

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**



**Potencial Adsorptivo para Metais de Carvões Mineraiis do Rio
Grande do Sul**

CRISTIANO DANIELI

Orientador: Prof. Dr. Antônio Pedro Viero (IGEO-UFRGS)

**Supervisora: Geól. Eliana V. Alves Leipelt (CRM - Companhia
Riograndense de Mineração)**

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Norberto Dani

Prof. Dr. Artur César Bastos Neto

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Geólogo.

Porto Alegre, dezembro de 2008.

Danieli, Cristiano

Potencial adsorptivo para metais de carvões minerais do Rio Grande do Sul. / Cristiano Danieli. - Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2008.

[128 f.] : il.

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2008.

1. Adsorção. 2. Barreiras geoquímicas permeáveis. 3. Carvão mineral. I. Título.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Geociências - UFRGS
Luciane Scoto da Silva CRB 10/1833

*Dedico este trabalho a todos aqueles que sorriem sem motivo,
Um sorriso discreto, mas iluminado, silencioso.
E a todos aqueles que lutam enquanto ainda
não estão sorrindo, a verdadeira luta.*

Agradecimentos

Agradeço a todo pessoal do Laboratório de Geoquímica da UFRGS: Júlio Zeitter, Magdalena Marques, Ronaldo Bernardo, Júlio César da Rosa. Ao Luiz Carlos Flores da fluorescência de Raios X, ao Renato da Difração de raios X, ao pessoal do anexo (Cristiano, Sandrinha,...). Ao Professor Éder Cláudio Lima, responsável pelo laboratório de Absorção Atômica do Instituto de Química da UFRGS, por toda a ajuda técnica na preparação das soluções e amostras e no manuseio de todo equipamento utilizado, mas principalmente pela amizade, pelas conversas descontraídas e pelo bom humor.

A Companhia Riograndense de Mineração (CRM), por todo apoio logístico na realização das etapas de campo e pela disponibilização de todo material solicitado. Em especial a Geóloga Eliane V. Alves Leipelt pelo assessoramento em campo, apoio técnico e pela intermediação de nosso trabalho junto a CRM.

A toda “Turma 51”, pela união, pelo afeto, pela acolhida, pelas risadas, pelas festas, pelas “pegadinhas”.

Agradeço também ao meu orientador Antônio Pedro Viero, pela seriedade no que tange ao desenvolvimento da pesquisa, pela cobrança justa, pela dedicação e real envolvimento ao projeto. Também pelo auxílio inclusive nos momentos em que as tarefas seriam do graduando, pela compreensão, pela amizade.

Agradeço aos meus pais e minha irmã por terem me dado bases sólidas morais e espirituais necessárias ao sucesso. Também por terem patrocinado boa parte da faculdade e das despesas com alimentação e moradia.

Agradeço a inspiração proporcionada por Arthur Nanni, Délia del Pilar Montesinos de Almeida e Ari Roisenberg, mestres e excelentes geólogos apaixonados pela profissão.

Agradeço a minha namorada Pâmela Camini Constantin pela cobrança nas horas certas, por me aturar, por esperar por mim pacientemente nas inúmeras viagens que tive que fazer durante todo o curso, por acreditar em mim, pelo carinho....

Agradeço a mim por tudo que fiz, por agüentar as viagens a Porto Alegre, por ter superado muitos medos e dificuldades internas e externas.

Mais do que tudo agradeço a Deus por ter proporcionado tudo isto.

Resumo

Barreiras reativas têm sido confeccionadas com diversos tipos de materiais adsorventes, normalmente custosos. O carvão mineral em granulometria adequada, no entanto, pode tornar-se uma importante opção a baixo custo na fabricação de barreiras geoquímicas permeáveis (BGPs) para remediação de áreas contaminadas por metais. No Rio Grande do Sul foram coletadas 10 amostras de três jazidas de carvão (Minas do Leão I, Candiota e Mina do Cerro) e do afloramento Marques, com as quais se realizaram ensaios químicos, mineralógicos, de permeabilidade e de adsorção para os metais Cu, Pb, Ni, Cd e Hg. Os metais Cu e Pb apresentaram comportamento semelhante nos ensaios de adsorção, o mesmo ocorrendo para os metais Ni e Cd (com adsorção mais lenta em relação aos primeiros). Em relação à adsorção de cobre e chumbo o pH das soluções apresentou correlação positiva, e correlação negativa com a adsorção de níquel e cádmio. A maior eficiência em BGPs é encontrada utilizando-se a proporção 1:1 de carvão mais areia e com carvão em granulometria muito fina. O carvão do Banco Louco de Candiota se mostra mais adequado à adsorção de níquel e cádmio (35% em 48 horas), o carvão do Afloramento Marques à adsorção de cobre e chumbo (96%) e o carvão beneficiado da camada I da Mina do Leão I à adsorção de mercúrio (95%). No caso de uma aplicação prática poder-se-ia aplicar uma combinação de dois ou mais tipos de carvões dependendo do tipo de contaminação encontrada. Os tempos de saturação dos metais testados neste estudo para uma concentração média de 20mg/L em uma BGP de dimensões similares às usadas na remediação de águas subterrâneas contaminadas foram satisfatórios, com um mínimo de 38 dias para o cádmio e um máximo de 255 dias para o chumbo. Estes resultados evidenciam a viabilidade da utilização de carvão mineral selecionado na constituição de barreiras reativas associados a algum material mais permeável na remediação de locais contaminados com Cu, Pb, Ni, Cd e/ou Hg.

Palavras-chave: Adsorção, Barreiras Geoquímicas Permeáveis, Carvão Mineral.

Abstract

Reactive Barriers have been made with many kinds of adsorbents, normally expensive materials. The coal in the better grain size, however, can turn an important option in the Permeable Reactive Barriers (PRBs) fabrication at less cost, to remediation of heavy metals contaminated areas. In the Rio Grande do Sul state was collected 10 samples of three Coal Mines (Minas do Leão I, Candiota and Mina do Cerro) and in a outcrop, with as it makes chemistry, mineralogic, permeability and Cu, Pb, Ni, Cd and Hg adsorption tests. The Cu and Pb metals hived similar compartment in the adsorption tests, like Ni and Cd (with slowest adsorption then Cu and Pb). The pH value of the solutions show positive correlation with copper and lead adsorptions and negative with nickel and cadmium. The better efficiency of PRBs would acquire using 1:1 sand/coal proportion and coal in very thin grain size. The coal of "Banco Louco" strata of Candiota Mine shows the better results to nickel and cadmium adsorption (35% in 48 hours), the Marques outcrop coal to copper and lead adsorption (96%) and the beneficiate coal of the "I strata" of Mina do Leão to mercury adsorption (95%). In the case of practice application it can to use a combination of two or more kinds of coal depended of contaminant. The saturation times of the tested metals to 20mg/L of media concentration in a PRB of similar dimensions that used in the contaminated groundwater remediation was satisfactory, with a minimum of 38 days to cadmium and a maximum of 255 days to lead. This results show the viability of mineral coal selected utilization in the reactive barriers associated to some permeable material in the remediation of Cu, Pb, Ni, Cd and/or Hg contaminated areas.

Key words: Adsorption, Permeable Reactive Barriers, Mineral Coal.

Lista de Ilustrações

<i>Figura 1: Localização das áreas estudadas. Mina de Candiota, Mina do Cerro, Afloramento Marques e Mina do Leão I. Modificado de CPRM (2000).....</i>	22
<i>Figura 2: A Formação Rio Bonito na Coluna Estratigráfica da Bacia do Paraná conforme utilizada no Projeto “A Borda Leste da Bacia do Paraná: Integração Geológica e Avaliação Econômica” (Gomes et. al., 2003b).....</i>	24
<i>Figura 3: Parâmetros de Rank usados nas Classificações dos Carvões.....</i>	25
<i>Figura 4: Perfil de furo de sondagem em Candiota (Fonte: relatórios internos da Companhia Riograndense de Mineração).....</i>	26
<i>Figura 5: Plantas morrem e formam uma massa de matéria vegetal em decomposição. Num processo de soterramento por várias camadas de sedimentos, essa matéria vegetal é transformada, sob ação de temperatura e pressão, em carvão mineral. Fonte: http://www.brascook.com.br/html/carvao.htm.....</i>	28
<i>Figura 6: Movimentos tectônicos provocam dobramentos e/ou falhamentos nas camadas de rocha e de carvão mineral. Por essa razão, o carvão mineral pode ser encontrado tanto em superfície como em camadas mais profundas. Fonte: http://www.brascook.com.br/html/carvao.htm.....</i>	29
<i>Figura 7: Alguns tipos de BGPs. Fonte: Morrison et al., 2002.....</i>	31
<i>Figura 8: Quantidade de Cu²⁺ adsorvido (50 mL de Cu²⁺ a 100 mg/L por 1 g de material adsorvente) em função da variação do tempo à temperatura ambiente para endocarpo de noz de macadâmia (EMC), semente goiaba (SGC) e carvões ativados industriais (CAI). De Rocha et. al. (2006).....</i>	32
<i>Figura 9: Porcentagem de remoção de Pb²⁺ em função do pH (à esquerda) e da quantidade de adsorvente (à direita). De Pimentel et al. (2006).....</i>	33
<i>Figura 10: Resultados dos ensaios de adsorção por aguapés em concentração inicial de Pb e Cd a 100mg/L (esquerda) e algas em concentração inicial de Pb e Cd a 20mg/L (direita). Fonte: Alessandretti; Rabelo & Soler (2005).....</i>	34
<i>Figura 11: Resultado dos ensaios de adsorção de Zn (esquerda) e Cu (direita) por turfa coletada em três profundidades distintas. Fonte: Lamim et al. (2001).....</i>	35
<i>Figura 12: Detalhe do local de coleta de amostras de cinzas na pilha de despejo de material proveniente da lavagem do fundo das caldeiras.....</i>	45
<i>Figura 13: Amostragem no Afloramento Marques em Encruzilhada do Sul.....</i>	46
<i>Figura 14: Pátio da Mina do Leão I.....</i>	46
<i>Figura 15: À esquerda britador; à direita moinho de discos orbitais.....</i>	47
<i>Figura 16: Laboratório de Difratometria de Raios X (LDRX) da UFRGS, ao fundo difratômetro de Raios X.....</i>	48
<i>Figura 17: Equipamento para leitura e interpretação dos dados na técnica de fluorescência de raios X.</i>	50
<i>Figura 18: Mesa agitadora utilizada para os ensaios de adsorção.....</i>	56
<i>Figura 19: Espectrômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer, modelo Analyst 200.</i>	59
<i>Figura 20: Ensaio de permeabilidade com gradiente hidráulico (dH/L) constante. O segmento L do cano contém o material de teste. Em cada extremidade deste segmento foi colocado tela fina e 1cm de areia grossa para evitar perda de particulado fino e manter a compactação do corpo de prova. A vazão foi determinada utilizando frasco graduado (copo de béquer).....</i>	71

<i>Figura 21: Difratoograma das amostras ML_CI e I-4500. Composicionalmente semelhantes, as frações inorgânicas das amostras são constituídas por caolinita (K), quartzo (Q), calcita (C), siderita (SI) e sulfato (SU).....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 22: Difratoograma da amostra I-5200 e, para comparação, da amostras I-4500. A amostra I-5200 contém caolinita e quartzo e, diferentemente da amostra I-4500 e ML_CI, possui maior quantidade de calcita e ainda lepidolita (L), gipsita (GY) e ankerita (ANK), não apresentando siderita.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 23: Difratoograma das amostras VN-S2 e S2-4200. A fração inorgânica da amostra VN-S2 contém caolinita (K), ankerita (ANK), quartzo (Q), calcita (C) e piritita (P). A amostra S2-4200 contém caolinita, ankerita, sulfato, quartzo, maior quantidade de calcita, siderita e piritita.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 24: Difratoograma das amostras Candi-01, Candi-02 e Candi-03. Composicionalmente as três amostras são bastante semelhantes e basicamente compostas de caolinita (K), quartzo (Q) e calcita (C). Feldspato (F) está presente nas amostras Candi-01 e Candi-02 e a ilita (I) aparece somente na amostra Candi-02.</i>	<i>77</i>
<i>Figura 25: Difratoograma comparativo entre as amostras MC-4200 e S2-4200. A fração inorgânica da amostra MC-4200 é composta por ilita (IL), caolinita (K), calcita (C), goethita (Go) e quartzo (Q).....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 26: Difratoograma da amostra AFM. Mineralogicamente a fração inorgânica desta amostra é composta de lepidolita (L), caolinita (K), calcita (C), quartzo (Q) e piritita (P).</i>	<i>78</i>
<i>Figura 27: Diagrama binário de variação do pH contra SiO₂.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 28: Diagrama binário de variação do pH contra Al₂O₃.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 29: Diagrama binário de variação de pH contra SO₄ (%).....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 30: Diagramas de variação binários de Al₂O₃ contra SiO₂ e TiO₂ e de SiO₂ contra conteúdo de matéria orgânica (valores em %).....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 31: Diagramas binários de variação de K₂O contra Al₂O₃ e SiO₂.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 32: Diagramas de variação binário de Al₂O₃ contra CaO e SiO₂ contra CaO.</i>	<i>86</i>
<i>Figura 33: Diagramas de variação binários de Fe₂O₃ contra CaO, Al₂O₃ e SiO₂. Ressaltadas as amostras de Candiota.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 34: Diagramas de variação de Pb contra Ni e de Ni e Pb contra matéria orgânica.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 35: Diagramas binários de variação de SiO₂ contra Nb e Sr.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 36: Diagrama binário de variação de SiO₂ contra Rb (concentrações em ppm).....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 37: Diagramas binários de variação de Al₂O₃ (%) contra Y e As (ppm).....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 38: Diagramas de variação binários de conteúdo de matéria orgânica nos carvões (M.O) contra SO₄ e CaO.....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 39: Gráfico em colunas da porcentagem de matéria orgânica das amostras de carvão.....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 40a: Diagramas binários de adsorção de Cu em função do tempo para as amostras Candi-01, ML_CI, I-4500 e Candi-03.....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 40b: Diagramas binários de adsorção de Cu em função do tempo para as amostras AFM, MC_4200 e I-5200.....</i>	<i>105</i>
<i>Figura 41: Gráfico de colunas mostrando a adsorção de Cu (mg/g) em função do tempo de cada amostra.....</i>	<i>106</i>

<i>Figura 42a: Diagramas binários de adsorção de Pb em função do tempo para as amostras Candi-01, ML-CI, I-4500 e Candi-03.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 42b: Diagramas binários adsorção de Pb em função do tempo para as amostras AFM, MC-4200 e I-5200.....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 43: Gráfico de colunas mostrando a adsorção de Pb (mg/g) em função do tempo de cada amostra.....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 44: Diagrama de variação binário de Concentração de Pb (%) em função do tempo (horas) no ensaio de adsorção realizado com a amostra I-4500. Concentração inicial de Pb = 20mg/L. Note-se a rápida adsorção do metal nesta amostra.....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 45a: Diagramas binários de adsorção de Ni em função do tempo para as amostras Candi-01, ML-CI, I-4500 e Candi-03.....</i>	<i>116</i>
<i>Figura 45b: Diagramas binários adsorção de Ni em função do tempo para as amostras AFM, MC-4200 e I-5200.....</i>	<i>117</i>
<i>Figura 46: Gráfico de colunas mostrando a adsorção de Ni (mg/g) em função do tempo de cada amostra.....</i>	<i>118</i>
<i>Figura 47a: Diagramas binários de adsorção de Cd em função do tempo para as amostras Candi-01, ML-CI, I-4500 e Candi-03.....</i>	<i>122</i>
<i>Figura 47b: Diagramas binários adsorção de Cd em função do tempo para as amostras AFM, MC-4200 e I-5200.....</i>	<i>123</i>
<i>Figura 48: Gráfico de colunas mostrando a adsorção de Cd (mg/g) em função do tempo de cada amostra.....</i>	<i>124</i>
<i>Figura 49: Diagramas binários de variação entre a adsorção de Cu, Pb, Ni, Cd e Hg com os valores de pH das soluções medidos após 48 horas de ensaio.....</i>	<i>126</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1: Amostras de carvão mineral estudadas.....</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 2: Resultado dos ensaios de adsorção de Cr realizados por Baroni et al. (2005).</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 3: Elementos traços coprecipitados com minerais secundários do solo e matéria orgânica. Fonte: Sposito, 1989.....</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 4: Ocorrência de elementos traços em minerais primários. Fonte: Sposito, 1989.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 5: Exemplos de Coeficiente de Permeabilidade para os diferentes tipos de solo.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 6: Relação dos metais utilizados no adsorbato e demais referências para cálculo de massa de sais diluídos na solução.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 7: Relação das amostras e granulometrias utilizadas nos ensaios de adsorção.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 8: Corpos de prova utilizados nos ensaios de permeabilidade das amostras de carvão mineral.....</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 9: Mineralogia da fração inorgânica das amostras de carvão determinada através de difração de raios X. Também são apresentados os óxidos maiores constituintes dos minerais identificados. Q: quartzo; K: caolinita; C: calcita; Sl: siderita; L: lepidolita; Gy: gipsita; ANK; ankerita; P: pirita; F: feldspato potássico; I: ilita, Go: ghoetita.....</i>	<i>69</i>
<i>Tabela 10: Conteúdo de elementos maiores (% de peso) das amostras de carvão determinado por fluorescência de raios-X e gravimetria. Valores de pH obtidos através dos ensaios de pH. nd = não detectado.....</i>	<i>76</i>
<i>Tabela 11: Conteúdo de elementos traços (ppm) das amostras de carvão determinada por fluorescência de raios X. nd = não detectado.....</i>	<i>76</i>
<i>Tabela 12: Perda ao Fogo Total (%), perda ao fogo calculada das fases minerais com voláteis e quantidade de matéria orgânica das amostras de carvão.....</i>	<i>87</i>
<i>Tabela 13: Conteúdo de matéria orgânica das amostras do Bloco Boa Vista da Mina do Leão I. Carvão bruto (ML-CI e VN-S2) e carvão beneficiado (I-4500, I-5200 e S2-4200).</i>	<i>89</i>
<i>Tabela 14: Valores de pH de soluções com carvão em diferentes intervalos de tempo. As amostras I-4500md e VN-S2md foram moídas em graal de porcelana para obtenção de granulometria tamanho argila, as demais foram utilizadas com tamanho areia fina. Soluções preparadas com 40 mL de água bideionizada com pH original de 5,6 e massas de carvão indicada na tabela.....</i>	<i>90</i>
<i>Tabela 15: Resultados do ensaio de pH com cinza pesada da usina termoelétrica da Tractebel Energia, Charqueadas. Ensaio com 40 mL de água bideionizada com pH de 5,6, massa de cinza e tempos de leitura indicados na tabela.....</i>	<i>91</i>
<i>Tabela 16: Ensaio de pH em soluções contendo amostra de carvão AFM mais cinza com tempos de leitura variáveis. Solução 1: 3,5g de carvão e 3,5g de cinza em 40mL de água bideionizada; Solução 2: 3,5g de carvão e 10g de cinza em 40mL de água bideionizada.....</i>	<i>91</i>
<i>Tabela 17: Valores de pH medidos nas duas soluções contendo carvão de Candiota e água bideionizada pura adicionando-se ácido clorídrico 10 molar.....</i>	<i>92</i>
<i>Tabela 18: Resultados dos ensaios de adsorção das amostras de carvão. Valores de pH medidos no momento da coleta da solução. Concentrações de Cu, Pb, Ni, Cd e Hg em ppm nas soluções após a adsorção e na solução original. Retenção dos metais por adsorção em percentagem.....</i>	<i>93</i>

<i>Tabela 19. Dados de cinética de adsorção. Os valores de cada elemento representam a razão da porcentagem de adsorção dos ensaios de 48 e 6,5 horas em relação ao ensaio de 1 hora de duração. Note-se a forte dependência do tempo para a adsorção de Ni e Cd.....</i>	<i>95</i>
<i>Tabela 20: Resultados de adsorção de Cu por tempo. Valores de pH medidos no momento da coleta da solução. Concentrações de Cu em ppm nas soluções após a adsorção e na solução original. Retenção do Cu em porcentagem, em mg/L e em mgCu/gcarvão.....</i>	<i>95</i>
<i>Tabela 20: Continuação.....</i>	<i>96</i>
<i>Tabela 21: Resultado dos ensaios de adsorção de Cu em mg/g de carvão.....</i>	<i>97</i>
<i>Tabela 22: Resultados dos ensaios de adsorção para Pb por tempo de exposição. Valores de pH medidos no momento da coleta da solução. Concentrações de Pb em ppm nas soluções após a adsorção e na solução original. Retenção do Pb em porcentagem, em mg/L e em mgPb/gcarvão.....</i>	<i>103</i>
<i>Tabela 22: Continuação.....</i>	<i>104</i>
<i>Tabela 23: Resultado dos ensaios de adsorção de Pb em mg/g de carvão.....</i>	<i>104</i>
<i>Tabela 24: Resultados dos ensaios de adsorção para Ni por tempo de exposição. Valores de pH medidos no momento da coleta da solução. Concentrações de Ni em ppm nas soluções após a adsorção e na solução original. Retenção do Ni em porcentagem, em mg/L e em mgNi/gcarvão.....</i>	<i>109</i>
<i>Tabela 24: Continuação.....</i>	<i>110</i>
<i>Tabela 25: Resultado dos ensaios de adsorção de Ni em mgNi/gcarvão em função do tempo.....</i>	<i>110</i>
<i>Tabela 26: Resultados dos ensaios de adsorção para Cd por tempo de exposição. Valores de pH medidos no momento da coleta da solução. Concentrações de Cd em ppm nas soluções após a adsorção e na solução original. Retenção do Cd em porcentagem, em mg/L e em mgCd/gcarvão.....</i>	<i>114</i>
<i>Tabela 26: Continuação.....</i>	<i>115</i>
<i>Tabela 27: Resultado dos ensaios de adsorção de Cd em mg/g de carvão.....</i>	<i>116</i>
<i>Tabela 28: Resultados dos ensaios de adsorção de Hg em 48h de exposição. Valores de pH medidos na coleta da solução. Concentrações de Hg em ppm nas soluções após a adsorção e na sol. original. Retenção do Hg em porcentagem, em mg/L e em mgHg/gcarvão.....</i>	<i>120</i>
<i>Tabela 29: Resultado dos ensaios de permeabilidade nos carvões. Amostras com carvão em duas granulometrias e misturado com duas diferentes proporções de areia grossa. L e dH= dimensões apontadas na figura 20; I= gradiente hidráulico do ensaio, Q= vazão medida, A= área da seção do cano, k=coeficiente de permeabilidade das amostras.....</i>	<i>123</i>
<i>Tabela 30: Adsorção total dos metais Cu, Pb, Ni, Cd e Hg por uma Barreira Geoquímica constituída de carvão mais areia grossa (1:1) de dimensões 30,0m x 2,0m x 1,0m. Os valores de adsorção de cada metal (mg/g) foram compilados dos resultados dos ensaios de adsorção para as amostras com maior potencial adsortivo.....</i>	<i>124</i>
<i>Tabela 31: Gradiente hidráulico (i) e vazão (Q) para 48 e 24 horas de passagem de água por uma BGP de 100cm de largura constituída de carvão e areia grossa 1:1.....</i>	<i>124</i>
<i>Tabela 32: Durabilidade na adsorção de Cu, Pb, Ni, Cd e Hg de uma BGP com 100cm de largura, constituída de carvão e areia grossa 1:1 e gradientes hidráulicos (i) de 0,8 e 1,61. Em cm³ está o volume de água a 20mg/L de metal necessário para a saturação do carvão.</i>	<i>124</i>

Sumário

<i>1 Introdução.....</i>	<i>20</i>
1.1 Generalidades.....	20
1.2 Área de Estudos.....	20
1.3 O Carvão Mineral no Rio Grande do Sul: geologia, características e usos	23
<i>2. Revisão de Conceitos.....</i>	<i>28</i>
2.1 Carvão Mineral.....	28
2.2 Cinzas de Carvão.....	29
2.3 Barreiras Geoquímicas Permeáveis.....	30
2.4 Sorção.....	35
2.5 Remediação.....	37
2.6 Condutividade Hidráulica ou Permeabilidade (k).....	38
2.7 Cobre.....	39
2.8 Chumbo.....	40
2.9 Níquel.....	41
2.10 Cádmio.....	41
2.11 Mercúrio.....	42
<i>3. Materiais e Métodos.....</i>	<i>44</i>
3.1 Revisão Bibliográfica	44
3.2 Escolha das áreas de coleta.....	44
3.3 Mapeamento Geológico	44
3.4 Coleta de Amostras.....	44
3.5 Preparação das Amostras.....	46
3.6 Caracterização Mineralógica.....	47
3.7 Análises Químicas.....	49
3.7.1 Fluorescência de Raios X.....	49

3.7.2 Gravimetria.....	51
3.8 Ensaio de Adsorção.....	52
3.8.1 Preparação das Soluções.....	52
3.8.1.1 Ensaio de pH em soluções com carvões minerais e cinzas de carvão.....	52
3.8.1.2 Preparação do Adsorbato.....	54
3.8.2 Realização do Ensaio.....	55
3.9 Absorção Atômica	56
3.9.1 Emissão versus Absorção.....	57
3.9.2 Emissão Atômica.....	57
3.9.3 Absorção Atômica.....	58
3.9.4 Emissão Atômica versus Absorção Atômica.....	58
3.9.5 Instrumentação para Absorção Atômica.....	59
3.9.5.1 Espectrômetro de Feixe Simples.....	60
3.9.5.2 Espectrômetro de Feixe Duplo.....	60
3.9.5.3 Fontes de luz para Absorção Atômica.....	61
3.9.5.4 Lâmpadas de Catodo Oco (LCO).....	61
3.9.5.5 Lâmpadas Multi-elementares.....	62
3.9.5.5 Corrente da Lâmpada.....	63
3.9.5.6 Lâmpadas de Descarga sem Eletrodos (EDL).....	63
3.9.6 Sistema Nebulizador-Queimador.....	64
3.9.6.1 Produção do Vapor Atômico.....	64
3.9.6.2 Nebulização da amostra.....	65
3.9.6.3 Pérola de Impacto versus Flow Spoiler.....	66
3.9.6.4 Cabeçotes para o Queimador.....	67
3.9.7 Chama - Combustíveis e Oxidantes.....	67
3.9.7.1 Chama – Distribuição da população de átomos.....	69
3.9.8 Monocromador.....	69
3.10 Perda ao Fogo das Amostras de Carvão.....	70
3.11 Análise Granulométrica e Ensaio de Permeabilidade com Carvão.....	70
3.12 Análise da Viabilidade da Utilização de Carvão Mineral em Barreiras	
Geoquímicas Permeáveis.....	71
4 Resultados Obtidos.....	73
4.1 Mineralogia dos Carvões	73
4.2 Composição Química dos Carvões	79
4.3 Perda ao Fogo dos Carvões.....	90

<u>4.4 Ensaio de pH.....</u>	<u>93</u>
<u>4.5 Ensaio de Adsorção.....</u>	<u>96</u>
4.5.1 Adsorção de Cobre.....	99
4.5.2 Adsorção de Pb.....	106
4.5.3 Adsorção de Ni.....	113
4.5.4 Adsorção de Cd.....	118
4.5.5 Adsorção de Hg.....	124
4.5.6 Discussões.....	125
<u>4.7 Condutividade hidráulica das amostras de carvão e Aplicabilidade dos Carvões Minerai s em Barreiras Geoquímicas Permeáveis.....</u>	<u>127</u>
<u>5 Conclusões.....</u>	<u>130</u>
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</u>	<u>133</u>

1 Introdução

1.1 Generalidades

O uso do carvão como fonte energética ainda apresenta no Brasil alto potencial poluidor, que se manifesta desde a mineração, o beneficiamento e, principalmente, na sua combustão. A mineração de carvão pode alterar as concentrações de metais pesados e índices de pH em todos os compartimentos do ecossistema, não apenas das áreas mineradas, mas também das áreas adjacentes a usinas termoelétricas e indústrias que fazem uso do carvão, através de resíduos gerados pela sua combustão.

Há pouco estudo no sentido de reaproveitamento da escória de carvão, porém a cinza leve (volante), resultado da combustão do carvão em termoelétricas, já é utilizada amplamente na construção civil, principalmente como componente do cimento. A cinza pesada, que fica depositada no fundo das fornalhas de queima das termoelétricas, é aproveitada atualmente na reconstituição (preenchimento) das cavas de mineração. Este estudo verificou a possibilidade da utilização de carvão associado ou não a cinzas pesadas em barreiras geoquímicas como adsorvente de metais pesados. Esta pode ser uma forma de utilizar este material em substituição ao ora empregado (principalmente carvão vegetal moído), com o objetivo de reduzir custos financeiros e ambientais. Desta forma se obteria a chance de empregar uma matéria-prima barata e abundante para a confecção de barreiras reativas com eficiência comprovada.

Os testes de adsorção foram realizados no laboratório de geoquímica da UFRGS e os procedimentos adotados estão pormenorizados no capítulo 2. O carvão mineral, a partir dos dados obtidos neste trabalho, poderá ter outras utilidades além da geração de energia elétrica. Este conceito, indubitavelmente, valoriza os imensos depósitos presentes no Rio Grande do Sul e garante um futuro promissor para este material, já que cada vez mais se está buscando novas fontes de geração de energia, menos poluentes e, por vezes, mais baratas.

1.2 Área de Estudos

Os locais de coleta das amostras de carvão foram as jazidas do Leão I (Bloco Boa Vista), Candiota e Mina do Cerro (Unidade Palermo) e ainda amostras do Afloramento Marques, em Encruzilhada do Sul, todas localizadas no Rio Grande do Sul. Os critérios de escolha dos locais foram a variabilidade das características

químico-mineralógicas destas unidades e a facilidade de amostragem. As cinzas pesadas foram coletadas na termoelétrica de propriedade da Empresa Tractebel Energia, no município de Charqueadas, a cerca de 57 quilômetros de Porto Alegre. A relação das amostras de carvão coletadas estão na tabela 1e os locais de coleta estão expostos na figura 1.

Tabela 1: Amostras de carvão mineral estudadas.

AMOSTRA	DESCRIÇÃO	LOCAL
ML-C.I.	Run Of Mine (R.O.M) da Camada I	Mina do Leão I, Bloco Boa Vista
I-4500	Lavagem da camada I, 4500 Kcal/kg (cerca de 34% de cinzas na queima)	Mina do Leão I, Bloco Boa Vista
I-5200	Lavagem da camada I, 5200 Kcal/kg (cerca de 28% de cinzas na queima)	Mina do Leão I, Bloco Boa Vista
VN-S2	R.O.M. da camada S2	Mina do Leão I, Bloco Boa Vista
S2-4200	Lavagem da Camada S2, 4200 Kcal/kg (cerca de 40% de cinzas na queima)	Mina do Leão I, Bloco Boa Vista
Candi-01	R.O.M. do Banco Louco (BL)	Mina de Candiota
Candi-02	R.O.M. do Banco Superior da camada Candiota (BS)	Mina de Candiota
Candi-03	R.O.M. do Banco Inferior da camada Candiota (BI)	Mina de Candiota
MC-4200	Produto de lavagem, cerca de 40% de cinzas.	Mina do Cerro
AFM	Lajeado de carvão em leito de sanga (Formação Rio Bonito)	Afloramento Marques – Encruzilhada do Sul (UTM 349421E / 6648528N – sad69)

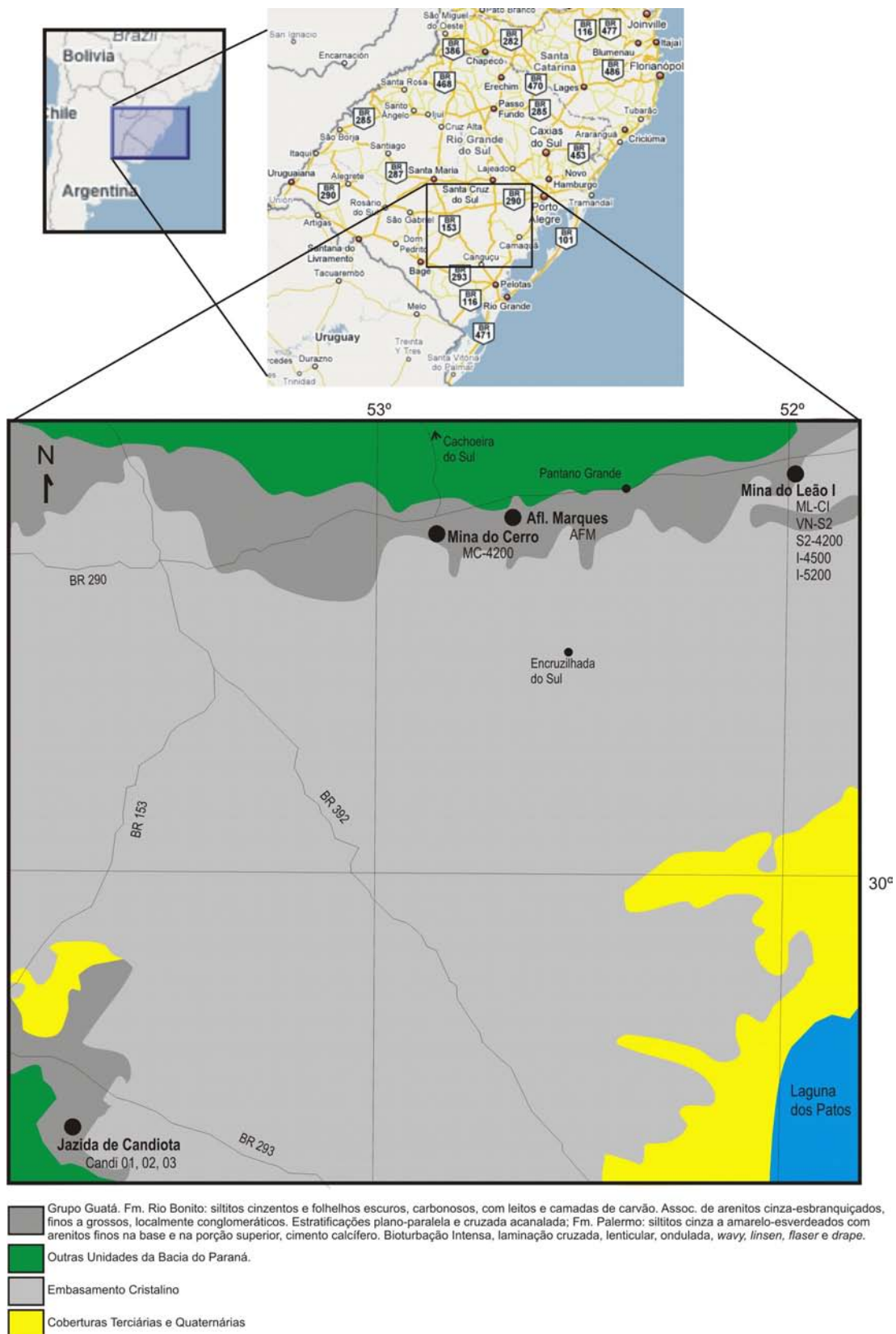


Figura 1: Localização das áreas estudadas. Mina de Candiota, Mina do Cerro, Afloramento Marques e Mina do Leão I. Modificado de CPRM (2000).

