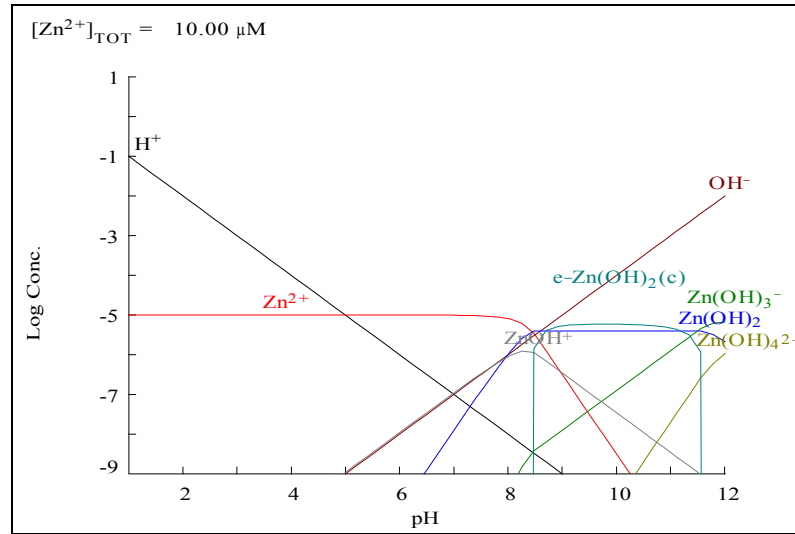


Figura 55. Gráfico log-log de Zn em meio aquoso.

Como se descreverá no sub-item referente à coluna polimetálica, a análise por EDX pôde determinar uma incipiente cristalização de hidróxido de zinco sobre as partículas de magnésia, confirmando a inexistência de zincita e sugerindo que a reação envolva, mais que os íons OH⁻, a própria espécie Mg(OH)₂, seja ela sólida ou aquosa, e que a retenção de Zn se dê como representado na eq. 4.24.



A ruptura determinada na coluna monometálica de Zn se deu após a introdução de aproximadamente 7,5 litros (0,56 g, ou 8,6 mmoles). Embora não mostrados aqui, os valores de pH do efluente até então se mantiveram superiores a 8,5, o que evidenciava a precipitação e cristalização da fase sólida. A partir de então, verificou-se a redução de pH até valores da ordem de 4 e a eliminação de grandes quantidades de Zn pela saída da coluna, inclusive em concentrações superiores à de entrada. A capacidade reativa calculada foi de aproximadamente 0,12 mmoles Zn.m⁻².

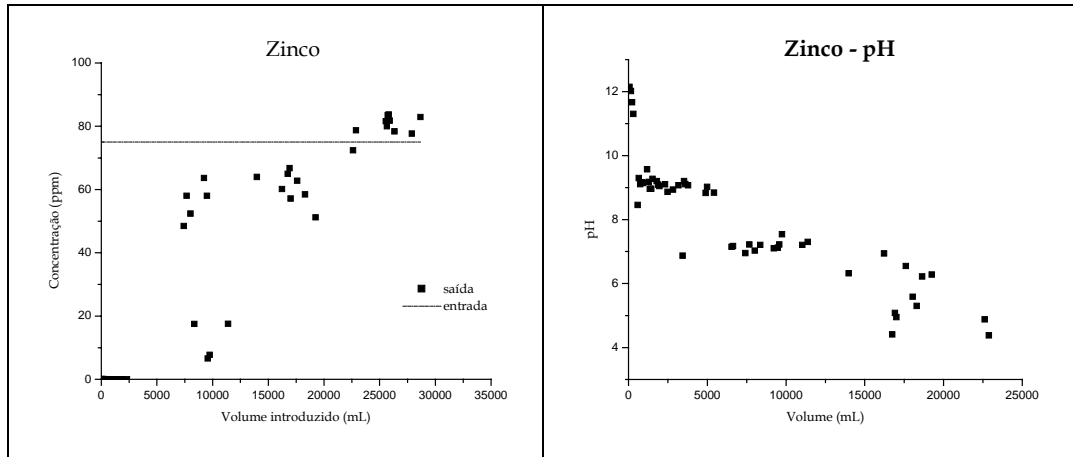


Figura 56. Curva de ruptura e pH para a coluna de Zn.

- ❖ Cu - O comportamento na coluna de cobre mostrou-se como na figura 57. Como para as colunas previamente descritas, o material se mostrou uma eficiente alternativa para a precipitação de Cu até aproximadamente 8000 mL de solução (ou 9,44 mmoles Cu), com um valor de capacidade de retenção igual a 0,13 mmoles Cu.m⁻². Após este valor de ruptura, a concentração de saída cresceu paulatinamente, chegando a apresentar valores de 200% da concentração de entrada. Isto ocorreu possivelmente pela re-dissolução do sólido formado sobre as partículas.

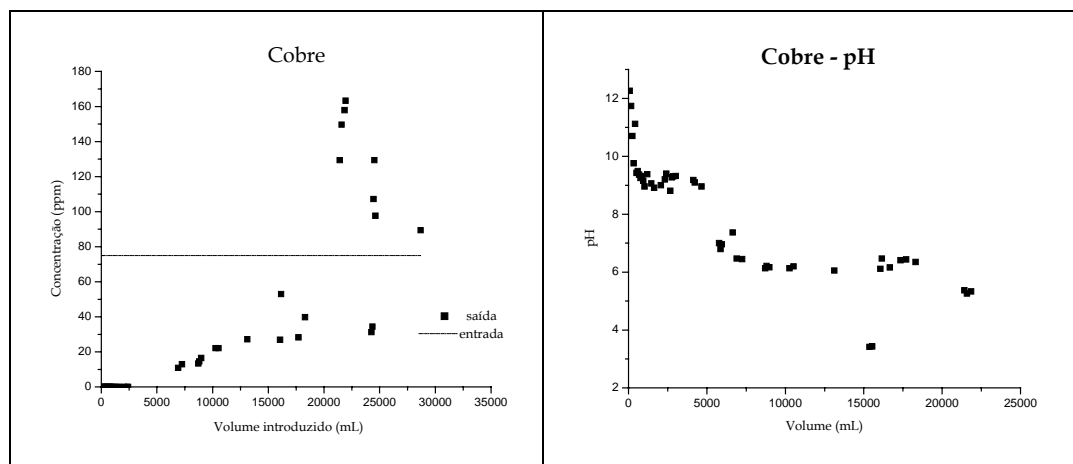


Figura 57. Curva de ruptura e pH para a coluna de Cu.

A análise dos precipitados e partículas ao MEV-EDS revelou algumas surpresas, entre elas a existência de brochantita, Cu₄SO₄(OH)₆. Por exame visual, verificava-se que a coluna

encontrava-se totalmente tomada por um precipitado azulado (a solução de entrada era de sulfato de cobre) e, ao invés de ocorrer precipitação de um hidróxido de cobre, apareceu um hidroxissulfato, como se pode ver na figura 58.

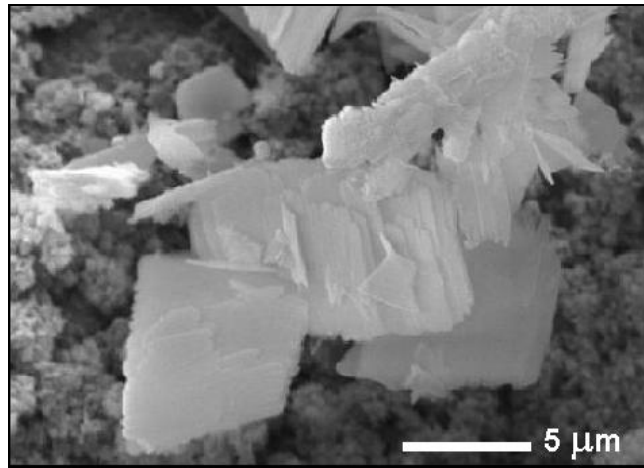


Figura 58. Cristais monoclinicos de brochantita (3300 x).

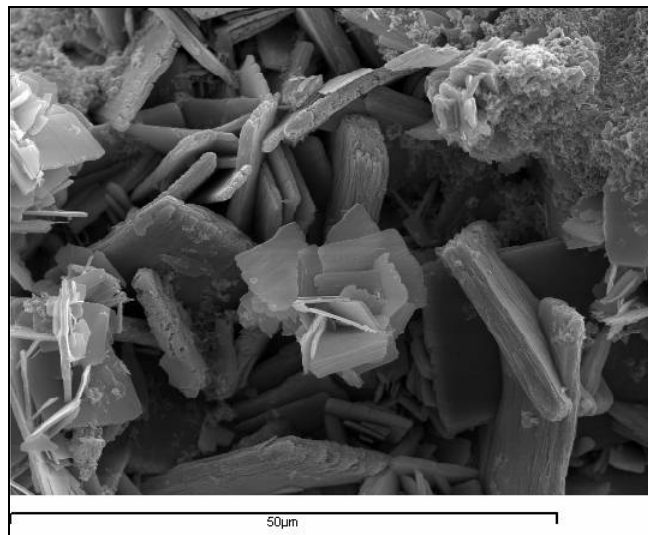


Figura 59. Brochantita circundada por cristais de brucita (1400 x).

Logo, torna-se necessário analisar o sistema termodinamicamente, envolvendo cobre e sulfato, na faixa de pH deste estudo. O diagrama logarítmico é apresentado na figura 60.

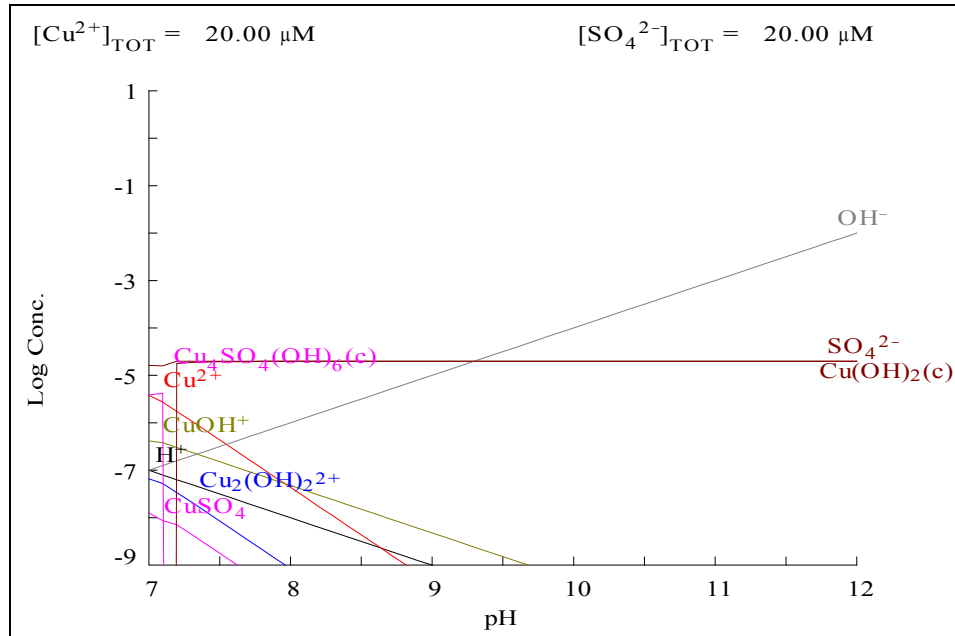


Figura 60. Diagrama Cu-Sulfato-pH.

A formação dos hidroxissulfatos é termodinamicamente favorecida na faixa de pH neutro. No domínio alcalino, a espécie preponderante deveria ser o hidróxido. Entretanto não foi possível identificar quaisquer precipitados cúpricos onde não fosse detectada simultaneamente a presença de enxofre, na presente coluna.

4.2.1.3. Mercúrio e Arsênio

As curvas de ruptura de Hg e As se caracterizam por não apresentarem um ponto de ruptura propriamente dito, especialmente no caso do Hg.

Na faixa de valores de pH observados ao longo do experimento, a forma cristalina do óxido de mercúrio e a forma complexa aquosa do hidróxido deveriam conviver como espécies majoritárias, numa proporção de aproximadamente 80:20, de acordo com o gráfico da figura 62. Tal premissa teórica pode ser a responsável pela eliminação apenas parcial do mercúrio injetado na coluna e pela ausência de um ponto de ruptura na curva.

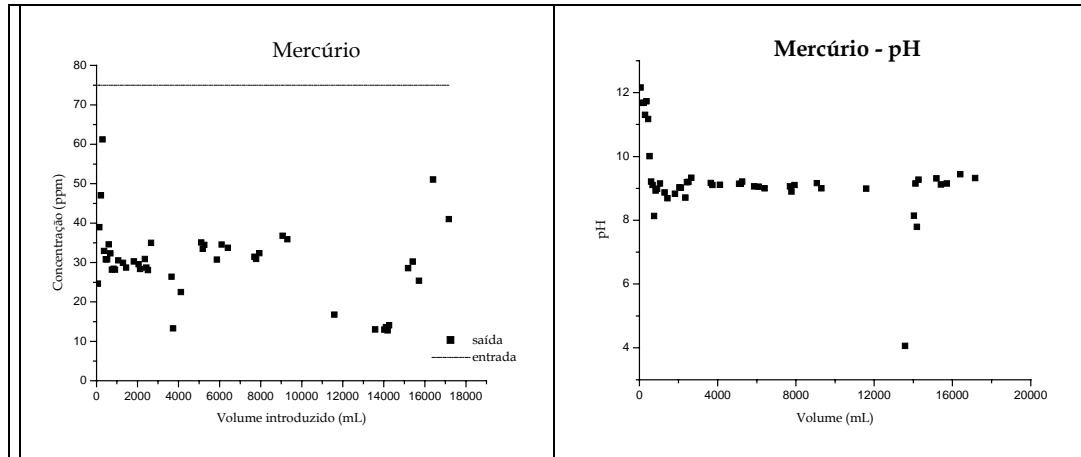


Figura 61. Curva de ruptura e pH para a coluna de Hg.

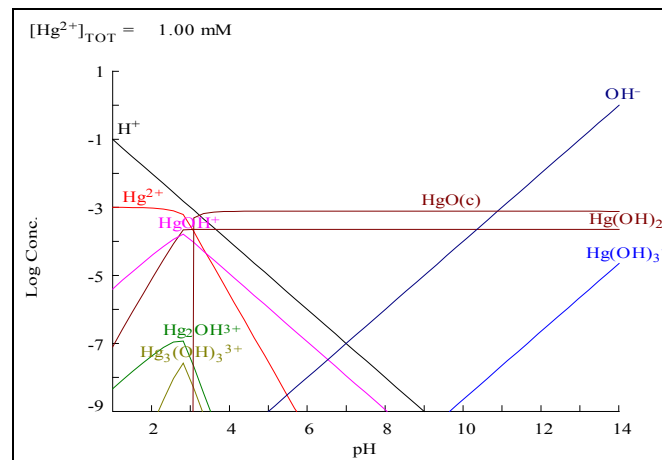


Figura 62. Gráfico log-log de Hg em meio aquoso.

Não obstante, se os resultados analíticos forem expressos como % retenção de Hg em função do volume, tem-se um comportamento interessante, que representa a efetividade da magnésia como retentor de Hg dissolvido, dentro das limitações termodinâmicas do sistema (Figura 63).

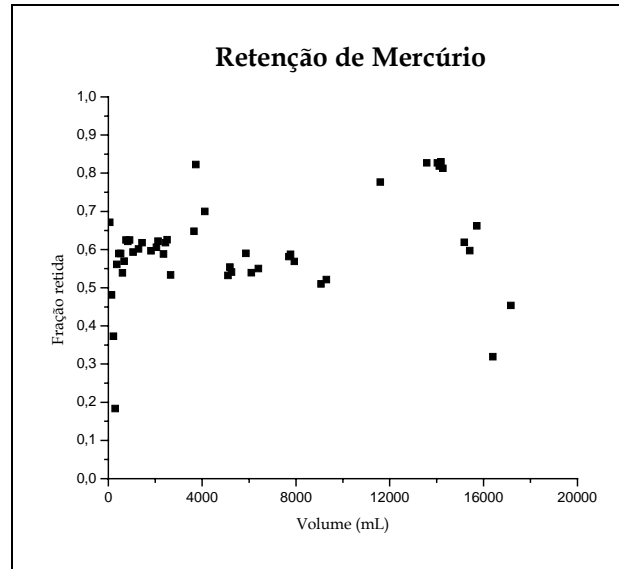


Figura 63. Eficiência de eliminação de mercúrio em coluna.

A curva de As apresenta um ponto de ruptura muito próximo à origem em comparação com os demais, ou seja, inferior a 1 litro (Figura 64).

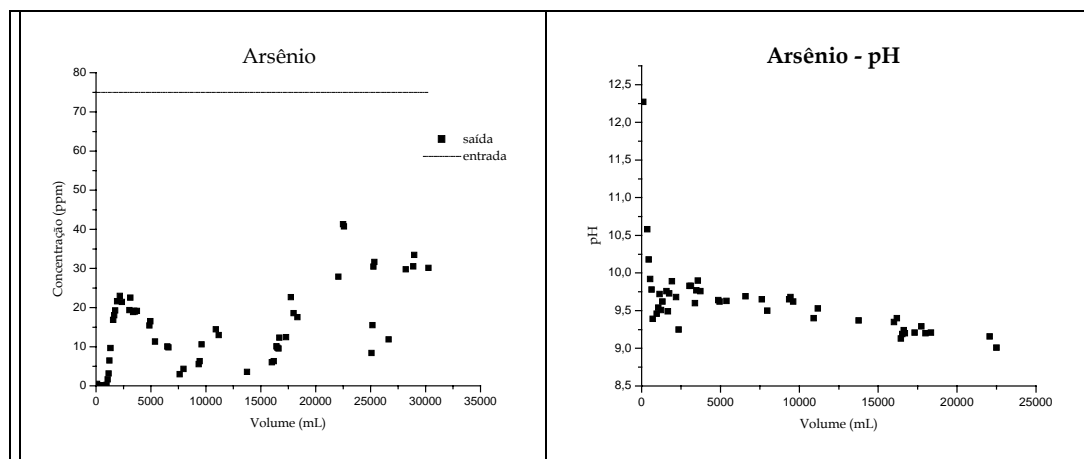
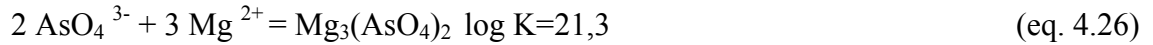
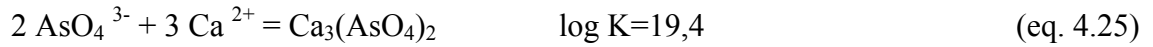


Figura 64. Curva de ruptura e pH para a coluna de As.

O As é um metalóide do grupo 15 da Tabela Periódica, o mesmo do fósforo e do nitrogênio. Assim, espera-se comportamento semelhante a seus vizinhos de coluna. Especificamente, a interação com o cálcio ou o magnésio dissolvido na coluna seria capaz de sustentar a teoria de precipitação de algum tipo de arseniato, segundo as reações a seguir:



Os gráficos da Figura 65 representam bem esta hipótese, ou seja, se existir uma concentração molar suficientemente alta de Ca, pelo menos de uma ordem de grandeza superior à de As, e condições de pH acima de 10, todo o As estará formando um arseniato com o cálcio. Provavelmente esta é a situação antes do ponto de ruptura da curva.

Entretanto, a cal é retirada rapidamente da superfície, e o valor restante no sistema não é suficiente para manter a concentração de Ca no patamar desejado ($[\text{Ca}]_{\text{ee}} \approx 10^{-5} \text{ M}$). Nestas condições, embora não mostrado aqui, termodinamicamente o cálcio se encontra como Ca^{2+} , exceto para valores de pH superiores a 12, quando se forma um aquo-complexo monovalente. Por isso, mesmo com pH de saída da coluna ao redor de 9 – 9,5, o As é retido apenas parcialmente, como visto na figura 65, devido provavelmente à formação, em menor quantidade, de um arseniato de magnésio.

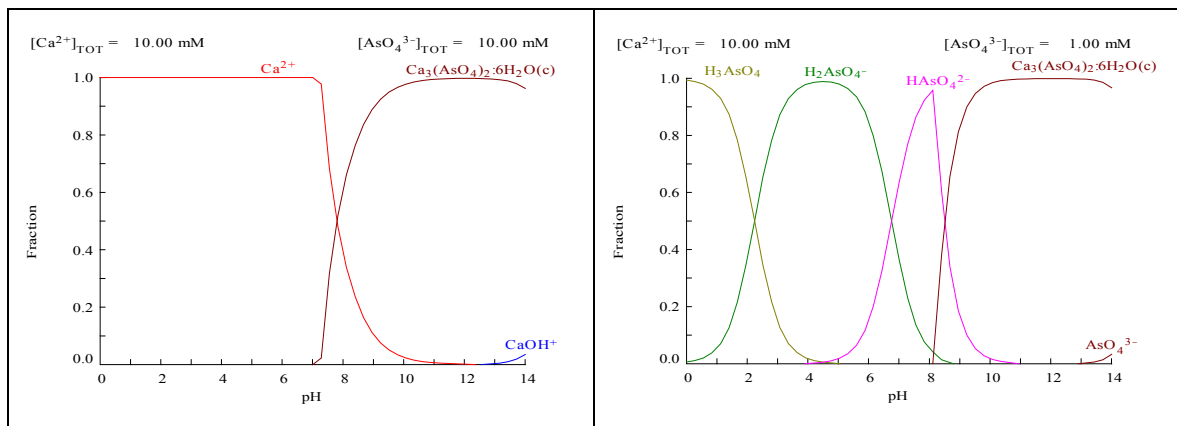


Figura 65. Diagramas de equilíbrio Ca-AsO₄.

Outra alternativa de retenção do arsênio é a co-precipitação com minerais secundários de ferro, tais como já estudado por McRae (citado em Blowes, 2001): o arseniato é provavelmente reduzido a As^0 e coprecipitado com Fe em goetita sobre a superfície ferrosa.

Numa tentativa de otimizar o abatimento de As, foram realizados testes em colunas com adição de substâncias ferrosas (Fe^0 e FeO) a uma mistura de magnésia e sílica. Embora sejam

ensaios distintos dos anteriormente explicados, serão colocados aqui para que não se tenha que voltar ao assunto posteriormente.

Como se pode ver dos resultados apresentados nas Tabelas 16 e 17, a combinação de materiais ferrosos com magnésia foi eficiente para eliminar 100% do arsênio introduzido na coluna durante aproximadamente 2 meses. Se comparado com o ponto de ruptura na coluna monometálica anteriormente descrita, a mistura com ferro é indubitavelmente mais eficiente.

Processos de oxidação e redução agem concomitantemente com a neutralização de acidez. Se o mesmo mecanismo serve para a coluna com óxido de ferro, é uma extrapolação que merece maiores estudos.

Tabela 16. Eliminação de As - Coluna 1

Horas	Volume (mL)	As (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)
48	172,8	0	0	335,44	0
72	259,2	0	0	389,99	0
96	345,6	0	0,95	378,58	0
120	432	0	0	336,37	0
672	2419,2	0	0	523,69	0
888	3196,8	0	0	157,71	0
1248	4492,8	0	37,82	49,33	0
1344	4838,4	0	79,57	24,31	0
1416	5097,6	0	63,64	34,48	0

* composição mistura reativa = 5% Fe(s) + 95% Mistura MgO (80%), SiO₂ (20%)

Tabela 17. Eliminação de As - Coluna 2

Horas	Volume (mL)	As (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)
240	864	0	0	508,32	0
672	2419,2	0	0	830,06	0
864	3110,4	0	0	400,27	0
888	3196,8	0	0	239,28	0
912	3283,2	0	0,5	276,35	0
1248	4492,8	0	0,8	231,04	0
1416	5097,6	0	40,02	106,6	0

* composição da mistura reativa = [5% FeO(s) + 95% Mistura MgO (80%), SiO₂ (20%)]

Os resultados obtidos com as colunas monometálicas podem ser resumidos em:

- a) A magnésia foi eficiente na retenção dos cátions metálicos estudados, usada isoladamente, exceto no caso do As.
- b) A eficiência assumiu valores diferenciados em função do cátion, mas foi de 100% durante longos períodos de teste para Cr e Mn.
- c) Os cátions Cd, Cu, Zn e Pb tiveram pontos de ruptura da curva (em volume) próximos e valores semelhantes de capacidade de retenção, o que pode levar a crer que o mecanismo de retenção destes cátions seja semelhante e que a superfície reacional tenha um papel mais importante do que no caso do Cr e do Mn.
- d) A eficiência de retenção do Hg foi bastante boa se consideradas as limitações termodinâmicas do sistema, que incluem a co-existência de um complexo aquoso de Hg(OH)₂ com a forma estável e cristalina de óxido. Entretanto, a redução da eficiência com o tempo poderia indicar a importância da superfície sobre a reação.
- e) O Arsênio só é eficientemente retirado de solução se o material reativo proporciona uma concentração de Ca estável e pelo menos uma ordem de grandeza maior do que a do As, bem como condições de pH > 9, para sua

precipitação como arseniato de cálcio. Se uma destas premissas não é atendida, o material não tem condições de eliminar o As da solução. Tal é o caso da magnésia estudada. Outra alternativa é a co-precipitação redutiva com ferro ou seus óxidos, que estão presentes na magnésia em até 3% em peso, porém não são eficientes. Com a adição de 5% em peso de substâncias ferrosas, a eliminação de As foi total.

- f) No relativo ao isolamento da magnésia por uma camada coesa de hidróxido, era de se esperar que a deposição de hidróxido se desse similarmente para todos os cátions como ocorreu para o Mn, uma vez que todos estão muito próximos na tabela periódica e apresentam propriedades semelhantes, tais como raio atômico, valência e afinidades eletrônicas. Entretanto, verificaram-se diferentes comportamentos, indicando mecanismos diversos para cada cátion.

4.3.2. Coluna com solução polimetálica

As colunas com soluções polimetálicas são representações, em escala de bancada, de barreiras tratando água subterrânea contaminada por DAM *in situ*. Os dados analíticos serão apresentados integralmente em anexo, devido a limitações de espaço e para facilitar a leitura e análise dos mesmos.

A evolução do experimento é representada pelos gráficos da figura 66. Pode-se verificar que, exceto por uma amostragem com valor anômalo, devido provavelmente a problemas de fluxo dentro da coluna, os valores de pH situaram-se sempre acima de 8. Valores superiores a 12 foram verificados nas primeiras amostras, porém logo ocorre uma estabilização em valores ao redor de 9 – 9,5.

A retenção de cátions metálicos é de praticamente 100% nos pontos em que o pH se mantém alcalino. A amostra anômala em pH igualmente o é em teor de metais.

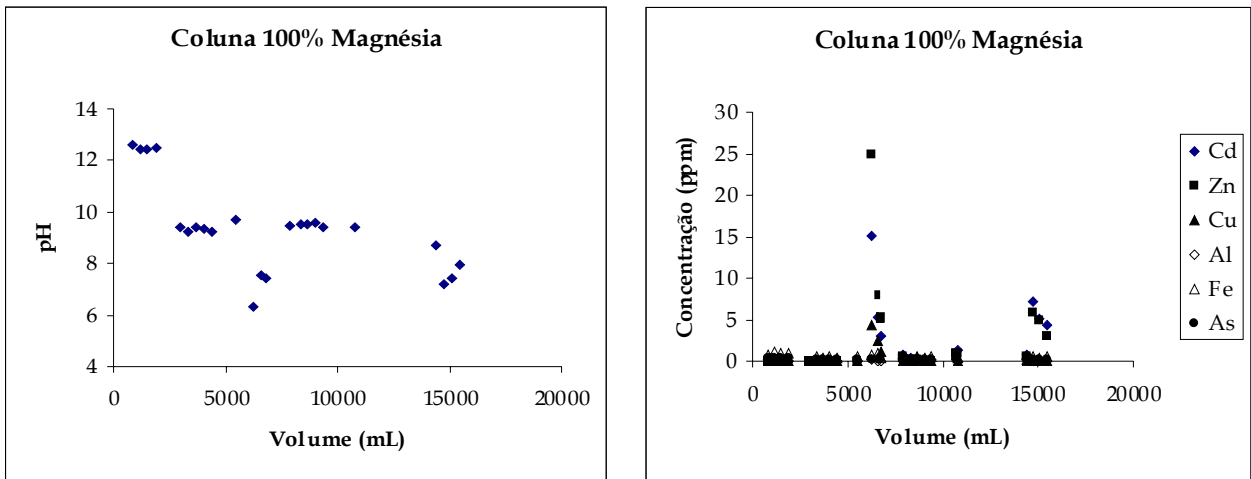


Figura 66. pH e Concentração metálica efluente da coluna polimetálica.

Ocorre saída de valores detectáveis de Cu, Cd e Zn após 15 L. Considerando-se que existe mais massa reativa dentro desta coluna, esta ruptura é coerente com aquela determinada em colunas unimetálicas. Provavelmente, o mesmo tipo de efeito ocorre, a indisponibilidade de partículas de MgO para reação com os cátions. A virtual ausência de As na solução efluente se

deve ao mesmo fenômeno verificado nas colunas de magnésia com ferro: co-precipitação de As com minerais secundários de Fe.

Após o encerramento do experimento, porções da base e do topo da coluna foram examinadas ao MEV, e algumas estruturas cristalinas puderam ser identificadas. A análise global das partículas mostrou a presença de Mg, O, Fe e S. A composição variava de acordo com a morfologia das partículas. Na porção de entrada da coluna, por exemplo, havia partículas “verdes”, “brancas” e “marrons”. Nas partículas “verdes” determinou-se, em ordem decrescente, Zn, Cd (muito), Cu, Ca, Mn, Mg e cloretos. Nas “brancas”, na mesma ordem, ocorria Mg, Fe, Zn e pouco Cd. Em nenhuma das partículas analisadas ao EDS foi possível determinar enxofre ou sulfato.

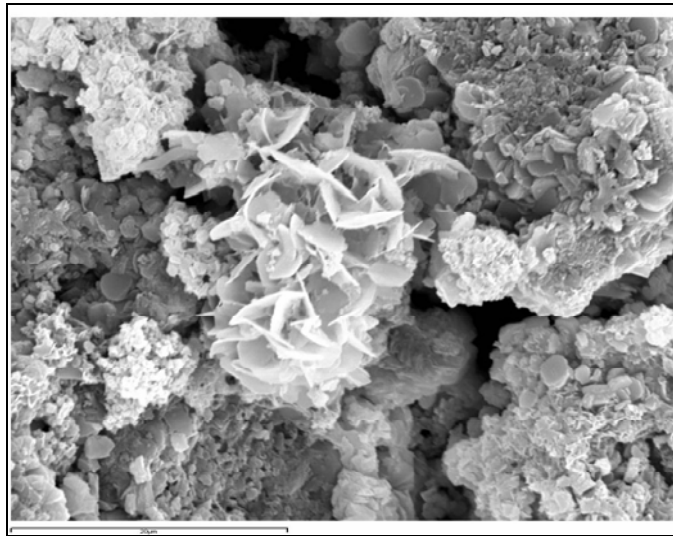


Figura 67. Cristais em forma de “flor” ou “rosa” ricos em Zn (partícula “branca” da entrada da coluna). Barra de escala = 20 μm (1750 x).

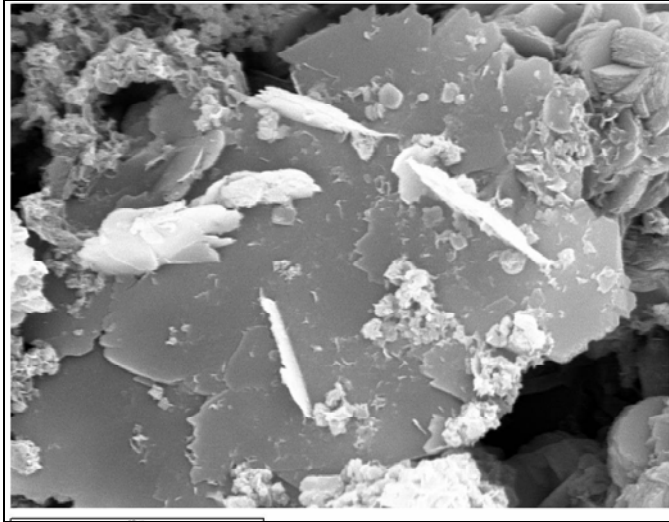


Figura 68. Cristais contendo Cu, Mg e O sobre uma placa rica em Mg e Cu (partícula “branca” da entrada da coluna). Barra de escala = 10 μm (3200 x).

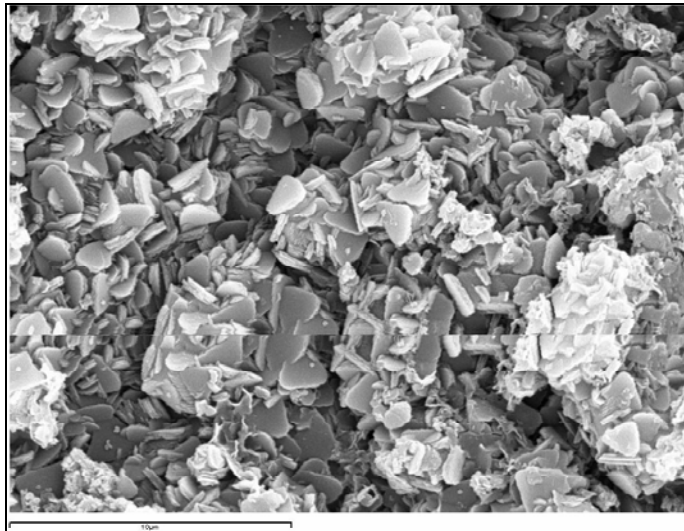


Figura 69. Cristais de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como “cachopas de hortênsias” (partícula “branca” da entrada da coluna). Barra de escala = 10 μm (3600 x).

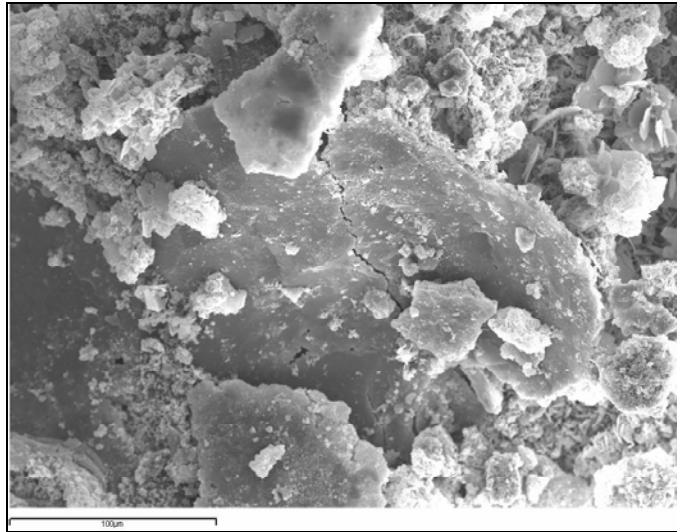


Figura 70. Partícula inteiramente recoberta por uma camada “verde” (Mn, Zn e Cd). Cristais no canto esquerdo superior ricos em Cu. Entrada da coluna. Barra de escala = 100 μm (260 x).

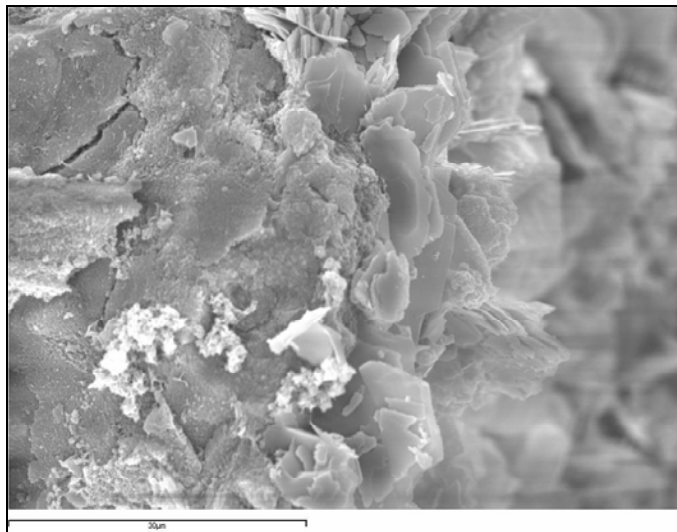


Figura 71. Camada verde com crescimentos de Zn (óxido ou hidróxido). Entrada da coluna. Barra de escala = 30 μm (1266 x).

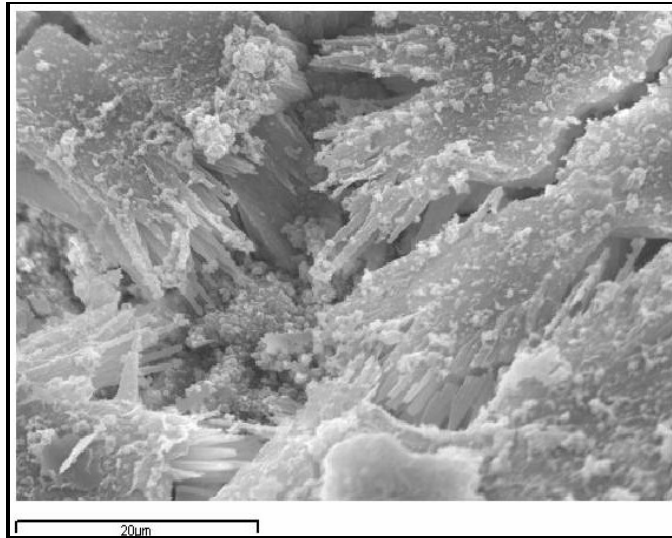


Figura 72. Dissoluções ou recristalizações da massa amorfa mostrada na figura 70. Entrada da coluna. Barra de escala = 20 μm (1550 x).

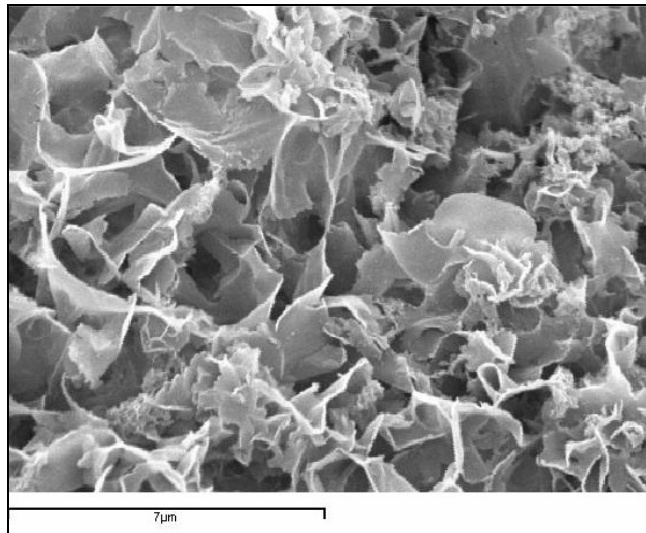


Figura 73. Cristais contendo principalmente As, Zn e Cu. Camada verde da saída da coluna. Barra de escala = 7 μm (5785 x).

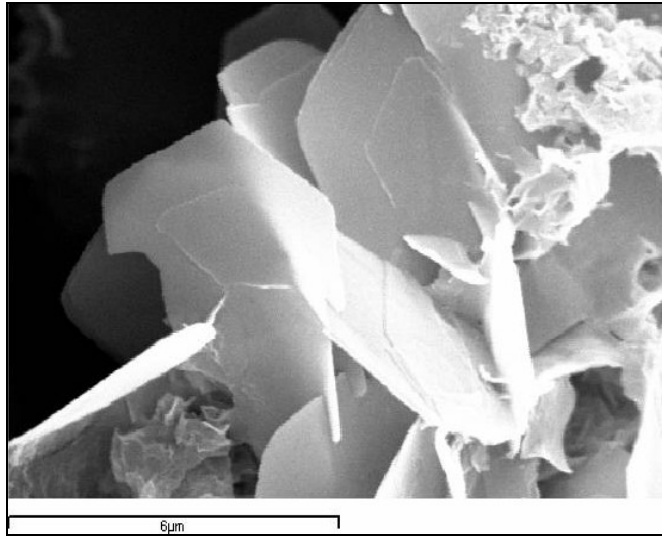


Figura 74. Cristal de Zn em forma de “flor” transparente, onde se podem ver as arestas dos próximos crescimentos. Fase branca da saída da coluna. Barra de escala = 6 μm (7000 x).