1.3 O Carvão Mineral no Rio Grande do Sul: geologia, características e usos

Segundo Borba (2001) as ocorrências significativas de carvão no Brasil são as camadas de carvão sub-betuminoso e betuminoso do flanco leste da Bacia do Paraná (Formação Rio Bonito, do Permiano Médio, parte do Grupo Guatá – Fig. 2). No Rio Grande do Sul as jazidas de carvão ocorrem associadas às rochas sedimentares desta formação orlando os bordos sudoeste, norte e nordeste do escudo. A amostragem de carvão para os ensaios tecnológicos realizados neste projeto ocorreu em três minas de carvão que extraem minério desta unidade no Rio Grande do Sul (Mina do Leão I, Mina do Cerro e Candiota), além de coleta no afloramento Marques, em Encruzilhada do Sul.

O Grupo Guatá é composto por arenitos finos a grosseiros, ortoquartzíticos a subarcoseanos, com cor branca a amarelo-clara, acamamento plano-paralelo e estratos cruzados acanalados de médio porte (Formação Palermo), associados a siltitos arenosos e folhelhos amarelados, folhelhos carbonosos e níveis de carvão, os quais, em direção ao topo, lateral e verticalmente, dão lugar a siltitos argilosos, cinza-escuro a amarelo-esverdeado quando alterados, com níveis bioturbados, laminação lenticular e cruzada de pequeno porte. A combinação destes siltitos e folhelhos compreende a Formação Rio Bonito (CPRM, 2000).

A Bacia do Paraná é uma bacia intracratônica rasa, de subsidência lenta e sem intervenção orogênica expressiva, com baixas taxas de pressão e temperatura (Borba, 2001). Segundo Gomes; Cruz & Borges (2003) a subsidência pouco pronunciada da Bacia do Paraná propiciou camadas de carvão verticalmente heterogêneas, pouco espessas e com baixa concentração de matéria orgânica comparativamente a outras bacias, particularmente às de regiões orogênicas do hemisfério norte, e a outras jazidas em bacias gonduânicas na África Meridional, Austrália e Índia.

		LITOESTRATIGRAFIA			
Cronoes		Rio Grande do Sul	Santa Catarina	Paraná	São Paulo
Quat.		Barreiras, Terraços Aluviões	Barreiras, Terraços Aluviões	Qha	Qha
Terc.		Associação litológica primária	Associação litológica primária	TQi	TQi Fm. Rio Claro
Cret.	Gr. Bauru				Fm. Marília
Juro.-Cretáceo	Gr. São Bento	Fm. Serra Geral	Fm. Serra Geral	Fm. Serra Geral	Fm. Serra Geral
		Fm. Botucatu	Fm. Botucatu	Fm. Botucatu	Fm. Botucatu
Triás.	Gr. São Bento	Mb. Sta. Maria Fm. Rosário do Sul			Fm. Pirambóia
	Gr. Passa Dois	Fm. Rio do Rasto Mb. Morro Pelado Mb. Serrinha	Fm. Rio do Rasto Mb. Morro Pelado Mb. Serrinha	Fm. Rio do Rasto Mb. Morro Pelado Mb. Serrinha	Fm. Corumbataí
Permiano	Gr. Passa Dois	Fm. Teresina	Fm. Teresina	Fm. Teresina	Fm. Teresina
		Fm. Serra Alta	Fm. Serra Alta	Fm. Serra Alta	Fm. Serra Alta
		Fm. Irati	Mb. Assistência Mb. Taquaral		
	Gr. Guatã	Fm. Palermo	Fm. Palermo	Fm. Palermo	
Carb. Sup.	Gr. Itararé	Fm. Rio do Sul	Fm. Rio do Sul	Fm. Rio do Sul	Fm. Tatui
			Mb. Siderópolis Mb. Paraguaçu Mb. Triunfo	Fm. Rio Bonito Mb. Paraguaçu Mb. Triunfo	Fm. Tietê
			Fm. Mafra	Fm. Mafra	Fm. Aquidauana
Devoniano	Gr. Paraná	Fm. Campo do Tenente	Fm. Campo do Tenente		Gr. Itararé
		Fm. Ponta Grossa	Fm. Ponta Grossa		
		Fm. Furnas	Fm. Furnas		Fm. Furnas
Embasamento pré-Gonduânico					

Figura 2: A Formação Rio Bonito na Coluna Estratigráfica da Bacia do Paraná conforme utilizada no Projeto “A Borda Leste da Bacia do Paraná: Integração Geológica e Avaliação Econômica” (Gomes *et. al.*, 2003b)

A Formação Rio Bonito foi depositada como conseqüência de flutuações regressivas no final do Eo-permiano (Idade Artinskiano de 275 a 270 M.a.), quando complexos deltaicos desenvolveram-se de leste para oeste, cobrindo toda a área central de Santa Catarina, com planícies costeiras no Rio Grande do Sul e Paraná (Fúlfaro & Petri, 1988). Sob o ponto de vista de sistemas deposicionais, as camadas de carvão foram depositadas em ambiente de lagunas, atrás de barreiras, numa costa dominada por ondas com influência das marés (Gomes; Cruz & Borges, 2003). Os teores de enxofre altos em muitas camadas foram propiciados pela ingressão de águas marinhas nas turfeiras, por rompimento ou destruição das barreiras. Algumas camadas e leitos de carvão foram depositados em planícies deltaicas ou aluviais, ou mesmo em leques aluviais, e são de importância secundária.

Segundo Gomes, *et al.* (2003), os sedimentos da Bacia do Paraná não sofreram dobramentos regionais após sua deposição, sendo sua conformação atual essencialmente originada por falhamentos e dobramentos de pequeno porte

associados, além de basculamentos de pequena amplitude que movimentaram rochas pré-gonduânicas durante e após a deposição de rochas sedimentares.

No RS, as jazidas de carvão mineral se formaram em turfeiras predominantemente subaquáticas, de *fácies* orgânicas límnicas, sendo formadas por vegetais pteridofíticos de porte arbustivo e herbáceo associados a gimnospermas arborescentes e algas. O desenvolvimento da vegetação foi condicionado pelas variações do nível da água nas turfeiras, proporcionando a deposição simultânea de matérias orgânicas e inorgânicas intimamente associadas e à oxidação dos detritos vegetais transportados para o interior das turfeiras. As camadas de carvão formadas sob estas condições geológicas apresentam-se enriquecidas em minerais (calcita, quartzo, pirita e outros, em especial argilominerais), os quais após a combustão do carvão originam as cinzas.

As camadas carboníferas formadas no Rio Grande do Sul são irregulares e de pequena espessura, com *rank* e *grade* de pobres a medianos. O *rank* do carvão é o grau de carbonificação que este carvão atingiu durante o processo de diagênese, e varia do linhito ao antracito (Fig. 3). O *grade* do carvão é dado pelo teor de cinzas, isto é, pelo teor de minerais não combustíveis presentes neste carvão. A diversidade dos macerais (mistura de compostos orgânicos) dos carvões explica-se pela heterogeneidade dos tecidos vegetais (esporos, folhas, madeiras, raízes, etc.) que deram origem a estes carvões (Leinz & Amaral, 1980).

Estágios de Rank (Científico)	Classificação Comercial Americana (ASTM)	% Carbono da Vitrina (% d.a.f.)	Matéria Volátil da Vitrina (% d.a.f.)	Umidade <i>in Situ</i> (%)	Poder Calorífico da Vitrina kcal/kg (a.f.)	Refletância da Vitrina	Importantes Características Microscópicas	Aplicabilidade dos Diferentes Parâmetros de Rank
<i>Peat</i>								
<i>Soft Brown Coal</i>	<i>Brown Coal</i>	60		75	4.000		Celulose livre. Detalhes do material da planta inicialmente existente muitas vezes reconhecíveis. Largos poros.	Umidade (<i>In Situ</i>) Poder Calorífico (d.f.)
<i>Hard Brown Coal</i>	<i>Lignite</i>		53	35	(7.200 Btu/lb)	0,3	Não há celulose livre. Estrutura da planta ainda reconhecíveis cavidades das células frequentemente vazias.	
<i>Brown Coal</i>					5.500		Gelificação marcada e compactação ocorrem. Forma-se a vitrinita	Refletância da Vitrina
<i>Hard Brown Coal</i>	<i>Sub-Bituminous Coal</i>	75	49	25	(9.900 Btu/lb)		Exinita de baixo poder refletor. A exinita aumenta marcadamente a refletância (Coalification Jump).	
<i>Hard Coal</i>	<i>High-Volatile Bituminous Coal</i>	77	42	8,1	7.000			Carbono
<i>Low Rank</i>	<i>Medium Volatile Bituminous Coal</i>				8.550	1,2	Exinitas não mais podem se distinguir das vitrinitas. (20% M.V.)	
<i>Hard Coal</i>	<i>Low Volatile B.C. Semi Anthracite</i>	87	29		8.650			Refletância da Vitrina
<i>High Rank</i>	<i>Anthracite</i>	91	8		(15.550 Btu/lb)	2,5	Refletância Pronunciada Anisotropia	
<i>Anthracite</i>	<i>Meta-Anthracite</i>							Difração de Raios-X (Rede Cristalina da Grafite)

Fonte: Luís Edmundo Soledade e Aaydyn P. Walkoff (CSN) *in*: Coqueificação - Ciclo de Palestras sobre Carvão, Porto Alegre, 1976.

Organ.:A.J.P. Gomes (2001)

d.a.f. = determinação em base seca, livre de cinzas ("ash free")

Observação: a classificação comercial americana é utilizada no mercado internacional do combustível.

Figura 3: Parâmetros de *Rank* usados nas Classificações dos Carvões

As reservas do Rio Grande do Sul se distribuem em uma compartimentação geográfico-geológica bem definida, com a jazida de Candiota, ao sul, possuindo cerca de 23% do volume cubado (Borba, 2001) e as demais jazidas localizadas na unidade geomorfológica conhecida genericamente como Depressão Central ou Periférica, entre os municípios de Charqueadas e São Sepé (Fig. 1).

Candiota é a principal jazida carbonífera brasileira, não só em termos de reservas como também por possuir camadas de carvão de alta espessura e grande continuidade com pequena cobertura, o que proporciona uma lavra em larga escala de alta rentabilidade. A principal camada, que leva o nome da própria jazida, tem cerca de 5 metros de espessura em média, com aproximadamente 10 metros de cobertura e uma área minerável de forma contínua a céu aberto calculada em torno de 4.400 hectares, conforme os últimos dados disponíveis (Fig. 4). Em compensação, tem um carvão energético pobre, que não admite beneficiamento nem transporte, precisando ser usado na forma de R.O.M. (Run-of-Mine, carvão bruto, sem beneficiamento) e na boca da mina.

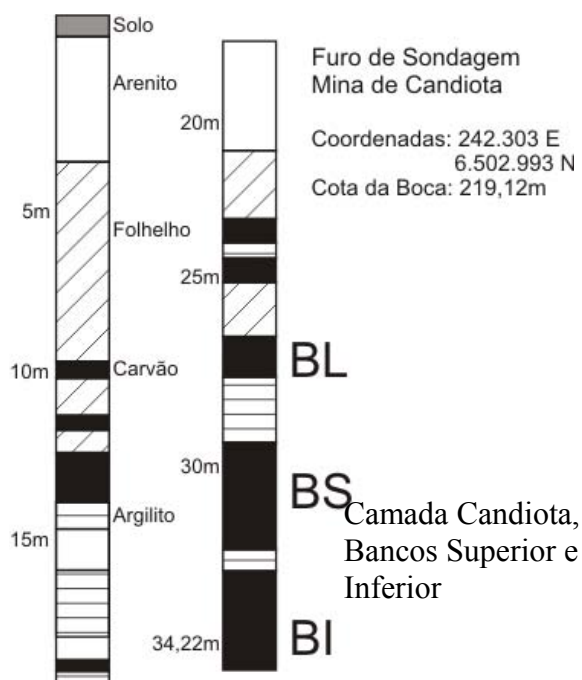


Figura 4: Perfil de furo de sondagem em Candiota (Fonte: relatórios internos da Companhia Riograndense de Mineração)

As jazidas Mina do Leão I e Mina do Cerro estão na região do Baixo Jacuí, na parte central do Rio Grande do Sul, a oeste da cidade de Porto Alegre. Nesta região a soma das reservas de todas as minas correspondem a cerca de 39% das reservas medidas oficiais brasileiras (2.858.462.995 t) e 26% das provadas e prováveis (241.010.000 t) (Borba, 2001), com um carvão energético de pobre a

média qualidade, que admite algum beneficiamento e transporte de curta distância. São jazidas problemáticas, de camadas carboníferas finas (aproximadamente 1,5 metros em média nas áreas consideradas mineráveis) e irregulares, em sua maioria de lavra subterrânea, apenas com partes restritas a céu aberto, o que dificulta seu aproveitamento em grande escala.

2. Revisão de Conceitos

2.1 Carvão Mineral

Segundo Abreu (1973) o carvão mineral é uma rocha sedimentar combustível, formada a partir de determinados vegetais encontrados em diferentes estados de conservação e tendo sofrido soterramento e compactação em bacias originalmente pouco profundas, possuindo teores de carbono, oxigênio e hidrogênio variável de acordo com os diversos estágios de transformação da planta em carvão (Fig. 5). Na carbonificação há um aumento no teor de carbono e diminuição dos teores de oxigênio e hidrogênio nas sucessivas etapas do processo, assim, progressivamente temos: turfa, linhito, hulha, antracito e grafite. Para a formação do carvão são necessárias várias condições conjugadas, tais como: desenvolvimento de uma vegetação continental, a qual permite acúmulo em grande quantidade de substância vegetal; condições de proteção contra a decomposição total da matéria orgânica; cobertura imediata pelo corpo de água; e, após o acúmulo subaquoso, deve ocorrer o sepultamento contínuo e prolongado por sedimentos, preferencialmente por argila e silte, durante um longo tempo (milhões de anos).

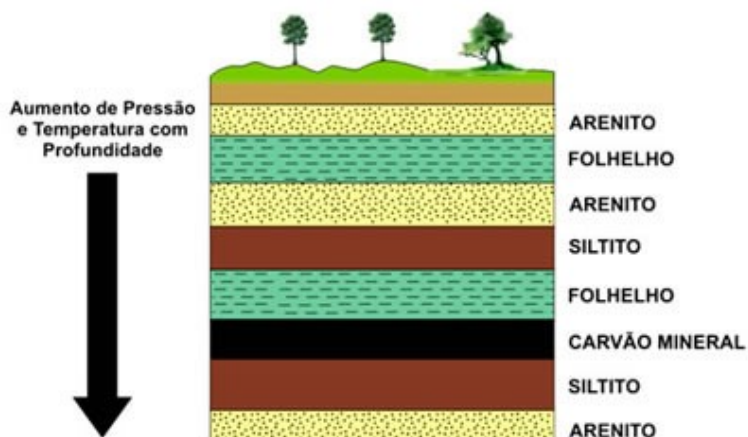


Figura 5: Plantas morrem e formam uma massa de matéria vegetal em decomposição. Num processo de soterramento por várias camadas de sedimentos, essa matéria vegetal é transformada, sob ação de temperatura e pressão, em carvão mineral. Fonte: <http://www.brascook.com.br/html/carvao.htm>

Outro processo geológico de grande importância na formação de grandes jazidas de carvão mineral é a atuação de processos tectônicos (dobramentos e falhamentos), os quais, inicialmente, podem dar origem a condições para a formação de turfeiras, e, posteriormente, ocasionar movimentação das camadas de carvão já formadas, posicionando o minério tanto em superfície como em grandes profundidades (Fig. 6).

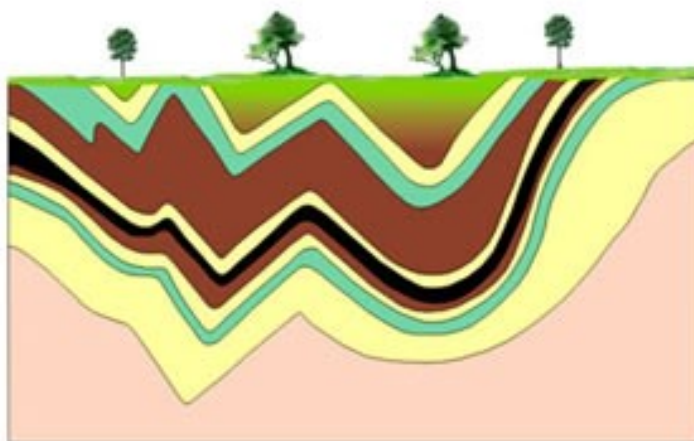


Figura 6: Movimentos tectônicos provocam dobramentos e/ou falhamentos nas camadas de rocha e de carvão mineral. Por essa razão, o carvão mineral pode ser encontrado tanto em superfície como em camadas mais profundas. Fonte: <http://www.brascook.com.br/html/carvao.htm>

2.2 Cinzas de Carvão

Os carvões do Rio grande do Sul apresentam *rank* (grau de carbonificação que este carvão atingiu durante o processo de diagênese) e *grade* (teor de minerais não combustíveis presentes neste carvão) de pobre a medianos, gerando um alto teor de cinzas quando da combustão. A cinza de carvão pode ser subdividida em: escória (cinzas originadas na queima e gaseificação do carvão granulado em grelhas móveis, que são retiradas do fundo das fornalhas); cinza pesada (de granulometria mais grossa, que caem para o fundo das fornalhas e gaseificadoras, sendo freqüentemente retiradas por fluxo de água); e cinza leve, também denominada cinza volante (partículas extremamente finas que são arrastadas pelos gases gerados em gaseificadores industriais).

Geoquimicamente, estudos sobre os elementos traços durante a combustão do carvão mostraram que seu comportamento está relacionado às afinidades e concentrações nas diferentes fases constituintes do carvão. A volatilidade depende além das afinidades e concentrações geoquímicas dos elementos traços, da tecnologia de combustão, temperatura, tempo de exposição e forma de geração de cinza. Embora o controle de particulados nas termoelétricas (precipitadores eletrostáticos, filtros, ciclones) apresente alta eficiência de retenção (freqüentemente maior que 99,9%), consideráveis quantidades de partículas finas inaláveis (< 10µm) são emitidas para a atmosfera uma vez que a eficiência de tais tecnologias é reduzida para este tamanho de partícula. Este material é considerado altamente poluente devido à elevada superfície específica, o que favorece a

adsorção dos elementos traços durante o resfriamento dos gases de combustão (Quero *et al.*, 1995).

Segundo Sanchez *et al.* (1994), os elementos traços presentes no carvão não se distribuem igualmente nos subprodutos da combustão – cinzas leves e de fundo. Certos elementos (Ni, Cr, Cd, Co, Pb) concentram-se, preferencialmente, na superfície das partículas mais finas devido ao mecanismo de volatilização-condensação e à alta energia superficial destas partículas. Elementos que possuem afinidade geoquímica com sulfetos e matéria orgânica são, geralmente, volatilizados durante a combustão (Querol *et al.*, 1995). Entretanto, se estes elementos não forem volatilizados, poderão estar presentes nas cinzas, principalmente na forma de óxidos e sulfatos, sendo, portanto, facilmente extraíveis dos resíduos nos processos de solubilização e lixiviação.

Eary *et al.* (1990) destacam a importância da variável pH, sendo considerada fator principal no controle da solubilidade de diversos resíduos e, conseqüentemente, nas características dos lixiviados. O pH dos lixiviados depende da composição das cinzas, podendo variar durante o tempo de acordo com as reações de solubilização e precipitação de minerais atuantes. Rejeitos de carvões enriquecidos em enxofre produzem lixiviados com baixo pH, enquanto que rejeitos de carvões com baixo conteúdo de enxofre freqüentemente produzem lixiviados alcalinos devido à rápida dissolução dos óxidos constituídos por elementos alcalinos e alcalino-terrosos quando expostos à água.

2.3 Barreiras Geoquímicas Permeáveis

Em áreas onde a água subterrânea apresenta contaminação causada pelas mais diversas atividades antrópicas se faz necessária uma intervenção no sentido de minimizar ou eliminar a pluma contaminante. A Barreira Geoquímica Permeável (BGP) é uma zona construída de material reativo instalada em um aquífero que remove a contaminação da água subterrânea que flui através dela (Morrison *et al.*, 2002). Uma variedade de BGPs tem sido desenvolvidas e demonstradas para um efetivo tratamento de metais dissolvidos. Estas barreiras usam uma variedade de mecanismos químicos e biológicos para remover contaminantes, os quais incluem redução de sulfatos via reações biológicas, precipitação redutiva, precipitação alcalina, precipitação por absorção e adsorção (Morrison *et al.*, 2002). A eficiência da barreira vai depender do material utilizado e da forma de construção.

Antes da instalação de uma barreira geoquímica deve ser feito um estudo do fluxo da água subterrânea para estimar o local mais adequado para a obra, respeitando o gradiente hidráulico do local. Uma BGP pode ser uma trincheira preenchida por material reativo, uma rede de poços perpendicular ao fluxo subterrâneo para injeção de material reativo ou poços de sucção que vão bombear a água contaminada para a superfície para então passar por filtros com material reativo e após ser lançada na superfície (Fig. 7). Entre estes métodos o mais adequado para muitos casos é a trincheira, por possibilitar a ocupação do solo acima da área contaminada durante a remediação e por evitar o contato de trabalhadores com o material contaminado.

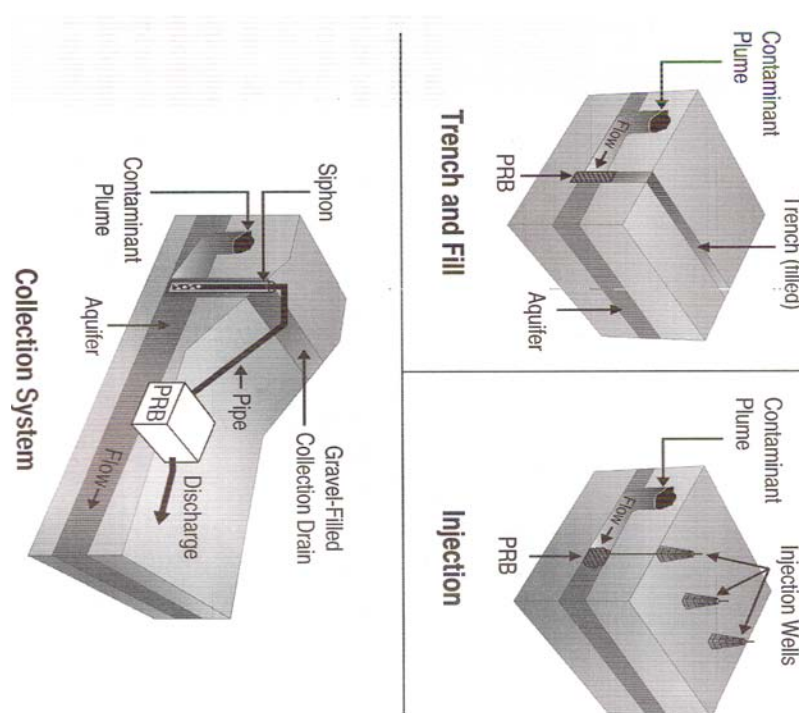


Figura 7: Alguns tipos de BGPs. Fonte: Morrison *et al.*, 2002.

Diversos materiais reativos têm sido utilizados em BGPs, cada qual com características diferentes quanto ao foco (contaminantes sobre os quais é efetivo), ao custo de utilização e quanto à durabilidade da eficiência. Entre os mais utilizados atualmente são: calcário (principalmente em área onde a água apresenta pH ácido, o calcário eleva o pH possibilitando a precipitação dos metais); argilas (que retêm metais por sorção, mas apresenta baixos índices de permeabilidade); ferro de valência zero ou ZVI (utilizado em áreas contaminadas por solventes orgânicos clorinados, cromo, urânio, nitratos e sulfatos); zeolita (aluminossilicato hidratado com uma grande área superficial interna denotando um grande poder de adsorção e troca iônica, utilizada para contaminantes inorgânicos); carvão vegetal ativado (na

adsorção de metais); óxido de ferro; e apatita (ideal para estabilizar muitos metais – Pb, Zn – e radionuclídeos - U, Sr, - por que instiga a nucleação heterogênea de fases metal-apatita sob condições ambientais).

Diversos estudos no sentido de caracterizar o poder de adsorção de metais por algum material sintético ou natural já foram realizados. Rocha *et al.* (2006) realizou ensaios de adsorção de Cu com carvões ativados de endocarpo de noz de macadâmia (EMC), de semente goiaba (SGC) e de carvões ativados industriais (CAI) misturando 1,00 g de material adsorvente em 50mL de solução a 100 mg/L de Cu^{2+} e obteve os resultados mostrados na figura 8.

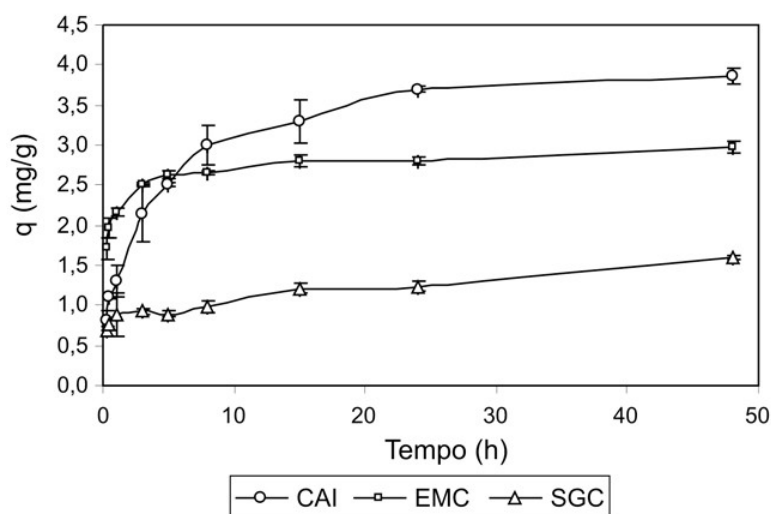


Figura 8: Quantidade de Cu^{2+} adsorvido (50 mL de Cu^{2+} a 100 mg/L por 1 g de material adsorvente) em função da variação do tempo à temperatura ambiente para endocarpo de noz de macadâmia (EMC), semente goiaba (SGC) e carvões ativados industriais (CAI). De Rocha *et al.* (2006).

Pimentel *et al.* (2006) realizou ensaios de adsorção de chumbo (II) com Xisto Retortado, que na verdade são folhelhos dos quais foi retirado o óleo (hidrocarbonetos) disseminado através do método de retortagem para ser utilizado em termoelétricas. O material foi utilizado como adsorvente em ensaios de batelada cuja coleta se deu após 7 horas de contato entre o adsorvente e o adsorbato. Os resultados estão mostrados na figura 9. Percebe-se que o máximo de adsorção se deu em pH próximo a 5,5 e a proporcionalidade entre quantidade de adsorvente e percentual de adsorção. O autor justifica o comportamento da adsorção com o pH da seguinte forma:

A valores maiores de pH, os íons começam a precipitar na forma de hidróxidos metálicos. Uma das explicações para este comportamento segue que em baixos valores de pH a superfície tem densidade de carga altamente positiva e sob estas condições

a adsorção de metais será dificultada devido à competição com os íons H^+ . Com o aumento do pH, a densidade de carga negativa da superfície do adsorvente aumenta, resultando numa menor repulsão eletrostática entre a superfície e o íon metálico, como também, um decréscimo na competição entre o próton e o metal pelo mesmo grupo funcional e conseqüentemente aumentando a adsorção (Pimentel *et al.*, 2006).

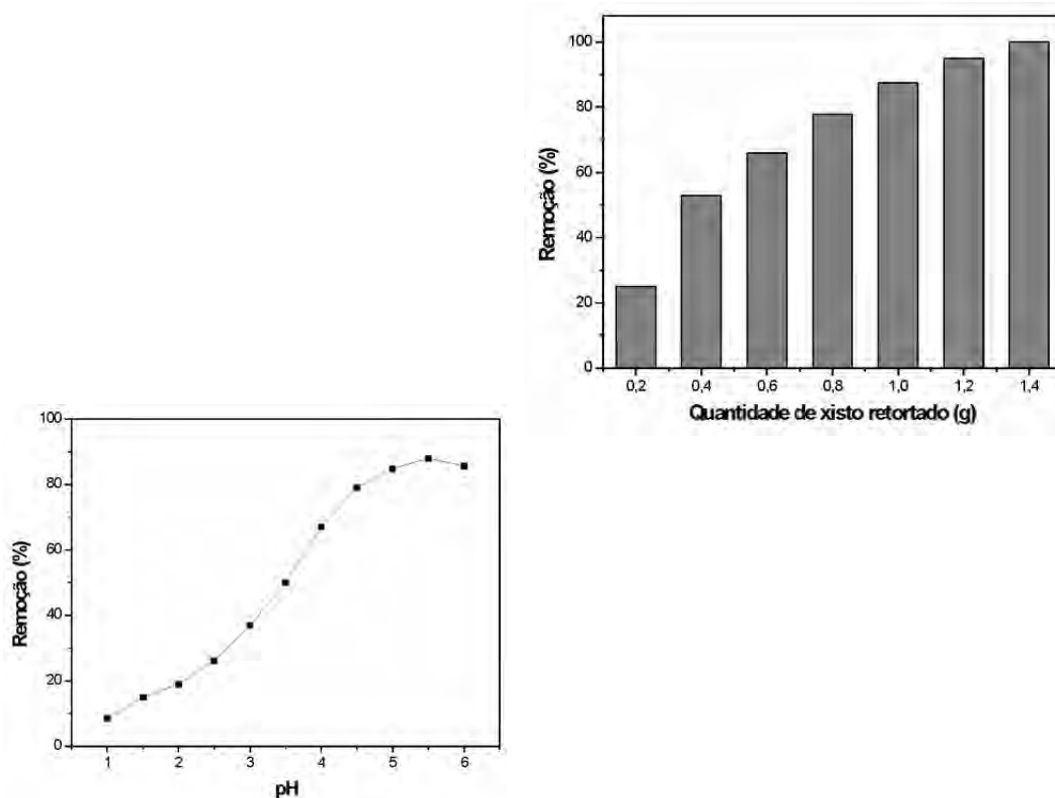


Figura 9: Porcentagem de remoção de Pb^{2+} em função do pH (à esquerda) e da quantidade de adsorvente (à direita). De Pimentel *et al.* (2006).

Baroni *et al.* (2005) testou a quitosana (polib-(1-4)-2-amino-2- desoxi-D-glicose]), também chamada de D-glucosamina, preparada por desacetilação da quitina, um componente principal de carapaças de crustáceos e o segundo biopolímero mais abundante na natureza, na adsorção de Cr total e Cr (VI) em amostras aquosas sintéticas. Também foram testadas duas variações químicas da quitosana: modificação química feita com epícloridrina (1-cloro-2,3- epoxipropano) e com glutaraldeído (1,5-pentanodial), ocorre nos grupos hidroxila e amino, respectivamente. No ensaio foi utilizado o método leito fixo que, simplificada, consiste em passar o adsorbato por uma câmara preenchida por membranas do material adsorvente (poroso) em uma vazão fixa (neste caso 2,7 e 5,5 mL/min) e coletar-se amostras do fluido aquoso após atingir-se a máxima adsorção. Os resultados estão mostrados na tabela 2.

Tabela 2: Resultado dos ensaios de adsorção de Cr realizados por Baroni *et al.* (2005).

Reticulação	Q (mg/g)
Condição I – 100ppm de Cr / Q = 2,7mL/min	
Natural	2,674
Epicloririna	1,968
Glutaraldeído	4,108
Condição II – 50ppm de Cr / Q = 2,7mL/min	
Natural	0,519
Epicloridrina	0,670
Glutaraldeído	1,375
Condição III – 50ppm de Cr / Q = 5,5 mL/min	
Natural	0,429
Epicloridrina	0,679
Glutaraldeído	1,322

Alessandretti; Rabelo & Soler (2005) testaram em ensaios de batelada a capacidade de adsorção de Pb e Cd por aguapés e algas secos e triturados e chegou aos resultados expostos na figura 10.