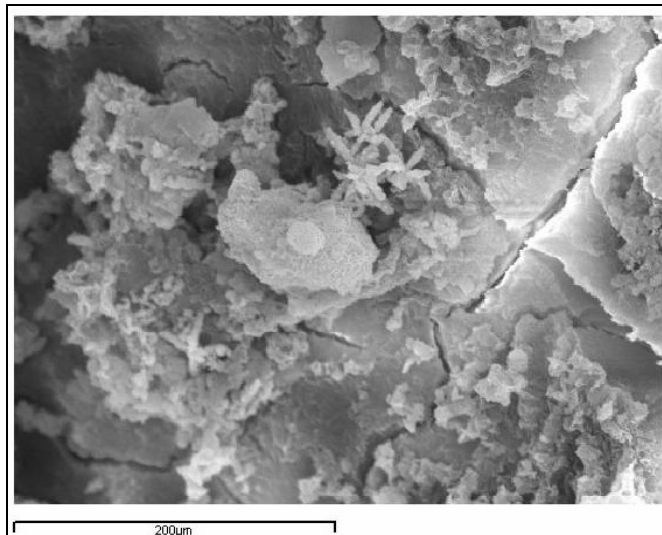


Figura 75. Partícula “marrom” da entrada da coluna, recoberta de uma camada amorfa rica em As, Cu e Zn. Barra de escala = 200 μm (205 x).

Após a análise elementar qualitativa no EDS, as análises por XRD identificaram aquelas fases minerais presentes em concentrações superiores a 1% em massa, como se pode ver nas figuras 76 e 77.

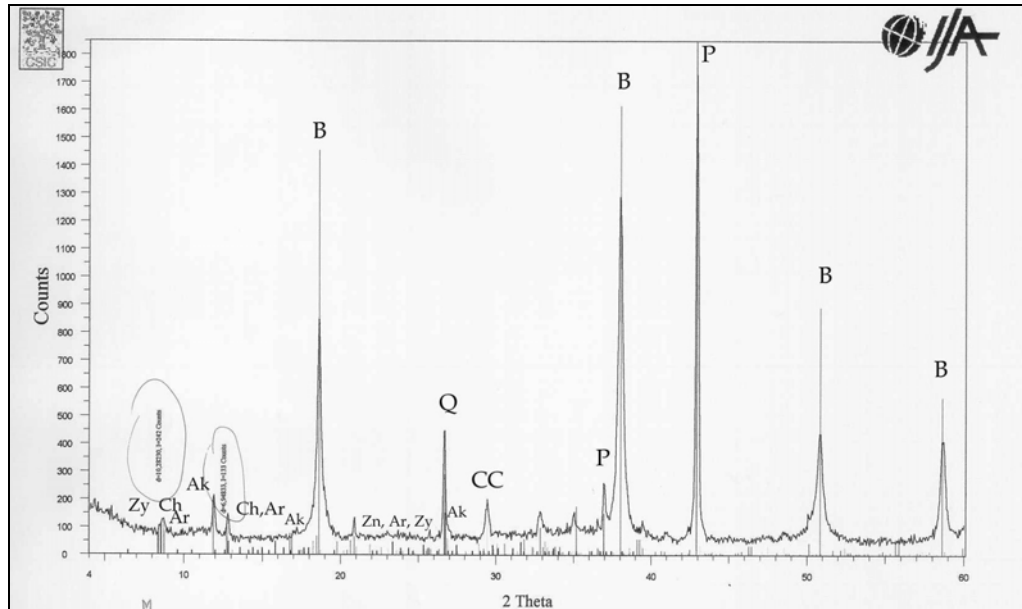


Figura 76. Difratoograma do sólido da coluna 100% magnésia. Legenda: P – periclase, B – brucita, Q – quartzo, CC – calcita, Ak – Akaganeita-M $[\text{Fe}_8(\text{O},\text{OH})_{16}\text{Cl}_{1,3}]$, Ch – Chrysocolla $[(\text{Cu},\text{Mg})\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, Zn – Hidróxido de Zinco, Ar – Arthurita $[\text{CuFe}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, Zy – Zykaite $[\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}]$.

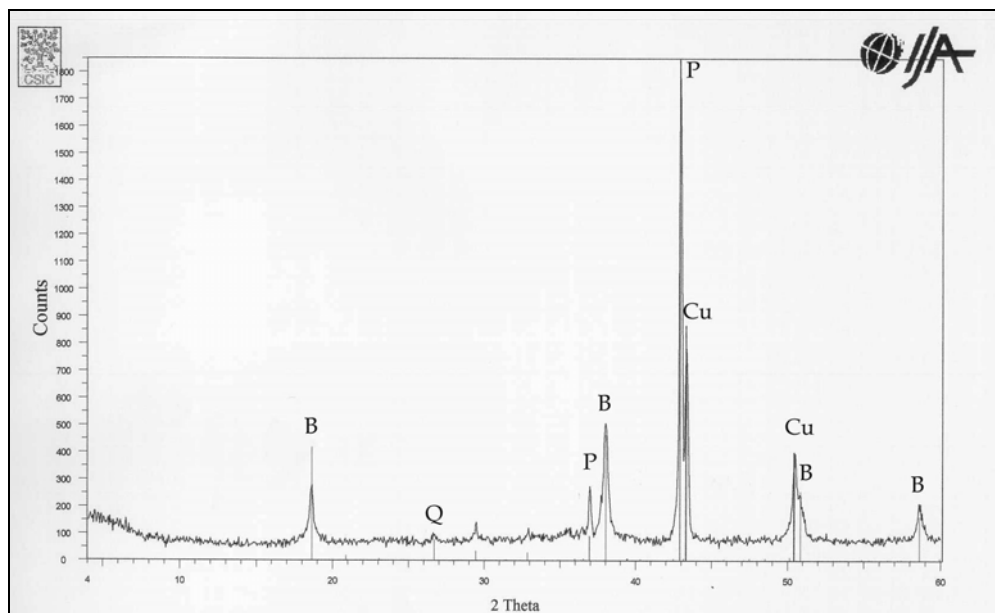


Figura 77. Difratoograma do sólido da coluna 100% magnésia. Legenda: P – periclase, B – brucita, Q – quartzo, Cu – Cobre nativo.

Os experimentos na coluna com solução multi-metálica podem ser resumidos por:

- a) No tratamento de uma água ácida sintética, ocorre ruptura após a passagem de 15 L de solução pela coluna. Os elementos detectados são Cu, Cd e Zn.
- b) Os metais eram eficientemente retidos dentro da coluna antes da ruptura, exceto em episódios isolados que se caracterizaram por uma diminuição pontual do pH efluente.
- c) Análises no MEV-EDS possibilitaram a visualização de cristalitos de diferentes formas e composições, envolvendo o material suporte (MgO) e os cátions metálicos introduzidos.
- d) A determinação elementar semi-quantitativa garantida pelo EDS permitiu separar as porções da coluna, de diferentes colorações, com respeito aos cátions maioritariamente ali retidos.
- e) Em nenhum ponto foi detectada a presença de sulfato na coluna (ou qualquer forma de enxofre), por EDS.
- f) A difratometria de raios-X aparentemente identificou a formação de hidrosulfatoarseniatos de ferro e cobre, o que explicaria a retenção de As nesta coluna, ao contrário do verificado na monometálica. Cobre também foi determinado por XRD na forma nativa, o que indicaria a ocorrência de reações redox na coluna.
- g) Foi determinada a presença de Zn(OH)_2 por XRD, confirmando as morfologias visualizadas ao MEV, bem como as proporções elementares, medidas por EDS.

4.3.3. Estudos de porosidade da coluna

Como descrito no capítulo 3, foram montadas 4 colunas, constituídas de misturas, em diferentes proporções, de magnésia com sílica. Como parâmetros de desempenho, foram avaliados a capacidade de retenção de Zn e a variação relativa de porosidade.

A figura 78 ilustra a concentração efluente de Zn nas 4 colunas.

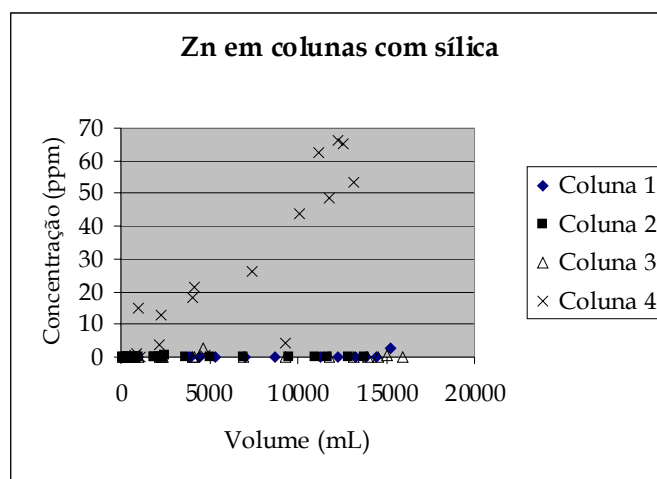


Figura 78. Concentração de Zn efluente nas colunas Magna L-sílica.

A retenção de zinco dentro da coluna é de praticamente 100% para as três primeiras colunas, enquanto que para a quarta, na qual a quantidade de MgO contida é a menor (20% v/v), apresenta em princípio uma boa eliminação que diminui à medida que a superfície ativa se recobre de hidróxido de zinco precipitado. Os valores de pH para as 3 primeiras colunas ao final do experimento apresentavam-se ao redor de 9, enquanto que para a quarta coluna, provavelmente em função do esgotamento da magnésia, o pH se encontra pouco superior ao de entrada (≈ 7).

Se a capacidade de retenção de metal fosse o único parâmetro para avaliar as misturas, haveria a chance de escolher qualquer uma com proporção volumétrica de magnésia superior a 40%.

Passou-se, por isso, à avaliação hidrodinâmica das colunas, pela evolução do volume de poros com o tempo.

A partir das curvas de ruptura, representadas nas figuras 79, 80, 81 e 82, calculou-se o volume de poros na coluna. Este valor, dividido pelo volume da coluna vazia, fornece a fração de poros (vazia) da coluna, ou porosidade. Os resultados, para cada coluna e mês de ensaio, são listados na tabela 18.

Quanto mais próximo à origem do sistema se encontra o ponto de ruptura das curvas, menor o volume vazio dentro da coluna, e, portanto, menor a porosidade da mesma. Deve-se ter em conta que ocorre uma importante variação entre o primeiro e o segundo ensaios realizados, provavelmente devida à compactação do material e a eventuais caminhos preferenciais.

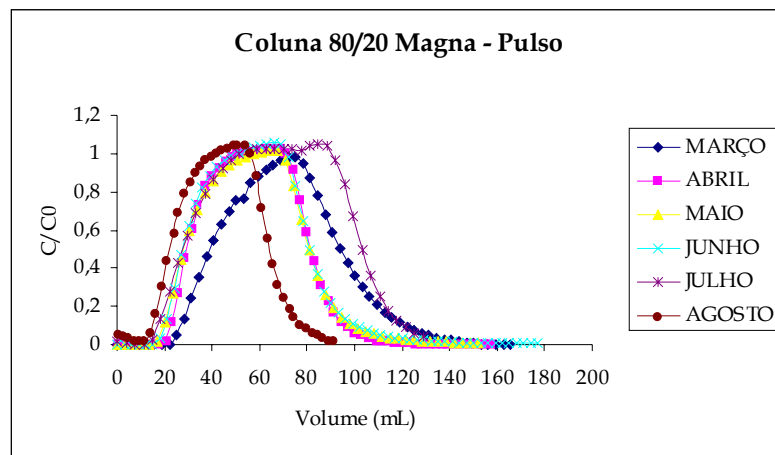


Figura 79. Curvas de ruptura de traçador para a coluna 1.

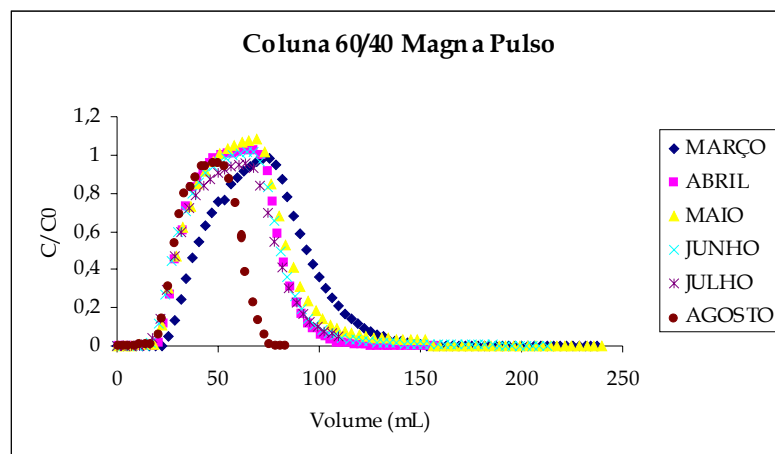


Figura 80. Curvas de ruptura de traçador para a coluna 2.

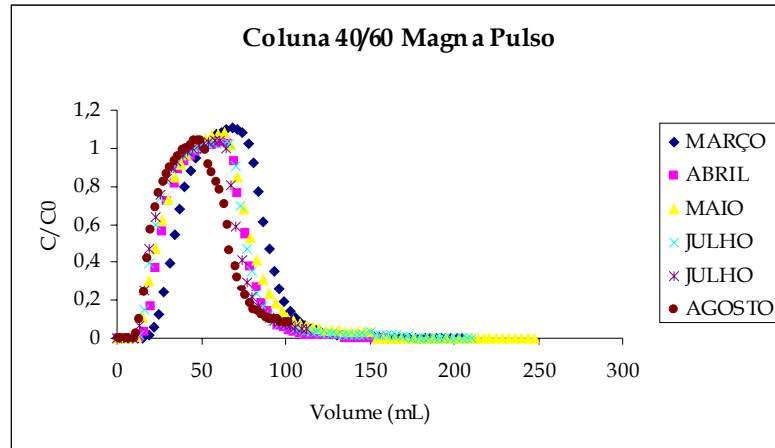


Figura 81. Curvas de ruptura de traçador para a coluna 3.

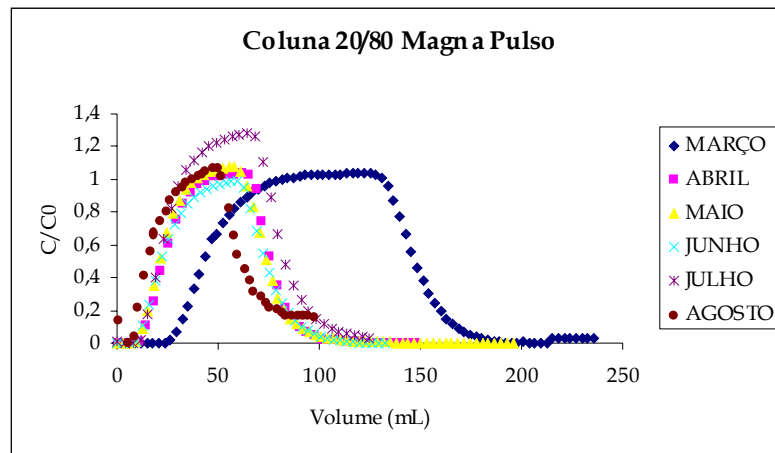


Figura 82. Curvas de ruptura de traçador para a coluna 4.

Tabela 18: Porosidades relativas.

Mês	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4
Março	0,568	0,578	0,494	0,715
Abril	0,483	0,479	0,414	0,369
Maio	0,395	0,476	0,385	0,346
Junho	0,454	0,448	0,338	0,335
Julho	0,489	0,456	0,426	0,411
Agosto	0,364	0,441	0,380	0,289

A representação gráfica da variação das porosidades é dada na figura 83. Pela observação dos valores obtidos em cada uma das colunas se demonstra que existe uma diminuição da porosidade com o tempo; a diferença dos valores entre o início (sem levar em

conta o primeiro ensaio por uma questão de compactação) e o final dos ensaios mostra que as diferenças não são grandes. O caso mais evidente é o da coluna 4, e ainda assim a diminuição de porosidade é inferior a 10%; a razão para tal comportamento poderia ser a pouca quantidade relativa de magnésia cáustica introduzida na coluna. Se o experimento fosse mantido em funcionamento por um período de tempo mais longo, se poderia verificar se tal tendência se manteria. Conclui-se que as colunas 2 e 3 foram as que apresentaram variações relativas menos significativas.

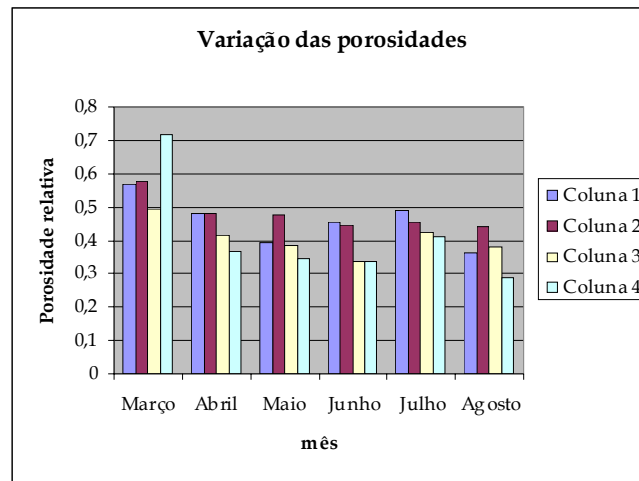


Figura 83. Variação relativa e temporal das porosidades para as 4 colunas.

Os experimentos em coluna em misturas de magnésia com inertes podem ser resumidos por:

- a) As colunas com proporção volumétrica de 80, 60 e 40% em magnésia apresentam comportamento de dissolução semelhante, representado pelo pH ao redor de 9, característico do equilíbrio periclásio-brucita já discutido ao longo do presente trabalho.
- b) A coluna com 20% (v/v) de magnésia apresentou valores finais de pH ao redor de 7, ligeiramente superiores aos dos de entrada da solução ($\approx 5,5$). Tal comportamento pode ser devido ao esgotamento da quantidade disponível de matéria reativa.

- c) Os valores de pH do efluente afetaram diretamente a capacidade de retenção do cátion de estudo (Zn). Assim, aquelas colunas com $\text{pH} \approx 9$ apresentaram retenção semelhante, praticamente de 100%, diferentemente da coluna 4.
- d) Os ensaios com traçadores de fluxo mostraram-se de fácil execução e boa reprodutibilidade.
- e) A variação relativa temporal para cada coluna manteve-se dentro de limites aceitáveis, sendo a coluna 4 aquela que apresentou o valor mais diferenciado. Os melhores resultados, para as colunas 2 e 3, variaram cerca de 10% entre o início e o fim dos testes (6 meses).
- f) Ocorreu um fenômeno de compactação material dentro das colunas por ocasião do primeiro ensaio, verificado pela grande diferença medida no mês subsequente. Por isso, para fins de comparação, não se deu muita importância ao valor inicial ($t=0$), e sim ao segundo ensaio.
- g) A mistura de magnésia com inertes, em proporções volumétricas entre 40 e 60%, garantiu a longevidade da coluna em termos de retenção metálica e manutenção da porosidade.