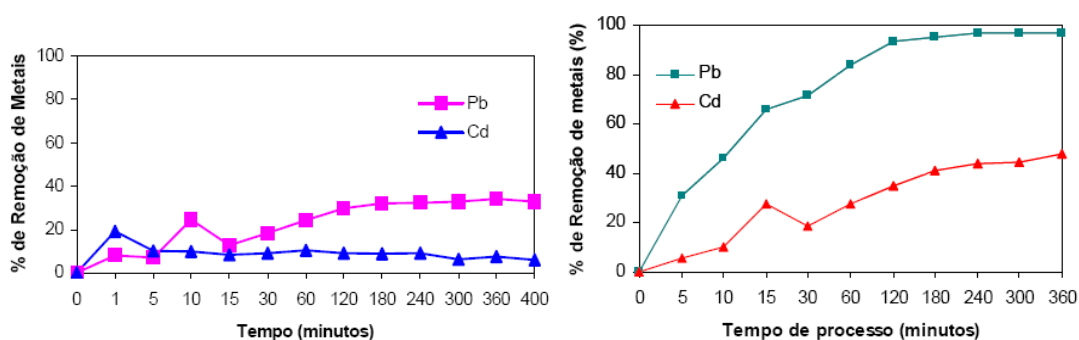


Figura 10: Resultados dos ensaios de adsorção por aguapés em concentração inicial de Pb e Cd a 100mg/L (esquerda) e algas em concentração inicial de Pb e Cd a 20mg/L (direita).
Fonte: Alessandretti; Rabelo & Soler (2005).

Lamim *et al.* (2001) realizaram ensaios de adsorção de Cu e Zn por turfas da região litorânea (coletadas em Arraial do Cabo, na Região dos Lagos, RJ, em três profundidades - 20, 50 e 70 cm). Para o ensaio transferiram-se 10 mL de suspensão de turfa (contendo 0,5 g de turfa em 1000 mL de água deionizada, em pH 4,0), para tubos de centrífuga de 50 mL e adicionaram-se 10 mL de solução 5×10^{-4} mol/L de cobre ou zinco, na forma de nitratos. Ajustou-se o pH das suspensões para 7,0, com solução de NaOH 0,01 mol/L. Promoveram-se agitações manuais dos tubos a intervalos de 2 horas, sendo que a cada 4 horas, uma das misturas era filtrada em papel de filtro, determinando-se, em seguida, a concentração dos metais

nas soluções. O tempo máximo avaliado foi de 22 horas. Os resultados destes ensaios estão demonstrados na figura 11.

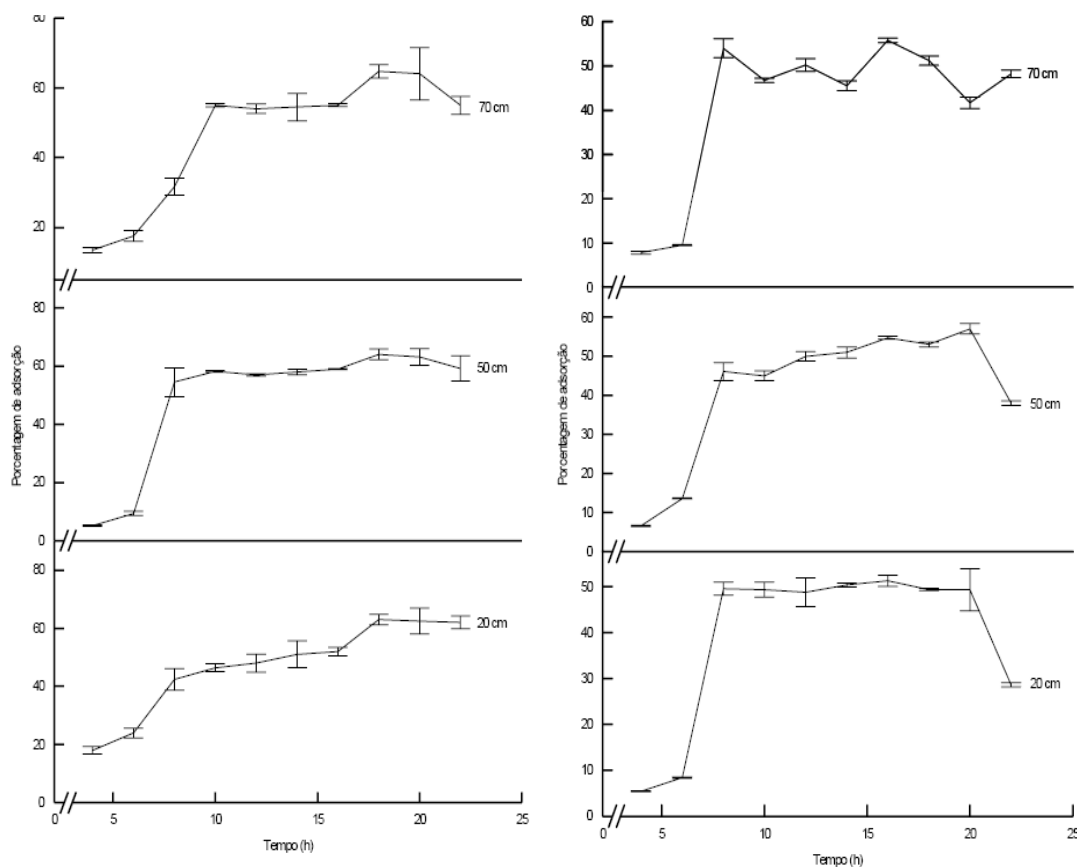


Figura 11: Resultado dos ensaios de adsorção de Zn (esquerda) e Cu (direita) por turfa coletada em três profundidades distintas. Fonte: Lamim *et al.* (2001).

2.4 Sorção

Sorção pode ser descrito como o processo no qual há captura de alguma substância de uma fase por outra. Pode ser subdividido em Absorção ou Troca Iônica e Adsorção.

A absorção ou troca iônica é o processo no qual há troca entre elementos (íons) de uma fase (normalmente aquosa) por outra (sólida). No caso de minerais como absorventes, elementos de raio iônico semelhante podem ser trocados entre a solução circundante e o mineral. Este elemento então fará parte da estrutura cristalina do mineral, o que determina o caráter intenso desta reação.

Adsorção é um processo no qual um espécie química aquosa se liga a uma superfície sólida (Morrison *et al.*, 2002). A mudança na concentração de uma dada substância na interface quando comparada com as fases vizinhas é referida a adsorção (Dabrowski, 2001). Segundo Almeida (2003) o processo de adsorção

pode ser subdividido em quatro tipos: adsorção física ou fisissorção, adsorção química ou quimissorção, adsorção de troca iônica e adsorção específica, que pode ser por bioafinidade ou por exclusão de tamanho. No caso dos carvões o processo que poderá ocorrer nos ensaios de adsorção será, principalmente, a fisissorção. Segundo o mesmo autor a adsorção física ocorre apenas e unicamente em função de um campo de forças de natureza física entre o adsorvente e o adsorbato. Estas forças, usualmente denominadas de forças de *van der Waals*, são de intensidade fraca ou moderada. O equilíbrio é usualmente fraco e reversível, uma vez que a energia requerida para a dessorção (processo inverso à adsorção) é pequena.

No solo há dois mecanismos de retenção dos metais-traço. Primeiro, o metal pode ser retido por adsorção envolvendo esferas de complexação internas ou externas com superfícies de minerais e compostos orgânicos. Segundo, o metal pode ser retido por coprecipitação. Os três tipos de coprecipitação são inclusão, adsorção e formação de solução sólida. Cada elemento traço pode coprecipitar em minerais de modos diferentes – a tabela 3 contém alguns exemplos de elementos traço e suas formas de coprecipitação e a tabela 4 apresenta os elementos coprecipitados em alguns minerais secundários comuns em solos e na matéria orgânica.

Tabela 3: Elementos traços coprecipitados com minerais secundários do solo e matéria orgânica. Fonte: Sposito, 1989.

Solid	Coprecipitated trace elements
Fe and Al oxides	B, P, V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, As, Se
Mn oxides	P, Fe, Co, Ni, Zn, Mo, As, Se, Pb
Ca carbonates	P, V, Mn, Fe, Co, Cd
Illites	B, V, Ni, Co, Cr, Cu, Zn, Mo, As, Se, Pb
Smectites	B, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb
Vermiculites	Ti, Mn, Fe
Organic matter	Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb

Tabela 4: Ocorrência de elementos traços em minerais primários. Fonte: Sposito, 1989

Element	Principal modes of occurrence in primary minerals
B	Tourmaline [$\text{NaMg}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH},\text{F})_4$]; isomorphic substitution for Si in micas
Ti	Rutile (TiO_2) and ilmenite (FeTiO_3); oxide inclusions in silicates
V	Isomorphic substitution for Fe in pyroxenes and amphiboles and for Al in micas; substitution for Fe in oxides
Cr	Chromite (FeCr_2O_4); isomorphic substitution for Fe or Al in other minerals of the spinel group
Co	Isomorphic substitution for Mn in oxides and for Fe in pyroxenes, amphiboles, and micas
Ni	Sulfide inclusions in silicates; isomorphic substitution for Fe in olivines, pyroxenes, amphiboles, micas, and spinels
Cu	Sulfide inclusions in silicates; isomorphic substitution for Fe and Mg in olivines, pyroxenes, amphiboles, and micas, and for Ca, K, or Na in feldspars
Zn	Sulfide inclusions in silicates; isomorphic substitution for Mg and Fe in olivines, pyroxenes, and amphiboles, and for Fe or Mn in oxides
As	Arsenate minerals: $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$, etc.
Se	Selenide minerals; isomorphic substitution for S in sulfides; iron selenite
Mo	Molybdenite (MoS_2); isomorphic substitution for Fe in oxides
Cd	Sulfide inclusions and isomorphic substitution for Cu, Zn, Hg, and Pb in sulfides
Pb	Sulfide and phosphate inclusions; isomorphic substitution for K in feldspars and micas, for Ca in feldspars, pyroxenes, and phosphates, and for Fe and Mn in oxides

A natureza dos processos de adsorção para íons não especificamente adsorvidos é dependente apenas da carga relativa do metal em solução e da carga da superfície. Para íons especificamente adsorvidos a extensão da adsorção depende da constante de formação do complexo e do pH do solo. Metais alcalinos e alcalinos terrosos, tais como Na, Ca e Mg, são fixados no solo principalmente por troca catiônica envolvendo fraca associação eletrostática com as partículas do solo. Elementos hidrolisáveis tais como os metais de transição e terras-raras, podem formar esferas internas de complexação com óxidos, óxidos-hidróxidos e hidróxidos, e assim são fortemente presos ao solo. A complexação com substâncias húmicas é muito importante para os metais que formam forte associação com oxigênio e enxofre. Estes metais incluem muitos cátions radioativos como Hg, Cu e Al.

2.5 Remediação

Remediação é processo de recuperação de uma área contaminada química, biológica ou fisicamente por processos antrópicos através de um ou mais métodos artificiais (voluntariamente provocados) que objetivam descontaminar ou acelerar a sua descontaminação. Os métodos adotados podem envolver a remoção física de

materiais poluentes ou o tratamento das fases poluídas (solo e águas, por exemplo). A remediação visa reduzir os índices de poluição na área contaminada para eliminar riscos de saúde a população e tentar restabelecer o equilíbrio do ecossistema como um todo.

Vários são os métodos empregados dependendo de cada caso. Para a remediação de águas subterrâneas contaminadas podem ser utilizados, dentre outros, Barreiras Reativas Permeáveis (PRBs) e sistemas de *Pump and Treat*, que consiste no contínuo bombeamento da água subterrânea através de uma rede de poços até a superfície para então ser tratada e devolvida ao ambiente. Este processo, por envolver a perfuração e instalação de poços e de um sistema de tratamento, tende a ser muito oneroso.

2.6 Condutividade Hidráulica ou Permeabilidade (k)

A permeabilidade é a medida da capacidade de um material (solo ou rocha) para transmitir fluidos. A permeabilidade absoluta é uma característica intrínseca do meio poroso em transmitir fluidos. Quando mais de um fluido preenche os poros de um material, a presença das demais fases interfere no escoamento de uma fase fluida. Denomina-se permeabilidade efetiva a capacidade de escoamento de uma fase fluida em presença de outras fases. É uma característica tanto do meio quanto da influência das demais fases no escoamento de um fluido. Permeabilidade relativa é a permeabilidade efetiva normalizada por um valor característico da permeabilidade, ou seja é o valor da permeabilidade efetiva dividido por uma medida de permeabilidade, geralmente a permeabilidade absoluta.

A permeabilidade do solo é representada pelo coeficiente de permeabilidade K , que pode ser obtido em laboratório através de dois tipos de ensaios ou em campo. Para materiais granulares de alta permeabilidade é utilizado do ensaio de permeabilidade de carga constante e para os materiais de baixa permeabilidade é realizado o ensaio de carga variável. Consiste, basicamente, em medir a velocidade de percolação da água em uma determinada amostra, considerando-se em escoamento laminar. O coeficiente de permeabilidade pode sofrer modificações consideráveis em função do índice de vazios do material e da temperatura da água do ensaio. Normalmente, o índice de vazios tem uma correlação direta com a permeabilidade. Caso haja aumento de temperatura da água, haverá a redução da sua viscosidade e, com isso, a água fluirá mais facilmente pelos vazios da amostra, diminuindo o tempo gasto para atravessá-la.

O coeficiente de permeabilidade, ou condutividade hidráulica, é um índice empregado para estabelecer parâmetros de permeabilidade dos solos (K). Resumidamente, é um valor que representa a velocidade com que a água atravessa uma amostra. Como este índice é bastante pequeno numericamente, foi convencionado expressar seu resultado em forma de potenciação. O K poderá ser determinado em laboratório ou campo além de ser estimado através da equação empírica (Lei de Darcy):

$$K = (Q) / (A \times i) , \text{ onde:}$$

Q = Vazão Medida no Ensaio (cm³/s)

K = Coeficiente de permeabilidade da amostra (cm/s).

i = Gradiene hidráulico do ensaio (sem unidade)

A = Área da amostra onde flui a água. (cm²)

A tabela 5 apresenta os valores médios de coeficientes de permeabilidade de alguns tipos de solos.

Tabela 5: Exemplos de Coeficiente de Permeabilidade para os diferentes tipos de solo.

TIPO DE SOLO	K (cm/s)	CLASSIFICAÇÃO QUANTO A PERMEABILIDADE
Pedregulhos	>10 ⁻¹	Alta
Areias	10 ⁻¹ a 10 ⁻³	Média
Siltes e Areias Argilosas ou Siltosas	10 ⁻³ a 10 ⁻⁵	Baixa
Argilas Siltosas	10 ⁻⁵ a 10 ⁻⁷	Muito Baixa
Argilas	<10 ⁻⁷	Baixíssima

2.7 Cobre

O cobre é considerado elemento essencial à nutrição de plantas, porém quando presente em altas concentrações no solo pode apresentar caráter tóxico. O elemento pode estar presente em resíduos urbanos e industriais e compostos organo-metálicos, como agro-químicos, largamente utilizados na agricultura. Ainda, fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas podem apresentar concentrações elevadas do metal. O uso contínuo destes componentes na agricultura pode causar o acúmulo de cobre no solo, tornando-o tóxico às plantas, aos animais e ao homem. No solo, o elemento pode se encontrar complexado com a fração orgânica

e a inorgânica. Diversos compostos solúveis e insolúveis são capazes de reagir com o cobre, e sua concentração na fase líquida é determinada pela solubilidade da forma menos solúvel presente no sistema. Assim como outros metais pesados, o cobre tem sua solubilidade controlada por um conjunto de reações químicas que ocorrem na superfície dos colóides partículas sólidas. Essas reações compreendem fenômenos de adsorção/dessorção, precipitação e complexação. Os óxidos de alumínio, ferro e manganês e os grupos funcionais ácidos da matéria orgânica compreendem as superfícies reativas mais representativas, por apresentarem as maiores superfícies específicas e, portanto, os maiores pontos de contatos com a solução do solo. Pode-se considerar que as reações de adsorção que ocorrem na interface sólido-líquido são importantes mecanismos controladores da atividade química de cobre não apenas na solução do solo, mas também em corpos de águas naturais. O grau de adsorção dependerá da eletronegatividade das partículas do solo e do potencial de ionização dos íons adsorvidos. Outra propriedade conhecida é que o cobre combina com ligantes para formar complexos e quelatos estáveis, sendo, portanto, passível de formá-los com os radicais orgânicos da matéria orgânica do solo. Ainda, em valores de pH elevados, o cobre pode formar hidróxidos e precipitar. No caso de solos muito intemperizados, como os ácidos, com predominância de mineralogia oxidica na fração argila, as reações de adsorção de cobre tem características distintas. Mesmo quando os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio estão presentes em baixas porcentagens no solo, os mesmos proporcionam substancial efeito na adsorção de cobre, haja vista a acentuada afinidade do metal pela superfície reativa desses componentes.

2.8 Chumbo

Chumbo é um dos elementos traços mais abundantes, tendo uma concentração média de 10 a 20 mg/Kg no solo. O conteúdo natural de Pb no solo está fortemente relacionado ao material de origem, sendo em geral ligeiramente mais elevado em solos derivados de rochas máficas. O teor de Pb no solo é muito influenciado por atividades antropogênicas e pelo transporte do metal através do ar, oriundo de várias fontes. O chumbo pode coprecipitar por substituição isomórfica por K em feldspatos e micas, por Ca em feldspatos, piroxênios e fosfatos, e por Fe e Mn em óxidos.

Este elemento também é um metal pesado danoso à saúde humana. A absorção de Chumbo pelo homem pode ocorrer pelas vias respiratórias, oral ou cutânea e depende de vários fatores, como a forma física e química em que se

encontra o metal e a concentração, assim como a idade, o estado geral e a atividade metabólica do indivíduo.

2.9 Níquel

O níquel é um metal abundante em rochas básicas e ultrabásicas, tendo como minerais mais os sulfetos (millerita e pentlandita), que se apresentam associados a outros sulfetos metálicos freqüentemente acompanhados de cobre e cobalto. Os sulfetos são os principais minerais de minério de níquel, contribuindo com mais de 90% do níquel extraído. O outro mineral importante é a garnierita, um silicato hidratado de níquel e magnésio, que se encontra associado às rochas ultrabásicas (peridotitos), concentrando-se por processos de intemperismo nas partes alteradas, onde forma veias e bolsas de cor verde maçã.

O metal é muito usado sob a forma pura, para fazer a proteção de peças metálicas, pois oferece grande resistência à oxidação. Suas principais aplicações são em ligas ferrosas e não-ferrosas para consumo no setor industrial, em material militar, em moedas, em transporte/aeronaves, em aplicações voltadas para a construção civil e em diversos tipos de aços especiais, altamente resistentes à oxidação, como os aços inoxidáveis, bem como em ligas para o fabrico de ímãs, em ligas elétricas, magnéticas e de expansão, ligas de alta permeabilidade, ligas de cobre-níquel, tipo níquel-45, e em outras ligas não ferrosas. A niquelagem de peças é feita por galvanoplastia, usando banhos de sais de níquel.

A exposição ao metal níquel e seus compostos solúveis não deve superar aos 0,05 mg/cm³, medidos em níveis de níquel equivalente para uma exposição laboral de 8 horas diárias e 40 horas semanais. As pessoas sensíveis podem manifestar alergias ao níquel. Intoxicações mesmo leves por níquel podem causar como sintomas apatia, diarreia, dores de cabeça, febre, insônia e náuseas.

2.10 Cádmio

Este elemento é conhecido por ser muito nocivo à saúde humana, principalmente se ingerido nas primeiras fases de desenvolvimento (até os 12 anos). O Cádmio introduzido no organismo humano via oral é pouco absorvido: ~95% são eliminados pelo organismo. Porém o restante se acumula nos rins e no fígado, onde foi detectado que sua meia vida biológica é de 10 anos. Pesquisas comprovam que em regiões onde há consumo de peixes contaminados por este

elemento em populações ribeirinhas o desenvolvimento mental das crianças que se alimentam destes peixes é notadamente inferior ao daquelas que vivem sob as mesmas condições, mas não os ingerem.

A concentração de Cádmio em solo natural depende do teor na rocha de origem. O Cádmio tem um elevado potencial de ser adsorvido no solo e para ser remobilizado necessita de condições ideais de pH. Existem trabalhos que apontam a faixa de pH 5 a 7 como o pH de máxima mobilidade. A adsorção de Cádmio, por solos arenosos e francos, aumentou por um fator de três para cada unidade de pH elevada, entre pH 4 e 7,7. Observações semelhantes foram feitas em dois Oxissolos, um Andissolo e um Alfissolo. Mesmo que os níveis de Cádmio no solo não alcancem valores alarmantes, o metal permanecerá em uma forma potencialmente disponível por muitos anos. A estimativa de meia-vida do Cd nos solos varia entre 15 e 1100 anos.

2.11 Mercúrio

As características físico-químicas conferem ao mercúrio uma aplicabilidade variada em diversos ramos da indústria: o catodo de mercúrio de células eletrolíticas, usadas para produção de cloro e soda cáustica; lâmpadas fluorescentes; compostos organo-metálicos utilizados como fungicidas na agricultura; entre outros. Apesar da sua importância na vida moderna se sabe que o mercúrio é um elemento extremamente tóxico a saúde humana. Os principais problemas com exposição com mercúrio estão relacionados com os neurotóxicos organomercurados, cuja exposição se dá principalmente através do consumo de peixes e derivados.

O ciclo global do mercúrio começa com a emissão para atmosfera de várias fontes pontuais e difusas, e então é disperso, transportado e transformado na atmosfera, depositando-se no solo ou na água onde é armazenado e redistribuído para os diferentes compartimentos. Uma vez em sistemas aquáticos o mercúrio pode existir na forma dissolvida e/ou particulada e pode submeter-se a transformações bióticas e abióticas ao metilmercúrio (forma mais tóxica). Os sedimentos de fundo contaminados em rios, lagos ou no próprio oceano podem servir como um reservatório importante de mercúrio. O mercúrio tem um tempo de residência longo no solo e em consequência o mercúrio acumulado pode atuar como fonte contínua para atmosfera, águas superficiais e outros meios por períodos de tempo longos, possivelmente centenas de anos.

Solos com maior conteúdo de matéria orgânica apresentam maior capacidade de retenção de Hg e são mais resistentes a dessorção do Hg²⁺. A difusão do Hg²⁺ nos microporos da matéria orgânica do solo pode ser o principal responsável pela irreversibilidade, mas também depende da afinidade do Hg com grupamentos contendo enxofre que são muito importantes para a persistência do Hg no solo. Por outro lado, o pH ácido pode acelerar a lixiviação do Hg ligado a matriz inorgânica, mas aumenta a afinidade com a matéria orgânica do solo. Assim a ligação com a matéria orgânica leva à diminuição da concentração de mercúrio na água intersticial diminuindo assim a mobilidade do mercúrio em solos ácidos.

As concentrações de mercúrio nos solos variam bastante e dependem da localização da fonte de emissão e da geologia local. Quando distantes de fonte de poluição os níveis de Hg dependem do tipo de rocha fonte do solo, da matriz, do pH do solo, da capacidade de troca catiônica, da intensidade do intemperismo e de processos biológicos.

3. Materiais e Métodos

3.1 Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica compreendeu a abordagem dos dados geológicos da área e, principalmente, da evolução do conhecimento científico nos tópicos abordados neste trabalho (especialmente ensaios físico-químicos com carvões e cinzas). O objetivo desta revisão foi realizar uma análise preliminar do problema com base nos estudos já desenvolvidos, bem como compilar os dados já existentes. Para a realização desta etapa foram utilizados livros, periódicos científicos e relatórios internos da Companhia Riograndense de Mineração sobre as condições das minas de carvão onde foram realizadas as coletas, geologia das áreas amostradas e trabalhos afins de outros pesquisadores.

3.2 Escolha das áreas de coleta

Preliminarmente foram feitos estudos em conjunto com a Companhia Riograndense de Mineração para escolha dos melhores locais para coleta de carvão. Para este quesito se utilizou as informações da Companhia a respeito das condições de amostragem e diferenças entre os diversos carvões encontrados nas áreas de mineração da empresa para que se obtivesse uma gama de amostras o mais heterogênea possível em termos químicos e mineralógicos.

3.3 Mapeamento Geológico

Para uma melhor organização espacial dos dados (distribuição geológico-estratigráfica das amostras) foi realizado um estudo geológico simplificado das áreas de estudo (Fig. 1). Utilizou-se como ferramentas a Folha SH.22 de Cachoeira do Sul (CPRM, 2000), imagens de satélite disponíveis na rede e dados estratigráficos locais cedidos pela CRM (perfis de furos de sondagem das minas).

3.4 Coleta de Amostras

A amostragem da cinza foi realizada segundo as normas NBR 10.007 (ABNT, 1987). Foi coletado cerca de 20Kg de cinza pesada da usina termoeletrica

da empresa Tractebel Energia (Charqueadas) diretamente do local onde as cinzas são dispostas após a lavagem das caldeiras de queima de carvão (Fig. 12).



Figura 12: Detalhe do local de coleta de amostras de cinzas na pilha de despejo de material proveniente da lavagem do fundo das caldeiras.

Interessa salientar que a queima do carvão mineral no processo utilizado na termoeletrica não é completa, visto que a cinza coletada ainda apresentava grande quantidade de matéria orgânica.

A amostra foi coletada por um funcionário da Tractebel devidamente trajado, com auxílio de uma pá limpa e disposta em dois sacos de plástico resistentes fechados com amarração.

As amostras de carvão mineral (5,0 Kg cada uma) foram coletadas de acordo com o estabelecido nas normas técnicas da NBR 8.291 (ABNT, 1983), para “Amostragem de carvão mineral bruto e/ou beneficiado”. A relação das amostras de carvão coletadas e o local de amostragem estão expostos respectivamente na tabela 1 e na figura 1. As amostras coletadas na Mina de Candiota (Candi_01, Candi_02 e Candi_03) foram coletadas por funcionários da empresa mineradora e enviadas por meio rodoviário até o escritório da CRM em Porto Alegre; a amostra do Afloramento Marques (AFM) foi coletada em campo, com auxílio de camionete e pás (Fig. 13); o carvão da Mina do Cerro (MC_4200) e todos da Mina do Leão I (ML-CI, VN-S2, S2-4200, I-4500 e I-5200) foram coletados no pátio da Mina do Leão I (Fig. 14).



Figura 13: Amostragem no Afloramento Marques em Encruzilhada do Sul.



Figura 14: Pátio da Mina do Leão I.

3.5 Preparação das Amostras

Após a coleta, a cinza foi encaminhada ao laboratório de geoquímica da UFRGS para o quarteramento e preparação para os ensaios de pH. O preparo consistiu na secagem das amostras em forno a 60°C (para facilitar a moagem), moagem em gral de porcelana a menos de 200 mesh, calcinação a 600°C durante 2 h de uma parte da amostra (uma porção foi utilizada *in natura*, para averiguação da influência da presença de matéria orgânica nos ensaios de pH realizados com a cinza) e armazenamento em frascos de vidro identificados.

As amostras de carvão foram britadas e posteriormente moídas em moinho de discos orbitais (Fig. 15) em duas granulometrias distintas – tamanho areia fina e

tamanho silte/argila. Uma porção de cada amostra (cerca de 50g) foi moída em gral de porcelana e posteriormente calcinada a 650° por cerca de 8 horas para eliminação completa da matéria orgânica (para encaminhamento à fluorescência de Raios X).

Noutra porção (cerca de 15g) foi realizada a eliminação de matéria orgânica por meio de solução com peróxido de hidrogênio (água oxigenada a 100 volumes) para evitar modificação nos argilominerais presentes e possibilitar a análise das amostras por difração de Raios X. Este procedimento consiste em deixar a amostra em solução com água bideionizada (solvente) e ir adicionando água oxigenada (peróxido de hidrogênio) de 10 em 10 mL pelo período de tempo necessário a eliminação completa da matéria orgânica. Os frascos com a solução mencionada são dispostos em chapa de metal aquecida a cerca de 50° para acelerar a reação. Tem-se como concluído o processo quando não há mais reação dentro dos frascos na presença de água oxigenada (queima da matéria orgânica formando gás). O tempo de eliminação completa da matéria orgânica das amostras de carvão através deste método foi de cerca de quatorze dias.



Figura 15: À esquerda britador; à direita moinho de discos orbitais.

3.6 Caracterização Mineralógica

Para a caracterização mineralógica encaminharam-se para a Difração de Raios X (DRX) todas as amostras de carvão coletadas.

Há várias técnicas de análise de amostras através deste método. A utilizada neste trabalho foi a chamada “técnica do pó”. Aproximadamente 1g de material de cada amostra (após eliminação da matéria orgânica com H₂O₂) foi desagregado e depositado em um sulco na lâmina de vidro, procurando-se preservar a

desorientação das partículas. Assim, minerais ou estruturas cristalinas podem ser identificados.

A DRX pelos cristais resulta de um processo em que os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda (dispersão coerente ou de Bragg). Um feixe difratado é produzido por dispersão só quando algumas condições geométricas expressas pela lei de Bragg são satisfeitas. A difração resultante de um cristal, compreendendo posições e intensidade das linhas de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não só à identificação como também ao estudo de sua estrutura.

Raios X são ondas eletromagnéticas e, como tais, são acompanhadas por um campo elétrico em flutuação periódica. Os elétrons dos átomos, influenciados pelos raios X, são excitados pelo campo elétrico flutuante, tornando-se uma fonte de ondas eletromagnéticas de mesma frequência e mesmo comprimento de onda que os raios X incidentes. Assim o elétron dispersa o feixe incidente. As ondas dispersas pelos diversos elétrons do átomo combinam-se, podendo-se dizer que o átomo difrata o raio-X.

O difratômetro é o equipamento utilizado para medir a radiação emitida pelos minerais (Fig. 16). Ele se caracteriza por incluir um medidor de intensidade dos raios difratados a diversos ângulos. Em um difratômetro, a radiação de um comprimento de onda é dispersa por diversos planos de um cristal com diferentes espaçamentos interplanares.



Figura 16: Laboratório de Difractometria de Raios X (LDRX) da UFRGS, ao fundo difratômetro de Raios X.

A primeira fase na identificação dos minerais é a medida das distâncias interplanares e das intensidades relativas dos picos no difratograma. Há algumas

tabelas com resolução direta da equação de Bragg permitindo transformar os ângulos em valores de d (distância).

O segundo passo na identificação dos minerais é comparar os espaçamentos interplanares e as intensidades relativas medidas com minerais-padrão certificados.

As amostras foram analisadas em um difratômetro Siemens Bruker AXS, modelo D5000 com goniômetro 2θ do Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências da UFRGS. Os raios X utilizados correspondem à radiação $K\alpha$ de tubo de cobre nas condições de 40 kV e 25 mA. Os resultados obtidos foram interpretados com o auxílio do programa *MacDiff*, utilizando a base de dados JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Studies*).

3.7 Análises Químicas

Análises químicas das amostras de carvão foram realizadas através das técnicas de Fluorescência de Raios X e Gravimetria para os elementos maiores e menores e Fluorescência de Raios X para os elementos traços. Estas duas técnicas estão descritas nos itens que seguem abaixo.

3.7.1 Fluorescência de Raios X

A técnica de Fluorescência de raios X (FRX) é utilizada para a determinação química de óxidos maiores e menores (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 e P_2O_5) e elementos traços (Y, Mo, Zr, Cu, Co, Sr, Zr, Ni, Nb, Mo, As, Pb, Ga, Rb).

Nas análises por FRX, a determinação dos elementos maiores apresenta-se na forma de porcentagem de massa de seus óxidos, que somada a perda ao fogo (queima a 1.000°C por uma hora para eliminação de voláteis: H_2O , CO_2 , S, Cl e F) deve totalizar entre 98 e 102%. A determinação quantitativa de traços se dá na forma de elementos em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ou ppm.

As técnicas de preparação de amostras empregadas baseiam-se em pastilhas prensadas e pastilhas fundidas.

As pastilhas fundidas são utilizadas para análises quantitativas de elementos maiores. A amostra é diluída em fundente, eliminando efeitos de tamanho de grão, mineralogia e reduzindo a interferência interelementos. As pastilhas prensadas são usadas para a determinação de elementos traço.

Para a preparação das pastilhas é utilizada a seguinte metodologia:

Pastilha Prensada: A amostra é pulverizada em moinho ou gral de porcelana a menos de 200 mesh e em seguida levada à estufa por no mínimo 1 h para eliminar a umidade (H_2O). São então pesados 5,0000 g de amostra e 1,0000 g de ácido bórico (H_3BO_3 – usado para obter coesão). Esta mistura é homogeneizada em gral de ágata e levada à prensa hidráulica sob a pressão de 4 ton durante 3 min, formando uma pastilha com 3,5 cm de diâmetro.

Pastilha Fundida: Pesa-se 1,0000 g de amostra pulverizada a menos de 200 mesh e 7,0000 g de tetraborato de lítio ($Li_2B_4O_7$). Esta mistura é colocada em cadinho de Platina (Pt 95%, Au 5%) e levada ao forno a $1.200^\circ C$ por 5 min para fusão completa. O material fundido é resfriado rapidamente em cilindro de cobre (Cu^0).

Para a leitura dos picos de cada elemento, a pastilha é posicionada a menos de 1 mm do tubo de Rh e bombardeada com os raios X por ele emitidos em maquinário específico (Fig. 17). Os raios X primários excitam os elementos presentes na amostra emitindo radiação secundária, ou seja, radiação fluorescente. Esta passa pelo cristal analisador onde é difratada e posteriormente identificada. Como cada elemento possui radiações eletromagnéticas de comprimentos de onda específicos, o posicionamento das linhas no espectro dos raios X fluorescentes identifica os elementos.



Figura 17: Equipamento para leitura e interpretação dos dados na técnica de fluorescência de raios X.

Na FRX, uma fração dos raios X incidentes é absorvida pelos átomos que são excitados e emitem fotoelétrons e raios X característicos. Neste caso, o material absorve raios X de um certo comprimento de onda e emite radiação com um comprimento de onda maior. É através desta radiação emitida que os elementos são identificados na amostra pela comparação com padrões certificados.

3.7.2 Gravimetria

A análise gravimétrica ou gravimetria é um método analítico quantitativo cujo processo envolve a separação e pesagem de um elemento ou um composto do elemento na forma mais pura possível. O elemento ou composto é separado de uma quantidade conhecida da amostra ou substância analisada.

A gravimetria engloba uma variedade de técnicas, onde a maioria envolve a transformação do elemento ou radical a ser determinado num composto puro e estável e de estequiometria definida, cuja massa é utilizada para determinar a quantidade do analito original. O peso do elemento ou radical pode ser calculado a partir da fórmula química do composto e das massas atômicas dos elementos que constituem o composto pesado. A análise gravimétrica está baseada na medida indireta da massa de um ou mais constituintes de uma amostra. A separação do constituinte pode ser efetuada por meios diversos: precipitação química, eletrodeposição, volatilização ou extração.

Na gravimetria por precipitação química, o constituinte a ser determinado é isolado mediante adição de um reagente capaz de ocasionar a formação de uma substância insolúvel.

A precipitação, em linhas gerais, segue a seguinte ordem:

precipitação > filtração > lavagem > aquecimento > pesagem

Para obter bons resultados, deve-se obter um precipitado “puro” e que possa ser recuperado com alta eficiência.

Características de um bom precipitado:

- Ter baixa solubilidade;
- Ser fácil de recuperar por filtração;
- Não ser reativo com o ar, a água...;
- Ser algo onde o analito seja apenas uma pequena porção do precipitado.

Vários íons podem ser determinados por gravimetria: esses são precipitados com um reagente e pesados após secagem. Nem sempre o constituinte pode ser pesado na mesma forma química de precipitação. Muitas vezes, uma forma de precipitação não se constitui em uma adequada forma de pesagem, seja por não possuir uma composição bem definida, seja por não suportar o processo de dessecação por aquecimento que quase sempre deve anteceder a pesagem.

A Gravimetria por volatilização compreende a decomposição de fases hidratadas ou que contêm outros voláteis através de aquecimento. Com isso, os

constituintes voláteis são eliminados da amostra e a sua quantidade é determinada pela diferença de massa da amostra antes e depois a queima. Este foi o método usado nas análises das amostras de carvão e cinzas estudadas neste projeto.

3.8 Ensaios de Adsorção

O objetivo maior deste estudo é testar o carvão mineral como adsorvente de metais pesados. Neste sentido foram realizados ensaios de adsorção de amostras coletadas em diversos locais do Rio Grande do Sul, envolvendo carvão de afloramento (amostra AFM) e de minas, com o intuito de abranger diferentes tipos de material que possam representar uma ampla gama de características físicas, químicas e mineralógicas.

3.8.1 Preparação das Soluções

Para os ensaios de adsorção inicialmente foi necessário estabelecer os corpos de prova a ser testados no ensaio e preparar a solução com metais (adsorbato).

3.8.1.1 Ensaios de pH em soluções com carvões minerais e cinzas de carvão

Um dos objetivos deste estudo foi estabelecer corpos de prova para os ensaios de adsorção que gerassem pH próximo à neutralidade quando em solução. Na literatura já está consagrado que o potencial de adsorção de uma determinada substância está diretamente vinculado ao valor do pH da solução e que ensaios de adsorção de metais por materiais orgânicos tem maior êxito em pH neutro.

Com isso se resolveu caracterizar as amostras de carvão e cinza coletadas quanto ao pH para verificar se os carvões atendiam ao intervalo esperado e se as cinzas poderiam auxiliar na neutralização do pH dos carvões que gerassem pH muito ácido devido principalmente a presença de altos teores de pirita (FeS_2). A cinza foi utilizada por se tratar de um material abundante na indústria do carvão, já que cerca de 50% do carvão queimado nas termoelétricas se transforma em cinzas leves e pesadas (depositadas nos fundos das caldeiras, aqui utilizadas no estudo).

Quanto à capacidade de neutralização da solução pela cinza, Soares (1998) realizou ensaios de lixiviação do tipo batelada visando estudar o efeito da mistura

de cinza e de carbonato de cálcio na neutralização da acidez gerada em estéreis da mineração de Candiota. O referido autor observou que, ao se adicionar carbonato de cálcio puro às amostras de estéril, o pH permanece próximo à neutralidade (da ordem de 6 a 7). Ao se adicionar apenas cinza, o pH se mantém elevado enquanto existe o contato da cinza com a solução (suspensão). No entanto, após a filtração, o pH da solução filtrada apresentou-se ácido. Ao adicionar diferentes porcentagens de cinza misturadas aos carbonatos, o referido autor observou uma diminuição da eficiência do sistema em neutralizar a acidez gerada. Com base nesses resultados, Soares (1998) observa que: i) o uso da cinza, isoladamente, pode reduzir a acidez nas águas de drenagem. No entanto, os valores de pH não se alteram substancialmente, permanecendo próximos a 2,5; ii) o uso da cinza em combinação com o carbonato não é recomendável, pois ela diminui a eficiência do carbonato. Ensaio de capacidade tampão foram realizados nas cinzas da Usina Termelétrica de Presidente Médici (UTPM), no Rio Grande do Sul (Borma, 1999) e de Jorge Lacerda, em Santa Catarina (Mendonça, Borma & Soares, 2002, 2003). O termo capacidade tampão é adotado nas disciplinas de ciências do solo para referir-se à habilidade de um solo de manter o pH estável quando ácidos ou bases são adicionados. Em linhas gerais, os ensaios de capacidade tampão consistem em se aplicar quantidades crescentes de ácido em amostras colocadas em tubo de centrífuga e verificar se houve variação do pH depois de um determinado tempo de estabilização (Yong *et al.*, 1990). Tais ensaios revelaram que as amostras de cinza de ambas as termoelétricas apresentam baixa capacidade tampão.

Estes resultados previamente estabelecem que a utilização de cinza na neutralização de pH não é muito promissora, porém acredita-se que o pH das soluções com os carvões coletados fiquem muito próximos ao desejado (intervalo 4,5 a 8,5) e que, portanto, uma fraca intervenção das cinzas será o suficiente.

Primeiramente foram realizados ensaios de pH de soluções com os carvões coletados. A metodologia consistiu em colocar 3 g de amostra de carvão moído em 40mL de água bideionizada e medir o valor do pH em determinados intervalos de tempo. Também se testou a influência da granulometria com duas amostras (VN-S2 e I-4500) e a influência da concentração (VN-S2) triplicando a quantidade de carvão na mesma quantidade de solvente. Nesta mesma etapa também foram realizados ensaios para estabelecer a influência da cinza pesada produzida pela queima de carvão mineral no pH de solução com água bideionizada. A metodologia empregada foi a mesma utilizada nos ensaios com os carvões.

Posteriormente, como o ensaio realizado com amostras do carvão do Afloramento Marques (amostra AFM) gerou soluções com pH excessivamente ácido para uma adsorção satisfatória (ver capítulo 4), foi determinado o pH de soluções geradas a partir de misturas de carvão (AFM) e cinza de carvão em diferentes proporções adicionadas a água bideionizada. Cabe ressaltar que as cinzas geram soluções com pH alcalino. Foram realizados dois ensaios: um com 3,5 g de carvão e 3,5g de cinza em 40mL de água bideionizada (Solução 1) e outro com 3,5g de carvão e 10,0g de cinza em 40mL de água bideionizada (Solução 2).

Dado que as amostras de carvão, com exceção daquela do afloramento Marques, resultaram na alcalinização da água, foi também testada a capacidade de tampão dos carvões através da adição de HCl 10 molar em quantidades crescentes em solução com 40 mL de água deionizada e 3g de carvão de Candiota (amostra Candi_03).

3.8.1.2 Preparação do Adsorbato

Para elaboração do adsorbato elegeram-se alguns metais pesados segundo dois critérios: metais encontrados em situações reais de águas contaminadas e disponibilização do material (reagente solúvel). Assim foi preparada uma solução com 500 mL de água bideionizada contendo Ni, Pb, Cu, Cd e Hg em concentrações de 500 ppm cada. Os quantitativos de massas utilizados neste procedimento são apresentados na tabela 6.

Tabela 6: Relação dos metais utilizados no adsorbato e demais referências para cálculo de massa de sais diluídos na solução.

Solução 500 mL e 500 ppm						
Metal	Peso atômico (g)	Sal dissolvido	Peso molecular (g)	% metal no sal	Massa metal (mg)	Massa Sal (g)
Ni	58,693	NiCl ₂ .6H ₂ O	237,690	0,2469	250	1,0124
Pb	207,200	Pb(NO ₃) ₂	331,210	0,6256	250	0,3996
Cu	63,546	CuSO ₄ .5H ₂ O	249,690	0,2545	250	0,9823
Cd	112,410	(CH ₃ COO) ₂ Cd.2H ₂ O	266,530	0,4218	250	0,5928
Hg	200,590	HgCl ₂	271,500	0,7388	250	0,3384

Para a pesagem de cada sal foi utilizada a balança de precisão da marca KERN modelo 220-4 com precisão de quatro casas e anotados os valores encontrados. Após a pesagem os sais foram colocados em balão de vidro para

diluição em água bideionizada e adicionado 60mL de ácido clorídrico (HCl) a 6N, atingindo uma concentração final de 0,72 molar em 500mL de solução. O ácido foi utilizado para promover a solubilização total dos sais.

Após a confecção da solução matriz a mesma foi diluída cinco vezes com água bideionizada em copo de béquer de 2.500 mL para alcançar concentrações de 100ppm de cada metal. Nesta solução diluída, foi adicionado hidróxido de amônio e hidróxido de sódio até que o pH ficasse próximo de 6,0, valor este presente na água natural. A alcalinização da solução, contudo, provocou a precipitação de sais de cobre e chumbo, o que determinou o aumento da diluição para concentrações de 20 ppm de cada metal. Com isso, foi possível alcançar valores de pH próximos a 6,0 sem a ocorrência de qualquer precipitado.

3.8.2 Realização do Ensaio

Para os ensaios de adsorção foi utilizado o método da batelada (*Batch*) ou método do banho finito, que consiste em deixar o adsorbato (solução com metais em concentração controlada) em contato com o adsorventes (carvão) e coletar amostras da solução em intervalos de tempo determinados para averiguar a evolução do processo de adsorção em função do tempo.

Em um primeiro momento foi realizado o ensaio de adsorção durante 6,5 horas com as amostras e granulometrias mencionadas na tabela 7.

Tabela 7: Relação das amostras e granulometrias utilizadas nos ensaios de adsorção.

Amostra	Areia Fina	Silte/Argila
Candi_01	X	X
Candi_03		X
ML_CI	X	X
I_4500		X
I_5200	X	X
AFM		X
MC_4200		X

Foram pesados em balança de precisão 2,0000 gramas de cada amostra, sendo sete em granulometria siltico/argiloso e três em tamanho areia fina (conforme tabela 7).

Para a realização dos ensaios, 250mL do adsorbato foram adicionados a 2g de cada amostra de carvão e colocados em mesa agitadora a 120rpm durante 6 horas e 30 minutos (Fig. 18). Amostras de solução foram coletadas nos seguintes intervalos de tempo: 1 hora, 4 horas e 6,5 horas. Em cada momento de coleta e no

início do ensaio o valor do pH de cada corpo de prova foi medido. As coletas foram realizadas em quantidade de 50mL por amostra, sem recuperação do volume original. Após cada coleta as amostras foram levadas à centrífuga onde foram centrifugadas durante três minutos a 2.500 rpm para separação do carvão em suspensão, o qual foi recolocado nos frascos com as soluções de ensaio. As soluções centrifugadas foram acondicionadas em frascos de polietileno e encaminhadas ao laboratório de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRGS para serem medidas as quantidades de cada metal dissolvido através do método de Espectrometria por Absorção Atômica.



Figura 18: Mesa agitadora utilizada para os ensaios de adsorção.

Numa segunda etapa, foi realizado o ensaio de batelada com tempo de reação de 48 horas em todas as amostras mencionadas na tabela 1 de granulometria síltico/argiloso, seguindo as mesmas relações adsorbato/adsorvente do primeiro ensaio (2,0000g de carvão para 250mL de solução). Neste ensaio, a solução foi coletada e centrifugada após 48 horas de agitação.

3.9 Absorção Atômica

A partir dos ensaios de adsorção a concentração dos metais de interesse (Cu, Pb, Ni, Cd e Hg) foi avaliada através da técnica de Absorção Atômica. Nos ensaios realizados na primeira etapa, com duração de 6,5 horas, foram avaliadas as concentrações de Cu, Pb, Ni e Cd de todas as amostras coletadas (tabela 7) nos três intervalos de tempo (1, 4 e 6,5 horas). Nos ensaios realizados na segunda etapa (com duração de 48 horas) foram avaliadas as concentrações dos cinco metais de interesse em todas as amostras coletadas após 48 horas de agitação na mesa.

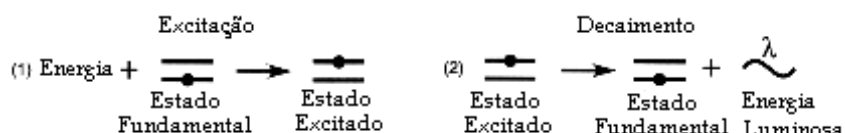
A teoria por trás da técnica de Absorção Atômica é bastante complexa e se baseia no fundamento da interação da energia com a matéria, de acordo com a equação de *Einstein (Albert)* $E=mc^2$, e mais precisamente na relação entre a luz e a matéria. Toda a descrição a seguir a respeito da absorção atômica está inserida no polígrafo didático confeccionado por Silva Júnior, Bidart & Casella.

3.9.1 Emissão versus Absorção

A maioria dos equipamentos modernos de espectrofotometria atômica é capaz de medir tanto a radiação absorvida por uma espécie atômica como a sua emissão. Desta forma é muito importante para o operador compreender os processos que ocorrem em cada uma das técnicas. Cada elemento tem um número específico de elétrons associados com seu núcleo. A configuração mais estável de um átomo é denominada “estado fundamental” e representa a forma como este é comumente encontrado no estado gasoso. Se uma determinada quantidade de energia é aplicada sobre o átomo e esta é absorvida, um dos elétrons mais externos será promovido a um nível energético superior, levando o átomo a uma configuração energética menos estável denominada “estado excitado”. Uma vez que esta configuração é instável, o átomo retorna imediatamente para o “estado fundamental”, liberando a energia absorvida sob a forma de luz. Esses dois processos (absorção e emissão de luz) são explorados, com fins analíticos, através das técnicas de Emissão Atômica e Absorção Atômica.

3.9.2 Emissão Atômica

Na técnica de emissão atômica, estão envolvidos os processos de excitação (absorção de energia) e decaimento (liberação de energia), mostrados no esquema:

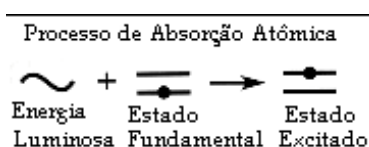


Na técnica de emissão o átomo é colocado em um ambiente com alta disponibilidade de energia a fim de serem produzidos átomos no “estado excitado”. Este ambiente pode ser obtido por meio de chama, em forno de grafite, ou, mais

recentemente, através de um plasma. Nas fontes de luz para absorção atômica (lâmpadas de cátodo oco), o estado excitado é obtido por colisão do átomo com partículas aceleradas (elétrons ou íons). Os átomos excitados, sendo instáveis, retornam espontaneamente para o “estado fundamental”, emitindo luz. O espectro de emissão de uma espécie atômica consiste numa coleção de comprimentos de onda de emissão denominadas linhas de emissão, por causa de sua natureza discreta. A intensidade de uma linha de emissão aumenta na medida em que aumenta a proporção de átomos excitados para aquele estado específico de um dado elemento, em relação à população total dos átomos daquele elemento.

3.9.3 Absorção Atômica

O processo de absorção atômica pode ser representado pelo esquema:



Átomos no “estado fundamental” são capazes de absorver energia luminosa de um comprimento de onda específico, alcançando um “estado excitado”. Aumentando-se o número de átomos presentes no caminho ótico pode-se aumentar a quantidade de radiação absorvida. Medindo-se a variação da quantidade de luz transmitida, pode-se realizar uma determinação quantitativa do analito presente. Na técnica de absorção atômica, fontes especiais de luz conjugadas com sistemas eficientes de seleção de comprimentos de onda permitem a determinação específica de elementos.

3.9.4 Emissão Atômica *versus* Absorção Atômica

Como podemos ver, existem algumas diferenças básicas entre as técnicas de emissão e absorção atômica. Na técnica de emissão, a chama serve para dois propósitos: (i) ela converte o aerossol da amostra em um vapor atômico (onde se encontram átomos no “estado fundamental”) e (ii) excita, termicamente, estes átomos, levando-os ao “estado excitado”. Quando estes átomos retornam ao estado fundamental, eles emitem a luz que é detectada pelo instrumento. A intensidade de

luz emitida está relacionada com a concentração do elemento de interesse na solução. Na absorção atômica, a única função da chama é converter o aerossol da amostra em vapor atômico, que pode então absorver a luz proveniente de uma fonte primária. A quantidade de radiação absorvida está relacionada com a concentração do elemento de interesse na solução. Esta será a técnica utilizada para analisar as soluções coletadas nos ensaios de adsorção.

3.9.5 Instrumentação para Absorção Atômica

Os instrumentos empregados na técnica de Absorção Atômica possuem cinco componentes básicos:

- 1 - A fonte de luz, que emite o espectro do elemento de interesse,
- 2 - A “célula de absorção”, na qual os átomos da amostra são produzidos,
- 3 - O monocromador, para a dispersão da luz e seleção do comprimento de onda a ser utilizado,
- 4 - O detector, que mede a intensidade de luz, transforma este sinal luminoso em um sinal elétrico e o amplifica.
- 5 - Um *display* (ou *registrador*) que registra e mostra a leitura depois do sinal ser processado.

O aparelho utilizado para a medição das concentrações de Cu, Ni, Pb e Cd das amostras está mostrado na figura 19:

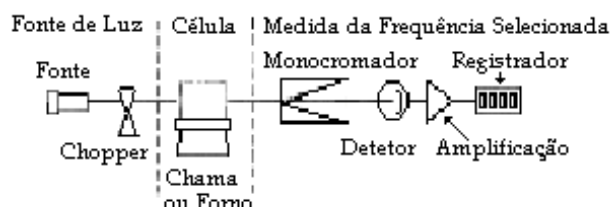
Existem dois tipos básicos de instrumentos para Absorção Atômica: o de feixe simples e o de feixe duplo.



Figura 19: Espectrômetro de Absorção Atômica *Perkin Elmer*, modelo *Analyst 200*.

3.9.5.1 Espectrômetro de Feixe Simples

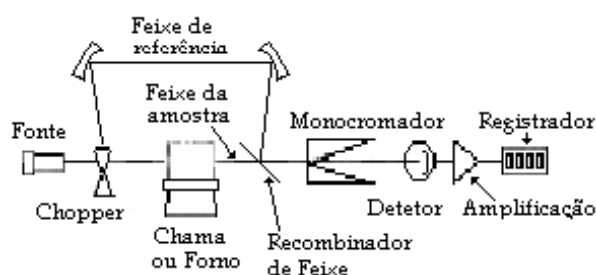
Um diagrama esquemático de um instrumento está mostrada abaixo:



A fonte de luz (lâmpada de cátodo oco ou lâmpada de descarga sem eletrodos) emite o espectro específico do elemento da qual é feita, que é focalizado através da célula e do monocromador. A fonte de luz deve ser modulada (eletronicamente ou mecanicamente) para diferenciar a luz proveniente da própria fonte daquela proveniente da emissão da chama. O monocromador separa a luz em seus diferentes comprimentos de onda, isolando um comprimento de onda específico para alcançar o detetor que, na maioria das vezes, é uma fotomultiplicadora. Esse comprimento de onda produz no detetor uma corrente elétrica que é proporcional à intensidade de luz.

3.9.5.2 Espectrômetro de Feixe Duplo

Um esquema de um espectrômetro de feixe duplo pode ser visto abaixo:



Neste tipo de instrumento a luz proveniente da fonte é dividida em dois feixes : (i) o feixe da amostra, que é focalizado na "célula" da amostra e (ii) o feixe de referência que passa ao redor da "célula" contendo a amostra. Neste sistema, o sinal analítico representa a razão entre as intensidades de luz do feixe da amostra e do feixe de referência. Desta forma, flutuações na intensidade de luz da fonte não são percebidas, uma vez que ambos os feixes sofrem as mesmas flutuações, que

são canceladas no cálculo da transmitância. Este recurso torna o sinal muito mais estável.

3.9.5.3 Fontes de luz para Absorção Atômica

Uma vez que os átomos absorvem luz de comprimentos de onda muito específicos, em absorção atômica, torna-se necessária a utilização de fontes que produzam um espectro de emissão composto por linhas estreitas do elemento de interesse e que não emitam radiação de fundo ou outras linhas estranhas. Essas fontes de linhas, de alta intensidade, conferem alta especificidade à técnica de absorção atômica, fazendo-a praticamente livre de interferências. As principais fontes usadas em absorção atômica são as lâmpadas de catodo oco (LCO), utilizada na medição dos teores de Cu, Pb, Cd e Ni neste estudo, a lâmpada de descarga sem eletrodos (EDL) e a geração de hidretos, utilizada na medição dos teores de Hg.

A lâmpada de catodo oco é uma excelente fonte de linhas para a grande maioria dos elementos devido à sua estabilidade. Entretanto, no caso de alguns elementos mais voláteis, as lâmpadas de catodo oco possuem baixa intensidade de emissão e uma vida útil muito curta. Para estes elementos as EDL podem ser utilizadas. As fontes EDL emitem radiação mais intensa do que as LCO, conferindo maior precisão e sensibilidade às análises.

3.9.5.4 Lâmpadas de Catodo Oco (LCO)

Nas LCO o catodo é construído inteiramente, ou em parte, do metal que se deseja o espectro. Seu formato é cilíndrico, sendo totalmente oco. O anodo (que pode ser um fio de tungstênio) e o catodo são selados em uma cápsula de vidro preenchida com um gás inerte à baixa pressão, geralmente neônio ou argônio. O melhor gás deve ser selecionado segundo alguns critérios: (i) aquele que gerar menor interferência na determinação do analito, (ii) aquele que confere maior intensidade de radiação à fonte e (iii) aquele que é mais inerte. A janela por onde a radiação passa deve ser feita de quartzo, pois o vidro absorve na faixa do ultravioleta. Existem, no mercado, LCOs disponíveis para 64 elementos.

O processo de emissão em uma lâmpada de catodo oco está ilustrado abaixo:



Um potencial elétrico (300 a 500 V) é aplicado entre o anodo e o catodo, e a descarga elétrica ioniza alguns átomos do gás de preenchimento. Os íons positivos formados colidem com o cátodo carregado negativamente, deslocando átomos do elemento de interesse que estavam depositados sobre a superfície do catodo (o processo todo é denominado "*sputtering*").

Posteriormente, os átomos metálicos deslocados são excitados através do choque com os íons do gás ou com os elétrons. Ao voltarem para o estado fundamental, estes átomos liberam a energia absorvida sob a forma de luz, resultando em um espectro de emissão de linhas. As lâmpadas LCO possuem um tempo de vida útil limitado. Com o seu uso contínuo, o processo de "*sputtering*" remove átomos do metal do catodo, depositando-os nas paredes do tubo de vidro. Este processo provoca uma diminuição da intensidade de emissão e ocorre mais rapidamente em lâmpadas de elementos mais voláteis.

3.9.5.5 Lâmpadas Multi-elementares

O catodo de uma LCO deve ser construído a partir do metal puro, de modo que o espectro de emissão desta lâmpada contenha somente as linhas de emissão do elemento de interesse. Entretanto, é possível construir um catodo a partir de uma liga contendo diversos metais. A lâmpada resultante, dita multi-elementar, pode ser usada como uma fonte eficiente para a determinação de todos os metais constituintes do catodo. Existem, atualmente, 17 tipos de lâmpadas multi-elementares disponíveis no mercado. Nem todos os metais podem ser usados em combinações devido a limitações metalúrgicas e espectrais. Certos elementos não formam ligas ao serem combinados, ou possuem raias importantes que se sobrepõem. A intensidade de emissão de uma lâmpada multi-elementar, para um dado elemento, é consideravelmente menor do que a intensidade de emissão para o mesmo elemento, quando se utiliza uma lâmpada mono-elementar. Deste modo, quando empregamos uma lâmpada multielementar a relação sinal/ruído pode influenciar decisivamente a precisão das análises e o limite de detecção. Pode-se,

então, concluir que, quando se trabalha próximo ao limite de detecção ou quando se requer uma análise mais precisa, é imperativo utilizar uma lâmpada mono-elementar.

3.9.5.5 Corrente da Lâmpada

Cada lâmpada tem uma corrente ótima de trabalho que depende, basicamente, do seu tamanho, do tipo de gás interno, da pressão deste gás e do material do qual o catodo é feito. À medida que a corrente de trabalho aumenta, a intensidade de emissão também aumenta, alcançando um ponto máximo, que é a corrente ótima, a partir do qual a intensidade de emissão diminui. Correntes de trabalho muito altas produzem uma nuvem de vapor atômico muito densa ao redor do catodo, de modo que os átomos mais externos desta nuvem absorvem parte da radiação produzida pela lâmpada (auto-absorção), diminuindo a sua eficiência. Correntes de trabalho muito baixas produzem luz de baixa intensidade, fazendo o detector trabalhar em condições inapropriadas para compensar esta baixa intensidade. À medida que a lâmpada é utilizada, torna-se necessário um aumento da corrente de trabalho desta lâmpada, de modo que ele produza uma intensidade de emissão semelhante ao longo do tempo. O tempo de vida útil de cada lâmpada depende da frequência de utilização e dos cuidados tomados durante a operação (deve-se evitar trabalhar com a lâmpada em uma corrente acima da necessária). Antes da operação, as LCO devem ser pré-aquecidas durante um tempo, que pode variar de 10 a 20 minutos, dependendo do tipo de lâmpada. Em equipamentos de feixe duplo este tempo de aquecimento não é necessário, podendo-se trabalhar imediatamente.

3.9.5.6 Lâmpadas de Descarga sem Eletrodos (EDL)

As EDLs são fontes empregadas em absorção atômica, alimentadas com energia na faixa das frequências de rádio. Elas produzem espectros intensos, de linhas estreitas, com pouca autoabsorção. Nas EDLs, uma pequena quantidade do elemento ou de um sal do elemento (ou ainda a combinação das duas coisas), é selada dentro de um bulbo de quartzo ou de vidro junto com uma pequena quantidade de um gás inerte. Este bulbo é então colocado dentro de um cilindro cerâmico que é envolvido por uma bobina helicoidal ressonante, que irá gerar a

energia empregada para o processo de atomização. Quando um campo de rádio-freqüência é aplicado (10 a 3000 MHz), através da bobina helicoidal, a energia gerada por este campo ioniza o gás inerte e excita os átomos metálicos dentro do bulbo que, quando voltam ao estado fundamental, liberam esta energia absorvida, emitindo luz com o espectro característico do elemento.

A maior vantagem da EDL é a sua alta intensidade, que pode ser várias ordens de grandeza maior do que a lâmpada de catodo oco usual. Esse aumento de intensidade não leva a um aumento de sensibilidade, mas pode, ocasionalmente, melhorar a razão sinal/ruído, levando a uma maior precisão e menor limite de detecção.

As EDL's são de grande vantagem para o trabalho na faixa de comprimento de onda abaixo de 200 nm, uma vez que aí são maiores as perdas da fonte de radiação pela absorção da luz pelo ar, chama e parte ótica do aparelho. As principais desvantagens das primeiras EDLs eram o tempo de vida curto e o longo tempo de aquecimento necessário para alcançar a intensidade máxima de emissão. Mas estes problemas foram contornados e atualmente algumas EDLs praticamente substituíram as LCO, como é o caso da lâmpada para determinação de arsênio.

3.9.6 Sistema Nebulizador-Queimador

3.9.6.1 Produção do Vapor Atômico

A função da célula de absorção é converter a amostra em átomos no estado fundamental, no eixo ótico do sistema de absorção atômica, obtidos de maneira reprodutível, de modo que os dados obtidos sejam quantitativos. A amostra deve encontrar-se, inicialmente, na forma líquida.

São várias as etapas envolvidas no processo de conversão da amostra líquida em átomos. O processo de nebulização é responsável pela conversão da amostra em pequenas gotículas, que são direcionadas para a chama, onde o solvente é evaporado, produzindo partículas secas. As partículas secas são fundidas e, posteriormente, vaporizadas. No último estágio os átomos são dissociados, produzindo as espécies absorventes. Alguns processos indesejáveis podem ocorrer, como (i) excitação dos átomos pela chama, com a conseqüente emissão da energia de excitação; (ii) átomos excitados podem reagir com outros átomos e moléculas na chama produzindo espécies moleculares e/ou radicais, que produzem espectros moleculares; (iii) ionização dos átomos.

3.9.6.2 Nebulização da amostra

A nebulização é a produção de pequenas gotículas da amostra, sendo a primeira etapa na produção do vapor atômico. Um método comum de nebulização se dá pela utilização de um gás se movendo em alta velocidade e perpendicularmente à saída de um capilar, arrastando o líquido através do capilar por efeito Venturi, e espargindo o líquido em gotículas na saída do capilar: a nebulização pneumática. No queimador de consumo total, toda a amostra aspirada vai para a chama, independentemente do tamanho das gotículas.

Estes queimadores estão em desuso, substituídos pelos que produzem pequenas gotas de líquido em uma câmara de pré-mistura, antes que a amostra chegue na chama.

Neste queimador, uma sobrepressão é criada na fenda (B) de saída dos gases oxidante (A) e combustível (C), que é onde se forma a chama. Esta sobrepressão é responsável pela aspiração da amostra, já que a pressão no topo do capilar é menor do que a pressão atmosférica à qual a amostra líquida está submetida. As gotículas são formadas durante o processo de transporte até o queimador pela alta velocidade do gás de arraste.

A câmara de pré-mistura é feita de Ryton (polipropileno), de modo a evitar problemas de corrosão e facilitar o escoamento eficiente do líquido (amostra) que é drenado durante a aspiração. Neste queimador o gás oxidante (ar) é introduzido a uma certa pressão, dentro do sistema de nebulização, gerando uma zona de baixa pressão na saída do capilar ao qual a amostra está ligada (efeito Venturi). Da mesma forma que no queimador de consumo total, a pressão atmosférica à qual a amostra é submetida é maior do que a pressão na saída do capilar, “empurrando” a amostra para o interior da câmara de pré-mistura. Durante esta etapa as pequenas gotículas são formadas.

Ao contrário do que ocorre no queimador de consumo total, nem todas as gotículas formadas são direcionadas para a chama, havendo uma seleção prévia daquelas que serão inseridas na célula de absorção. Esta etapa de seleção tem por objetivo inserir no caminho ótico gotas de tamanho uniforme, melhorando assim a precisão das medidas. Neste queimador apenas 5% do líquido injetado alcança a chama, podendo este número variar dependendo do sistema de seleção utilizado (pérola de impacto ou *flow spoiler*).

Dois dispositivos básicos são empregados para a seleção das gotículas a serem injetadas, podendo ser utilizados separadamente ou em conjunto: (I) a pérola de impacto, construída em vidro de borossilicato, Pyrex, que intensifica o processo de formação das gotículas, selecionando as menores para serem injetadas na chama e desprezando as maiores através do dreno; e (II) o *flow spoiler*, construído em polipropileno, que são anteparos dispostos seqüencialmente, que tem por função permitir que apenas as menores gotas alcancem a chama. Neste processo as gotas maiores, e portanto mais pesadas, não conseguem se desviar dos anteparos, chocando-se com estes e sendo drenadas.

3.9.6.3 Pérola de Impacto versus *Flow Spoiler*

Algumas diferenças podem ser notadas no uso de um ou de outro sistema de seleção de gotículas utilizados em absorção atômica. De uma maneira geral, o *flow spoiler* confere à análise maior reprodutibilidade do que a pérola de impacto. Entretanto, observa-se, na prática, que a pérola de impacto confere maior sensibilidade à técnica. Estas observações são facilmente explicadas pelo fato de que a pérola de impacto permite a injeção de uma maior quantidade de material na chama e o *flow spoiler*, permite a injeção de uma nuvem de gotas mais homogênea. Esse efeito é mais pronunciado quando se utiliza a chama de óxido nitroso-acetileno ao invés da chama de ar-acetileno. A escolha por cada um dos sistemas de seleção pode ser resumidamente pautada em alguns pontos:

- uso do *flow spoiler*

1. Quando as soluções de análise contêm alta concentração de sólidos dissolvidos.

2. Quando as soluções de análise contêm componentes capazes de atacar o vidro da pérola de impacto, tais como soluções altamente alcalinas e soluções contendo HF.