5. CONCLUSÕES

Com relação aos estudos termodinâmicos de dissolução de magnésia cáustica e óxidos sintéticos, pôde-se concluir que:

- a) A metodologia empregada permite o cálculo de constantes termodinâmicas de solubilidade com boa reprodutibilidade.
- b) O uso do método de Gran para determinação de parâmetros do eletrodo combinado de pH, fornece valores mais precisos de atividade do próton com boa reprodutibilidade. A análise diária dos gráficos obtidos também permitiu acompanhar e otimizar o desempenho do eletrodo combinado, ao serem verificados graficamente os problemas de sensibilidade da membrana de vidro (desvios da reta ou ajuste pobre nos gráficos de Gran), que sinalizavam a necessidade dos procedimentos de manutenção.
- c) O valor da constante termodinâmica de solubilidade para o MgO puro, como calculada no presente trabalho, é uma ordem de grandeza menor que o valor tabelado disponível na base de dados termodinâmicos Wateq4F para a dissolução de brucita. Já o valor para periclásio é 3 ordens de grandeza maior que o tabelado, o que leva a concluir que o sistema estudado se localiza num estado intermediário entre óxido e hidróxido. A análise por difratometria revelou que o periclásio inicial se havia convertido inteiramente em brucita.
- d) A constante determinada para CaO e CaOH comerciais é praticamente a mesma e quase coincidente com o tabelado nas bases de dados termodinâmicas.
- e) Conclui-se que a dissolução em equilíbrio de espécies em pó acaba por fornecer valores do produto de solubilidade da espécie hidratada, ou seja, o hidróxido, ao invés do óxido, provavelmente devido ao efeito do tamanho da partícula.
- f) A reação de dissolução da magnésia cáustica não é completa, fato comprovado pela presença de um pico muito intenso de periclásio nos difratogramas do sólido residual, além do hidróxido de magnésio e quartzo. Pode-se creditar este fato ao tamanho de partícula. O modelo de dissolução proposto sugere que o periclásio e a cal presentes na magnésia se hidratam rapidamente ao entrar em contato com a água. O óxido e hidróxido de cálcio se dissolvem mais rápido e antes que os de magnésio, de forma que quando o sistema está

equilibrado, a superfície da partícula estaria possivelmente isenta de portlandita e inteiramente recoberta por uma camada de brucita. Dadas as velocidades de reação, não se espera difusão pelos poros nem dissolução longe da superfície, o que explicaria os valores de periclásio e cal remanescentes, determinados por XRD.

- g) O aparecimento de outras fases minerais, inexistentes na magnésia sem tratamento, pode ser causado pela redução de massa e conseqüente enriquecimento numa fase não-reagida.
- h) A ausência de hidróxido de cálcio mineral (portlandita) no resíduo também pode-se dever à lavagem da amostra antes do experimento, como descrito no capítulo 2, com empobrecimento no teor de CaO superficial.
- i) Finalmente, a dissolução em meio inicial ácido provoca um aumento médio de 8,5% da área superficial das partículas. Para meio inicial neutro, a variação não foi apreciável, dentro da precisão das medidas de área BET.

Com relação aos experimentos para a determinação da velocidade de dissolução em estado estacionário para magnésia e MgO puro, pôde-se concluir que:

- a) O uso de reatores CSTR na faixa de velocidades de fluxo utilizada é adequado e fornece resultados confiáveis.
- b) Há uma relação direta entre o pH de entrada e as reações que se processam no reator com MgO puro e magnésia e existe um pH de entrada crítico (≈ 4) que separa os experimentos em dois grupos, pelo mecanismo de reação aparente.
- c) Quando $\text{pH}_i < 4$, não ocorre formação de hidróxido de magnésio como intermediário da dissolução do periclásio, ou sua dissolução é rápida, não restando evidências visuais de sua formação, por análise ao MEV após o término do experimento. O pH efluente pouco difere do pH de entrada, exceto nos casos em que a velocidade de fluxo testada foi de $0,026 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.
- d) Quando $\text{pH}_i > 4$, o periclásio e a brucita coexistem no sistema reacional. Dois fatores sustentam esta afirmação: o valor do índice de saturação em brucita ($\text{SI} \approx 0$) e o pH medido no estado estacionário para todos os experimentos, independentemente da velocidade de fluxo utilizada. Este valor sempre se situa na faixa do pH de equilíbrio periclásio/brucita (9-10). Adicionalmente, análises

ao MEV permitiram identificar camadas coerentes de brucita sobre a superfície das partículas.

- e) Não foi possível ajustar o gráfico logarítmico ($\log r \times \text{pH}$) por uma reta para os reatores ácidos, num nível de ajuste aceitável, o que contraria a teoria de dissolução de óxidos. Entretanto, existe algum tipo de correlação entre os dados. Alguns autores advogam que no caso de reações heterogêneas de ordem muito pequena pode haver inversão de sinal da mesma em intervalos operacionais estreitos, o que seria difícil de estabelecer num estudo como o que se apresenta nesta tese. Sugere-se estudos mais aprofundados, com maior número de testes em baixos valores de pH, melhor espaçados entre si, bem como estudos com um eletrodo de disco rotativo, para eliminar a contribuição difusiva da velocidade e análise da superfície por microscopia de força atômica, por exemplo, para tentar estabelecer uma lei cinética adequada.
- f) Os reatores com $\text{pH}_i > 4$ apresentam valores de velocidade de dissolução virtualmente invariáveis (ordem zero de reação) e indiferenciáveis entre si, pelo procedimento experimental adotado.
- g) A dissolução em $\text{pH} > 4$ apresenta razão molar Mg/OH diretamente proporcional ao tempo de residência e no presente estudo teve como valor máximo 9,2 ($q=0,026 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).
- h) A dissolução em $\text{pH} < 4$ apresenta razão molar Mg/OH inversamente proporcional ao tempo de residência e no presente estudo teve como valor mínimo 35,8 ($q=0,026 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).
- i) A análise qualitativa de imagens por MEV-EDS permite diferenciar os grupos ao confirmar as diferenças morfológicas, o que auxilia na proposição dos mecanismos de dissolução.

A caracterização dinâmica em colunas forneceu os resultados mais importantes no referente à aplicação de magnésia em Barreiras Permeáveis Reativas. Estudos preliminares em meio neutro e ácido, estes últimos com e sem adição de sulfatos, permitiram concluir que:

- a) A magnésia é um agente neutralizador de acidez nas condições estudadas, tamponando o efluente em pH aproximadamente 9,5-10.

- b) Barreiras constituídas apenas por magnésia não são eficientes na retenção de sulfatos.
- c) A introdução de soluções com pH muito ácido favorece a colmatação dos poros dentro da coluna, ou seja, uma barreira constituída apenas por magnésia não seria capaz de neutralizar a água contaminada e manter sua permeabilidade ao mesmo tempo. Foi usado um valor de velocidade de fluxo razoavelmente alto ($0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, equivalente a $11 \text{ m}\cdot\text{dia}^{-1}$, para uma coluna de 1 cm de diâmetro). Neste caso, A hidratação das partículas em meio ácido geraria sólidos mais rapidamente do que se dissolveriam as partículas originais, ocasionando a colmatação dos poros.
- d) Para resolver este problema, duas alternativas foram cogitadas: um tratamento preliminar que eliminasse a maior parte da acidez e a mistura com material inerte que auxiliasse na manutenção da porosidade da coluna.

Com este conhecimento inicial, procedeu-se à experimentação com soluções metálicas monometal e concluiu-se que:

- a) A magnésia é eficiente na retenção dos cátions metálicos estudados, usada isoladamente, exceto no caso do As.
- b) A eficiência assumiu valores diferenciados em função do cátion, dividindo-se em 3 grupos distintos. O primeiro incluía Cr e Mn, os quais foram 100% retidos da solução entrante durante todo o tempo em que se manteve o experimento (tempo suficiente para que se percolassem 30 L de solução pela coluna).
- c) Os cátions Cd, Cu, Zn e Pb constituíam o segundo grupo. Tiveram pontos de ruptura da curva (em volume) próximos e valores semelhantes de capacidade de retenção, o que pode levar a crer que o mecanismo de retenção destes cátions seja semelhante e que a superfície reacional tenha um papel mais importante do que no caso do Cr e do Mn. A curva de retenção do chumbo se diferencia das demais, nunca apresentando evidências claras de redissolução do precipitado secundário. O “esgotamento” aparente da capacidade de retenção pode-se dever muito mais ao tamanho dos precipitados dentro da coluna e limitação estérica do acesso aos sítios ativos.

- d) Mercúrio e arsênio se assemelharam por não apresentar ponto de ruptura na curva de retenção (Hg), ou por o mesmo se encontrar muito próximo do início do experimento. A eficiência de retenção do Hg foi bastante boa se consideradas as limitações termodinâmicas do sistema, que incluem a coexistência de um complexo aquoso de $\text{Hg}(\text{OH})_2$ com a forma estável e cristalina de óxido. Entretanto, a redução da eficiência com o tempo poderia indicar a importância da superfície sobre a reação.
- e) O Arsênio só é eficientemente retirado de solução se o material reativo proporciona uma concentração de Ca estável e pelo menos uma ordem de grandeza maior do que a do As, bem como condições de $\text{pH} > 9$, para sua precipitação como arseniato de cálcio. Outra alternativa é a co-precipitação redutiva com ferro ou seus óxidos, que estão presentes na magnésia em até 3% em peso, porém não são eficientes. Com a adição de 5% em peso de substâncias ferrosas, a eliminação de As foi total.
- f) No relativo ao isolamento da magnésia por uma camada coesa de hidróxido, era de se esperar que a deposição de hidróxido se desse similarmente para todos os cátions como ocorreu para o Mn, uma vez que todos estão muito próximos na tabela periódica e apresentam propriedades semelhantes, tais como raio atômico, valência e afinidades eletrônicas. Entretanto, verificaram-se diferentes comportamentos, indicando mecanismos diversos para cada cátion.

Considerando-se os comportamentos isolados, constituiu-se uma coluna para tratamento de soluções polimetálicas e concluiu-se que:

- a) No tratamento de uma água subterrânea contaminada por DAM sintética, ocorre ruptura após a passagem de 15 L de solução pela coluna. Os elementos inicialmente detectados, por ICP ou AA, são Cu, Cd e Zn.
- b) Os metais são eficientemente retidos dentro da coluna antes da ruptura, exceto em episódios isolados que se caracterizam por uma diminuição pontual do pH efluente para valores muito inferiores a 9.

- c) Análises no MEV-EDS possibilitaram a visualização de cristalitos de diferentes formas e composições, envolvendo o material suporte (MgO) e os cátions metálicos introduzidos.
- d) A determinação elementar semi-quantitativa garantida pelo EDS permitiu separar as porções da coluna, de diferentes colorações, com respeito aos cátions maioritariamente ali retidos. Entretanto, a análise do recheio da coluna dissolvido em ácido nítrico, realizada após o encerramento do experimento, não apontou resultados concludentes de distribuição preferencial ao longo do comprimento da coluna.
- e) Em nenhum ponto foi detectada a presença de sulfato na coluna (ou qualquer forma de enxofre), por EDS. Entretanto, a difratometria de raios-X aparentemente identificou a formação de hidrosulfatoarseniato de ferro e cobre, o que explicaria a retenção de As que aconteceu nesta coluna, ao contrário do verificado na monometálica. Cobre também foi determinado por XRD na forma nativa, o que indicaria a ocorrência de reações redox na coluna.
- f) A formação de $Zn(OH)_2$ por XRD é confirmada pelas morfologias visualizadas ao MEV, bem como as proporções elementares, medidas por EDS.
- g) A contradição entre os resultados fornecidos pelas diferentes técnicas analíticas sugere a necessidade de um estudo microscópico quantitativo mais rigoroso do que o proposto no presente trabalho.

Finalmente, conclui-se que a mistura da magnésia estudada com inertes, mantendo-se a proporção volumétrica de material reativo entre 40 e 60%, constitui um material-barreira adequado, possibilitando a eliminação total do cátion de estudo e a manutenção da porosidade dentro de um intervalo operacional aceitável, desde que a solução influente não apresente valor muito ácido ($pH_i \approx 6$). Nestas condições, a variação de porosidade ao longo de 6 meses se manteve em 10%.

Detalhadamente, temos que:

- a) As colunas com proporção volumétrica de 80, 60 e 40% em magnésia apresentam comportamento de dissolução semelhante, representado pelo pH ao redor de 9, característico do equilíbrio periclásio-brucita já discutido ao longo do presente trabalho.

- b) A coluna com 20% (v/v) de magnésia apresentou valores finais de pH ao redor de 7, ligeiramente superiores aos dos de entrada da solução ($\approx 5,5$). Tal comportamento pode ser devido ao rápido esgotamento da quantidade disponível de matéria reativa.
- c) Os valores de pH do efluente afetaram diretamente a capacidade de retenção do cátion de estudo (Zn). Assim, aquelas colunas com $\text{pH} \approx 9$ apresentaram retenção semelhante, praticamente de 100%, diferentemente da coluna 4.
- d) Os ensaios com traçadores de fluxo mostraram-se de fácil execução e boa reprodutibilidade.
- e) A variação relativa temporal para cada coluna manteve-se dentro de limites aceitáveis, sendo a coluna 4 aquela que apresentou o valor mais diferenciado. Os melhores resultados, para as colunas 2 e 3, variaram cerca de 10% entre o início e o fim dos testes (6 meses).
- f) Ocorreu um fenômeno de compactação material dentro das colunas por ocasião do primeiro ensaio, verificado pela grande diferença medida no mês subsequente. Por isso, para fins de comparação, não se deu muita importância ao valor inicial ($t=0$), e sim ao segundo ensaio.
- g) A mistura de magnésia com inertes, em proporções volumétricas entre 40 e 60%, garantiu a longevidade da coluna em termos de retenção metálica e manutenção da porosidade.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arai, Y., Elzinga, E. J. and Sparks, D. L. **X-ray Absorption Spectroscopic Investigation of Arsenite and Arsenate Adsorption at the Aluminum Oxide–Water Interface.** Journal of Colloid and Interface Science 235, 80–88 (2001).
- Athanasakis L. and Dimitri L. **Caustic magnesia in environmental control technology.** Green Markets for Minerals, 1994, p. 30 – 33.
- Baes, C. F. Jr. and Mesmer, R. E. **The hydrolysis of cations.** John Wiley and Sons, New York. 1976.
- Baker, M. J., Blowes, D. W. and Ptacek; C. J. **Laboratory Development of Permeable Reactive Mixture for the Removal of Phosphorus from Onsite Wastewater Disposal Systems.** Environmental Science & Technology. 1998. 32 (15), 2308-2316.
- Barker, J. **Permeable Reactive Walls.** Presented at the Advances in Innovative Ground-Water Remediation Technologies Conference, Atlanta, GA. December 15, 1998. Documento on-line disponível no site <http://www.gwrtac.org:80/html/topics/permbar.htm> (barker2.pdf)
- Benner, S. G.; Blowes, D. W. and Ptacek; C. J. **A Full-Scale Porous Reactive Wall for Prevention of Acid Mine Drainage.** Ground Water Monitoring and Remediation. 1997, 99-107.
- Binotto, R. B. **Avaliação do grau de contaminação das águas subterrâneas em áreas de influência de resíduos do processamento do carvão.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. Escola de Engenharia. UFRGS. 184 p. 1997.
- Binotto, R. B. **Contaminação das águas subterrâneas.** In: Meio Ambiente e Carvão – Impactos da exploração e utilização. Elba C. Teixeira (org.). FEPAM-RS. Porto Alegre. 2002.
- Birchal, V. S. S., Rocha, S. D. F. e Ciminelli, V. S. T. **The effect of magnesite calcination conditions on magnesia hydration.** Minerals Engineering, vol. 13, no. 14-15, pp. 1629-1633, 2000.
- Blowes D.W. et al. **Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers.** Journal of Contaminant Hydrology 45, 123-137. 2000.

- Blowes, D. W.; Ptacek, C. J. e Jambor, J. L. **In-Situ Remediation of Cr(VI)-Contaminated Groundwater Using Permeable Reactive Walls: Laboratory Studies.** Environmental Science & Technology. 1997, 31(12), 3348-3357.
- Boisson, J., Ruttens, A., Mench, M. and Vangronsveld, J. **Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation.** Environmental Pollution, vol. 104, pp. 225-233, 1999.
- Bowman, R.S. et al. **Sorption of Nonpolar Organics, Inorganic Cations, and Inorganic Anions by Surfactant-Modified Zeolites.** In: Surfactant-Enhanced Remediation of Subsurface Contamination. ACS Symposium Series 594. D.A. Sabatini, R.C. Knox, and J.H. Harwell (eds.). American Chemical Society, Washington. D.C. pp. 54-64. 1995.
- Brito S. **Diseño de una barrera reactiva permeable para su utilización en la remediación in situ de un acuífero contaminado por drenaje ácido de minas.** Projeto de Graduação em Engenharia. Universidad La Laguna. España. Julho 2001.
- Broughton, L. M. e Robertson, A. M. **Acid Rock Drainage from Mines – Where We Are Now.** Presented at the IMM Minerals, Metals and the Environment Conference. Manchester, UK. 4-6 Feb. 1992.
- Cama i Robert, J. **Cinètica de la reacció de dissolució de l'esmectita: llei experimental i modelització.** Tesi doctoral. Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona. 256 p. 1998.
- Cantrell, K.J., Kaplan, D.I and Wiestma, T. W. **Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater.** Journal of Hazardous Materials, v. 42, pp. 201-212. 1995.
- Coope, B. **Magnesia Markets – Fit for Optimism.** Industrial Minerals, September 1989, pp. 45-57.
- Coscera, G. et al. **Physico-chemical aspects on the definition and selection of suitable materials for on-site depolluting geochemical barriers: application to the Aznalcollar-Guadiamar case.** Report Draft. December 1998. ETSEIB, UPC. Barcelona, Espanha.
- Custodio, E. e Llamas, M. R. **Hidrología Subterránea.** 2v. Barcelona. Omega, 1976.

- Evanko, C. R. and Dzombak, D. A. Technology Evaluation Report: **Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater**. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center. October 1997. TE-97-01. Documento on-line disponível no site <http://www.gwrtac.org:80/html/topics/permbar.htm> (metals.pdf)
- Fryar, A. E. and Schwartz, F. W. **Modeling the removal of metals from ground water by a reactive barrier: experimental results**. Water Resources Research. 1994, 30 (12), 3455-3469.
- Fryar, A. E. and Schwartz, F. W. **Hydraulic-conductivity reduction, reaction-front propagation, and preferential flow within a model reactive barrier**. Journal of Contaminant Hydrology. 1998, 32, 333-351.
- Gameiro, P. et al. **Calibration of pH glass electrodes by direct strong acid/strong base titrations under dilute conditions**. Analytica Chimica Acta vol. 405 (2000) pp. 167–172.
- Girardet, C., Hoang, P. N. M., Marmier, A. e Picaud, S. **Adsorption of water on MgO (100): A singular behavior**. Physical Review B. Volume 57, Number 19, 15 MAY 1998-I. pp. 11 931-11 934.
- Granados i Juan, M. **Les [alpha]-oxooximes com a agents complexants i extractants d'ions metàl·lics**. Tesi doctoral. Departament de Química Analítica. Universitat de Barcelona. 425 p. 1990.
- Grimalt, J. O. Ferrer, M. and Macpherson, E., **The mine tailing accident in Aznalcollar**, The Science of The Total Environment, Volume 242, Issues 1-3, 6 December 1999, Pages 3-11.
- Hairston, D. W. **Acid neutralizers calm the wastewaters**. Chemical Engineering. 103 (12): 57- & DEC 1996. New York.
- Jamieson, H.E., Shaw, S. C. e Clark, A. H. **Mineralogical Factors controlling Metal Release from Tailings at GECO, Manitouwadge, Ontario**. Paper presented at Sudbury'95, Conference on Mining and the Environment, Sudbury, Ontario. 28 maio a 01 junho – 1995.
- Koryak, M. **Origins and Ecosystem Degradation Impacts of Acid Mine Drainage**. Documento on-line disponível no site <http://www.orp-wc.usace.army.mil>, consultado em Agosto de 2002.