3. Quando a análise requer o uso da chama de óxido-nitroso acetileno.

- uso da pérola de impacto

1. Quando se necessita de uma melhora na sensibilidade para a análise.

3.9.6.4 Cabeçotes para o Queimador

O cabeçote é o dispositivo onde se forma a chama. Ele é construído em titânio, resistente à corrosão e livre da maioria dos elementos determinados em absorção atômica. Existem atualmente três diferentes tipos, que podem ser acoplados ao queimador de pré-mistura para uso freqüente em absorção atômica: (i) cabeçote com fenda de comprimento de 10 cm, para uso com a chama de ar-acetileno, que possui um caminho ótico mais longo para análises mais sensíveis; (ii) cabeçote com fenda de 5 cm, empregado com a chama de óxido nitroso-acetileno que por ter uma velocidade maior de queima necessita de uma velocidade maior de saída do gás para evitar o retorno da chama; e (iii) o cabeçote com três fendas, que pode ser utilizado com a chama de ar-acetileno em situações onde existe uma grande quantidade de sólidos dissolvidos nas soluções em análise.

3.9.7 Chama - Combustíveis e Oxidantes

Um grande número de combinações de combustível e oxidante pode ser usado para produzir a chama. Entretanto, as combinações mais comuns de oxidante/combustível, empregadas, atualmente, em absorção atômica são ar-acetileno e óxido nitroso-acetileno. Na escolha de uma chama para o trabalho prático, os parâmetros mais importantes a serem analisados são a temperatura da chama, a velocidade linear de queima e a razão entre o combustível e o oxidante (estequiometria da chama).

Inicialmente, os equipamentos para absorção atômica só utilizavam chamas de baixa temperatura (ar-acetileno, por exemplo), o que limitava a aplicação da técnica aos elementos capazes de serem convertidos em átomos nessas temperaturas. Posteriormente, chamas de mais alta temperatura passaram a ser empregadas como, por exemplo, a chama de O₂-acetileno. Entretanto, os problemas não foram de todo resolvidos, uma vez que a utilização de chamas com alta concentração de oxigênio favorecia a conversão de certos elementos em seus respectivos óxidos, que não se dissociavam na chama para formar os átomos requeridos. O ajuste da estequiometria da chama foi uma das alternativas tentadas, tornando a chama mais rica em combustível e criando um ambiente mais redutor. Porém esta alternativa aumentou muito o perigo de se trabalhar com chamas de O₂-acetileno, uma vez que nestas condições a velocidade de queima desta chama

é muito alta (3110 cm/s), aumentando muito o risco de *flashback* com a conseqüente explosão da câmara de mistura.

Em 1965, Amos e Willis propuseram a utilização de uma chama composta por óxido nitroso-acetileno, que alcança temperaturas bem mais altas que a chama de ar-acetileno e possui uma concentração de oxigênio livre relativamente baixa, além de queimar a uma velocidade (180 cm/s) que permite uma operação segura, mesmo utilizando os queimadores de pré-mistura. Para a utilização desta chama é necessária a utilização de um cabeçote para queimador apropriado, capaz de suportar as altas temperaturas produzidas. A chama de óxido nitroso-acetileno é largamente utilizada na determinação de vários elementos metálicos que possuem uma forte tendência a formar óxidos refratários, tais como Al, Zr, Cr, Ca, etc. Atualmente, a chama de ar-acetileno é preferencialmente utilizada na determinação de aproximadamente 35 elementos. Sua temperatura pode alcançar 2300°C e pode ser utilizada com qualquer cabeçote. Usualmente, trabalha-se com um consumo de acetileno de cerca de 4 litros/minuto. Alguns cuidados devem ser observados quando se utiliza a chama de ar acetileno, principalmente aquele relacionado com a pressão do gás no tanque. O acetileno comercial é vendido em tanques de diferentes tamanhos com o gás dissolvido em acetona. Deve-se evitar que a pressão no tanque de gás seja menor do que 75 psig, para evitar o arraste de acetona, que afetaria a transparência da chama, além de alterar a sua temperatura. A acetona pode ainda causar forte contaminação na determinação de alguns elementos. Eventualmente, outras chamas podem ser utilizadas em absorção atômica, tais como a chama de ar-hidrogênio e a chama de argônio-hidrogênio-ar. A chama de ar-hidrogênio pode alcançar uma temperatura máxima de aproximadamente 2000°C, enquanto a chama de argônio-hidrogênio-ar é utilizada na determinação de elementos que se ionizam a baixas temperaturas, uma vez que a sua temperatura máxima é extremamente baixa, tipicamente 800°C. A chama de ar-hidrogênio é mais empregada em procedimentos para a determinação de metais alcalinos, pois sua baixa temperatura minimiza os efeitos de ionização na chama. A chama de argônio-hidrogênio-ar pode ser utilizada na determinação de arsênio e selênio. Em ambos os casos, devido às baixas temperaturas alcançadas, diversos problemas podem ser verificados, tais como interferências químicas e de matriz.

3.9.7.1 Chama – Distribuição da população de átomos

A chama não é uniforme ao longo do seu comprimento. À medida que se distancia do queimador, ela muda em forma, temperatura e composição. Em vista do processo de produção do estado atômico, é compreensível que o tempo de vida dos átomos livres seja limitado e que a maior concentração destes átomos seja encontrada numa altura de chama definida, que seria, é claro, o melhor ponto para a passagem do feixe de luz. Esta altura ótima varia com o solvente e os outros componentes da solução, pois todos podem modificar a liberação da espécie em estudo para atingir o estado atômico. O fluxo dos gases para a chama altera também, é claro, as temperaturas (e a população de átomos) ao longo de toda a chama. Mas mesmo que todas essas condições se mantenham constantes, a mudança do analito também afeta a altura ótima em que se encontra a maior população de átomos livres.

3.9.8 Monocromador

A função do monocromador é isolar totalmente a linha espectral desejada, evitando que outras linhas alcancem o detector. Dois parâmetros básicos controlam a capacidade do monocromador em separar as linhas de um espectro: (i) a abertura da fenda de entrada, que é o espaço físico por onde a radiação pode penetrar no sistema monocromador e (ii) o poder de resolução do elemento dispersor, que na grande maioria das vezes é uma rede de difração. Na realidade, a influência da abertura da fenda pode ser discutida sobre dois aspectos. Ela controla o poder de resolução do monocromador e também, a quantidade de radiação que alcança o detector (fotomultiplicadora). A quantidade de radiação que alcança o detector não pode ser pequena, pois implicaria a necessidade de maior amplificação eletrônica do sinal, já que a quantidade de radiação não seria capaz de gerar um sinal significativo. Quanto maior a amplificação eletrônica do sinal, maior o nível de ruído no sinal. O ruído é todo sinal gerado a partir de variações eletrônicas da instrumentação e que não corresponde a um sinal analítico, causando grandes inconvenientes para a precisão e exatidão da análise. Assim a fenda ótima é aquela que permite uma boa resolução das linhas espectrais, sem sacrifício da radiação que alcança o detector, ou seja, é aquela que leva à melhor razão sinal/ruído.

3.10 Perda ao Fogo das Amostras de Carvão

Foi realizada a Perda ao Fogo das amostras de carvão mineral coletadas para averiguar a quantidade relativa de matéria orgânica dos carvões. Para o ensaio foi pesado 1,0000 grama de cada amostra (em duplicata) seca em estufa a 60°C. As alíquotas pesadas foram primeiramente calcinadas em forno a 600°C por duas horas e mais uma hora a 1000°C. Depois foi realizada a pesagem do material para verificar a massa perdida no processo. Desta massa, o percentual referente a perda de componentes voláteis pela quebra de alguns minerais foi calculado (a partir dos dados químicos da fluorescência de raios X) e a quantidade de matéria orgânica real da amostra pôde então ser determinada.

3.11 Análise Granulométrica e Ensaio de Permeabilidade com Carvão

Para utilização do carvão como barreira geoquímica em áreas contaminadas por metais torna-se necessário avaliar a condutividade hidráulica (k) das granulometrias utilizadas nos ensaios de adsorção para determinar se este material permite a passagem de fluido aquoso em subsuperfície. Assim, realizou-se teste de permeabilidade com as duas granulometrias utilizadas nos ensaios de adsorção: areia fina e síltico/argiloso (Tab. 7).

Primeiramente se passou uma fração de cada granulometria em peneira de 200 *mesh* para determinar o percentual passante.

Posteriormente realizaram-se os ensaios de permeabilidade conforme esquema da figura 20 com corpos de prova compostos de carvão ou carvão mais areia grossa como mostrado na tabela 8. O ensaio foi realizado e a permeabilidade calculada através da equação de Darcy, que determina:

$$Q = k.i.A \rightarrow k = Q/i.A$$

onde “ Q ” é a vazão medida no ensaio (cm^3/s), “ k ” é a condutividade hidráulica do material (cm/s), “ i ” é o gradiente hidráulico estabelecido no ensaio (dH/L) e A é a área da seção transversal ao fluxo (cano de PVC com diâmetro de 50mm). O material foi colocado no cano e posteriormente compactado com pressão equivalente a uma camada de 3 metros de solo para simular uma situação real onde a barreira estivesse disposta no subsolo a esta profundidade. Para esta compressão foi utilizado um êmbulo de madeira no interior do cano sobre o qual foi aplicada a pressão desejada.

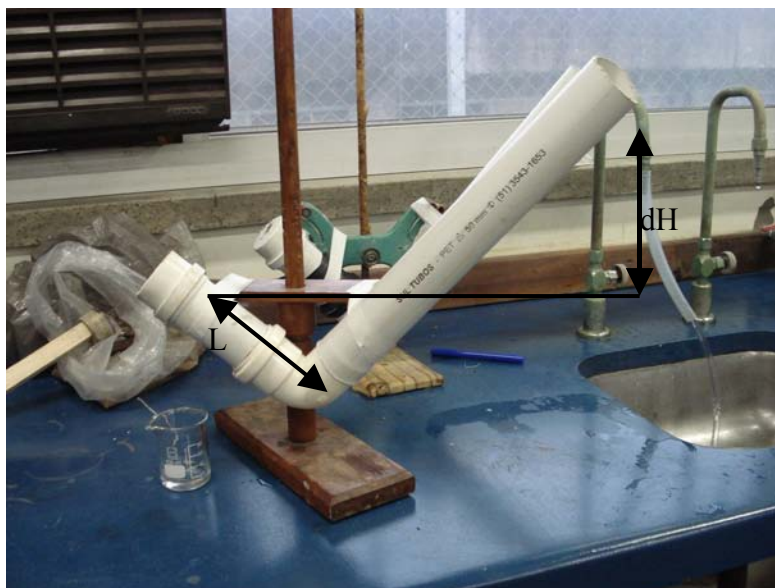


Figura 20: Ensaio de permeabilidade com gradiente hidráulico (dH/L) constante. O segmento L do cano contém o material de teste. Em cada extremidade deste segmento foi colocado tela fina e 1cm de areia grossa para evitar perda de particulado fino e manter a compactação do corpo de prova. A vazão foi determinada utilizando frasco graduado (copo de bquer).

Tabela 8: Corpos de prova utilizados nos ensaios de permeabilidade das amostras de carvão mineral.

Granulometria do carvão	Proporções de misturas de carvão e areia grossa		
	Carvão puro	Carvão:areia = 1:1	Carvão:areia = 1:3
Areia Fina	X		
Silte/Argila	X	X	X

3.12 Análise da Viabilidade da Utilização de Carvão Mineral em Barreiras Geoquímicas Permeáveis

Para estimar a durabilidade de uma barreira reativa constituída de carvão mineral, simulou-se em planilha *excel* a adsorção total para cada metal de uma barreira geoquímica permeável (BGP) com dimensões definidas: 30,0 metros de comprimento, 1,0 metro de largura e 2,0 metros de altura. Para o cálculo da massa total do carvão em uma barreira com estas dimensões utilizou-se um valor de densidade de carvão de $1,7\text{g/cm}^3$ e a proporção de 1:1 de carvão e areia grossa, que demonstrou valores aceitáveis nos ensaios de condutividade. Os valores de referência de adsorção de cada metal utilizados no cálculo foram compilados das amostras com maior potencial adsorativo para cada metal, obtidos nos ensaios de adsorção.

Posteriormente se calculou os gradientes hidráulicos (i) e as vazões (Q) para uma BGP de 100 cm de largura e para tempos de passagem de água de 24 e

48 horas. E, com estes dados simulou-se em uma BGP o tempo de saturação de Cu, Pb, Ni, Cd e Hg do carvão adsorvente para uma água com concentração inicial de 20mg/L destes metais em uma BGP com tempo de passagem de fluido de 24 e 48 horas.

4 Resultados Obtidos

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos em todas as etapas de trabalho, conforme o que segue.

4.1 Mineralogia dos Carvões

A mineralogia das amostras de carvão estudadas foi determinada a partir da interpretação de difratogramas de raios X, estando os resultados apresentados na Tabela 9. Nos casos em que a espécie mineral não pôde ser identificada com precisão, devido à presença de poucos picos e à intensidade fraca da difração, procedeu-se apenas ao reconhecimento do grupo ao qual pertence, como é o caso de minerais sulfatados (SU) presentes nas amostras ML_CI, I-4500 e S2-4200 (Figs. 21 e 23). Nestes casos não foi possível determinar qual espécie de sulfato está presente no carvão mineral.

Tabela 9: Mineralogia da fração inorgânica das amostras de carvão determinada através de difração de raios X. Também são apresentados os óxidos maiores constituintes dos minerais identificados. Q: quartzo; K: caolinita; C: calcita; SI: siderita; L: lepidolita; Gy: gipsita; ANK; ankerita; P: pirita; F: feldspato potássico; I: ilita, Go: ghoetita.

Amostra	Mineralogia	Óxidos Constituintes Maiores
ML-C.I.	Q, K, C, Si e um sulfato	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃ , SO ₄
I-4500	Q, K, C, SI e um sulfato	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃ , SO ₄
I-5200	Q, K, C, L, Gi e ANK.	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃ , SO ₄ , MgO, LiO
VN-S2	Q, K, C, ANK e P	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃ , SO ₄ , MgO.
S2-4200	Q, K, C, ANK, um sulfato, Si e P	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃ , SO ₄ , MgO.
Candi-01	Q, K, C e F	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, K ₂ O
Candi-02	Q, K, C, Il e F	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃ , MgO, K ₂ O
Candi-03	Q, K, Ca	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO
MC-4200	Q, K, Go e I	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, K ₂ O
AFM	Q, K, C, P e L	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃ , K ₂ O, LiO

Todas as amostras estudadas apresentam em sua composição mineralógica quartzo, caolinita e calcita (esta ausente apenas na amostra MC-4200). Outras fases identificadas foram carbonatos com ferro (ankerita e siderita), sulfatos (gipsita e outro), micas (lepidolita), argilominerais (ilita) e feldspatos. O tratamento das amostras com água oxigenada (H₂O₂) para a eliminação da matéria orgânica promoveu a destruição parcial ou total da pirita presente, a perda do enxofre por volatilização e a formação de outras fases oxidadas como é o caso da Ghoetita registrada na amostra MC-4200.

As amostras ML_CI e I-4500 da “camada I” da Mina do Leão I (Figs. 21 e 22) apresentam a mesma constituição mineralógica, com quartzo, caolinita, calcita,

siderita e sulfato. É importante destacar que a amostra I-5200, oriunda da mesma camada, apresenta significativas diferenças mineralógicas, contendo lepidolita, gipsita e ankerita, além de calcita em maior proporção. Esta diferença mineralógica é refletida fortemente na composição química (Tab. 10), onde se verifica uma maior concentração de Fe_2O_3 na amostra I-5200, provavelmente decorrente da presença de ankerita.

A diversidade mineralógica registrada nas amostras da Camada I da Mina do Leão aponta para variações importantes na constituição dos carvões gaúchos dentro de uma mesma camada, o que denota, evidentemente, alterações expressivas e rápidas das condições físicas e químicas no ambiente de deposição da matéria orgânica durante a sedimentação.

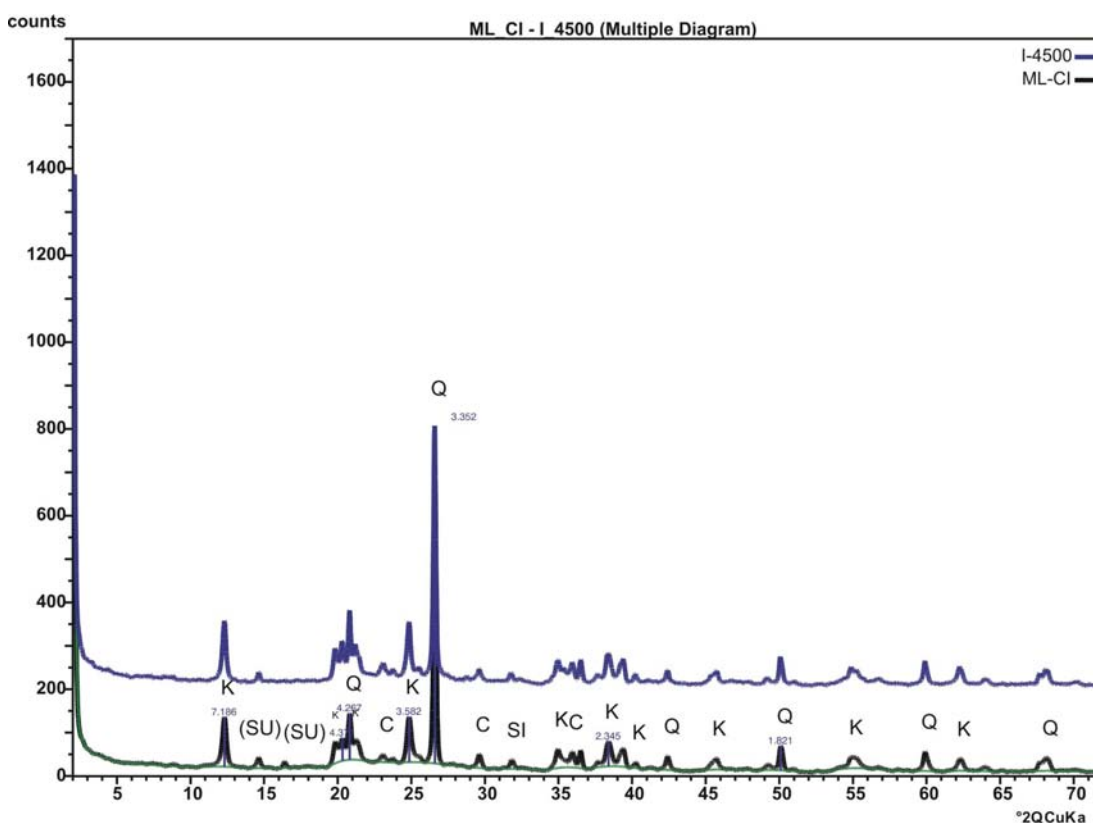


Figura 21: Difratoograma das amostras ML_CI e I-4500. Composicionalmente semelhantes, as frações inorgânicas das amostras são constituídas por caolinita (K), quartzo (Q), calcita (C), siderita (SI) e sulfato (SU).

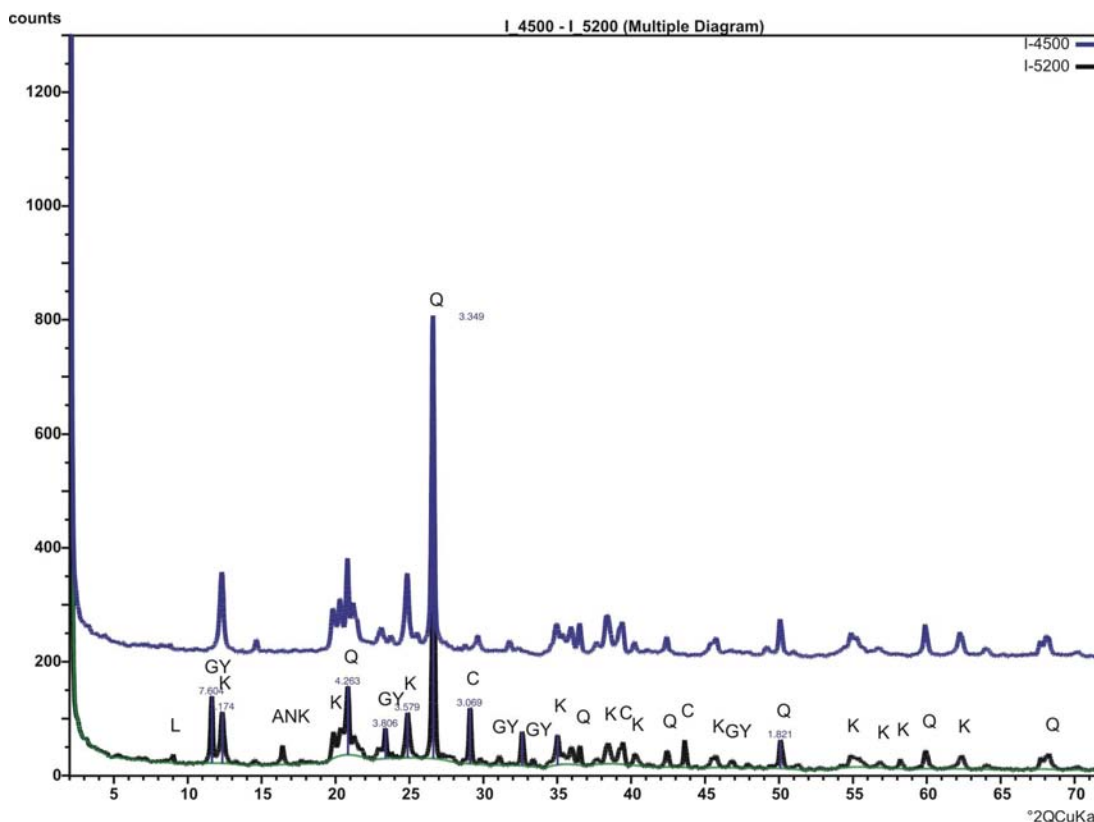


Figura 22: Difratoograma da amostra I-5200 e, para comparação, da amostras I-4500. A amostra I-5200 contém caolinita e quartzo e, diferentemente da amostra I-4500 e ML_CI, possui maior quantidade de calcita e ainda lepidolita (L), gipsita (GY) e ankerita (ANK), não apresentando siderita.

As amostras VN_S2 e S2-4200 oriundas da camada S2 da Mina do Leão I apresentam mineralogia semelhante, com quartzo, caolinita, calcita, pirita e ankerita (Fig. 23), sendo que na camada S2-4200 ainda aparece sulfato e siderita, além de calcita em maior proporção. Variações na composição química também são observadas, com maior concentração de CaO na amostra S2-4200 (Tab. 10), resultantes, provavelmente da presença de siderita e de calcita com maior abundância.

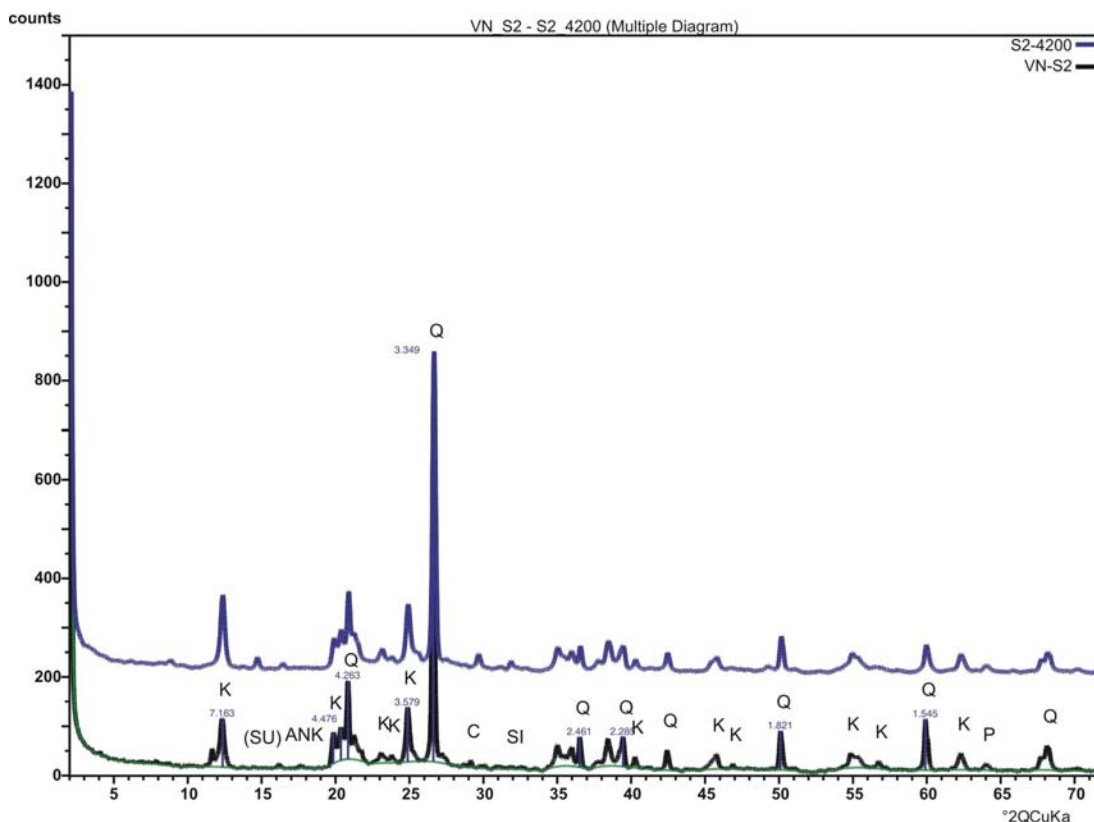


Figura 23: Difratoograma das amostras VN-S2 e S2-4200. A fração inorgânica da amostra VN-S2 contém caulinita (K), ankerita (ANK), quartzo (Q), calcita (C) e pirita (P). A amostra S2-4200 contém caulinita, ankerita, sulfato, quartzo, maior quantidade de calcita, siderita e pirita.

Os carvões de Candiota apresentam composição mineralógica mais simples em comparação com aqueles das Minas do Leão, contendo basicamente quartzo, caulinita e calcita, com sutil presença de feldspato nas amostras Candi-01 e Candi-02 e ilita na amostra Candi-02 (Fig. 24).

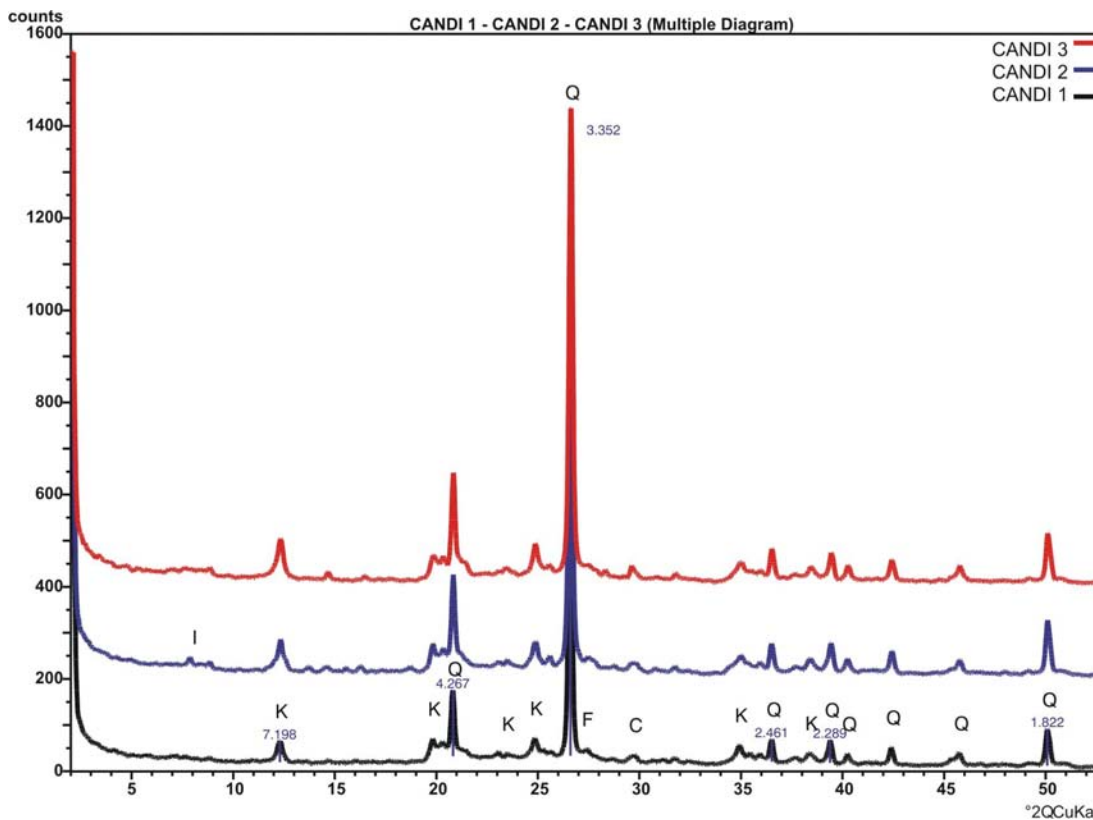


Figura 24: Difratoograma das amostras Candi-01, Candi-02 e Candi-03. Composicionalmente as três amostras são bastante semelhantes e basicamente compostas de caolinita (K), quartzo (Q) e calcita (C). Feldspato (F) está presente nas amostras Candi-01 e Candi-02 e a ilita (I) aparece somente na amostra Candi-02.

A amostra da Mina do Cerro (MC-4200) registra quartzo, caolinita, goethita e ilita (Fig. 25) e a amostra do Afloramento Marques (AFM), quartzo, caolinita, calcita, pirita e lepidolita (Fig. 26).

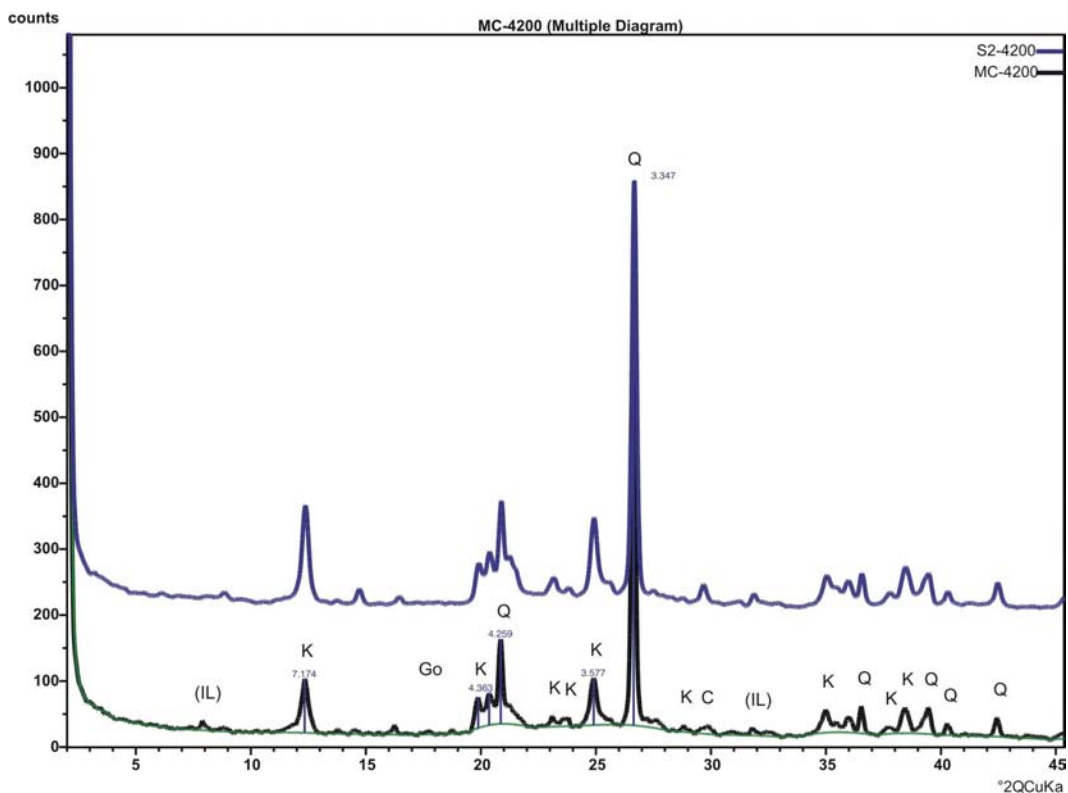


Figura 25: Difratoograma comparativo entre as amostras MC-4200 e S2-4200. A fração inorgânica da amostra MC-4200 é composta por ilita ((IL)), caolinita (K), calcita (C), goethita (Go) e quartzo (Q).

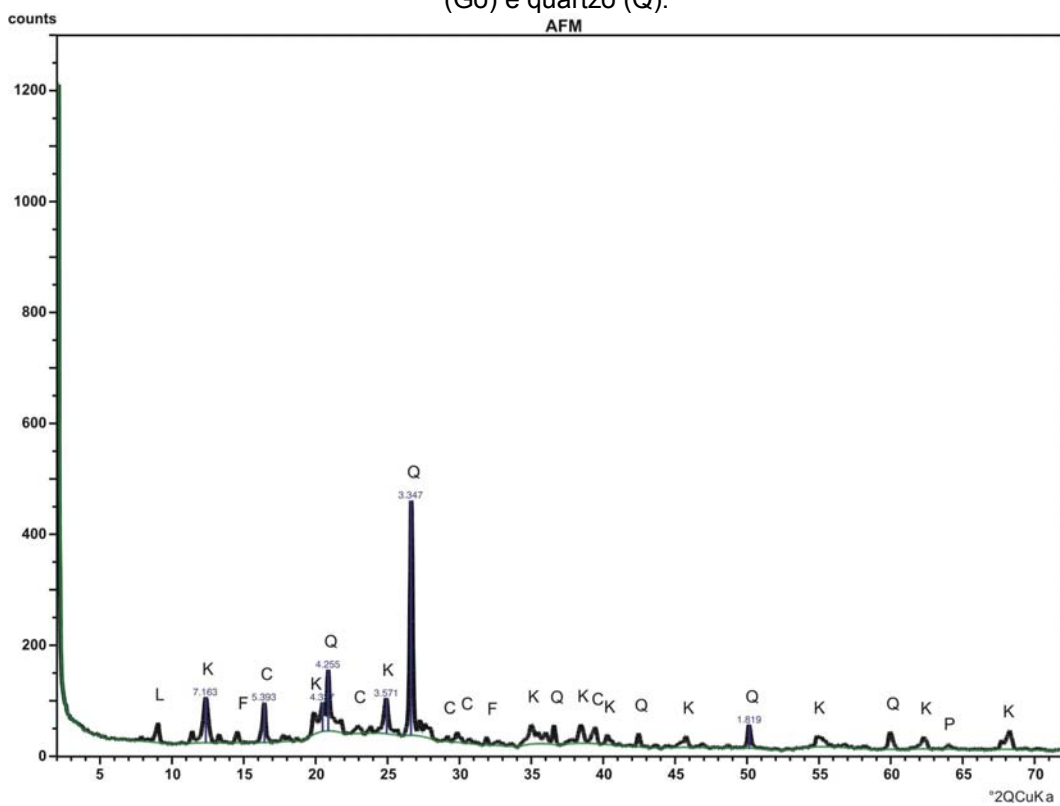


Figura 26: Difratoograma da amostra AFM. Mineralogicamente a fração inorgânica desta amostra é composta de lepidolita (L), caolinita (K), calcita (C), quartzo (Q) e pirita (P).

4.2 Composição Química dos Carvões

Os resultados das análises químicas das amostras de carvão para elementos maiores e menores são apresentados na tabela 10. Nesta tabela constam também os valores de pH determinados nos ensaios de pH com as amostras de carvão. A composição de elementos traços está exposta na tabela 11.

Tabela 10: Conteúdo de elementos maiores (% de peso) das amostras de carvão determinado por fluorescência de raios- X e gravimetria. Valores de pH obtidos através dos ensaios de pH. nd = não detectado.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₄	P.F.	Total	pH
ML-CI	58,93	26,96	1,48	3,56	0,02	0,35	2,22	0,33	0,88	0,03	2,23	2,43	99,42	7,6
I-4500	59,78	27,03	1,32	2,09	0,02	0,45	2,17	0,31	1,33	0,06	2,23	2,98	99,77	7,8
I-5200	55,16	22,65	1,99	6,04	0,06	0,41	5,16	0,31	0,95	0,06	3,06	4,78	100,62	7,4
VN-S2	60,12	24,34	1,16	8	0,01	0,3	0,75	0	1,14	0,02	1,74	2,32	99,9	7,0
S2-4200	62,38	25,9	1,32	2,72	0,02	0,41	1,25	0	1,26	0,04	1,84	2,62	99,75	7,6
CANDI-01	67,4	19,45	0,98	3,53	0,09	0,69	0,7	0	2,18	0,03	2,01	2,69	99,75	6,0
CANDI-02	68,82	17,23	0,81	3,22	0,02	0,79	1,02	0	2,01	0,03	2,51	3,1	99,55	5,7
CANDI-03	69,97	17,99	0,85	3,23	0,02	0,88	1,07	0	1,84	0,03	2,35	2,76	100,99	6,8
MC-4200	62,57	23,19	1,03	5,09	0,06	0,61	0,92	0	1,78	0,09	2,4	3,92	101,66	5,6
AFM	63,47	22,32	1,24	7,3	0,01	0,33	0,14	0	1,79	0,02	1,03	2,28	99,92	2,4

Tabela 11: Conteúdo de elementos traços (ppm) das amostras de carvão determinada por fluorescência de raios X. nd = não detectado.

Amostra	Y	Pb	Ni	Co	Cu	Ga	Sr	Zr	Zn	Nb	Rb	As	Cr	Ba
ML-CI	117	98	59	0	71	69	212	73	78	134	34	194	501	117
I-4500	157	94	47	0	66	61	221	99	70	178	26	206	993	157
I-5200	338	289	133	37	221	112	308	242	123	147	108	438	1435	338
VN-S2	191	97	39	0	86	91	214	71	106	301	57	176	1870	191
S2-4200	129	95	42	0	60	57	173	108	65	176	28	194	523	129
CANDI-01	111	50	35	0	50	42	191	245	48	295	12	142	436	111
CANDI-02	96	45	29	7	39	44	263	59	42	265	11	97	377	96
CANDI-03	76	50	20	0	50	34	276	125	36	303	14	120	382	76
MC-4200	189	83	43	17	48	49	140	943	60	222	38	151	484	189
AFM	290	172	67	44	161	87	171	158	169	287	88	253	656	290

Os carvões, de modo geral apresentam maior abundância de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , que variam de 55,16% a 69,97%, de 17,23% a 27,03% e de 2,09% a 8,00%, respectivamente, aparecendo também com proporções significativas e variáveis o SO_4 , o K_2O e o CaO . Estas variações registradas refletem a heterogeneidade mineralógica observada nos carvões. As diferenças no conteúdo de sílica estão relacionadas com a abundância de quartzo e caolinita, o alumínio com a caolinita, o cálcio com a calcita, o ferro e o enxofre com a pirita e sulfatos e o potássio com a illita e feldspatos. Além destes, o magnésio também mostra variações, provavelmente relacionadas com o conteúdo de ankerita (Tab. 9, coluna 3).

Diagramas binários de variação química mostram a existência de fraca correlação positiva entre o pH e o Al_2O_3 e fraca correlação negativa do pH com a SiO_2 e pH, o que denota a importância dos componentes inorgânicos do carvão no pH da solução. No conjunto de amostras analisadas, a amostra AFM apresenta comportamento totalmente distinto das demais, com elevada acidez (pH=2,4) e forte desvio do *trend* do diagrama (Figs. 27 e 28). Esta discrepância no valor do pH da amostra AFM decorre da grande abundância de pirita e enxofre verificada em escala macroscópica e marcada pelo elevado teor de ferro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 7,30\%$).

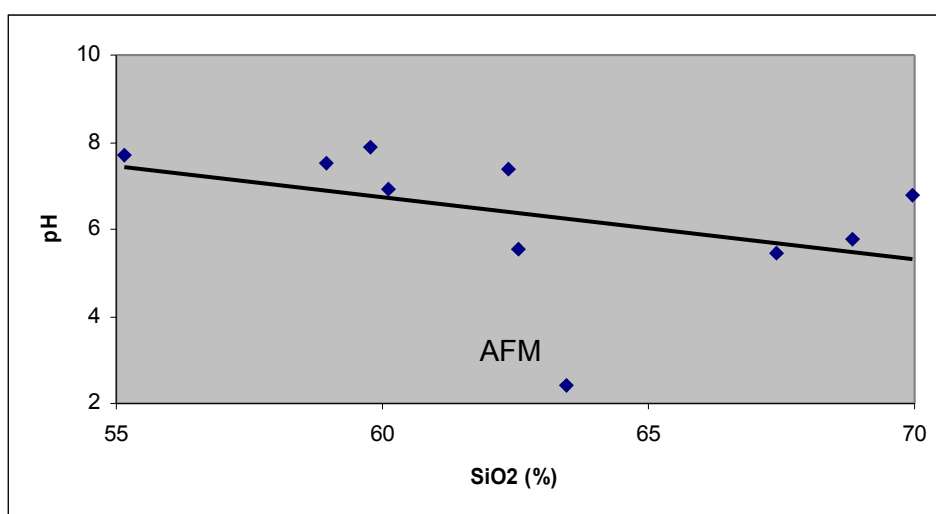


Figura 27: Diagrama binário de variação do pH contra SiO_2 .

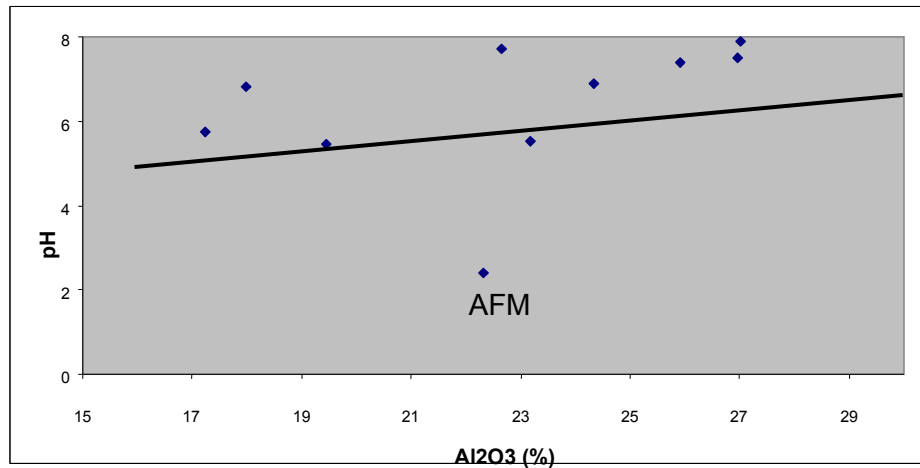


Figura 28: Diagrama binário de variação do pH contra Al₂O₃..

O diagrama da figura 29 mostra a ausência de correlação entre o pH e o conteúdo de SO₄ dos carvões, como também destaca a baixa concentração de sulfato na amostra AFM, a qual possui o menor valor de pH (pH = 2,4). Este comportamento aponta para a perda do enxofre contido nos sulfetos durante a calcinação das amostras (a análise química foi realizada em amostras calcinadas) e que o enxofre registrado nas análises químicas, sob a forma de SO₄, ocorre na amostra em minerais sulfatados. Cabe ressaltar que a amostra I-5200, que possui o maior conteúdo de SO₄ em sua composição química, apresenta gipsita (CaSO₄.2H₂O) em sua mineralogia (Tab. 9).

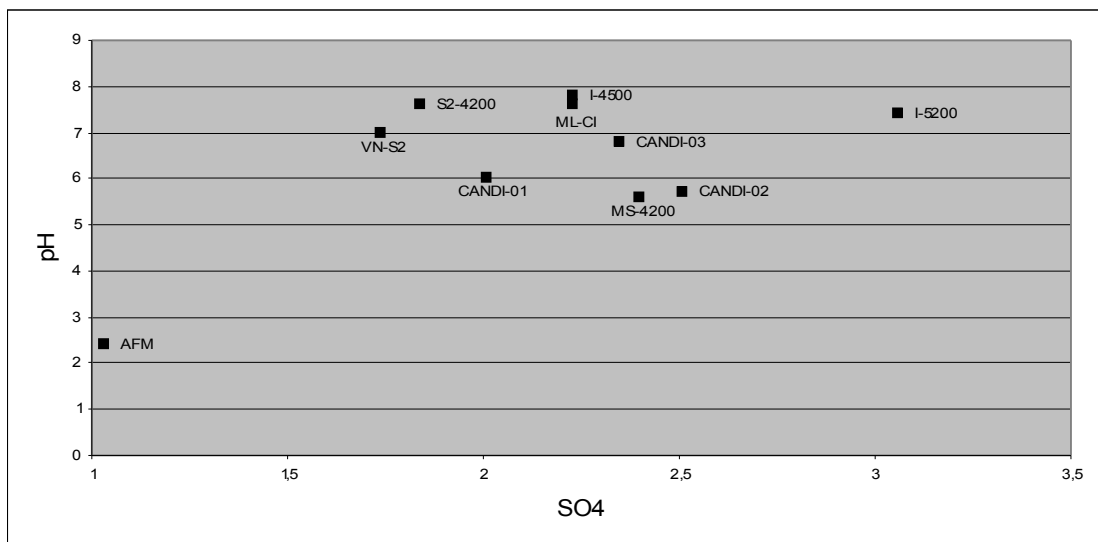


Figura 29: Diagrama binário de variação de pH contra SO₄ (%).

O Alumínio apresenta correlação negativa com a sílica e positiva com o titânio. A sílica exibe, ainda, correlação negativa com o conteúdo de matéria orgânica dos carvões (Fig. 30). O teor de sílica depende em maior grau da quantidade de quartzo, enquanto que o teor de alumínio, da quantidade de caolinita presente nos carvões. Tais correlações apontam o quartzo como a fase mineral mais importante no controle da quantidade de cinzas dos carvões. Ao mesmo tempo, fica evidente que a quantidade de argilas é maior nos carvões que apresentam menor abundância de cinzas e maior proporção de matéria orgânica. A correlação positiva do alumínio com titânio não encontra justificativas na mineralogia identificada na difração de raios X. Assim, a sua correta interpretação depende de estudos mineralógicos detalhados adicionais.

Nos diagramas do alumínio contra a sílica e contra o titânio, a amostra I-5200 apresenta comportamento distinto das demais.

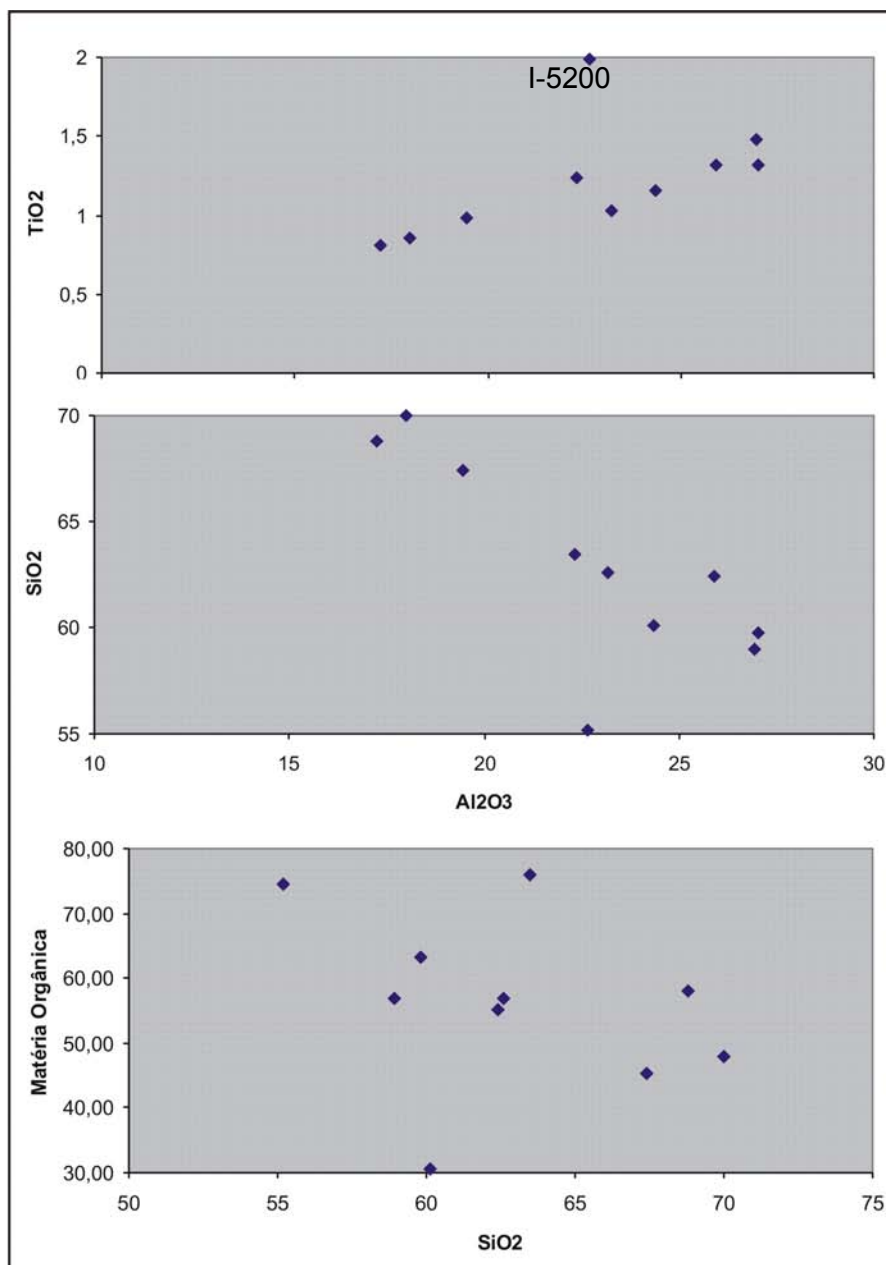


Figura 30: Diagramas de variação binários de Al₂O₃ contra SiO₂ e TiO₂ e de SiO₂ contra conteúdo de matéria orgânica (valores em %).

A figura 31 demonstra uma correlação positiva entre K₂O e Al₂O₃ nas amostras da Mina do Leão I, que também se identificam por apresentar menor concentração de K₂O que as demais, além de uma forte correlação positiva entre K₂O e SiO₂ nas amostras de carvão da região do Baixo Jacuí. As amostras de Candiota apresentam as maiores concentrações de K₂O e menores de Al₂O₃. Estas características geoquímicas indicam que na Mina do Leão I o principal mineral de potássio é a illita, enquanto que em Candiota, são os feldspatos. Nas amostras de Candiota, aparentemente, existe uma correlação negativa entre K₂O e SiO₂. O

pequeno número de amostras (3), porém, não permite estabelecer com segurança este comportamento.

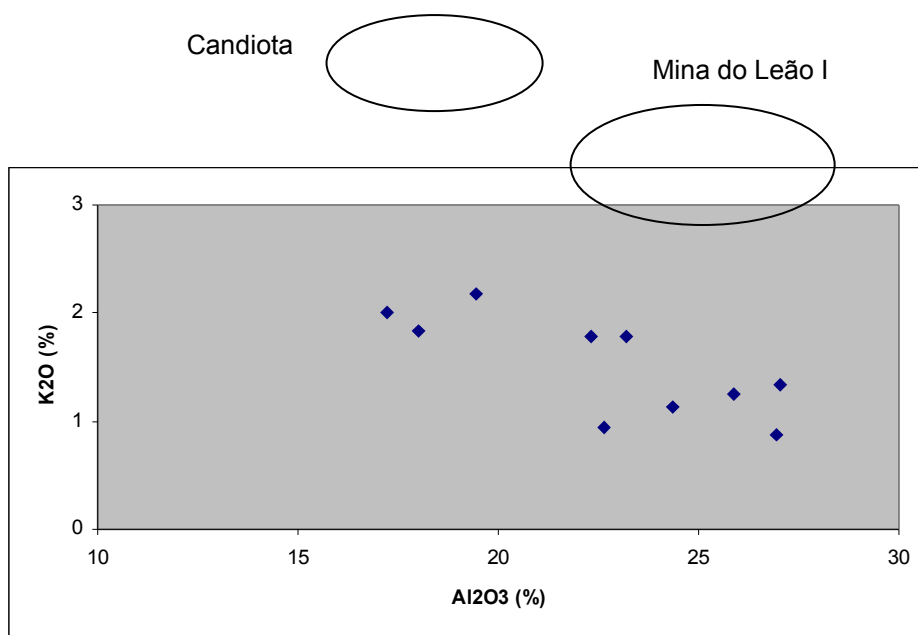
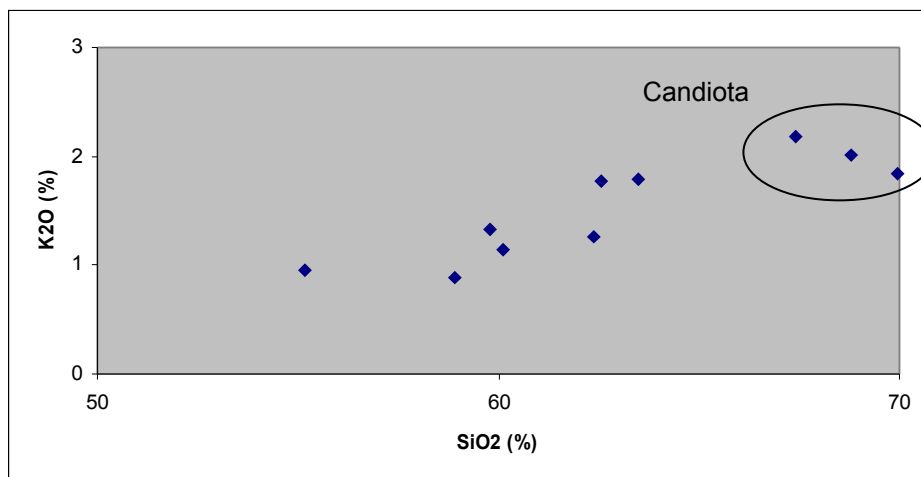
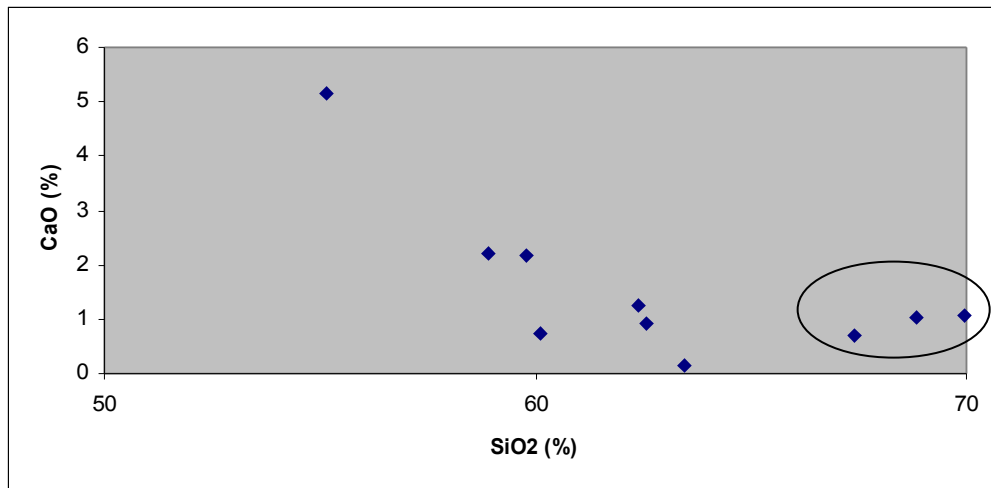


Figura 31: Diagramas binários de variação de K₂O contra Al₂O₃ e SiO₂.

A figura 32 revela a existência de boa correlação positiva entre CaO e Al₂O₃ e boa correlação negativa entre CaO e SiO₂ nos carvões da Mina do Leão e da Mina do Cerro, com comportamento anômalo da amostra I-5200. A mesma correlação não é observada nas amostras dos carvões de candiota.

O crescimento do cálcio com o alumínio é um indicativo da associação de caolinita e calcita nos carvões da região do Baixo Jacuí, as quais teriam se formado sob as mesmas condições de diagênese. A correlação inversa do cálcio com a

sílica, bem como do alumínio com a sílica, aponta para a natureza essencialmente detrítica do quartzo.



I-5200

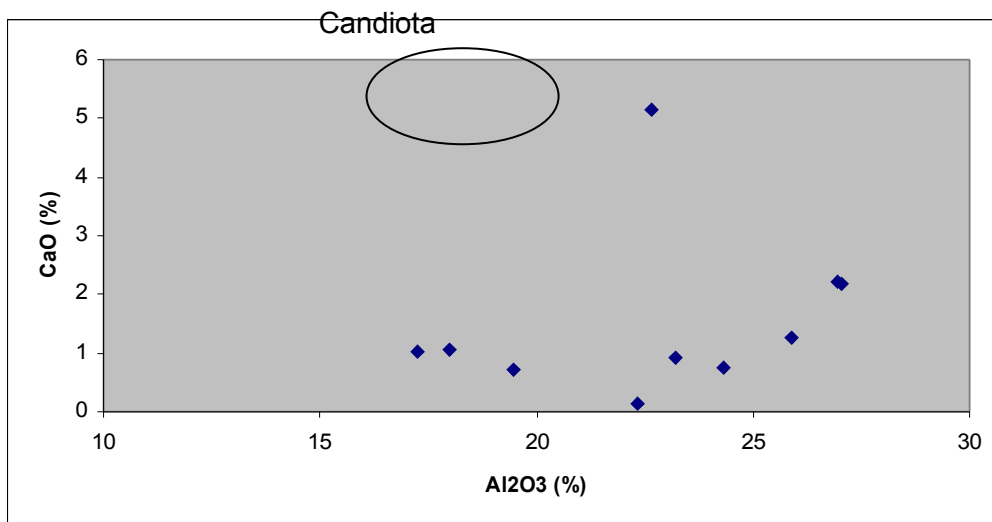


Figura 32: Diagramas de variação binário de Al₂O₃ contra CaO e SiO₂ contra CaO.

O Fe₂O₃ mostra correlação negativa com o Al₂O₃ e CaO nas amostras dos carvões da região do Baixo Jacuí e nenhuma correlação nos carvões de candiota. É importante destacar, também, a falta de correlação do ferro com a sílica em todas as amostras estudadas (Fig. 33). As correlações negativas do ferro, associado principalmente à pirita, com o alumínio e o cálcio apontam diferenças importantes

no ambiente de formação da pirita em relação ao ambiente de formação da caulinita e dos carbonatos.

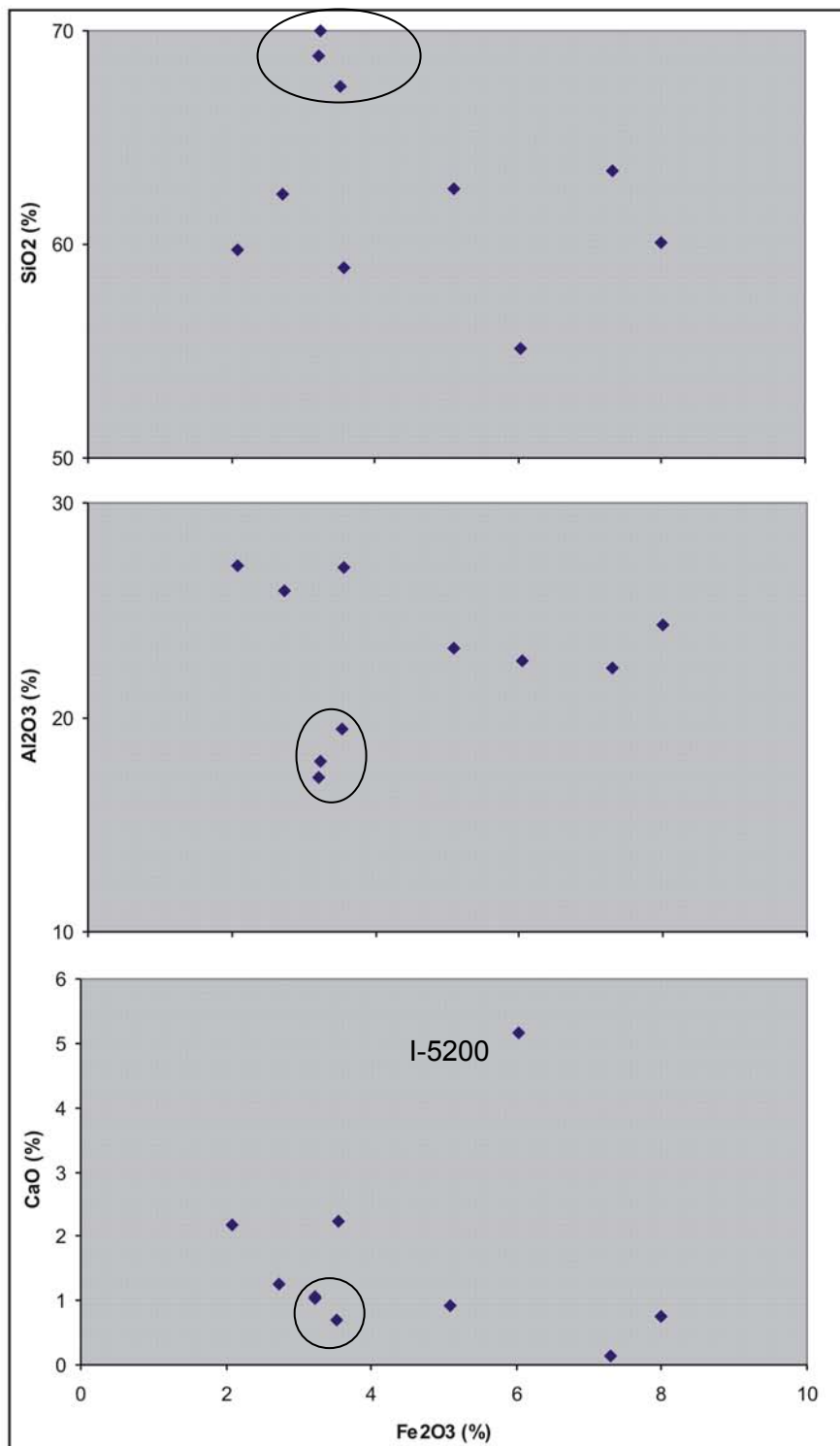


Figura 33: Diagramas de variação binários de Fe₂O₃ contra CaO, Al₂O₃ e SiO₂. Ressaltadas as amostras de Candiota.

Os resultados analíticos dos Elementos Traços (Tab. 11) revelam comportamentos bastante diversificados para os diferentes parâmetros analisados. Neste contexto podemos destacar as concentrações insignificantes de cobalto em todas as amostras e algumas correlações importantes, conforme o que segue.

Há uma forte correlação positiva entre Pb e Ni, os quais mantêm, ainda, mesma correlação com a matéria orgânica (Fig. 34), mostrando a afinidade entre estes constituintes.

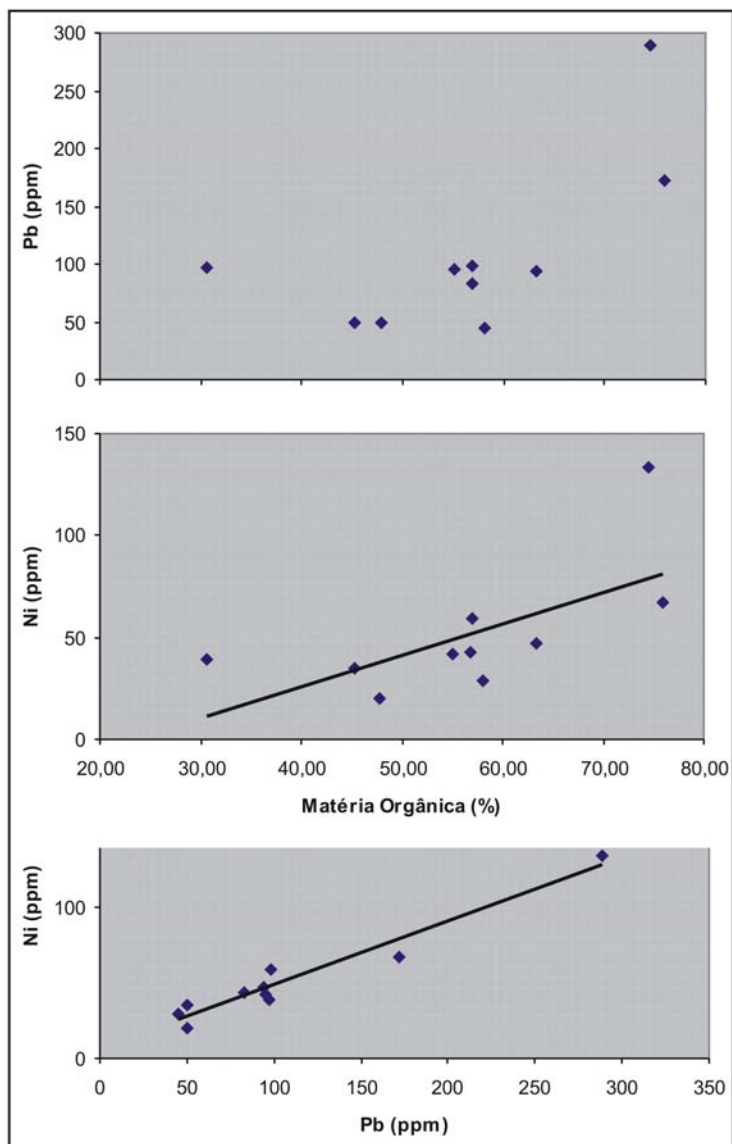


Figura 34: Diagramas de variação de Pb contra Ni e de Ni e Pb contra matéria orgânica.

Há correlações negativas da sílica com os elementos Nb e Sr, sendo que o estrôncio mostra-se distinto nos carvões do Baixo Jacuí em relação aos de Candiota, enquanto o Nb apresenta *trends* contínuos, não diferenciando os carvões de diferentes regiões. (Fig. 35).