- Li, Z., Anghel, I., and Bowman, R.S. **Sorption of Oxy-anions by Surfactant-Modified Zeolite.** J. Dispersion Sci. Technol. (1997)
- Lorenzo, S. **Diseño de una Barrera Reactiva Permeable para su utilización en la remediación in-situ de un acuífero contaminado por Aguas Ácidas de Minas.** Proyecto de Final de Carrera. Facultad de Ingeniería Química. Universidad de La Laguna, Espanha. 2001.
- Ma, Q.Y., Traina, S.J., Logan, T.J. and Ryan, J.A. **In situ lead immobilization by apatite.** Environmental Science and Technology, vol. 27, nr. 9, pp:1803-1810. 1993.
- Maniocha, M. L. **Magnesia: Moving beyond refractories.** Mining Engineering, Littleton, vol. 49, February, 1997. pp. 26-30.
- Manzano, M. et al. **The impact of the Aznalcóllar mine tailing spill on groundwater,** The Science of The Total Environment, Volume 242, Issues 1-3, 6 December 1999, Pages 189-209.
- Mejias, J. A., Berry, A. J, Refson, K. e Fraser, D. G. **The kinetics and mechanism of MgO dissolution.** Chemical Physics Letters, vol. 314, pp. 558–563. 1999.
- Morrison, S. (organizador) **In Situ Remediation Technology Status Report: Research and Application of Permeable Barriers.** Compiled at the DOE-Grand Junction Office for the Remediation Technologies Development Forum - Permeable Barriers Action Team Publication. March 1998. Documento on-line disponible no site <http://www.gwrtac.org:80/html/topics/permbar.htm> (permeab2.pdf)
- Morrison, S. J., Spangler, R. R. and Morris, S. A. **Subsurface injection of dissolved ferric chloride to form a chemical barrier: laboratory investigations.** Ground Water. 1996, 34 (1), 75-83.
- O' Hannesin, S. **Groundwater Remediation Using In-Situ Treatment Walls.** Presented at the Advances in Innovative Ground-Water Remediation Technologies Conference. EnviroMetal Technologies Inc. May 6, 1998. San Francisco, CA. Documento on-line disponible no site <http://www.gwrtac.org:80/html/topics/permbar.htm> (treatment.pdf)
- O'Hannesin, S.F. and Gillham, R.W. **Long-Term Performance of an In Situ Iron Wall for Remediation of VOCs.** Ground Water. 36 (1): 164-170. 1998.

- Odelius, M. **Mixed Molecular and Dissociative Water Adsorption on MgO[100]**. Physical Review Letters, Volume 82, Number 19. 10 May 1999. pp. 3919 –3922.
- Powell, R. M., Blowes, D.W., Gilham, R.W., Schultz, D., Sivavec, T., Puls, R.W., Vogan, J.L., Powell, P.D., Landis, R. **Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation**. Permeable Reactive Barriers Action Team (RTDF), U.S. EPA, Technical Report, EPA/600/R-98/125, September 1998. Documento disponível no site <http://www.rtdf.org:80/public/permbarr/barrdocs.htm> (reactbar.pdf)
- Puigdomenech, I. Hydra-Medusa Computer Package. 1993.
- Raessler, M., Michalke, B., Schulte-Hostede, S. e Kettrup A. Long-term monitoring of arsenic and selenium species in contaminated groundwaters by HPLC and HG-AAS. The Science of the Total Environment 258, 171-181 (2000).
- Ribet, I. et al. **The potential for metal release by reductive dissolution of weathered mine tailings**. Journal of Contaminant Hydrology, vol. 17 (1995), pp. 239-273.
- Robertson, A. M. e Shaw, S. C. **A Multiple Accounts Analysis for Tailings Site Selection**. Documento on-line disponível no site <http://www.robertsongeoconsultants.com/papers/ssanalysis.pdf> (1999).
- Robertson, A. M., Devenny, D. e Shaw, S. C. **Post-Mining Sustainable Use Plans vs. Closure Plans**. Documento on-line disponível no site http://www.robertsongeoconsultants.com/papers/post_Mining.pdf (1998).
- Ruiz-Oriol, C. **Evaluación a escala de laboratorio del óxido de magnesio**. Proyecto Final de Carrera de Ingeniería Química. Escola Técnica Superior d' Enginyers Industrials. Universitat Politècnica de Catalunya. 2001.
- Sacre, J. E. **Treatment Walls: A Status Update** Presented at the National Ground-Water Association 11th National Outdoor Action Conference & Exposition on Ground-Water Remediation, Characterization, and Management. Las Vegas, NV. April 1-3, 1997. Documento on-line disponível no site <http://www.gwrtac.org:80/html/topics/permbarr.htm> (walls_nv.pdf)
- Salomons, W. **Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, prediction and prevention**. Journal of Geochemical Exploration, vol. 52, pp. 5-23. 1995.

- Schiller J.E and Khalafalla S.E. **Magnesium Oxide for Improved Heavy Metals Removal.** Mining Engineering, 36 (2): 171-173 1984. Littleton, USA.
- Schiller J.E. et al. **Mineral Processing Water Treatment Using Magnesium Oxide,** Environmental Progress, Vol. 3 (2), 1984, p. 136- 141.
- Shaw, S. C., Groat, L.A., Jambor, J.L. et al. **Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters.** Environmental Geology, vol. 33, nrs. 2-3, pp. 209-217. February, 1998.
- Sims, C. **Caustic Magnesia, An Industry Divided.** Industrial Minerals, July, pp. 21-33. 1997.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. **A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters.** Applied Geochemistry 17, 517 –568 (2002).
- Smithson, G. L. and Bakhshi, N. N. **The Kinetics and Mechanism of the Hydration of Magnesium Oxide in a Batch Reactor.** The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 47, pp. 508-513. 1969.
- Steimle R. **In Situ Remediation Technology Status Report: Treatment Walls U.S.** EPA, EPA 542-K-94-004, April 1995. Documento on-line disponível no site <http://www.gwrtac.org:80/html/topics/permbar.htm> (epa_wall.pdf)
- Strandh, H. Mechanism of $Mg(OH)_2$ (brucite) dissolution in the pH range 1.7 - 4.7 and at 15 to 55°C. in: **Mineral dissolution from molecular to field scale.** Unpublished Ph.D. Thesis (as a pdf file available at <http://www.natgeo.su.se>) Department of Geology and Geochemistry, Stockholm University. 104 pp. 1999.
- Stumm, W. **Chemistry of the Solid-Water Interface:** Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems. 1992. John Wiley and Sons, NY. 428 pp.
- Stumm, W. e Morgan, J. J. **Aquatic Chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters.** 3° ed. 1996. John Wiley and Sons, NY. 1024 pp.
- Suárez, M. F. e Compton, R. G. **Dissolution of Magnesium Oxide in Aqueous Acid: an Atomic Force Study.** Journal of Physical Chemistry B, vol. 102, pp. 7156-7162. 1998.
- Vermileya, D.A. **The dissolution of MgO and $Mg(OH)_2$ in aqueous solutions.** Journal of the Electrochemistry Society, vol. 116, pp. 1179-1183. 1969.

- Vidic, R.D. **Technology Evaluation Report: Permeable Reactive Barriers - Case Study Review.** Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center TE-01-01. November 2001. Documento on-line disponível no site <http://www.gwrtac.org:80/html/topics/permbar.htm> (vidic.pdf).
- Vidic, R.D. and Pohland, F.G. **Technology Evaluation Report: Treatment Walls.** Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center TE-96-01. October 1996. Documento on-line disponível no site <http://www.gwrtac.org:80/html/topics/permbar.htm> (tmt_wall.pdf)
- Waybrant, K. R., Blowes, D. W. and Ptacek, C. J. **Selection of Reactive Mixtures for Use in Permeable Reactive Walls for Treatment of Mine Drainage.** Environmental Science & Technology. 1998. 32 (13), 1972-1979.
- Wieland, E., Wehrli, B. and Stumm W. **The coordination chemistry of weathering: III. A generalization on the dissolution rates of minerals.** Geochimica et Cosmochimica Acta vol. 52, pp. 1969-1981. 1998.
- Wogelius, R. A. et al. **Periclase surface hydroxylation during dissolution.** Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 59, nr. 9, pp. 1875-1881. 1995.
- Wright, J. V; Peurrung, L. M.; Moody, T. E.; Conca, J. L.; Chen, X.; Didzerekis, P. P. and Wyse, E. **In Situ Immobilization of Heavy metals in Apatite Mineral Formulations.** Technical Report to the Strategic Environmental Research and Development Program, Department of Defense, Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA, 154 p. 1995.
- Yanful, E. K., Shikatani, K. S. e Quirt, D. H. **Hydraulic conductivity of natural soils permeated with acid mine drainage.** Canadian Geotechnology Journal, v. 32: pp. 624-646. 1995.
- Younger, P. L. **Mine water pollution in Scotland: nature, extent and preventative strategies.** The Science of the Total Environment v.265, pp. 309-326. 2001.

ANEXOS

I - Determinação das constantes do produto de solubilidade das espécies de **MAGNÉSIO** e **CÁLCIO**.

- MgO 99% em pH=6.

Tempo (min)	a H+	a OH-	[Mg]tot	[Mg ²⁺]	γ OH	γ Mg ²⁺	Γ	Kso	KsoT	logKso	LogKsoT
2	9,333E-12	2,489E-03	8,100E-04	8,343E-04	0,781	0,372	0,227	8,468E-09	1,925E-09	-8,072	-8,716
8	8,511E-12	2,729E-03	9,239E-04	9,543E-04	0,781	0,372	0,227	1,165E-08	2,647E-09	-7,934	-8,577
14	8,710E-12	2,667E-03	9,239E-04	9,536E-04	0,781	0,372	0,227	1,111E-08	2,526E-09	-7,954	-8,598
31	9,333E-12	2,489E-03	9,618E-04	9,906E-04	0,781	0,372	0,227	1,005E-08	2,286E-09	-7,998	-8,641
68	1,072E-11	2,168E-03	1,246E-03	1,279E-03	0,781	0,372	0,227	9,846E-09	2,238E-09	-8,007	-8,650
134	1,413E-11	1,644E-03	9,049E-04	9,226E-04	0,781	0,372	0,227	4,088E-09	9,292E-10	-8,389	-9,032
195	1,479E-11	1,570E-03	1,114E-03	1,134E-03	0,781	0,372	0,227	4,584E-09	1,042E-09	-8,339	-8,982
320	1,698E-11	1,368E-03	8,290E-04	8,425E-04	0,781	0,372	0,227	2,582E-09	5,870E-10	-8,588	-9,231
439	1,862E-11	1,247E-03	9,049E-04	9,183E-04	0,781	0,372	0,227	2,341E-09	5,322E-10	-8,631	-9,274
584	2,089E-11	1,112E-03	1,190E-03	1,205E-03	0,781	0,372	0,227	2,441E-09	5,548E-10	-8,612	-9,256
1388	1,778E-11	1,213E-03	2,081E-03	2,111E-03	0,781	0,372	0,227	5,093E-09	1,158E-09	-8,293	-8,936
7221	2,630E-11	1,349E-03	1,019E-03	1,035E-03	0,781	0,372	0,227	3,086E-09	7,015E-10	-8,511	-9,154
10418	2,630E-11	1,349E-03	6,582E-04	6,688E-04	0,781	0,372	0,227	1,994E-09	4,533E-10	-8,700	-9,344
16038	2,630E-11	1,349E-03	8,290E-04	8,423E-04	0,781	0,372	0,227	2,511E-09	5,709E-10	-8,600	-9,243
22046	2,951E-11	1,202E-03	6,362E-04	6,453E-04	0,781	0,372	0,227	1,528E-09	3,474E-10	-8,816	-9,459
23669	3,162E-11	1,371E-03	7,894E-04	8,023E-04	0,781	0,372	0,227	2,470E-09	5,616E-10	-8,607	-9,251
25992	3,236E-11	1,406E-03	6,745E-04	6,858E-04	0,781	0,372	0,227	2,222E-09	5,050E-10	-8,653	-9,297
27762	3,236E-11	1,406E-03	6,554E-04	6,663E-04	0,781	0,372	0,227	2,158E-09	4,906E-10	-8,666	-9,309
29192	3,548E-11	1,282E-03	5,596E-04	5,681E-04	0,781	0,372	0,227	1,531E-09	3,480E-10	-8,815	-9,458
30684	3,311E-11	1,374E-03	7,320E-04	7,439E-04	0,781	0,372	0,227	2,301E-09	5,231E-10	-8,638	-9,281
32139	3,631E-11	1,253E-03	7,511E-04	7,623E-04	0,781	0,372	0,227	1,961E-09	4,459E-10	-8,707	-9,351
36517	2,138E-11	2,128E-03	7,320E-04	7,506E-04	0,781	0,372	0,227	5,570E-09	1,266E-09	-8,254	-8,897
39292	4,266E-11	1,067E-03	8,354E-04	8,460E-04	0,781	0,372	0,227	1,577E-09	3,585E-10	-8,802	-9,446
40857	4,266E-11	1,067E-03	8,698E-04	8,807E-04	0,781	0,372	0,227	1,642E-09	3,732E-10	-8,785	-9,428
42052	4,266E-11	1,067E-03	8,354E-04	8,460E-04	0,781	0,372	0,227	1,577E-09	3,585E-10	-8,802	-9,446
46357	3,467E-11	5,636E-04	8,354E-04	8,410E-04	0,781	0,372	0,227	4,378E-10	9,951E-11	-9,359	-10,002
57972	5,248E-11	3,724E-04	8,354E-04	8,391E-04	0,781	0,372	0,227	1,907E-10	4,334E-11	-9,720	-10,363

- MgO 99% em meio ácido (pH=3).

Tempo (min)	a H+	a OH-	[Mg]tot	[Mg]	γ OH	γ Mg	Γ	Kso	KsoT	logKso	LogKsoT
4	8,468E-12	2,548E-03	1,759E-03	1,812E-03	0,781	0,372	0,227	1,927E-08	4,381E-09	-7,715	-8,358
25	1,065E-11	2,025E-03	1,569E-03	1,606E-03	0,781	0,372	0,227	1,080E-08	2,454E-09	-7,967	-8,610
58	1,197E-11	1,802E-03	1,512E-03	1,544E-03	0,781	0,372	0,227	8,216E-09	1,868E-09	-8,085	-8,729
125	1,591E-11	1,356E-03	1,398E-03	1,420E-03	0,781	0,372	0,227	4,282E-09	9,733E-10	-8,368	-9,012
190	2,754E-11	7,835E-04	1,227E-03	1,239E-03	0,781	0,372	0,227	1,246E-09	2,832E-10	-8,905	-9,548
302	2,908E-11	7,419E-04	8,859E-04	8,935E-04	0,781	0,372	0,227	8,059E-10	1,832E-10	-9,094	-9,737
570	3,631E-11	5,943E-04	1,171E-03	1,179E-03	0,781	0,372	0,227	6,821E-10	1,550E-10	-9,166	-9,810
4326	8,416E-11	3,872E-04	9,808E-04	9,852E-04	0,781	0,372	0,227	2,420E-10	5,500E-11	-9,616	-10,260
5778	7,756E-11	4,575E-04	1,284E-03	1,291E-03	0,781	0,372	0,227	4,428E-10	1,007E-10	-9,354	-9,997
8982	7,939E-11	4,469E-04	1,360E-03	1,367E-03	0,781	0,372	0,227	4,475E-10	1,017E-10	-9,349	-9,993
10257	7,970E-11	4,452E-04	1,550E-03	1,558E-03	0,781	0,372	0,227	5,060E-10	1,150E-10	-9,296	-9,939
14593	7,816E-11	4,539E-04	1,550E-03	1,558E-03	0,781	0,372	0,227	5,261E-10	1,196E-10	-9,279	-9,922
20608	8,716E-11	4,071E-04	1,096E-03	1,101E-03	0,781	0,372	0,227	2,989E-10	6,795E-11	-9,524	-10,168
24607	6,237E-11	6,951E-04	1,211E-03	1,220E-03	0,781	0,372	0,227	9,662E-10	2,196E-10	-9,015	-9,658
26328	7,489E-11	6,076E-04	1,192E-03	1,200E-03	0,781	0,372	0,227	7,257E-10	1,650E-10	-9,139	-9,783
27757	7,518E-11	6,052E-04	1,249E-03	1,258E-03	0,781	0,372	0,227	7,548E-10	1,716E-10	-9,122	-9,766
30695	7,695E-11	5,912E-04	1,230E-03	1,238E-03	0,781	0,372	0,227	7,092E-10	1,612E-10	-9,149	-9,793
35082	7,316E-11	6,219E-04	1,306E-03	1,316E-03	0,781	0,372	0,227	8,339E-10	1,896E-10	-9,079	-9,722
37857	7,606E-11	5,982E-04	1,145E-03	1,152E-03	0,781	0,372	0,227	6,757E-10	1,536E-10	-9,170	-9,814
39457	7,147E-11	6,366E-04	1,145E-03	1,153E-03	0,781	0,372	0,227	7,656E-10	1,740E-10	-9,116	-9,759
40616	7,402E-11	6,147E-04	1,076E-03	1,083E-03	0,781	0,372	0,227	6,708E-10	1,525E-10	-9,173	-9,817
44922	9,062E-11	2,157E-04	1,213E-03	1,216E-03	0,781	0,372	0,227	9,268E-11	2,107E-11	-10,033	-10,676
56542	9,312E-11	2,099E-04	1,179E-03	1,182E-03	0,781	0,372	0,227	8,528E-11	1,938E-11	-10,069	-10,713

- Magna L previamente lavada (pH=6).

Tempo (min)	a H+	a OH-	[Mg]tot	[Mg2+]	γ OH	γ Mg	Γ	Kso	KsoT	LogKso	LogKsoT
5	1,847E-10	1,921E-04	3,848E-04	3,856E-04	0,781	0,372	0,227	1,422E-11	3,233E-12	-10,847	-11,490
25	9,796E-11	3,622E-04	3,657E-04	3,673E-04	0,781	0,372	0,227	4,818E-11	1,095E-11	-10,317	-10,960
44	7,064E-11	5,023E-04	4,038E-04	4,061E-04	0,781	0,372	0,227	1,025E-10	2,329E-11	-9,989	-10,633
85	4,658E-11	7,618E-04	3,848E-04	3,881E-04	0,781	0,372	0,227	2,252E-10	5,120E-11	-9,647	-10,291
224	4,712E-11	7,529E-04	3,848E-04	3,881E-04	0,781	0,372	0,227	2,200E-10	5,001E-11	-9,658	-10,301
284	2,460E-11	1,442E-03	3,848E-04	3,912E-04	0,781	0,372	0,227	8,138E-10	1,850E-10	-9,089	-9,733
1945	4,411E-11	8,044E-04	7,463E-04	7,533E-04	0,781	0,372	0,227	4,875E-10	1,108E-10	-9,312	-9,955
4300	1,918E-11	2,261E-03	6,131E-04	6,294E-04	0,781	0,372	0,227	3,217E-09	7,312E-10	-8,493	-9,136
6072	2,009E-11	2,264E-03	7,083E-04	7,271E-04	0,781	0,372	0,227	3,728E-09	8,475E-10	-8,428	-9,072
7555	2,057E-11	2,212E-03	6,131E-04	6,290E-04	0,781	0,372	0,227	3,078E-09	6,997E-10	-8,512	-9,155
8951	2,223E-11	2,046E-03	6,512E-04	6,668E-04	0,781	0,372	0,227	2,793E-09	6,348E-10	-8,554	-9,197
10391	2,033E-11	2,238E-03	6,512E-04	6,683E-04	0,781	0,372	0,227	3,348E-09	7,610E-10	-8,475	-9,119
14781	1,830E-11	2,486E-03	6,980E-04	7,185E-04	0,781	0,372	0,227	4,441E-09	1,009E-09	-8,353	-8,996
17601	1,925E-11	2,363E-03	6,980E-04	7,174E-04	0,781	0,372	0,227	4,008E-09	9,110E-10	-8,397	-9,040
19209	1,933E-11	2,354E-03	8,011E-04	8,232E-04	0,781	0,372	0,227	4,563E-09	1,037E-09	-8,341	-8,984
20382	2,057E-11	2,212E-03	6,637E-04	6,809E-04	0,781	0,372	0,227	3,332E-09	7,575E-10	-8,477	-9,121
24669	2,330E-11	8,389E-04	6,637E-04	6,701E-04	0,781	0,372	0,227	4,716E-10	1,072E-10	-9,326	-9,970
26399	2,628E-11	7,436E-04	6,294E-04	6,348E-04	0,781	0,372	0,227	3,509E-10	7,978E-11	-9,455	-10,098
27649	2,508E-11	7,791E-04	6,294E-04	6,350E-04	0,781	0,372	0,227	3,855E-10	8,762E-11	-9,414	-10,057
30604	3,024E-11	6,463E-04	5,950E-04	5,994E-04	0,781	0,372	0,227	2,504E-10	5,692E-11	-9,601	-10,245
36309	2,649E-11	7,378E-04	5,607E-04	5,654E-04	0,781	0,372	0,227	3,078E-10	6,997E-11	-9,512	-10,155

- Magna L, previamente lavada, em meio ácido (pH=3).

Tempo (min)	a H ⁺	a OH ⁻	[Mg]tot	[Mg ²⁺]	γ OH	γ Mg	Γ	Kso	KsoT	LogKso	LogKsoT
4	9,629E-05	3,685E-10	4,038E-04	4,038E-04	0,781	0,372	0,227	8,984E-23	2,042E-23	-22,261	-22,690
80	5,658E-11	6,271E-04	1,184E-03	1,193E-03	0,781	0,372	0,227	7,684E-10	1,747E-10	-9,329	-9,758
150	5,615E-11	6,320E-04	5,941E-04	5,984E-04	0,781	0,372	0,227	3,916E-10	8,902E-11	-9,622	-10,051
280	4,226E-11	8,396E-04	5,560E-04	5,614E-04	0,781	0,372	0,227	6,485E-10	1,474E-10	-9,403	-9,831
378	2,499E-11	1,420E-03	4,228E-04	4,298E-04	0,781	0,372	0,227	1,420E-09	3,228E-10	-9,062	-9,491
648	3,864E-11	9,183E-04	3,848E-04	3,888E-04	0,781	0,372	0,227	5,372E-10	1,221E-10	-9,484	-9,913
1459	2,267E-11	1,565E-03	5,180E-04	5,274E-04	0,781	0,372	0,227	2,117E-09	4,812E-10	-8,889	-9,318
2910	1,948E-11	1,822E-03	4,228E-04	4,318E-04	0,781	0,372	0,227	2,348E-09	5,338E-10	-8,844	-9,273
4920	1,635E-11	2,170E-03	4,609E-04	4,726E-04	0,781	0,372	0,227	3,648E-09	8,293E-10	-8,652	-9,081
7261	1,221E-11	3,551E-03	4,419E-04	4,606E-04	0,781	0,372	0,227	9,515E-09	2,163E-09	-8,236	-8,665
8965	1,399E-11	3,252E-03	4,799E-04	4,985E-04	0,781	0,372	0,227	8,638E-09	1,964E-09	-8,278	-8,707
10386	1,432E-11	3,177E-03	4,609E-04	4,783E-04	0,781	0,372	0,227	7,910E-09	1,798E-09	-8,316	-8,745
11851	1,609E-11	2,827E-03	3,657E-04	3,780E-04	0,781	0,372	0,227	4,949E-09	1,125E-09	-8,520	-8,949
13291	1,410E-11	3,227E-03	4,228E-04	4,390E-04	0,781	0,372	0,227	7,491E-09	1,703E-09	-8,340	-8,769
17682	1,259E-11	3,613E-03	3,889E-04	4,057E-04	0,781	0,372	0,227	8,676E-09	1,972E-09	-8,276	-8,705
20488	1,361E-11	3,342E-03	4,576E-04	4,758E-04	0,781	0,372	0,227	8,708E-09	1,979E-09	-8,275	-8,703
22097	1,410E-11	3,227E-03	7,667E-04	7,961E-04	0,781	0,372	0,227	1,358E-08	3,088E-09	-8,081	-8,510
23269	1,449E-11	3,140E-03	4,576E-04	4,747E-04	0,781	0,372	0,227	7,670E-09	1,743E-09	-8,330	-8,759
27557	1,648E-11	1,186E-03	4,233E-04	4,291E-04	0,781	0,372	0,227	9,894E-10	2,249E-10	-9,219	-9,648
29289	1,781E-11	1,097E-03	3,546E-04	3,591E-04	0,781	0,372	0,227	7,086E-10	1,611E-10	-9,364	-9,793
30549	1,733E-11	1,128E-03	3,889E-04	3,940E-04	0,781	0,372	0,227	8,211E-10	1,866E-10	-9,300	-9,729
33507	2,049E-11	9,539E-04	3,203E-04	3,238E-04	0,781	0,372	0,227	4,828E-10	1,097E-10	-9,531	-9,960
39182	1,816E-11	1,076E-03	4,576E-04	4,633E-04	0,781	0,372	0,227	8,794E-10	1,999E-10	-9,270	-9,699

K_{so} PARA CÁLCIO

- Magna L lavada a pH=3 (replicata A)

Tempo (min)	aH+	γH+	[H+]	[OH-]	[H+]	[OH-]	[Ca]tot	[Ca]	γ OH	γ Ca	Γ	Kso	KsoT	logKso	LogKso T
4	6,310E-05	0,781	8,077E-05	1,238E-10	9,629E-05	3,685E-10	2,896E-04	2,896E-04	0,781	0,372	0,227	3,932E-23	8,937E-24	-22,41	-23,05
80	3,311E-11	0,781	4,239E-11	2,359E-04	5,658E-11	6,271E-04	4,553E-04	4,514E-04	0,781	0,372	0,227	1,775E-10	4,034E-11	-9,75	-10,39
150	3,236E-11	0,781	4,142E-11	2,414E-04	5,615E-11	6,320E-04	5,952E-04	5,901E-04	0,781	0,372	0,227	2,357E-10	5,357E-11	-9,63	-10,27
280	2,399E-11	0,781	3,071E-11	3,257E-04	4,226E-11	8,396E-04	7,201E-04	7,118E-04	0,781	0,372	0,227	5,018E-10	1,141E-10	-9,30	-9,94
378	1,413E-11	0,781	1,808E-11	5,531E-04	2,499E-11	1,420E-03	7,676E-04	7,528E-04	0,781	0,372	0,227	1,518E-09	3,451E-10	-8,82	-9,46
648	1,660E-11	0,781	2,124E-11	4,707E-04	3,864E-11	9,183E-04	1,048E-03	1,035E-03	0,781	0,372	0,227	8,730E-10	1,985E-10	-9,06	-9,70
1459	1,230E-11	0,781	1,575E-11	6,350E-04	2,267E-11	1,565E-03	9,317E-04	9,120E-04	0,781	0,372	0,227	2,234E-09	5,079E-10	-8,65	-9,29
2910	9,550E-12	0,781	1,222E-11	8,180E-04	1,948E-11	1,822E-03	9,466E-04	9,234E-04	0,781	0,372	0,227	3,064E-09	6,966E-10	-8,51	-9,16
8965	7,762E-12	0,781	9,936E-12	1,006E-03	1,399E-11	3,252E-03	9,034E-04	8,646E-04	0,781	0,372	0,227	9,145E-09	2,079E-09	-8,04	-8,68
13291	9,772E-12	0,781	1,251E-11	7,994E-04	1,410E-11	3,227E-03	8,515E-04	8,153E-04	0,781	0,372	0,227	8,490E-09	1,930E-09	-8,07	-8,71
22097	1,175E-11	0,781	1,504E-11	6,649E-04	1,410E-11	3,227E-03	8,128E-04	7,782E-04	0,781	0,372	0,227	8,103E-09	1,842E-09	-8,09	-8,73
29289	1,023E-11	0,781	1,310E-11	7,634E-04	1,781E-11	1,097E-03	7,721E-04	7,606E-04	0,781	0,372	0,227	9,160E-10	2,082E-10	-9,04	-9,68
30549	6,166E-12	0,781	7,893E-12	1,267E-03	1,733E-11	1,128E-03	3,889E-04	3,830E-04	0,781	0,372	0,227	4,871E-10	1,107E-10	-9,31	-9,96
33507	1,349E-11	0,781	1,727E-11	5,791E-04	2,049E-11	9,539E-04	3,203E-04	3,161E-04	0,781	0,372	0,227	2,876E-10	6,538E-11	-9,54	-10,18
39182	1,349E-11	0,781	1,727E-11	5,791E-04	1,816E-11	1,076E-03	7,524E-04	7,414E-04	0,781	0,372	0,227	8,587E-10	1,952E-10	-9,07	-9,71
53522	1,445E-11	0,781	1,850E-11	5,405E-04	1,713E-11	1,141E-03	7,750E-04	7,630E-04	0,781	0,372	0,227	9,932E-10	2,258E-10	-9,00	-9,65
133982	1,995E-11	0,781	2,554E-11	3,915E-04	2,852E-11	6,852E-04	6,139E-04	6,082E-04	0,781	0,372	0,227	2,855E-10	6,491E-11	-9,54	-10,19
141497	1,995E-11	0,781	2,554E-11	3,915E-04	2,797E-11	6,987E-04	4,960E-04	4,913E-04	0,781	0,372	0,227	2,398E-10	5,451E-11	-9,62	-10,26

Magna L lavada en pH=3 (replicata B)

Tempo (min)	aH+	γ H+	[H+]	[OH-]	[H+]	[OH-]	[Ca]tot	[Ca]	γ OH	γ Ca	Γ	Kso(st)	KsoT	logKso	LogKsoT
3	7,413E-04	0,781	9,489E-04	1,054E-11	9,205E-04	4,710E-11	3,403E-04	3,403E-04	0,781	0,372	0,227	7,549E-25	1,716E-25	-24,12	-24,77
39	5,012E-04	0,781	6,415E-04	1,559E-11	6,335E-04	6,843E-11	2,659E-04	2,659E-04	0,781	0,372	0,227	1,245E-24	2,830E-25	-23,90	-24,55
76	3,236E-04	0,781	4,142E-04	2,414E-11	3,986E-04	1,087E-10	3,486E-04	3,486E-04	0,781	0,372	0,227	4,123E-24	9,371E-25	-23,38	-24,03
148	7,586E-05	0,781	9,710E-05	1,030E-10	9,297E-05	4,663E-10	4,862E-04	4,862E-04	0,781	0,372	0,227	1,057E-22	2,403E-23	-21,98	-22,62
224	5,754E-10	0,781	7,366E-10	1,358E-05	7,443E-10	5,824E-05	5,226E-04	5,221E-04	0,781	0,372	0,227	1,771E-12	4,026E-13	-11,75	-12,40
270	1,950E-10	0,781	2,496E-10	4,007E-05	2,592E-10	1,672E-04	5,359E-04	5,346E-04	0,781	0,372	0,227	1,495E-11	3,399E-12	-10,83	-11,47
344	7,079E-11	0,781	9,062E-11	1,103E-04	9,644E-11	4,495E-04	7,201E-04	7,156E-04	0,781	0,372	0,227	1,446E-10	3,287E-11	-9,84	-10,48
1724	4,169E-11	0,781	5,336E-11	1,874E-04	7,091E-11	6,416E-04	8,311E-04	8,239E-04	0,781	0,372	0,227	3,391E-10	7,709E-11	-9,47	-10,11
3145	2,512E-11	0,781	3,215E-11	3,110E-04	3,673E-11	1,239E-03	7,262E-04	7,140E-04	0,781	0,372	0,227	1,095E-09	2,490E-10	-8,96	-9,60
4595	1,479E-10	0,781	1,893E-10	5,282E-05	2,445E-10	1,861E-04	1,190E-03	1,187E-03	0,781	0,372	0,227	4,109E-11	9,340E-12	-10,39	-11,03
6027	5,012E-11	0,781	6,415E-11	1,559E-04	7,431E-11	6,123E-04	1,046E-03	1,038E-03	0,781	0,372	0,227	3,890E-10	8,843E-11	-9,41	-10,05
10415	1,622E-11	0,781	2,076E-11	4,817E-04	3,547E-11	1,283E-03	1,127E-03	1,108E-03	0,781	0,372	0,227	1,823E-09	4,143E-10	-8,74	-9,38
13247	2,951E-11	0,781	3,778E-11	2,647E-04	3,819E-11	1,191E-03	3,157E-04	3,106E-04	0,781	0,372	0,227	4,409E-10	1,002E-10	-9,36	-10,00
14853	3,311E-11	0,781	4,239E-11	2,359E-04	4,017E-11	1,133E-03	8,515E-04	8,385E-04	0,781	0,372	0,227	1,075E-09	2,445E-10	-8,97	-9,61
22045	3,090E-11	0,781	3,956E-11	2,528E-04	5,421E-11	3,605E-04	2,775E-04	2,761E-04	0,781	0,372	0,227	3,588E-11	8,157E-12	-10,45	-11,09
23280	1,995E-11	0,781	2,554E-11	3,915E-04	5,214E-11	3,748E-04	1,396E-03	1,389E-03	0,781	0,372	0,227	1,951E-10	4,436E-11	-9,71	-10,35
26240	4,365E-11	0,781	5,588E-11	1,790E-04	6,612E-11	2,956E-04	1,639E-03	1,633E-03	0,781	0,372	0,227	1,426E-10	3,243E-11	-9,85	-10,49
46292	4,266E-11	0,781	5,460E-11	1,831E-04	5,506E-11	3,549E-04	3,484E-03	3,467E-03	0,781	0,372	0,227	4,367E-10	9,927E-11	-9,36	-10,00
105092	6,026E-11	0,781	7,713E-11	1,296E-04	7,908E-11	2,471E-04	2,112E-04	2,105E-04	0,781	0,372	0,227	1,285E-11	2,922E-12	-10,89	-11,53
126752	5,888E-11	0,781	7,538E-11	1,327E-04	9,133E-11	2,140E-04	1,302E-04	1,298E-04	0,781	0,372	0,227	5,944E-12	1,351E-12	-11,23	-11,87
134312	6,310E-11	0,781	8,077E-11	1,238E-04	9,133E-11	2,140E-04	1,267E-04	1,263E-04	0,781	0,372	0,227	5,785E-12	1,315E-12	-11,24	-11,88

Magna L lavada B – Calcio

Tiempo (min)	aH+	γ H+	[H+]	[OH-]	[H+]	[OH-]	[Ca]tot	[Ca]	γ OH-	γ Ca	Γ	Kso	KsoT	logKso	LogKsoT
5	9,333E-11	0,781	1,195E-10	8,371E-05	1,845E-10	1,921E-04	3,340E-04	3,331E-04	0,781	0,372	0,227	1,229E-11	2,793E-12	-10,91	-11,55
25	5,012E-11	0,781	6,415E-11	1,559E-04	9,796E-11	3,622E-04	2,360E-04	2,348E-04	0,781	0,372	0,227	3,080E-11	7,001E-12	-10,51	-11,15
44	3,548E-11	0,781	4,542E-11	2,203E-04	7,064E-11	5,023E-04	3,256E-04	3,233E-04	0,781	0,372	0,227	8,158E-11	1,854E-11	-10,09	-10,73
85	2,344E-11	0,781	3,001E-11	3,333E-04	4,658E-11	7,618E-04	3,102E-04	3,069E-04	0,781	0,372	0,227	1,781E-10	4,048E-11	-9,75	-10,39
224	2,344E-11	0,781	3,001E-11	3,333E-04	4,712E-11	7,529E-04	5,473E-04	5,415E-04	0,781	0,372	0,227	3,070E-10	6,978E-11	-9,51	-10,16
284	1,230E-11	0,781	1,575E-11	6,350E-04	2,460E-11	1,442E-03	6,146E-04	6,024E-04	0,781	0,372	0,227	1,253E-09	2,848E-10	-8,90	-9,55
1945	2,570E-11	0,781	3,290E-11	3,039E-04	4,411E-11	8,044E-04	9,082E-04	8,980E-04	0,781	0,372	0,227	5,811E-10	1,321E-10	-9,24	-9,88
4300	1,445E-11	0,781	1,850E-11	5,405E-04	1,918E-11	2,261E-03	4,992E-04	4,838E-04	0,781	0,372	0,227	2,472E-09	5,620E-10	-8,61	-9,25
6072	1,122E-11	0,781	1,436E-11	6,963E-04	2,009E-11	2,264E-03	4,746E-04	4,599E-04	0,781	0,372	0,227	2,358E-09	5,360E-10	-8,63	-9,27
7555	1,380E-11	0,781	1,767E-11	5,659E-04	2,057E-11	2,212E-03	4,760E-04	4,616E-04	0,781	0,372	0,227	2,259E-09	5,135E-10	-8,65	-9,29
14781	8,128E-12	0,781	1,040E-11	9,611E-04	1,830E-11	2,486E-03	4,705E-04	4,545E-04	0,781	0,372	0,227	2,809E-09	6,386E-10	-8,55	-9,19
20382	1,698E-11	0,781	2,174E-11	4,600E-04	2,057E-11	2,212E-03	4,076E-04	3,953E-04	0,781	0,372	0,227	1,934E-09	4,397E-10	-8,71	-9,36
27649	8,913E-12	0,781	1,141E-11	8,765E-04	2,508E-11	7,791E-04	4,536E-04	4,487E-04	0,781	0,372	0,227	2,724E-10	6,191E-11	-9,56	-10,21
36309	1,950E-11	0,781	2,496E-11	4,007E-04	2,649E-11	7,378E-04	4,399E-04	4,354E-04	0,781	0,372	0,227	2,370E-10	5,387E-11	-9,63	-10,27
50649	1,950E-11	0,781	2,496E-11	4,007E-04	2,330E-11	8,389E-04	4,691E-04	4,636E-04	0,781	0,372	0,227	3,263E-10	7,416E-11	-9,49	-10,13
109449	2,630E-11	0,781	3,367E-11	2,970E-04	3,193E-11	6,121E-04	3,599E-04	3,568E-04	0,781	0,372	0,227	1,337E-10	3,039E-11	-9,87	-10,52
131109	2,630E-11	0,781	3,367E-11	2,970E-04	3,790E-11	5,157E-04	3,170E-04	3,148E-04	0,781	0,372	0,227	8,372E-11	1,903E-11	-10,08	-10,72

Ca(OH)₂ comercial (pH = 6)

Tempo (min)	aH+	γH+	[H+]	[OH-]	[H+]	[OH-]	[Ca]tot	[Ca]	γ OH	γCa	Γ	Kso	KsoT	logKso	LogKsoT
0	2.291E-13	0.781	2.932E-13	3.410E-02	6.264E-13	3.120E-02	2.224E-02	1.533E-02	0.781	0.372	0.227	1.514E-05	3.441E-06	-4.82	-5.46
20	1.820E-13	0.781	2.329E-13	4.293E-02	5.909E-13	3.307E-02	2.344E-02	1.606E-02	0.781	0.372	0.227	1.762E-05	4.004E-06	-4.75	-5.40
55	1.950E-13	0.781	2.496E-13	4.007E-02	6.192E-13	3.156E-02	2.801E-02	1.924E-02	0.781	0.372	0.227	1.945E-05	4.420E-06	-4.71	-5.35
115	1.585E-13	0.781	2.029E-13	4.929E-02	5.340E-13	3.660E-02	2.675E-02	1.842E-02	0.781	0.372	0.227	2.381E-05	5.413E-06	-4.62	-5.27
295	2.138E-13	0.781	2.737E-13	3.654E-02	6.564E-13	2.977E-02	2.824E-02	1.950E-02	0.781	0.372	0.227	1.776E-05	4.036E-06	-4.75	-5.39
415	2.630E-13	0.781	3.367E-13	2.970E-02	7.943E-13	2.460E-02	3.048E-02	2.124E-02	0.781	0.372	0.227	1.378E-05	3.132E-06	-4.86	-5.50
1285	4.365E-13	0.781	5.588E-13	1.790E-02	7.464E-13	2.618E-02	2.804E-02	1.964E-02	0.781	0.372	0.227	1.413E-05	3.212E-06	-4.85	-5.49
2900	1.622E-13	0.781	2.076E-13	4.817E-02	5.886E-13	3.320E-02	2.296E-02	1.550E-02	0.781	0.372	0.227	1.737E-05	3.948E-06	-4.76	-5.40
4355	4.365E-13	0.781	5.588E-13	1.790E-02	6.564E-13	2.977E-02	2.186E-02	1.436E-02	0.781	0.372	0.227	1.374E-05	3.124E-06	-4.86	-5.51
5860	4.677E-13	0.781	5.987E-13	1.670E-02	7.263E-13	2.691E-02	2.162E-02	1.518E-02	0.781	0.372	0.227	1.142E-05	2.596E-06	-4.94	-5.59
11620	5.623E-13	0.781	7.198E-13	1.389E-02	6.667E-13	2.931E-02	2.183E-02	1.630E-02	0.781	0.372	0.227	1.336E-05	3.038E-06	-4.87	-5.52
20195	5.012E-13	0.781	6.415E-13	1.559E-02	6.240E-13	3.132E-02	2.315E-02	1.685E-02	0.781	0.372	0.227	1.586E-05	3.606E-06	-4.80	-5.44
25845	6.166E-13	0.781	7.893E-13	1.267E-02	6.072E-13	3.218E-02	2.171E-02	1.473E-02	0.781	0.372	0.227	1.558E-05	3.541E-06	-4.81	-5.45
91905	6.918E-13	0.781	8.856E-13	1.129E-02	6.513E-13	3.001E-02	2.214E-02	1.570E-02	0.781	0.372	0.227	1.411E-05	3.207E-06	-4.85	-5.49