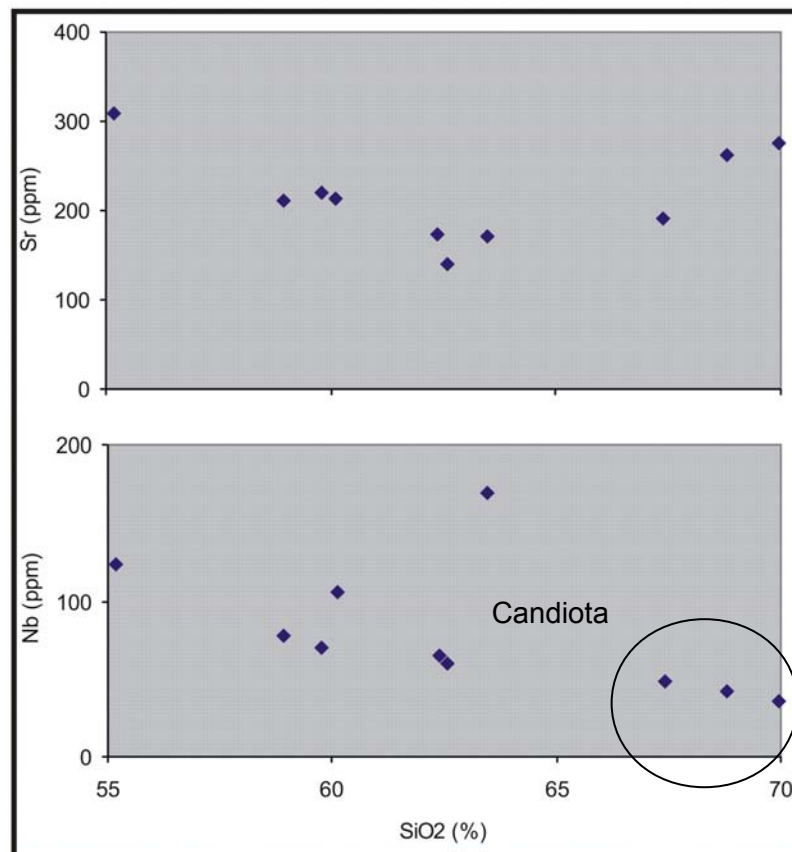


Figura 35: Diagramas binários de variação de SiO₂ contra Nb e Sr.

O Rb apresenta boa correlação positiva com o SiO₂ (Fig. 36);

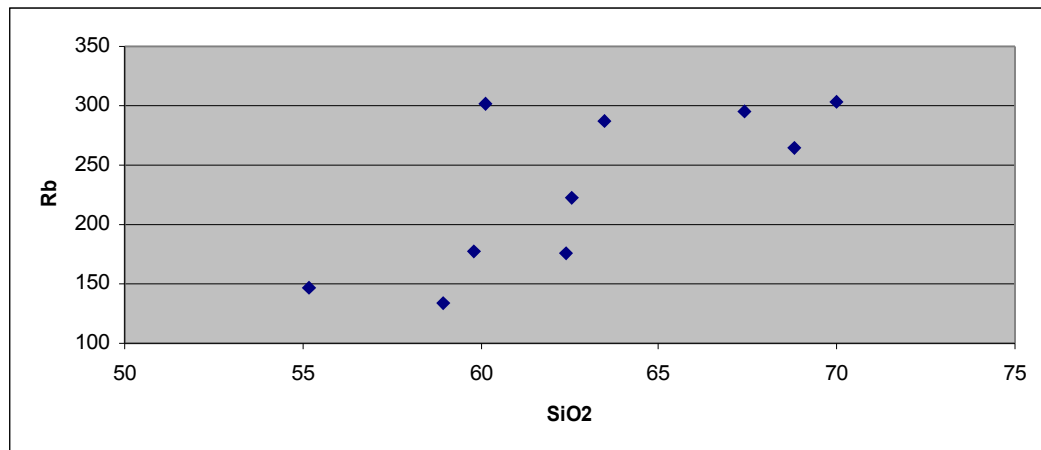


Figura 36: Diagrama binário de variação de SiO₂ contra Rb (concentrações em ppm).

O Y e o As apresentam comportamentos distintos nas duas regiões estudadas, apresentando boa correlação negativa com Al₂O₃ nas amostras do Baixo Jacuí e não varia em Candiota (Fig. 37).

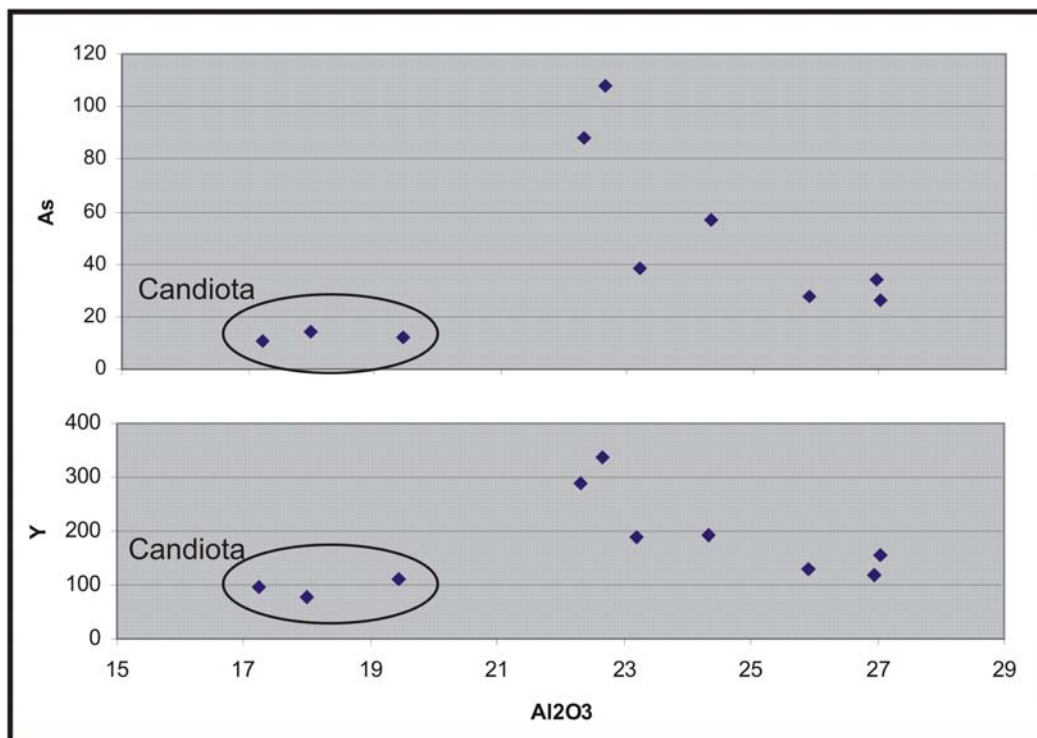


Figura 37: Diagramas binários de variação de Al₂O₃ (%) contra Y e As (ppm).

As maiores concentrações de Pb, Ni e Cu são registradas nas amostras I-5200 e AFM (Tab. 11);

De maneira geral as amostras de Candiota apresentam algumas peculiaridades químicas que as diferem das demais, tendo uma concentração mais elevada de SiO₂ e menor de Al₂O₃ e dos elementos traços Nb, Cr, Ba e As. Também apresentam um comportamento distinto das demais nos gráficos de correlação entre os componentes: SiO₂ e K₂O, Al₂O₃ e SO₄, Al₂O₃ e CaO, Al₂O₃ e Zn (com forte correlação positiva), SiO₂ e Y, SiO₂ e Sr. A amostra I-5200 também se mostra distinta em relação às demais, sendo a que apresenta um valor anômalo positivo de CaO, TiO₂ e SO₄, além dos elementos traços Pb, Ni, Cu, Nb, Cr, Ba, Ga e As e a concentração mais baixa de SiO₂.

4.3 Perda ao Fogo dos Carvões

Segundo Borba (2001), quanto mais intensas a pressão e a temperatura a que a camada de matéria vegetal for submetida, e quanto mais tempo durar o processo, mais alto será o grau de carbonificação atingido, ou *rank*, e maior a qualidade do carvão. Os diversos estágios de carbonificação, do menor para o maior *rank*, são dados pelo esquema (também na figura 3):

turfa → sapropelito → linhito → carvão sub-betuminoso → carvão betuminoso.

O estágio mínimo para a utilização industrial do carvão é o do linhito. Outro índice qualitativo do carvão é o *grade*, que mede de forma inversamente proporcional o percentual em massa de matéria mineral incombustível (cinzas) presente na camada carbonífera. Um baixo *grade* significa que o carvão possui um alto percentual de cinzas misturado à matéria carbonosa, conseqüentemente, empobrecendo sua qualidade.

A perda ao fogo total foi determinada em todas as amostras de carvão estudadas através da técnica de gravimetria por volatilização. A perda ao fogo determinada desta forma mede o total de voláteis presentes na amostra, incluindo a matéria orgânica e os voláteis contidos na fração mineral, como a água das argilas, o dióxido de carbono dos carbonatos, o enxofre da pirita e outros. Para a determinação da quantidade de matéria orgânica volátil procedeu-se à correção da perda ao fogo quantificando os voláteis inorgânicos a partir das fases minerais presentes, suas proporções e a quantidade de voláteis que cada uma delas possui. Os resultados são apresentados nas tabelas 12.

Tabela 12: Perda ao Fogo Total (%), perda ao fogo calculada das fases minerais com voláteis e quantidade de matéria orgânica das amostras de carvão.

AMOSTRA	P.F. total	P.F. Caolinita	P.F. Pirita	P.F. Calcita	% Matéria Orgânica
ML-CI	61,35	3,74	1,13	0,69	55,79
I-4500	67,1	3,21	0,57	0,58	62,75
I-5200	77,36	1,88	1,15	0,96	73,36
VN-S2	37,8	5,42	4,08	0,38	27,92
S2-4200	59,25	3,79	0,91	0,41	54,13
CANDI-01	49,1	3,56	1,48	0,29	43,77
CANDI-02	60,8	2,43	1,04	0,32	56,99
CANDI-03	51,4	3,15	1,29	0,42	46,54
MC-4200	60,5	3,34	1,67	0,3	55,19
AFM	78,25	1,74	1,30	0,02	75,19

As amostras que apresentam maior quantidade de matéria orgânica são a I-5200, a I-4500 e a AFM. As duas primeiras refletem o processo de beneficiamento, no qual os carvões são lavados para eliminação parcial da fração inorgânica. A amostra AFM, por outro, lado, revela um carvão com elevada proporção de matéria orgânica no Afloramento Marques.

A tabela 12 aponta, ainda, que a caolinita é o mineral que contribui com a maior quantidade de perda ao fogo da fração inorgânica, aparecendo a pirita como segundo mais importante. Neste cálculo foi considerado que todo o enxofre da pirita

é volatilizado durante a queima, ficando apenas o ferro sob a forma de Fe_2O_3 na cinza.

Diagramas binários de variação química mostram correlação positiva entre o conteúdo de matéria orgânica e o teor de CaO e correlação negativa entre o conteúdo de matéria orgânica e o teor de SO_4 dos carvões (Fig. 38). Estas relações indicam condições mais favoráveis à formação de carbonatos e mais desfavoráveis à formação de minerais sulfatados com o aumento matéria orgânica. A correlação inversa da Matéria Orgânica com o SO_4 é também um indicativo de que o enxofre da pirita é perdido na queima e o sulfato detectado nas análises está presente em minerais sulfatados.

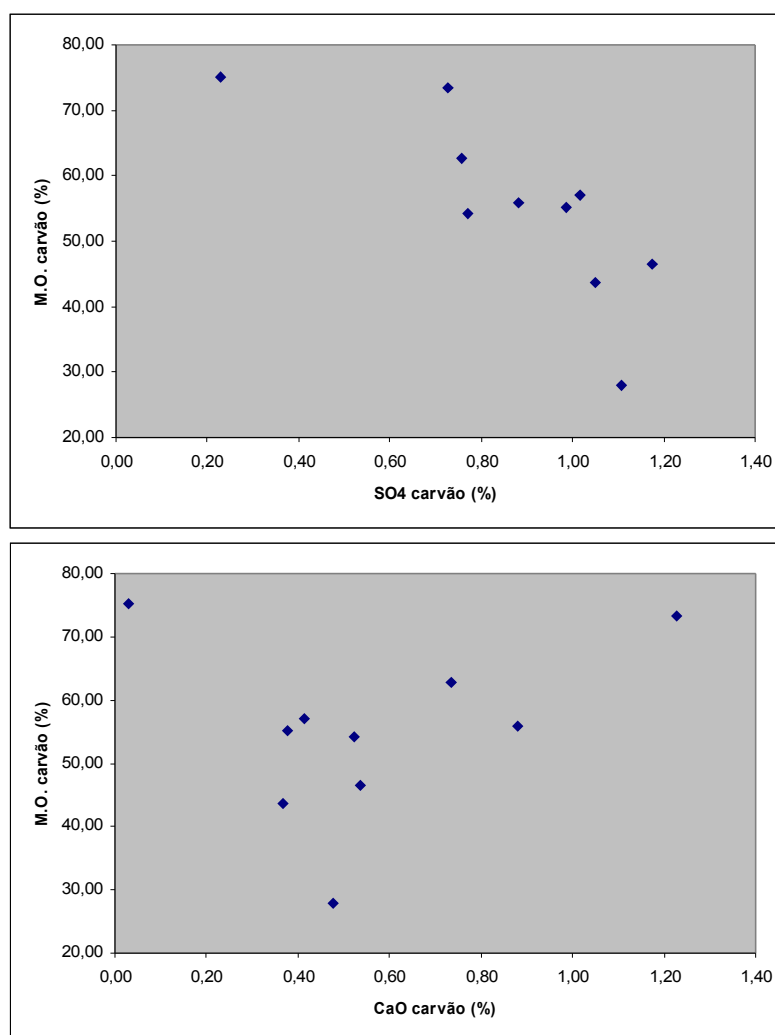


Figura 38: Diagramas de variação binários de conteúdo de matéria orgânica nos carvões (M.O) contra SO_4 e CaO.

A partir da análise dos resultados ora expostos, percebe-se que o processo de lavagem dos carvões (amostras da Mina do Leão I I-4500 e I-5200 e S-4200) apresenta excelentes resultados no sentido de eliminar matéria inorgânica,

melhorando a qualidade da queima dos carvões e conseqüentemente diminuindo a quantidade de cinzas (Tab. 13).

Tabela 13: Conteúdo de matéria orgânica das amostras do Bloco Boa Vista da Mina do Leão I. Carvão bruto (ML-CI e VN-S2) e carvão beneficiado (I-4500, I-5200 e S2-4200).

ML-CI	I-4500	I-5200	VN-S2	S2-4200
55,79	62,75	73,36	27,92	54,13

Outro resultado interessante é que, considerando apenas as amostras brutas (não beneficiadas), a amostra AFM é que apresenta maior quantidade de matéria orgânica, superando inclusive a amostra I-5200, resultado do beneficiamento da camada I da Mina do Leão I (Fig. 39).

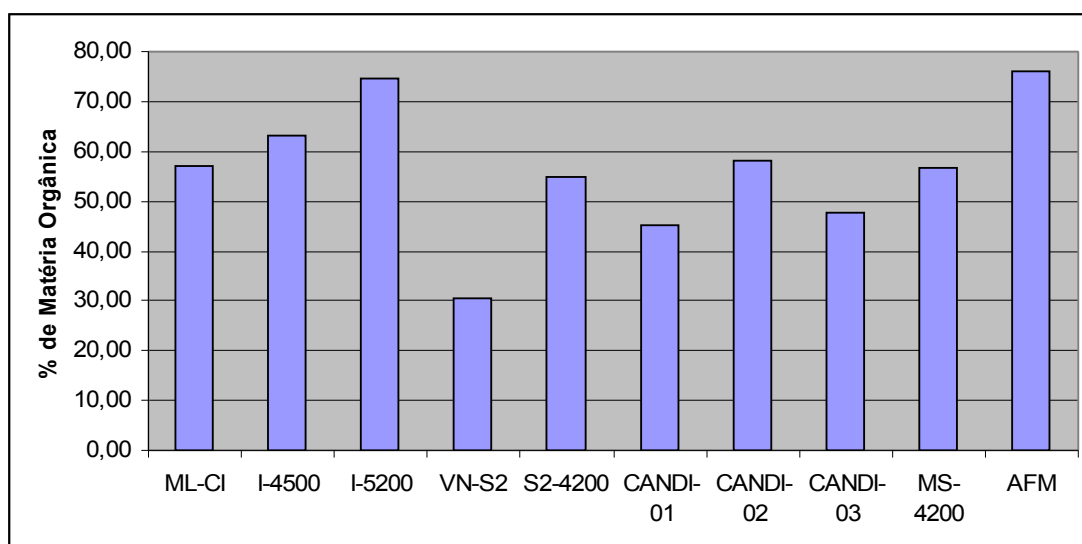


Figura 39: Gráfico em colunas da porcentagem de matéria orgânica das amostras de carvão.

4.4 Ensaios de pH

Os ensaios de pH foram realizados em amostras de carvão cominuídas em duas granulometrias distintas, sendo uma tamanho silte/argila e outra tamanho areia fina. As amostras de carvão na granulometria silte/argila apresentaram 40% de massa passante em peneira de 200 *mash* e aquelas com granulometria “areia fina” apresentaram 27% de massa passante em peneira de 200 *mash*.

Os resultados dos ensaios de pH realizados com as amostras de carvão estão expostos na tabela 14.

Tabela 14: Valores de pH de soluções com carvão em diferentes intervalos de tempo. As amostras I-4500md e VN-S2md foram moídas em graal de porcelana para obtenção de granulometria tamanho argila, as demais foram utilizadas com tamanho areia fina. Soluções preparadas com 40 mL de água bideionizada com pH original de 5,6 e massas de carvão indicada na tabela.

Amostra	Massa	20 min	20 horas
I-4500	3g	7,9	7,7
I-4500 md	3g	8,2	7,9
VN-S2	3g	6	6,9
VN-S2md	3g	6,8	7
VN-S2md	9g	6,3	6,9

Amostra	Massa	25 min	1 hora	2 horas	17 h	4 dias	7 dias	12 dias
Candi_01	3g	5,8		5,8	5,86	6	5,46	6
Candi_02	3g	5,9		5,9	6,02	6,06	5,75	5,7
Candi_03	3g	6,6		6,6	6,71	6,8	6,8	6,8
S2_4200	3g	6,7		7	7,4	7,35	7,4	7,6
ML_CI	3g	7,8		7,7	7,68	7,55	7,5	7,6
AFM	3g		2,7		2,64	3,1	2,4	2,4
I_5200	3g		7,2		7,35	7,35	7,65	7,4
MS_4200	3g		5,8		5,9	6	5,53	5,6

Os ensaios de pH realizados com as amostras de carvão apontaram comportamento de acordo com o que segue:

- O tempo de estabilização do pH é de cerca de 20 minutos, depois deste período as mudanças são desprezíveis;
- A variação da concentração de soluto, a partir de 3,0 g em 40 mL de água, não altera significativamente o pH da solução, conforme demonstra a amostra VN-S2;
- A maioria das amostras de carvão (ML-CI, I-4500, I-5200, VN-S2, S2-4200, Candi_01 e Candi_03) promoveram um aumento de pH na água;
- Apenas a amostra AFM acidificou a água rebaixando o pH para um valor da ordem de 2,4
- As amostras MC-4200 e Candi_02 não alteraram o pH original da água;
- A variação de granulometria, com redução do tamanho de grão de areia fina para argila, aparentemente não interfere significativamente no pH da solução.

Diagramas de variação binários apontam correlações negativa do pH com o conteúdo de Fe_2O_3 e positivas com o conteúdo de CaO e matéria orgânica, cabendo destacar a inexistência de correlação com o teor de SO_4 . Tais relações mostram que a pirita é o principal agente acidificante do carvão, os carbonatos neutralizam a ação da pirita e o sulfato detectado nas amostras calcinadas não está relacionado aos sulfetos e sim à presença de minerais sulfatados.

O comportamento diferenciado da amostra AFM, a única com pH bastante ácido (pH=2) decorre provavelmente da presença de pirita (7.30% de Fe₂O₃ na cinza) e calcita praticamente ausente (0,14% de CaO na cinza).

Os resultados dos ensaios de pH com a cinza de carvão constam da tabela 15. Como se pode observar, a cinza alcaliniza fortemente a solução quando usada individualmente. A adição de diferentes quantidade de cinza, para um valor mínimo de 3,0 g em 40 mL de água bideionizada, não altera o pH da solução.

Tabela 15: Resultados do ensaio de pH com cinza pesada da usina termoeletrica da Tractebel Energia, Charqueadas. Ensaio com 40 mL de água bideionizada com pH de 5,6, massa de cinza e tempos de leitura indicados na tabela.

Material	Massa soluto	20min	30min	40min	Massa soluto	50min	Massa soluto	70min
Cinza	3g	10,6	10,5	10,5	4g	10,6	5g	10,6

Como o ensaio realizado com amostra do carvão do Afloramento Marques (amostra AFM) resultou em soluções com pH excessivamente ácido, realizaram-se ensaios com corpos de prova compostos deste carvão misturado com cinza. Os resultados estão discriminados na tabela 16.

Tabela 16: Ensaio de pH em soluções contendo amostra de carvão AFM mais cinza com tempos de leitura variáveis. Solução 1: 3,5g de carvão e 3,5g de cinza em 40mL de água bideionizada; Solução 2: 3,5g de carvão e 10g de cinza em 40mL de água bideionizada.

Ensaio	Tempo de leitura					
	20 min	40 min	60 min	80 min	6 dias	7 dias
Solução 1	3,5	3,4	3,6	3,0	3,6	3,8
Solução 2	1,9	3,6	4,3	4,3	4,6	4,4

Os ensaios de pH com soluções compostas de cinza mais carvão indicam que a cinza tem capacidade de alcalinizar a solução, apesar de não ser muito eficiente já que foi necessário adicionar uma quantidade cerca de 3 vezes maior de cinza do que a quantidade de carvão para aumentar o pH de 2,4 (resultado do ensaio realizado só com o carvão AFM) para 4,4.

Como foi constatado nos ensaios de pH que a maioria das amostras de carvão tem capacidade de alcalinizar a água, foi testada a capacidade de efeito tampão dos carvões através da adição de ácido clorídrico 10M em quantidades crescentes na água deionizada. Foram preparadas duas soluções com 40 mL de água contendo 3,0 g de carvão de candiota (amostra Candi_03) com

granulometrias diferentes e medido o pH (Tab 17). Foi também medido o pH em solução com água bideionizada sem a adição de carvão.

Tabela 17: Valores de pH medidos nas duas soluções contendo carvão de Candiota e água bideionizada pura adicionando-se ácido clorídrico 10 molar.

Amostra Candi_03	30min	1gt	2gts	3gts	4gts	6gts	10gts	15gts	20gts
Silte/argila	6,5	3,35	3,07	2,39	2,37	2,4	1,4	1,02	0,8
Areia fina	6,5	3,1	3,4		2,84		2		
Água	5,9	2,92	1,9	1,98	1,3				

Os resultados indicam que o carvão mineral não apresenta propriedades de materiais que possuem efeito tampão significativo, visto que, ao adicionar-se ácido à solução o pH baixou bruscamente, ou seja, o carvão não tem a capacidade de manter o pH estabilizado. É interessante notar que o valor de pH da solução com carvão, quando comparada com a solução com água pura, sempre apresenta valor ligeiramente maior. O carvão alcaliniza a água, porém não estabiliza o pH frente à adição de ácidos.

4.5 Ensaios de Adsorção

Os resultados dos ensaios de adsorção estão apresentados na tabela 18. O comportamento dos metais mostra-se bastante heterogêneo, com as intensidades de adsorção muito variáveis, tanto em função das amostras quanto dos metais. Por exemplo: a adsorção do cobre varia de 64,2 a 96,3% em diferentes amostras no ensaio com 48 horas de duração. A amostra I-4500, por outro lado, adsorve 97,6% de chumbo e apenas 16,8% de cádmio nas mesmas condições experimentais.

Outro fato relevante é variação na cinética de adsorção apresentada pelos diferentes metais e diferentes carvões.(Tab. 19). Nesta tabela, observa-se que algumas amostras apresentam variações similares na adsorção de todos os metais nos diferentes tempos de ensaio, como a I-4500. Outras amostras mostram grande variabilidade na adsorção dos diferentes metais no mesmo tempo de ensaio, com destaque para a Candi_01 e a AFM. Cabe destacar, ainda, que o Ni e o Cd mostram as maiores dependências do tempo na intensidade de adsorção, podendo a retenção ser até 9 vezes maior no ensaio de 48 horas em relação ao de 1 hora de duração.

Tabela 18: Resultados dos ensaios de adsorção das amostras de carvão. Valores de pH medidos no momento da coleta da solução. Concentrações de Cu, Pb, Ni, Cd e Hg em ppm nas soluções após a adsorção e na solução original. Retenção dos metais por adsorção em percentagem.

	Amostra	pH	Cu ppm	Ret. Cu	Pb ppm	Ret. Pb	Ni ppm	Ret. Ni	Cd ppm	Ret. Cd	Hg ppm	Ret. Hg
1 hora	Candi_01		13,07	41,26%	11,20	55,50%	19,41	7,61%	19,74	6,69%	-	-
	Candi_01Grossa		13,54	39,17%	12,60	49,94%	19,33	7,98%	19,62	7,28%	-	-
	Candi_03		12,31	44,67%	11,70	53,52%	18,65	11,24%	19,28	8,89%	-	-
	ML_CI		15,93	28,40%	17,99	28,53%	20,10	4,35%	20,70	2,15%	-	-
	ML_CI Grossa		17,13	23,01%	19,73	21,61%	20,33	3,26%	20,75	1,91%	-	-
	I_4500		4,42	80,13%	4,14	83,55%	18,95	9,79%	18,20	13,97%	-	-
	I_5200		15,13	32,00%	17,11	32,02%	20,17	3,99%	20,22	4,44%	-	-
	I_5200 Grossa		16,96	23,80%	18,76	25,47%	20,17	3,99%	20,55	2,86%	-	-
	AFM		13,48	39,44%	12,23	51,41%	20,48	2,54%	19,68	6,97%	-	-
MC_4200		14,07	36,79%	14,37	42,91%	19,64	6,53%	19,51	7,78%	-	-	
4 horas	Candi_01	5,3	11,25	49,44%	9,88	60,75%	18,50	11,96%	18,25	13,73%	-	-
	Candi_01Grossa	5,2	9,58	56,97%	7,46	70,36%	18,50	11,96%	18,27	13,66%	-	-
	Candi_03	5,5	9,83	55,82%	6,58	73,86%	17,81	15,23%	18,27	13,64%	-	-
	ML_CI	5,9	12,08	45,71%	13,59	46,01%	20,02	4,71%	20,28	4,14%	-	-
	ML_CI Grossa	5,8	14,11	36,58%	12,26	51,29%	20,02	4,71%	20,14	4,80%	-	-
	I_4500	7,2	1,53	93,12%	1,75	93,05%	18,42	12,33%	17,47	17,42%	-	-
	I_5200	5,8	11,08	50,22%	13,08	48,03%	19,87	5,44%	20,14	4,82%	-	-
	I_5200 Grossa	5,7	13,48	39,42%	15,40	38,82%	20,10	4,35%	20,18	4,61%	-	-
	AFM	6,25	8,88	60,09%	5,74	77,20%	19,87	5,44%	18,56	12,29%	-	-
MC_4200	5,2	10,71	51,87%	10,05	60,07%	19,18	8,70%	19,30	8,77%	-	-	

Tabela 18: Continuação.

6.5 horas	Candi_01	5,3	9,31	58,16%	7,71	69,37%	18,12	13,78%	18,27	13,64%	-	-
	Candi_01Grossa	5,1	9,09	59,15%	5,23	79,22%	17,89	14,86%	17,99	14,96%	-	-
	Candi_03	5,6	5,32	76,09%	3,13	87,56%	16,97	19,21%	17,63	16,69%	-	-
	ML_CI	5,9	10,99	50,61%	10,69	57,53%	20,33	3,26%	20,79	1,73%	-	-
	ML_CI Grossa	5,9	11,91	46,49%	14,03	44,26%	19,94	5,08%	20,20	4,51%	-	-
	I_4500	7,4	0,81	96,36%	1,04	95,87%	17,05	18,85%	16,22	23,33%	-	-
	I_5200	5,8	9,39	57,80%	8,92	64,56%	19,87	5,44%	20,12	4,92%	-	-
	I_5200 Grossa	5,6	11,05	50,34%	12,80	49,15%	19,79	5,80%	20,22	4,42%	-	-
	AFM	6,4	3,36	84,90%	2,42	90,39%	19,72	6,16%	18,51	12,53%	-	-
	MC_4200	5	8,18	63,24%	5,23	79,22%	17,96	14,50%	18,46	12,74%	-	-
48 horas	Candi_01	5,3	4,73	78,72%	2,27	90,97%	13,44	36,05%	14,12	33,28%	4,62	76,89%
	Candi_02	4,6	7,17	67,77%	3,52	86,02%	15,31	27,14%	16,58	21,65%	2,95	85,26%
	Candi_03	5,2	2,99	86,57%	1,49	94,08%	13,23	37,05%	14,68	30,61%	10,20	49,00%
	ML_CI	5,9	5,54	75,08%	4,90	80,54%	15,99	23,92%	16,91	20,09%	4,54	77,29%
	S2-4200	5,4	7,96	64,23%	6,08	75,84%	15,62	25,65%	16,97	19,78%	7,49	62,55%
	I_4500	6,5	0,82	96,30%	0,60	97,62%	15,67	25,43%	17,61	16,80%	1,04	94,82%
	I_5200	6	4,07	81,70%	3,11	87,64%	16,77	20,18%	17,85	15,63%	6,69	66,53%
	VN-S2	5,2	10,88	51,12%	8,61	65,78%	15,71	25,22%	17,12	19,09%	9,72	51,39%
	AFM	6,4	1,02	95,43%	0,65	97,41%	16,31	22,39%	16,11	23,85%	8,45	57,77%
	MC_4200	4,7	5,17	76,76%	3,08	87,77%	14,73	29,89%	15,55	26,49%	2,31	88,45%
Solução Original	5,6	22,25		25,17		21,01		21,16		20		

Tabela 19. Dados de cinética de adsorção. Os valores de cada elemento representam a razão da percentagem de adsorção dos ensaios de 48 e 6,5 horas em relação ao ensaio de 1 hora de duração. Note-se a forte dependência do tempo para a adsorção de Ni e Cd

	Cu		Pb		Ni		Cd	
	48h/1h	6,5h/1h	48h/1h	6,5h/1h	48h/1h	6,5h/1h	48h/1h	6,5h/1h
Candi_01	1.9	1.4	1.6	1.2	4.7	1.8	5.0	2.0
Candi_03	1.9	1.7	1.8	1.6	3.3	1.7	3.4	1.9
ML_CI	2.6	1.8	2.8	2.0	5.5	0.8	9.3	0.8
I_4500	1.2	1.2	1.2	1.1	2.6	1.9	1.2	1.7
I_5200	2.6	1.8	2.7	2.0	5.1	1.4	3.5	1.1
AFM	2.4	2.2	1.9	1.8	8.8	2.4	3.4	1.8
MC_4200	2.1	1.7	2.0	1.8	4.6	2.2	3.4	1.6

4.5.1 Adsorção de Cobre

Na tabela 20 estão apresentados os resultados detalhados dos ensaios de adsorção para o Cobre. Os dados apresentados permitem tecer considerações quanto à adsorção de este metal pelo carvão. A granulometria mais fina, como esperado, sempre se mostrou mais eficiente na adsorção, com exceção da amostra CANDI_01. A maior parte do cobre foi adsorvida nas primeiras seis horas e meia de ensaio em praticamente todas as amostras. As amostras que demonstraram maior capacidade de adsorção de cobre são a I-4500 com 96,33 %, a AFM com 95,47% e a Candi-03 com 86,69% em 48 horas, enquanto a de menor potencial adsorptivo é a amostra VN-S2, com 51,55%.

Tabela 20: Resultados de adsorção de Cu por tempo. Valores de pH medidos no momento da coleta da solução. Concentrações de Cu em ppm nas soluções após a adsorção e na solução original. Retenção do Cu em percentagem, em mg/L e em $\text{mg}_{\text{Cu}}/\text{g}_{\text{carvão}}$.

Tempo	Amostra	pH	Cu Solução mg/l	Ret. Cu	Cu adsorvido mg/l	Adsorção mg/g
1 hora	Candi_01		13,07	41,78%	9,38	1,1725
	Candi_01Grossa		13,54	39,71%	8,915	1,1144
	Candi_03		12,31	45,17%	10,14	1,2675
	ML_CI		15,93	29,04%	6,52	0,8150
	ML_CI Grossa		17,13	23,70%	5,32	0,6650
	I_4500		4,42	80,31%	18,03	2,2538
	I_5200		15,13	32,61%	7,32	0,9150
	I_5200 Grossa		16,96	24,48%	5,495	0,6869
	AFM		13,48	39,98%	8,975	1,1219
	MC_4200		14,07	37,35%	8,385	1,0481

Tabela 20: Continuação.