CaO P.A. (pH = 6)

Tiempo (min)	aH+	γ_{H^+}	[H ⁺]	[OH ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	[Ca]tot	[Ca]	γ_{OH}	γ_{Ca}	Γ	Kso	KsoT	logKso	LogKsoT
5	7.762E-13	0.781	9.936E-13	1.006E-02	1.136E-12	4.004E-02	1.877E-03	1.209E-03	0.781	0.372	0.227	1.939E-06	4.407E-07	-5.71	-6.36
20	7.079E-13	0.781	9.062E-13	1.103E-02	1.031E-12	4.413E-02	1.295E-02	8.052E-03	0.781	0.372	0.227	1.568E-05	3.565E-06	-4.80	-5.45
45	6.761E-13	0.781	8.654E-13	1.156E-02	1.007E-12	4.517E-02	1.240E-02	7.642E-03	0.781	0.372	0.227	1.560E-05	3.545E-06	-4.81	-5.45
77	7.079E-13	0.781	9.062E-13	1.103E-02	1.031E-12	4.413E-02	1.240E-02	7.710E-03	0.781	0.372	0.227	1.502E-05	3.413E-06	-4.82	-5.47
180	7.079E-13	0.781	9.062E-13	1.103E-02	1.064E-12	4.278E-02	1.249E-02	7.856E-03	0.781	0.372	0.227	1.438E-05	3.268E-06	-4.84	-5.49
358	2.951E-11	0.781	3.778E-11	2.647E-04	4.359E-11	1.044E-03	1.334E-03	1.315E-03	0.781	0.372	0.227	1.432E-09	3.256E-10	-8.84	-9.49
1684	6.761E-13	0.781	8.654E-13	1.156E-02	1.132E-12	4.020E-02	1.087E-02	6.995E-03	0.781	0.372	0.227	1.130E-05	2.569E-06	-4.95	-5.59
3150	5.754E-13	0.781	7.366E-13	1.358E-02	8.553E-13	5.320E-02	1.497E-02	8.639E-03	0.781	0.372	0.227	2.445E-05	5.558E-06	-4.61	-5.26
7540	2.512E-13	0.781	3.215E-13	3.110E-02	6.313E-13	7.207E-02	1.921E-02	9.637E-03	0.781	0.372	0.227	5.005E-05	1.138E-05	-4.30	-4.94
10381	4.898E-13	0.781	6.269E-13	1.595E-02	5.795E-13	7.851E-02	1.864E-02	8.955E-03	0.781	0.372	0.227	5.520E-05	1.255E-05	-4.26	-4.90
11985	5.495E-13	0.781	7.034E-13	1.422E-02	7.320E-13	2.670E-02	2.076E-02	1.518E-02	0.781	0.372	0.227	1.082E-05	2.459E-06	-4.97	-5.61
13162	4.677E-13	0.781	5.987E-13	1.670E-02	6.851E-13	2.853E-02	2.040E-02	1.465E-02	0.781	0.372	0.227	1.192E-05	2.709E-06	-4.92	-5.57
17455	2.455E-13	0.781	3.142E-13	3.183E-02	7.151E-13	2.733E-02	2.052E-02	1.490E-02	0.781	0.372	0.227	1.113E-05	2.531E-06	-4.95	-5.60
19180	4.467E-13	0.781	5.718E-13	1.749E-02	7.377E-13	2.649E-02	1.863E-02	1.365E-02	0.781	0.372	0.227	9.580E-06	2.178E-06	-5.02	-5.66
20405	1.905E-13	0.781	2.439E-13	4.100E-02	6.488E-13	3.012E-02	2.061E-02	1.457E-02	0.781	0.372	0.227	1.322E-05	3.005E-06	-4.88	-5.52
21965	4.571E-13	0.781	5.851E-13	1.709E-02	6.745E-13	2.897E-02	2.194E-02	1.568E-02	0.781	0.372	0.227	1.316E-05	2.992E-06	-4.88	-5.52
23350	5.012E-13	0.781	6.415E-13	1.559E-02	7.551E-13	2.588E-02	2.430E-02	1.791E-02	0.781	0.372	0.227	1.200E-05	2.727E-06	-4.92	-5.56
29095	5.888E-13	0.781	7.538E-13	1.327E-02	6.772E-13	2.886E-02	2.266E-02	1.621E-02	0.781	0.372	0.227	1.350E-05	3.070E-06	-4.87	-5.51
37697	5.248E-13	0.781	6.718E-13	1.489E-02	6.615E-13	2.954E-02	1.993E-02	1.416E-02	0.781	0.372	0.227	1.236E-05	2.810E-06	-4.91	-5.55
43452	5.248E-13	0.781	6.718E-13	1.489E-02	6.719E-13	2.909E-02	2.266E-02	1.618E-02	0.781	0.372	0.227	1.369E-05	3.111E-06	-4.86	-5.51
109500	7.762E-13	0.781	9.936E-13	1.006E-02	6.959E-13	2.809E-02	1.993E-02	1.437E-02	0.781	0.372	0.227	1.133E-05	2.576E-06	-4.95	-5.59

CaO P.A. em meio ácido (pH=3)

Tempo (min)	aH+	γ_{H^+}	[H ⁺]	[OH ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	[Ca]tot	[Ca]	γ_{OH}	γ_{Ca}	Γ	Kso	KsoT	logKso	LogKsoT
6	8.710E-13	0.781	1.115E-12	8.970E-03	1.177E-12	1.661E-02	1.274E-02	1.036E-02	0.781	0.372	0.227	2.858E-06	6.497E-07	-5.54	-6.19
24	7.943E-13	0.781	1.017E-12	9.835E-03	1.089E-12	1.795E-02	1.359E-02	1.089E-02	0.781	0.372	0.227	3.510E-06	7.979E-07	-5.45	-6.10
54	8.128E-13	0.781	1.040E-12	9.611E-03	1.114E-12	1.754E-02	1.342E-02	1.081E-02	0.781	0.372	0.227	3.324E-06	7.556E-07	-5.48	-6.12
131	7.762E-13	0.781	9.936E-13	1.006E-02	1.072E-12	1.823E-02	1.456E-02	1.163E-02	0.781	0.372	0.227	3.867E-06	8.790E-07	-5.41	-6.06
199	7.943E-13	0.781	1.017E-12	9.835E-03	1.039E-12	1.881E-02	1.402E-02	1.113E-02	0.781	0.372	0.227	3.938E-06	8.953E-07	-5.40	-6.05
389	7.079E-13	0.781	9.062E-13	1.103E-02	9.878E-13	1.979E-02	1.469E-02	1.154E-02	0.781	0.372	0.227	4.519E-06	1.027E-06	-5.34	-5.99
1349	6.761E-13	0.781	8.654E-13	1.156E-02	8.454E-13	2.312E-02	1.570E-02	1.191E-02	0.781	0.372	0.227	6.363E-06	1.446E-06	-5.20	-5.84
5715	2.344E-13	0.781	3.001E-13	3.333E-02	7.406E-13	2.639E-02	1.968E-02	1.443E-02	0.781	0.372	0.227	1.005E-05	2.285E-06	-5.00	-5.64
7437	4.266E-13	0.781	5.460E-13	1.831E-02	7.522E-13	2.598E-02	1.950E-02	1.436E-02	0.781	0.372	0.227	9.696E-06	2.204E-06	-5.01	-5.66
8639	1.862E-13	0.781	2.384E-13	4.195E-02	6.412E-13	3.048E-02	2.075E-02	1.461E-02	0.781	0.372	0.227	1.357E-05	3.085E-06	-4.87	-5.51
10214	4.467E-13	0.781	5.718E-13	1.749E-02	6.824E-13	2.864E-02	2.565E-02	1.839E-02	0.781	0.372	0.227	1.508E-05	3.428E-06	-4.82	-5.46
11599	5.129E-13	0.781	6.565E-13	1.523E-02	7.640E-13	2.558E-02	2.477E-02	1.832E-02	0.781	0.372	0.227	1.199E-05	2.725E-06	-4.92	-5.56
17352	6.026E-13	0.781	7.713E-13	1.296E-02	6.851E-13	2.853E-02	2.159E-02	1.550E-02	0.781	0.372	0.227	1.261E-05	2.866E-06	-4.90	-5.54
25944	5.248E-13	0.781	6.718E-13	1.489E-02	6.538E-13	2.989E-02	2.186E-02	1.548E-02	0.781	0.372	0.227	1.383E-05	3.145E-06	-4.86	-5.50
31584	6.918E-13	0.781	8.856E-13	1.129E-02	6.986E-13	2.798E-02	2.136E-02	1.542E-02	0.781	0.372	0.227	1.207E-05	2.743E-06	-4.92	-5.56
97634	7.079E-13	0.781	9.062E-13	1.103E-02	6.538E-13	2.989E-02	2.536E-02	1.797E-02	0.781	0.372	0.227	1.605E-05	3.649E-06	-4.79	-5.44

II – EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO DE METAIS EM TESTES EM COLUNAS

1) Coluna 100% magnésia com solução polimetálica

Volume (ml)	pH	Concentração em ppm							
		Al	Fe	Zn	Cu	As	Cd	Ca	S
837,5	12,59	0,15	0,68	0,05	0,02	0,303	0,026	279,25	0
1176,2	12,44	0,06	1,16	0,02	0,019	0,335	0,018	532,07	0,06
1501,2	12,43	0,12	0,85	0,03	0,039	0,357	0,051	435,85	0
1886,3	12,48	0,06	1,01	0,25	0,051	0,435	0,046	305,03	169,42
2973	9,42	0,02	0	0,01	0,011	0,008	0,026	3,88	0,04
3343,7	9,25	0,03	0,5	0,06	0,033	0,202	0,032	354,81	242,43
3688,7	9,41	0,08	0,29	0,02	0,012	0,198	0,038	673,25	248,47
4060	9,37	0,05	0,56	0,06	0,013	0,182	0,043	584,08	7,87
4421,3	9,26	0,09	0,3	0,02	0,027	0,146	0,031	646,7	266,99
5487,5	9,67	0,04	0,51	0,02	0,01	0,197	0,027	590,96	434,89
6221,3	6,31	0,12	0,75	24,98	4,277	0,196	15,09	337,56	95,2
6608,7	7,53	0,06	0,86	7,71	2,409	0,202	5,209	387,51	203,75
6781,2	7,44	0,09	0,42	5,34	1,105	0,177	3,106	423,03	128,19
7907,5	9,46	0,04	0,56	0,59	0,063	0,193	0,786	383,32	197,79
8342,5	9,55	0,09	0,23	0,28	0,032	0,154	0,452	379,89	111,69
8653,7	9,55	0,04	0,59	0,14	0,033	0,19	0,377	371,87	191,54
9038,7	9,59	0,08	0,34	0,05	0,018	0,112	0,219	448,02	108,06
9390	9,43	0,04	0,53	0,05	0,033	0,193	0,235	354,87	189,16
10805	9,39	0,08	0,33	0,86	0,013	0,1	1,242	428,29	128,98
14400	8,69	0,1	0,26	0,6	0,018	0,106	0,742	429,68	121,65
14760	7,19	0,04	0,58	5,89	0,046	0,171	7,184	366,96	191,43
15090	7,44	0,08	0,34	4,88	0,036	0,102	5,156	433,49	104,66
15495	7,98	0,04	0,53	3,08	0,033	0,149	4,381	324,71	176,99

2) Coluna de magnésia com Fe tratando solução polimetálica

Volume (mL)	pH	Concentração em ppm mássicas					
		Fe	Zn	Ca	Cu	As	Cd
420	11,35	0,474	0,022	211,014	0,061	0,190	0,030
890,4	8,97	0,429	0,009	390,930	0,042	0,314	0,097
1696,8	9,37	0,617	0,197	356,240	0,051	0,256	0,179
2100	9,6	0,420	0	374,705	0,029	0,273	0,051
3309,6	8,66	0,722	0,028	343,578	0,035	0,255	0,106
4519,2	4,89	10,371	42,705	338,362	0,290	0,221	48,581
6132	6,13	47,031	15,856	317,553	0,039	0,379	28,178
6535,2	5,61	78,492	50,114	327,642	0,112	0,254	45,282
7744,8	5,71	56,700	30,469	346,681	0,038	0,244	36,878
8148	5,37	66,005	41,992	311,063	0,059	0,302	46,768
8551,2	5,53	58,056	35,840	312,459	0,090	0,251	38,522
10164	6,13	72,006	54,518	313,016	0,038	0,234	53,081
10567,2	5,71	71,347	30,899	307,543	0,027	0,228	42,909
10970,4	6,41	66,805	50,814	306,310	0,035	0,233	61,925
11776,8	6,12	71,347	34,220	308,538	0,029	0,240	43,886
12986,4	6,62	55,843	20,359	311,911	0,030	0,213	38,246

13389,6	6,47	74,515	12,956	309,320	0,026	0,214	40,249
13792,8	6,57	65,497	18,028	309,432	0,030	0,229	51,024
14196	6,15	89,294	30,321	308,775	0,032	0,226	46,097
14599,2	6,45	88,416	22,310	305,430	0,027	0,232	51,335
15808,8	6,21	84,952	22,146	302,746	0,037	0,220	44,715
16212	6,42	88,080	34,872	304,722	0,045	0,247	55,352
16615,2	6,23	83,290	20,664	310,078	0,025	0,224	42,997
17018,4	6,21	75,698	15,300	314,057	0,025	0,260	45,970
17421,6	5,71	77,881	9,604	313,798	0,018	0,245	37,914
18631,2	5,9	87,123	41,717	304,786	0,029	0,233	58,038
19034,4	5,43	86,174	30,338	300,548	0,047	0,254	66,152
19437,6	5,68	86,727	29,715	307,952	0,132	0,256	53,908
19840,8	4,79	90,568	30,321	304,604	0,034	0,233	53,878
20244	6,68	85,898	35,240	303,262	0,046	0,215	51,662
21856,8	5,98	3,563	5,804	306,760	0,151	0,205	19,384
22260	4,98	40,210	23,714	300,301	0,131	0,216	56,141
22663,2	4,99	53,780	29,216	299,689	0,092	0,203	42,087

3) Colunas com misturas de magnésia e inertes (SiO₂)

a) Coluna 1 (80% magnésia – 20% sílica)

Horas	Volume (mL)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	Zn (ppm)
24	89,28	0	199,081	0
48	178,56	0	153,064	0
216	803,52	0	113,606	0,011
240	892,8	0	120,229	0,045
264	982,08	0	101,835	0,028
552	2053,44	7,270	39,598	0
576	2142,72	9,365	36,554	0
600	2232	12,046	33,072	0
1032	3839,04	22,168	17,200	0
1056	3928,32	24,476	16,494	0
1200	4464	23,823	6,353	0,020
1440	5356,8	25,050	14,089	0,013
1896	7053,12	23,597	12,395	0,008
2352	8749,44	25,725	13,145	0,010
3024	11249,28	24,391	10,873	0,012
3288	12231,36	34,994	6,435	0,005
3576	13302,72	27,897	22,947	0,010
3720	13838,4	27,916	10,256	0,016
3888	14463,36	30,974	14,335	0,007
4104	15266,88	39,388	10,112	2,577

b) Coluna 2 (60% magnésia – 40% sílica)

Horas	Volume (mL)	Mg(ppm)	Ca(ppm)	Zn(ppm)
24	93,6	0	181,323	0
48	187,2	0	145,634	0
72	280,8	0	118,465	0
96	374,4	0	102,932	0
192	748,8	0	90,759	0
240	936	0	83,652	0
264	1029,6	0	71,003	0
552	2152,8	0,099	56,967	0,202
576	2246,4	3,004	42,480	0,001
600	2340	10,144	34,983	0,054
456	1778,4	23,057	14,842	0
480	1872	25,585	13,078	0
624	2433,6	27,198	6,234	0,522
936	3650,4	30,747	11,386	0,036
1296	5054,4	27,867	11,022	0,067
1776	6926,4	26,589	9,640	0,018
2448	9547,2	29,467	9,197	0,027
2808	10951,2	27,510	7,465	0,010
3000	11700	30,597	9,973	0,014
3312	12916,8	30,878	14,315	0,014
3528	13759,2	36,431	9,524	0,137

c) Coluna 3 (40% magnésia – 60% sílica)

Horas	Volume (mL)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	Zn (ppm)
24	93,6	0	144,414	0
48	187,2	0	105,429	0
72	280,8	0	80,720	0
96	374,4	0	70,766	0
168	655,2	0,719	46,485	0
192	748,8	2,465	39,405	0
264	1029,6	0,961	39,286	0
552	2152,8	24,180	12,134	0
576	2246,4	24,906	11,966	0
600	2340	24,682	11,462	0
1032	4024,8	27,193	8,601	0
1056	4118,4	27,894	8,664	0
1200	4680	29,476	4,906	2,555
1776	6926,4	31,092	8,592	0,062
2376	9266,4	27,242	5,499	0,038
3024	11793,6	49,384	5,647	0,035
3384	13197,6	31,381	4,463	0,015
3576	13946,4	26,614	4,295	0,055
3720	14508	28,246	10,292	0,038

3864	15069,6	24,104	6,554	0,317
4080	15912	39,846	5,371	0,084

d) Coluna 4 (20% magnésia – 80% sílica)

Horas	Volume (mL)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	Zn (ppm)
24	95,04	1,373	45,093	0
48	190,08	2,922	36,752	0
72	285,12	6,883	30,156	0
96	380,16	11,671	28,310	0,087
168	665,28	19,299	16,269	0
192	760,32	22,094	13,295	0,512
216	855,36	21,052	11,332	1,004
240	950,4	17,119	9,270	14,905
264	1045,44	24,288	16,845	0
552	2185,92	31,999	8,633	3,541
576	2280,96	22,551	8,870	13,013
1032	4086,72	23,276	6,098	18,370
1056	4181,76	22,955	5,369	21,428
1200	4752	21,042	4,883	0,292
1872	7413,12	23,165	4,210	26,352
2352	9313,92	20,696	4,723	4,239
2544	10074,24	14,486	2,873	43,762
2832	11214,72	7,313	1,956	62,527
2976	11784,96	10,888	2,562	48,797
3096	12260,16	4,959	0,579	66,404
3168	12545,28	4,725	1,060	65,110
3336	13210,56	9,923	1,521	53,237

III - TESTES CINÉTICOS COM REATORES CSTR

1) Magna L

Massa = 0,5153g

pH = 6

Vazão 0,6 mL/min				Vazão 0,4 mL/min				Vazão 0,15 mL/min			
tempo (min)	pH	p[Mg]	p[Ca]	tempo (min)	pH	p[Mg]	p[Ca]	tempo (min)	pH	p[Mg]	p[Ca]
255	11,11	4,817	3,105	3070	10,15	3,744	4,934	1190	9,58	3,999	5,043
1020	10,45	4,269	3,760	4432	10,34	3,999	5,182	2760	9,57	4,051	4,920
2610	10,08	4,136	4,523	5454	10,44	3,930	5,194	4290	9,69	3,826	5,203
4185	10,42	3,823	3,992	6894	10,36	3,930	5,173	5790	9,61	3,778	5,212
5520	10,35	3,813	4,334	9844	9,62	4,051	5,183	6975	9,83	3,715	5,065
7170	10,11	3,842	4,468	11249	9,43	4,051	5,114	8310		3,749	4,701
8655	9,87	3,964	4,855	14574	7,6	3,999	5,069	9750	9,78	3,735	4,996
9930	10,14	3,951	5,009	15916	9,41	4,111	5,169				
11430	9,69	3,904	4,956	18886	9,58	4,220	5,277				
12780	10,15	3,904	5,014	20461	10,02	3,704	4,702				
14280	9,84	4,065	5,124								
19650	9,9	4,220	5,134								
média	9,93	4,001	5,015	média	9,28	4,023	5,085	média	9,73	3,761	5,035
STD	0,180	0,122	0,105	STD	0,850	0,173	0,201	STD	0,097	0,043	0,208
STD relativo	1,816	3,052	2,093	STD relativo	9,166	4,307	3,948	STD relativo	1,002	1,150	4,135
velocidade		5,98E-08	5,79E-09	velocidade		3,8E-08	3,29E-09	velocidade		2,6E-08	1,383E-09

2) Magna L

Massa = 0,5234g

pH = 6

Vazão 0,6 mL/min				Vazão 0,4 mL/min				Vazão 0,15 mL/min			
Tempo (min)	pH	p[Mg]	p[Ca]	Tempo (min)	pH	p[Mg]	p[Ca]	Tempo (min)	pH	p[Mg]	p[Ca]
255	10,81	4,387	3,343	3070	10,08	3,952	5,11	1190	9,89	3,910	4,874
1020	10,17	4,049	4,164	4432	9,8	3,975	4,94	2760	9,77	3,930	
2610	10,19	3,927	4,493	5454	8,1	3,680		4290	9,77	3,953	5,009
4185	9,84	3,991	4,535	6894	9,87	3,910		5790	9,73	4,001	4,791
5520	10,1	3,964		9844	9,3	3,910	5,12	6975	9,83	3,931	5,027
7170	9,78	3,927		11249	9,82	3,930		8310		3,942	4,849
8655	10,03	3,904	4,841	14574	7,78	3,999		9750	9,79	3,988	5,163
9930	10,24	3,915		15916	9,8	3,871	5,00				
11430	10,15	3,964		18886	9,75	4,024					
12780	10,13	3,731		20461	9,71	4,080	5,26				
14280	9,94	3,927	4,923								
19650	9,98	3,890									
média	10,09	3,885	4,383	média	9,75	3,981	5,13	média	9,81	3,954	4,968
STD	0,125	0,091	0,577	STD	0,045	0,082	0,132	STD	0,028	0,030	0,149
STD relativo	1,237	2,330	13,172	STD relativo	0,462	2,052	2,574	STD relativo	0,288	0,771	2,997
velocidade		7,81E-08	2,48E-08	velocidade		4,18E-08	3E-09	velocidade		1,67E-08	1,62E-09

3) Magna L

Massa = 0,5100 g

pH = 3

Vazão 0,6 mL/min				Vazão 0,4 mL/min				Vazão 0,15 mL/min			
tempo (min)	pH	p[Mg]	p[Ca]	tempo (min)	pH	p[Mg]	p[Ca]	tempo (min)	pH	p[Mg]	p[Ca]
255	2,67	3,340	3,112	3070	3,26	3,803	5,38	1190	3,54	3,646	4,83
1020	2,53	3,041	3,428	4432	3,41	3,744	5,13	2760	3,46	3,657	
2610	2,82	2,785	3,892	5454	3,51	3,758		4290	3,52	3,558	4,85
4185	2,55	2,870	4,047	6894	3,16	3,657		5790	3,48	3,562	
5520	2,56	2,944		9844	3,22	3,635	4,86	6975	3,53	3,621	4,93
7170	2,46	3,064		11249	3,11	3,730		8310		3,690	
8655	2,77	3,333	4,610	14574	3,05	3,692		9750	3,59	3,722	
12780	3,09	3,447		15916	3,12	3,758	5,06				
14280	2,88	3,495	4,860	18886	3,21	3,772					
19650	2,94	3,575		20461	3,21	3,772	5,04				
média	2,97	3,506	4,735	média	3,18	3,768	5,02	média	3,5	3,678	4,87
STD	0,088	0,053	0,177	STD	0,042	0,007	0,115	STD	0,046	0,042	0,054
STD relativo	2,974	1,510	3,739	STD relativo	1,334	0,181	2,296	STD relativo	1,309	1,138	1,111
velocidade		1,87E-7	1,1E-08	velocidade		6,83E-8	3,81E-9	velocidade		3,15E-8	2,02E-9

4) Magna L

Massa = 0, 5022 g

pH=3

Vazão 0,6 mL/min				Vazão 0,4 mL/min				Vazão 0,15 mL/min			
Tempo (min)	pH	p[Mg]	p[Ca]	Tempo	pH	p[Mg]	p[Ca]	Tempo	pH	p[Mg]	p[Ca]
255	2,62	3,099	3,345	3070	3,23	3,787	4,689	1190	3,77	3,604	5,042
1020	2,62	2,892	3,840	4432	3,45	3,668	5,362	2760	3,72	3,575	4,075
2610	4,12	2,647	3,814	5454	3,54	3,730	5,321	4290	6,45	3,309	5,107
4185	2,49	2,990	4,426	6894	3,13	3,657	5,316	5790	3,86	3,416	5,358
5520	2,47	3,050	4,518	9844	8,27	3,407	4,895	6975	3,54	3,468	5,471
7170	2,48	3,047	4,798	11249	8,81	3,461	5,037	8310		3,549	5,166
8655	2,73	3,267	4,880	14574	3,76	3,483	5,173	9750	3,69	3,567	5,366
9930	2,88	3,506	5,047	15916	3,29	3,657	5,197				
11430	3,06	3,704	5,348	18886	3,36	3,680	5,228				
12780	2,95	3,600	5,272	20461	3,34	3,680	5,274				
14280	2,81	3,672	5,319								
19650	2,9	3,575	5,464								
média	2,93	3,638	5,351	média	3,33	3,672	5,233	média	3,62	3,500	5,334
STD	0,104	0,060	0,082	STD	0,036	0,013	0,039	STD	0,106	0,053	0,127
STD relativo	3,558	1,654	1,531	STD relativo	1,083	0,364	0,741	STD relativo	2,934	1,511	2,385
velocidade		1,38E-07	2,68E-09	velocidade		8,51E-08	2,34E-09	velocidade		4,75E-08	6,95E-10

5) Magna L

Massa = 0,5051g

pH = 3,17

vazão = 0,026 mL/min

Tempo (min)	pH	p[Mg]	p[Ca]
3015	10,29	3,55	3,204
4320	10,24	3,40	3,512
5700	10,3	3,54	3,407
8640	10,5	3,37	3,814
9960	9,66	3,39	3,894
14250	9,71	3,38	4,108
17160	9,36	3,37	4,188
18600	9,47	3,37	4,202
24390	8,62	3,31	4,388
28830	8,83	3,32	4,389
30210	7,15	3,33	4,315
34530	7,13	3,34	4,407
36030	7,52	3,34	4,405
38820	8,83	3,38	4,370
40170	9,11	3,34	4,337
45990	8,95	3,34	4,364
48870	8,37	3,33	4,381
média	8,82	3,35	4,36
STD	0,32	0,02	0,02
STD relativo	3,61	0,60	0,43
velocidade		1,16E-08	1,12E-09

6) Magna L

Massa = 0,5024g

pH = 5,85

Vazão = 0,026 mL/min

Tempo (min)	pH	p[Mg]	p[Ca]
3015	10,65	3,976	3,025
4320	10,29	3,794	3,511
5700	10,08	3,684	3,487
8640	10,49	3,599	3,994
9960	9,8	3,646	4,041
14250	9,76	3,662	4,201
17160	9,58	3,680	4,259
18600	9,73	3,717	4,300

24390	9,56	3,654	4,352
28830	9,79	3,737	4,455
30210	9,21	3,698	4,458
34530	8,16	3,803	4,477
36030	9,47	3,780	4,457
38820	9,62	3,737	4,424
40170	9,77	3,717	4,403
45990	9,59	3,671	4,424
48870	9,35	3,684	4,424
média	9,58	3,70	4,42
STD	0,17	0,03	0,01
STD relativo	1,81	0,82	0,23
velocidade		5,12E-09	9,83E-10

7) Óxido de magnésio

Massa = 0,4974g

pH = 5,85

Vazão = 0,0258 mL/min

Tempo (min)	pH	pMg
2805	9,75	3,483
4110	9,79	3,483
5490	9,82	3,475
8430	10,23	3,614
9750	9,61	3,606
14040	9,72	3,614
16950	9,41	3,654
18390	9,72	3,654
24180	9,48	3,646
28620	9,69	3,629
30000	7,43	3,698
34320	8,96	3,646
35820	8,81	3,662
38610	9,55	3,708
39960	9,76	3,637
45780	9,51	3,614
48660	9,47	3,575
média	9,57	3,63
STD	0,13	0,06
STD relativo	1,35	1,54
velocidade	9,5725	6,00E-09

8) Óxido de magnésio

m=0,5024g

NaClO4 0,01N

pH=3,17
caudal=0,0258 ml/min

Tempo (min)	pH	p[Mg]
2805	9,73	3,316
4110	9,83	3,324
5490	9,78	3,303
8430	10,17	3,373
9750	9,58	3,386
14040	9,44	3,377
16950	9,52	3,373
18390	9,69	3,373
24180	9,54	3,315
28620	9,52	3,323
30000	8,25	3,327
34320	8,25	3,339
35820	9,02	3,339
38610	9,44	3,377
39960	9,59	3,339
45780	9,36	3,343
48660	7,92	3,332
média	9,08	3,35
STD	0,78	0,02
STD relativo	8,57	0,60
velocidade		1,16E-08

9) Magna L
Massa = 0,5153 g
pHi =2
Vazão = 0,6 mL/min

Tempo (min)	pH	p[Mg]	p[Ca]
1440	2,46	3,236	3,743
2880	2,31	3,198	4,492
4464	2,25	3,214	4,603
6912	2,3	3,193	4,732
8640	2,26	3,429	4,940
10080	2,22	3,414	4,950
11520	2,29	3,434	4,908
12960	2,29	3,432	5,043
14400	2,25	3,496	5,165
15840	2,27	3,521	5,178
17280	2,25	3,543	5,015
18720	2,24	3,606	5,176

média	2,25	3,54	5,13
STD	0,013	0,047	0,079
STD relativo	0,559	1,333	1,545
velocidade		1,72E-07	4,41E-09

10) MgO

Massa = 0, 5393 g

pHi=4, Vazão = 0,6 mL/min			pHi=3,5; Vazão = 1,0 ml/min		
Tempo (min)	PH	p[Mg]	Tempo (min)	pH	p[Mg]
1440	9,96	3,956	360	4,22	4,217
2880	9,59	4,218	1800	3,65	4,236
4464	9,79	4,002	4680	3,77	4,163
6912	9,47	4,207	6336	3,8	4,208
8640	9,4	4,273	8640	3,99	4,308
10080	9,76	4,095	10080	4,05	4,361
11520	9,41	4,286	11520	3,69	4,258
14400	9,37	4,292	14400	3,57	4,299
15840	9,16	4,332	15840	3,52	4,481
			17280	3,55	4,454
			18720	3,5	4,506
			21312	3,52	4,304
			24048	3,54	4,349
			27504	3,52	4,322
			28800	3,57	4,313
			31680	3,53	4,357
média	9,42	4,256	média	3,53	4,358
STD	0,216	0,092	STD	0,024	0,075
STD relativo	2,290	2,172	STD relativo	0,670	1,724
velocidade		5,552E-08	velocidade		4,381E-08

11) Magna L

pHi =3,5

Massa = 0,5720 g

Vazão = 1,0 ml/min

Tempo (min)	pH	p[Mg]	p[Ca]
360	9,18	3,878	
1800	9,84	3,640	4,795
4680	5	3,796	5,189
6336	3,94	3,959	5,293
8640	4,39	3,936	5,180
10080	4,37	3,888	5,068

11520	4,05	3,881	5,180
14400	4,22	3,890	5,153
15840	3,89	3,987	
17280	3,83	3,956	5,301
18720	4,29	3,795	
21312	4,25	3,837	
24048	3,94	3,897	5,126
27504	3,95	3,868	
28800	4,03	3,872	
31680	3,89	3,911	5,324
33120	3,76	3,963	
34560	3,77	3,963	
35712	3,73	3,991	5,429
38160	3,78	3,987	
41760	3,66	4,005	
média	3,77	3,970	5,377
STD	0,060	0,009	0,074
STD relativo	1,601	0,231	1,383
velocidade		1,07E-07	4,2E-09

12) MgO

pHi=2

Massa = 0,6052 g

Vazão = 0,6 mL/min

tiempo (min)	pH	p[Mg]
1440	2,95	2,577
2880	2,34	3,053
4464	2,26	2,983
6912	2,31	3,191
8640	2,27	3,231
10080	2,24	3,325
11520	2,3	3,412
12960	2,29	3,445
14400	2,27	3,499
15840	2,28	3,472
17280	2,09	3,613
18720	2,11	3,615
média	2,309	3,285
STD	0,206	0,288
STD relativo	8,935	8,780
velocidade	2,944E-06	3,116E-07

Tabela-resumo: reatores Magna L

pH	log R (Mg)	log R (Ca)
2,93	-6,860	-8,572
2,97	-6,728	-7,959
3,18	-7,166	-8,419
3,33	-7,070	-8,631
3,50	-7,502	-8,695
3,62	-7,323	-9,158
8,82	-7,936	-8,951
9,28	-7,420	-8,483
9,58	-8,291	-9,007
9,73	-7,585	-8,859
9,75	-7,379	-8,523
9,81	-7,777	-8,790
9,93	-7,223	-8,237
10,09	-7,107	-7,606

IV – TÉCNICAS ANALÍTICAS

1 - DETERMINAÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL BET

A adsorção de um gás sobre um sólido pode ser um fenômeno tanto físico quanto químico. No primeiro caso, as forças de Van der Waals são as que mantêm as moléculas gasosas aderidas ao substrato. No segundo caso, forças químicas de afinidade muito mais fortes gás-sólido aparecem, e impossibilitam a formação de múltiplas camadas.

As isotermas de adsorção (representação do volume adsorvido a pressão e temperatura constantes) podem ser de dois tipos, de acordo com o critério de número de camadas. As do tipo I incluem as de Langmuir e Freundlich e partem do princípio da formação de uma única camada de gás adsorvido fisicamente sobre o sólido. O método BET foi desenvolvido em 1938 por Brunover, Emmett e Teller. Os autores modificaram as expressões de Langmuir com a possibilidade de adsorção de múltiplas camadas, propondo a isoterma representada pela seguinte equação:

$$\frac{P}{n(P^0 - P)} = \frac{1}{(n_m c)} + \left[\frac{c - 1}{n_m c} \right] \frac{P}{P^0}$$

onde n : quantidade de gás adsorvido na pressão de trabalho P

P^0 : pressão de saturação ou pressão de vapor do gás liquefeito na temperatura de adsorção.

n_m : quantidade adsorvida quando uma monocamada cobre toda a superfície

c : constante relacionada exponencialmente com a energia de adsorção da camada adsorvida.

A equação BET requer uma equação linear entre os dois termos envolvendo as pressões. O intervalo em que tal linearidade é observada está limitada a uma parte da isoterma que costuma corresponder a P/P^0 entre 0,05 e 0,3. A área superficial pode ser determinada a partir da quantidade de gás adsorvida em monocamada, conhecendo-se a área que ocupa uma molécula individual (a_m) dentro da monocamada. Assim:

$$S(\text{BET}) = n_m a_m N_A$$

$$s(\text{BET}) = S(\text{BET})/m$$

onde $S(\text{BET})$: área superficial total
 $s(\text{BET})$: área superficial específica
 m : massa do adsorvente
 N_A : número de Avogadro

O método-padrão de BET para estudos de adsorção exige a medida de no mínimo 3 pontos dentro do intervalo válido da isoterma. Contudo, para medição da área superficial, o procedimento habitual é a determinação de um único ponto dentro do intervalo linear.

Tendo em conta que $c \gg 1$, que a relação entre as pressões $(P/P_0) \gg 1/c$ e que o número de moles de gás adsorvido pode ser representado por V/V_m (volume adsorvido/volume molar), a equação re-arranjada fica:

$$S(\text{BET}) = v N_A a_m \frac{1 - P/P_0}{V_m}$$

A mistura de gases mais comumente utilizada é constituída de 30% de N e 70% de He, embora para áreas muito pequenas se possa empregar uma mistura contendo 0,1% Kr em hélio.

As medidas apresentadas neste trabalho foram tomadas em um equipamento Micromeritics modelo FlowSorb II 2300. O sistema foi mantido estanque e isotérmico em banho de nitrogênio líquido. Todas as medidas foram realizadas em triplicata. As amostras foram submetidas a vários ciclos de adsorção-dessorção, até que a diferença entre duas medidas consecutivas do volume dessorvido fosse menor que 0,02 cm³, a mesma tolerância aplicada na calibração. Por uma questão lógica, o volume medido na etapa de adsorção e na de dessorção deve ser o mesmo, porém observações anteriores apontam que a medida obtida na dessorção é mais exata.

2 - TITULAÇÃO SEGUNDO O MÉTODO DE GRAN

$$\text{Zona ácida: } \phi = (V_0 + v) \times 10^{\left(\frac{EF}{2,303RT}\right)}$$

$$E = E_{0a} + g \times \log [H^+] + j \times h$$

$$\text{Zona básica: } \phi' = (V_0 + v) \times 10^{\left(\frac{-EF}{2,303RT}\right)}$$

$$E = E_{0b} - g \times \log [OH^-] + K \times [OH^-]$$

$$g = \frac{nF}{RT} \Rightarrow [mV] \Rightarrow \text{onde } F = 96485,31 \text{ C/mol e } R = 8,314 \text{ J/K.mol}$$

v = volume da base adicionada de concentração C_b

V_0 = volume original do meio

Calibração do eletrodo

- Zona ácida

1. Desprezamos $j \cdot h$ (potencial de junção líquida) e então:

$$h = 10^{\frac{(E - E_{0a})}{g}} = \frac{H_0 V_0 - C_b v}{V_0 + v}$$

$$\text{Transformando: } 10^{\frac{E}{g}} \times (V_0 + v) = 10^{\frac{E_{0a}}{g}} \times (H_0 V_0 - C_b v) = 10^{\frac{E_{0b}}{g}} \times C_b \times (V_e - v)$$

2. Representamos

$10^{\frac{E}{g}} \times (V_0 + v)$ por v e obtemos uma reta da qual se pode obter:

$$E_{0a} = g \log (-\text{tangente}/C_b)$$

$$H_0 = \frac{C_b V_e}{V_0}$$

V_e é a interseção da reta com o eixo v (abscissas)

- Zona básica

3. Desprezamos $k \times [OH^-]$, então:

$$[OH^-] = 10^{\frac{(E_{0b} - E)}{g}} = \frac{C_b v - H_0 V_0}{(V_0 + v)}$$

Transformando: $10^{\frac{(-E)}{g}} \times (V_0 + v) = 10^{\frac{(-E_0)}{g}} \times (C_b v - H_0 V_0)$

4. Representamos

$10^{\frac{(-E)}{g}} \times (V_0 + v)$ por v e obtemos uma reta de onde se pode obter que

$$E_{0b} = -g \log (\text{tangente}/C_b)$$

$$H_0 = \frac{C_b V_e}{V_0}$$

em que V_e é a intersecção da reta com o eixo das abcissas (v)

5. Incluindo os termos j_h e $k[OH^-]$

$$h = C_b \times \frac{V_e - v}{V_0 + v} \Rightarrow \text{representamos } E - g \times \log h \text{ por } h \text{ e temos que a intersecção é dada por}$$

E_{0a} e tangente da reta é dada por j

$$[OH^-] = C_b \times \frac{v - V_e}{V_0 + v} \Rightarrow \text{representamos } E + g \log [OH^-] \text{ por } [OH^-] \Rightarrow \text{Intersecção: } E_{0b}$$

Tangente: k

6. Interação: substituir E por $E - j_h$ na zona ácida e $E - K[OH^-]$ na básica

$$7. K_w = 10^{\left(\frac{E_{0b} - E_{0a}}{g}\right)}$$