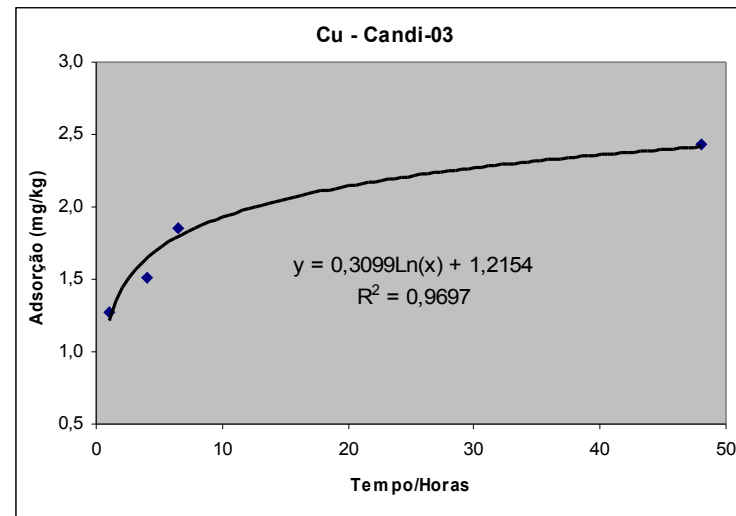
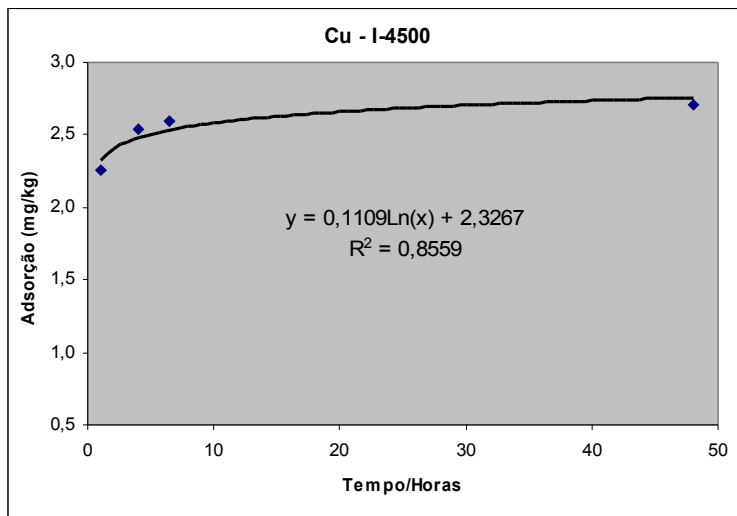
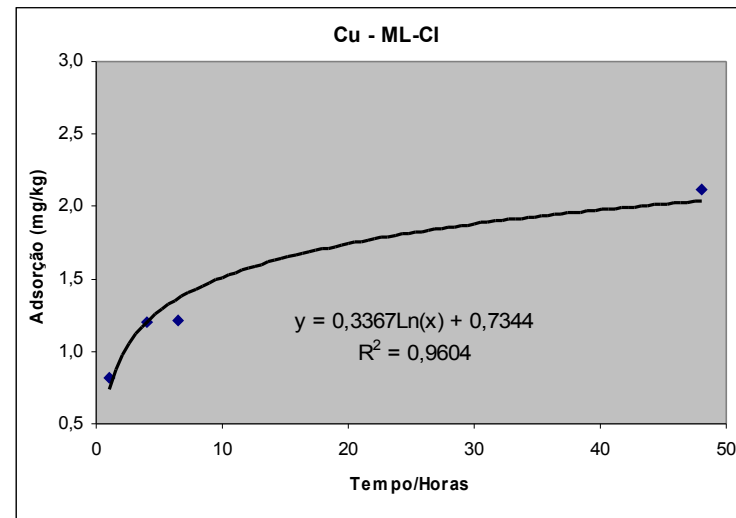
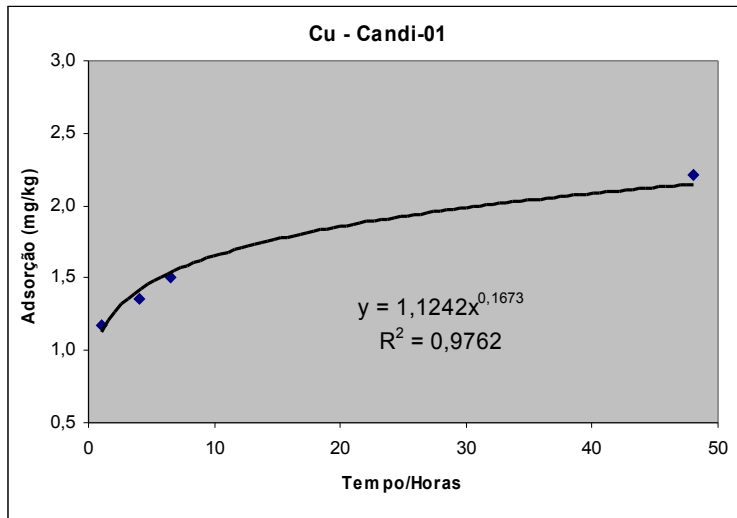
4.0 horas	Candi_01	5,3	11,25	49,89%	11,2	1,3545
	Candi_01Grossa	5,2	9,58	57,35%	12,875	1,5104
	Candi_03	5,5	9,83	56,21%	12,62	1,5155
	ML_CI	5,9	12,08	46,19%	10,37	1,2000
	ML_CI Grossa	5,8	14,11	37,15%	8,34	0,9670
	I_4500	7,2	1,53	93,18%	20,92	2,5428
	I_5200	5,8	11,08	50,67%	11,375	1,3205
	I_5200 Grossa	5,7	13,48	39,96%	8,97	1,0344
	AFM	6,25	8,88	60,45%	13,57	1,5814
	MC_4200	5,2	10,71	52,29%	11,74	1,3836
6.5 horas	Candi_01	5,3	9,31	58,53%	13,14	1,5000
	Candi_01Grossa	5,1	9,09	59,51%	13,36	1,5468
	Candi_03	5,6	5,32	76,30%	17,13	1,8538
	ML_CI	5,9	10,99	51,05%	11,46	1,2818
	ML_CI Grossa	5,9	11,91	46,97%	10,545	1,1324
	I_4500	7,4	0,81	96,39%	21,64	2,5968
	I_5200	5,8	9,39	58,17%	13,06	1,4469
	I_5200 Grossa	5,6	11,05	50,78%	11,4	1,2166
	AFM	6,4	3,36	85,03%	19,09	1,9954
	MC_4200	5	8,18	63,56%	14,27	1,5734
48 horas	Candi_01	5,3	4,73	78,91%	17,716	2,2145
	Candi_02	4,6	7,17	68,05%	15,278	1,9098
	Candi_03	5,2	2,99	86,69%	19,462	2,4328
	ML_CI	5,9	5,54	75,31%	16,906	2,1133
	S2-4200	5,4	7,96	64,55%	14,492	1,8115
	I_4500	6,5	0,82	96,33%	21,626	2,7033
	I_5200	6	4,07	81,86%	18,378	2,2973
	VN-S2	5,2	10,88	51,55%	11,574	1,4468
	AFM	6,4	1,02	95,47%	21,434	2,6793
	MC-4200	4,7	5,17	76,97%	17,28	2,1600
Solução Original		5,6	22,45	22,45	0	0,0000

Para uma melhor visualização da capacidade de adsorção de cobre, no que se refere a quantitativos de massa em função do tempo, os resultados estão compilados na tabela 21 e ilustrados nas figuras 40 e 41. As figuras revelam comportamentos distintos da adsorção do cobre em cada amostra nas primeiras 10 horas de ensaio, quando ocorreu a maior quantidade de adsorção. A máxima capacidade de retenção deste metal é de cerca de 2,7 mg_{Cu}/g_{carvão}, registrada nas amostras AFM e I-4500. Comparando os dados da tabela 21 e figuras 40 e 41 com aqueles publicados por Rocha *et. al.* (2006), apresentado na figura 8, percebe-se

que o carvão mineral testado teve um comportamento muito semelhante ao do Endocarpo de Noz de Macadâmia (EMC) e um pouco inferior ao Carvão Ativado Industrial (CAI), que atingiu picos máximos de adsorção de Cu de mais de 3,5 mg/g.

Tabela 21: Resultado dos ensaios de adsorção de Cu em mg/g de carvão.

Amostra	Tempo / adsorção Cu mg/g			
	1 h	4 h	6,5 h	48 h
Candi_01	1,173	1,355	1,500	2,210
Candi_03	1,268	1,516	1,854	2,433
ML_CI	0,815	1,200	1,210	2,113
I_4500	2,254	2,543	2,597	2,703
I_5200	0,915	1,321	1,447	2,297
AFM	1,122	1,581	1,995	2,679
MC_4200	1,048	1,384	1,573	2,160



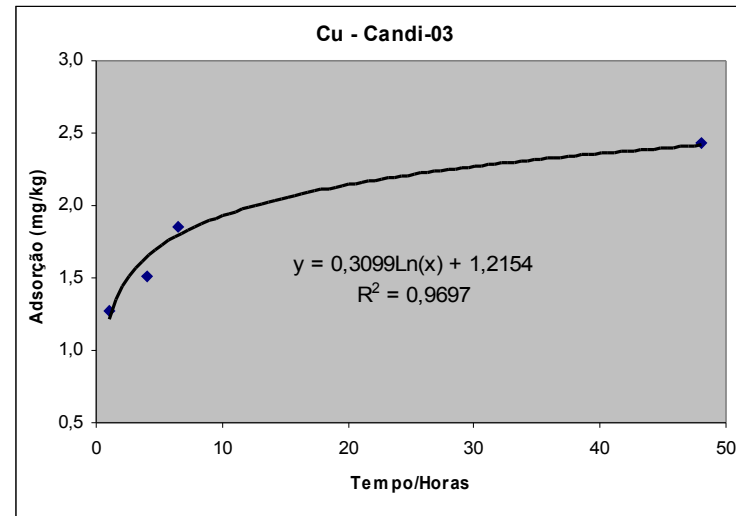
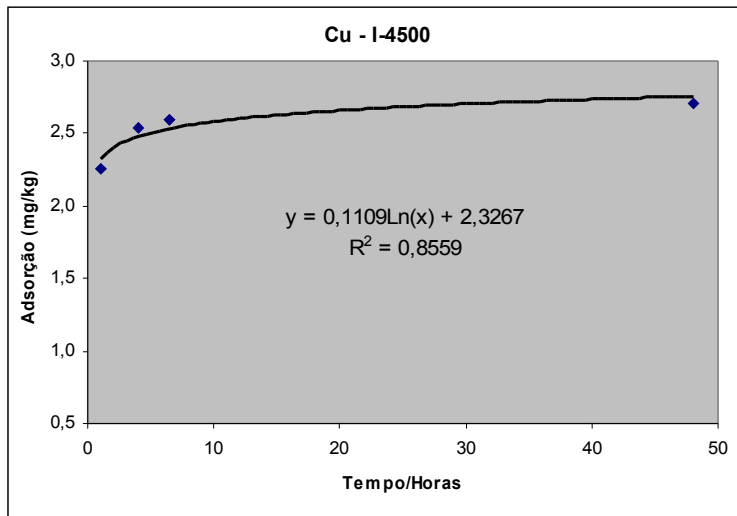
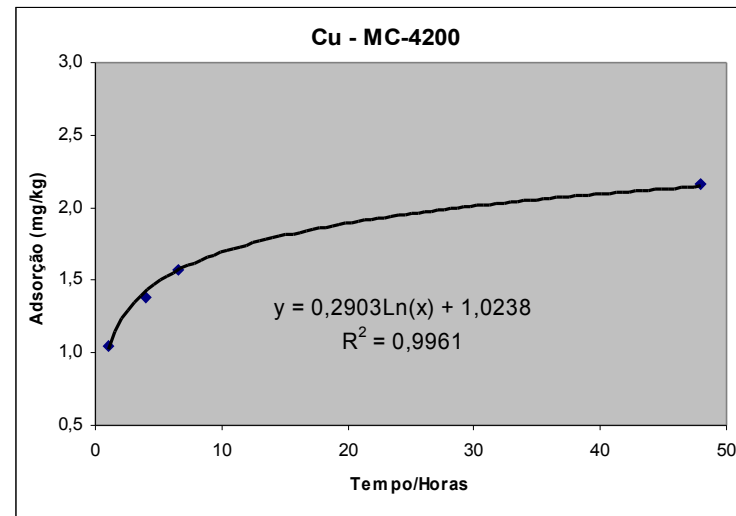
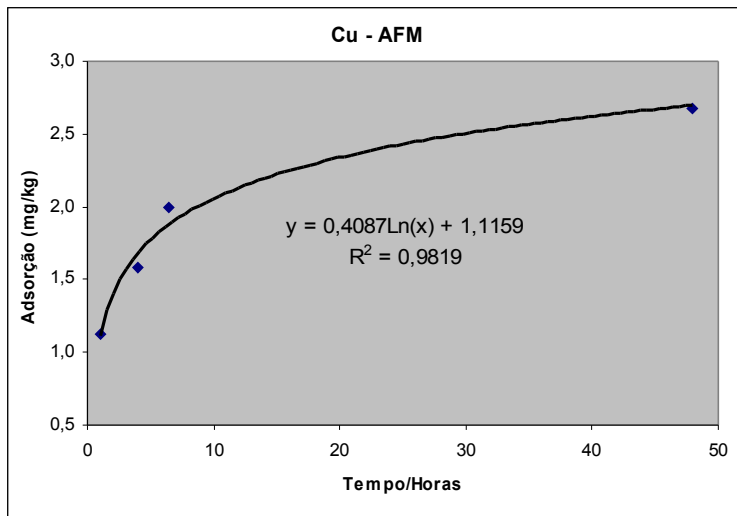


Figura 40a: Diagramas binários de adsorção de Cu em função do tempo para as amostras Candi-01, ML_CI, I-4500 e Candi-03.



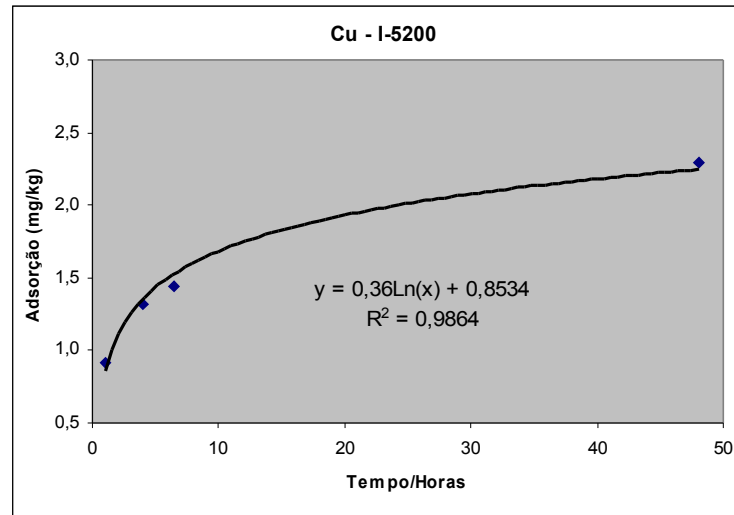


Figura 40b: Diagramas binários de adsorção de Cu em função do tempo para as amostras AFM, MC_4200 e I-5200..

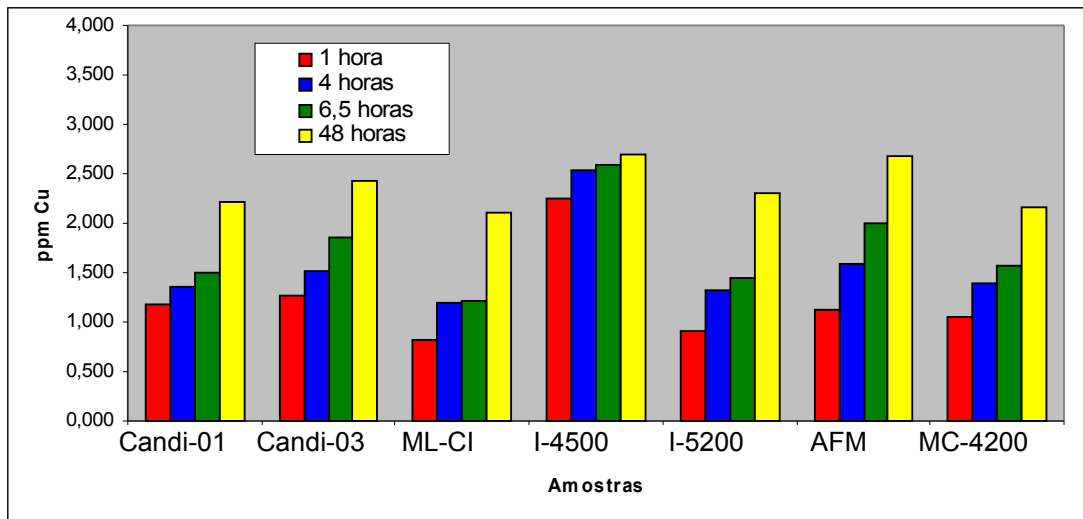


Figura 41: Gráfico de colunas mostrando a adsorção de Cu (mg/g) em função do tempo de cada amostra.

4.5.2 Adsorção de Pb

A tabela 22 apresenta os resultados dos ensaios de adsorção para chumbo. As amostras que demonstraram maior capacidade de adsorção deste metal foram a I-4500 com 97,62%, a AFM com 97,41% e a Candi-03 com 94,08% no ensaio com 48 horas de duração. A amostra com menor poder adsorptivo para Pb, por outro lado, foi a VN-S2, com 65,78%. Assim como observado no cobre, no ensaio com duração de 6,5 horas a amostra Candi-01 de granulometria areia fina adsorveu maior quantidade de chumbo do que a de granulometria silte/argila. Em todas as demais amostras testadas a fração argila/silte adsorveu mais que a fração areia fina.

Tabela 22: Resultados dos ensaios de adsorção para Pb por tempo de exposição. Valores de pH medidos no momento da coleta da solução. Concentrações de Pb em ppm nas soluções após a adsorção e na solução original. Retenção do Pb em percentagem, em mg/L e em $\text{mg}_{\text{Pb}}/\text{g}_{\text{carvão}}$.

Tempo	Amostra	pH	Pb Solução mg/l	Ret. Pb	Pb adsorvido mg/l	Adsorção mg/g
1 hora	Candi_01		11,2	55,50%	13,97	1,7463
	Candi_01Grossa		12,6	49,94%	12,57	1,5713
	Candi_03		11,7	53,52%	13,47	1,6838
	ML_CI		17,99	28,53%	7,18	0,8975
	ML_CI Grossa		19,73	21,61%	5,44	0,6800
	I_4500		4,14	83,55%	21,03	2,6288
	I_5200		17,11	32,02%	8,06	1,0075
	I_5200 Grossa		18,76	25,47%	6,41	0,8013
	AFM		12,23	51,41%	12,94	1,6175
	MC_4200		14,37	42,91%	10,8	1,3500
4.0 horas	Candi_01	5,3	9,88	60,75%	15,29	1,8783
	Candi_01Grossa	5,2	7,46	70,36%	17,71	2,0853
	Candi_03	5,5	6,58	73,86%	18,59	2,1958
	ML_CI	5,9	13,59	46,01%	11,58	1,3375
	ML_CI Grossa	5,8	12,26	51,29%	12,91	1,4270
	I_4500	7,2	1,75	93,05%	23,42	2,8678
	I_5200	5,8	13,08	48,03%	12,09	1,4105
	I_5200 Grossa	5,7	15,4	38,82%	9,77	1,1373
	AFM	6,25	5,74	77,20%	19,43	2,2665
	MC_4200	5,2	10,05	60,07%	15,12	1,7820
6.5 horas	Candi_01	5,3	7,71	69,37%	17,46	2,0410
	Candi_01Grossa	5,1	5,23	79,22%	19,94	2,2525
	Candi_03	5,6	3,13	87,56%	22,04	2,4545
	ML_CI	5,9	10,69	57,53%	14,48	1,5550
	ML_CI Grossa	5,9	14,03	44,26%	11,14	1,2943
	I_4500	7,4	1,04	95,87%	24,13	2,9210
	I_5200	5,8	8,92	64,56%	16,25	1,7225
	I_5200 Grossa	5,6	12,8	49,15%	12,37	1,3323
	AFM	6,4	2,42	90,39%	22,75	2,5155
	MC_4200	5	5,23	79,22%	19,94	2,1435

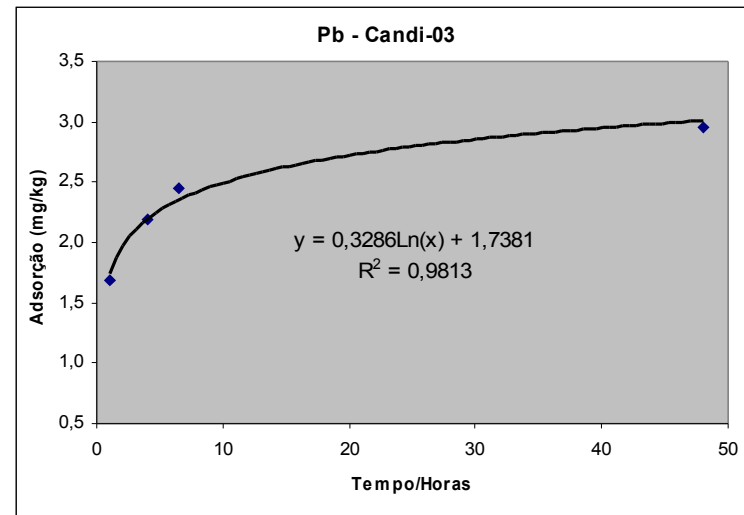
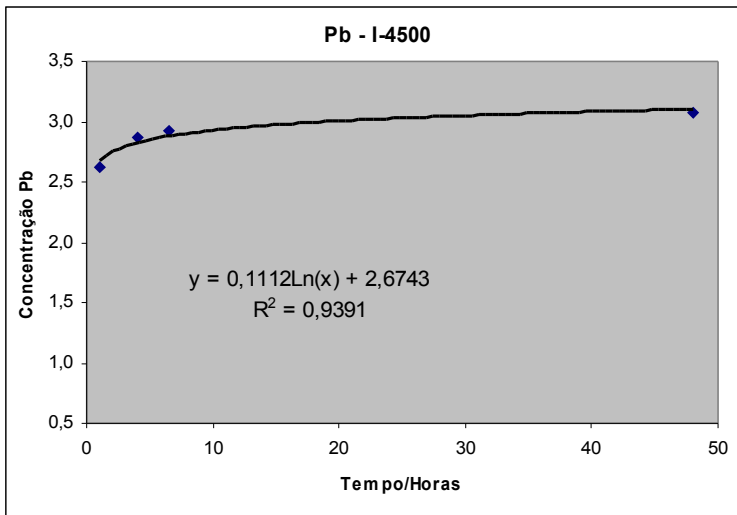
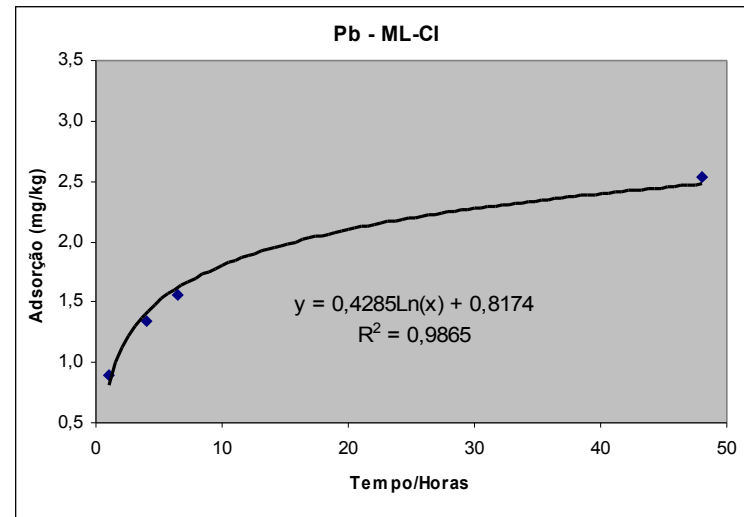
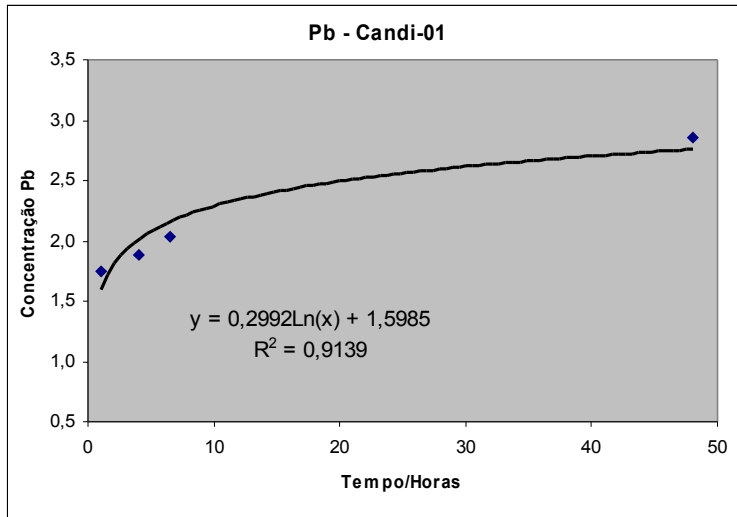
Tabela 22: Continuação.

48 horas	Candi_01	5,3	2,27	90,97%	22,896	2,862
	Candi_02	4,6	3,52	86,02%	21,652	2,707
	Candi_03	5,2	1,49	94,08%	23,680	2,960
	ML_CI	5,9	4,90	80,54%	20,272	2,534
	S2-4200	5,4	6,08	75,84%	19,088	2,386
	I_4500	6,5	0,60	97,62%	24,572	3,072
	I_5200	6	3,11	87,64%	22,060	2,758
	VN-S2	5,2	8,61	65,78%	16,556	2,070
	AFM	6,4	0,65	97,41%	24,518	3,065
	MC_4200	4,7	3,08	87,77%	22,092	2,762
Solução Original		5,6	25,17	0,00%	0,000	0,000

Para uma melhor visualização da capacidade de adsorção de chumbo, no que tange a quantitativos de massa em função do tempo, os resultados estão compilados na tabela 23 e ilustrados nas figuras 42a e 42b. As figuras revelam comportamentos distintos da adsorção do chumbo em cada amostra nas primeiras 6 a 7 horas de ensaio, quando ocorreu a maior quantidade de adsorção. A máxima capacidade de retenção deste metal é de cerca de 3 mg_{Pb}/g_{carvão}, registrada nas amostras AFM e I-4500.

Tabela 23: Resultado dos ensaios de adsorção de Pb em mg/g de carvão.

Amostra	Tempo / adsorção Pb mg/g			
	1 h	4 h	6,5 h	48 h
Candi_01	1,746	1,878	2,041	2,862
Candi_03	1,684	2,196	2,455	2,960
ML_CI	0,898	1,338	1,555	2,534
I_4500	2,629	2,868	2,921	3,072
I_5200	1,008	1,411	1,723	2,788
AFM	1,618	2,267	2,516	3,065
MC_4200	1,350	1,782	2,144	2,672



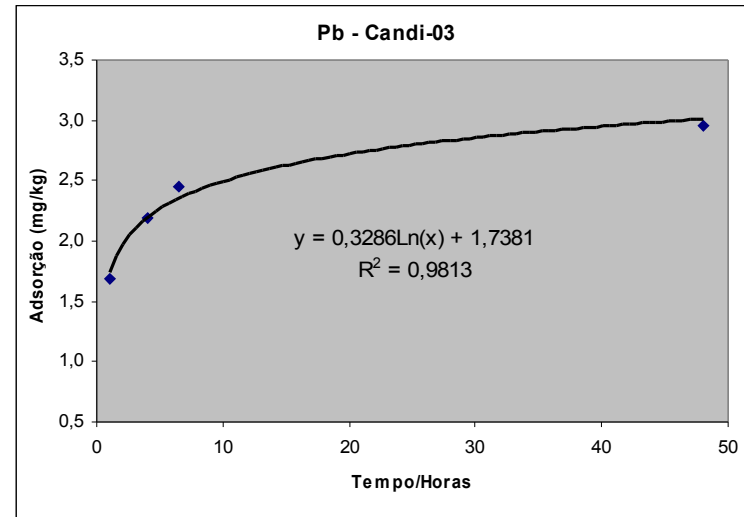
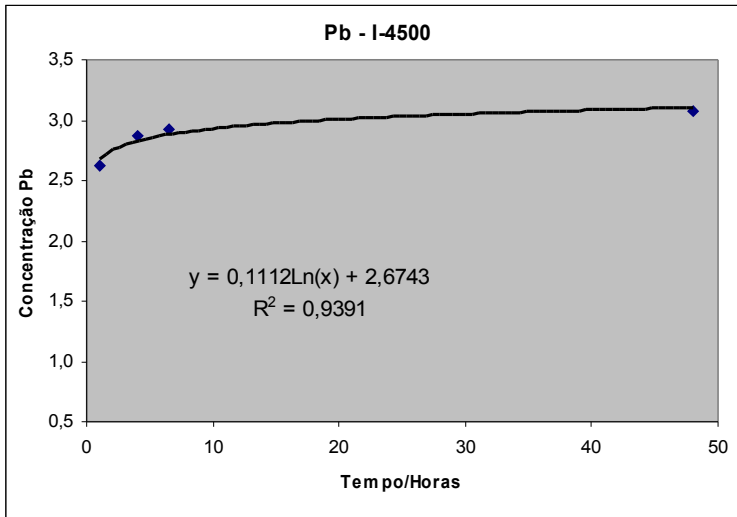
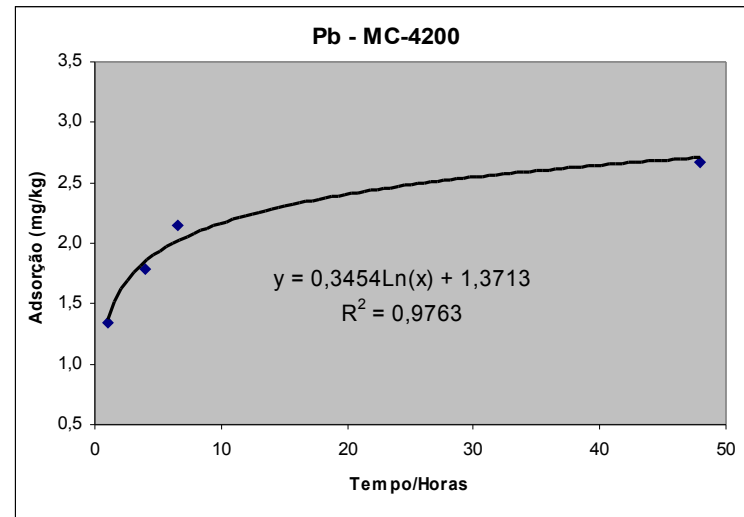
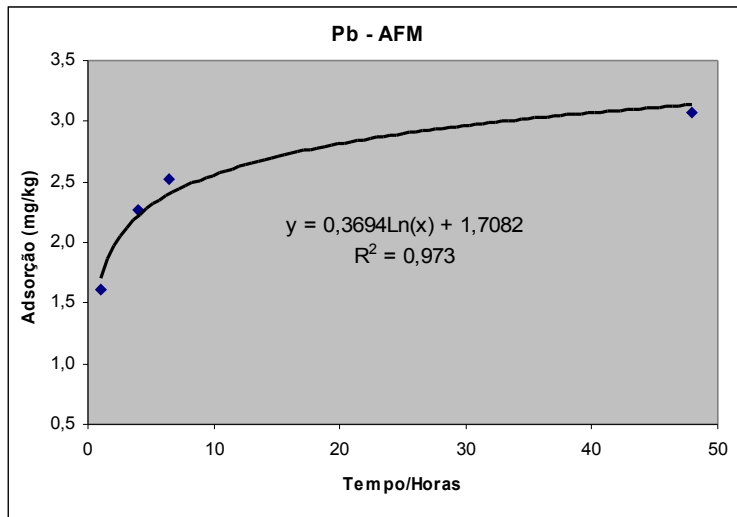


Figura 42a: Diagramas binários de adsorção de Pb em função do tempo para as amostras Candi-01, ML-CI, I-4500 e Candi-03



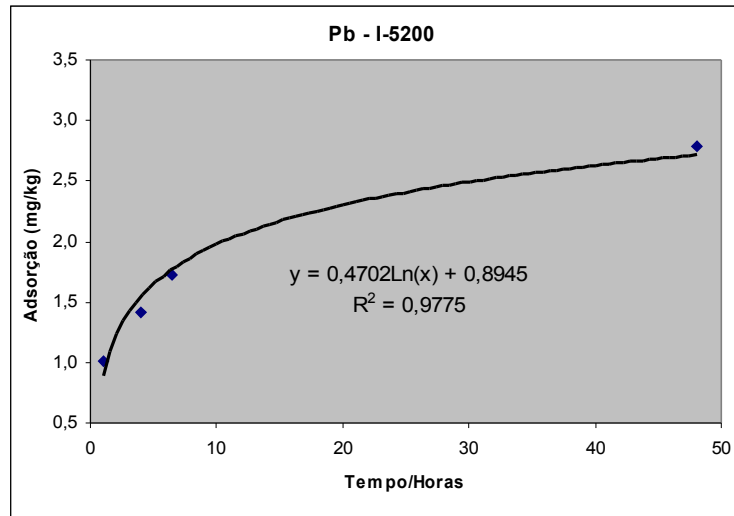


Figura 42b: Diagramas binários adsorção de Pb em função do tempo para as amostras AFM, MC-4200 e I-5200.

Candi-01 Candi-03 ML-CI I-4500 I-5200 AFM MC-4200

Figura 43: Gráfico de colunas mostrando a adsorção de Pb (mg/g) em função do tempo de cada amostra.

O diagrama da figura 44 mostra a variação da concentração de Pb em função do tempo no ensaio de adsorção realizado com a amostra I-4500. A variação na adsorção do chumbo pela amostra I-4500 em função do tempo mostra-se muito similar aos resultados obtido no ensaio realizado por Alessandretti *et al.* (2005) utilizando algas como adsorvente. Neste experimento, o autor empregou concentrações de Pb e Cd iniciais de 20mg/L (Fig. 10). É importante ressaltar que nos dois casos houve uma retenção de cerca de 98% de Pb em 6 horas de ensaio.

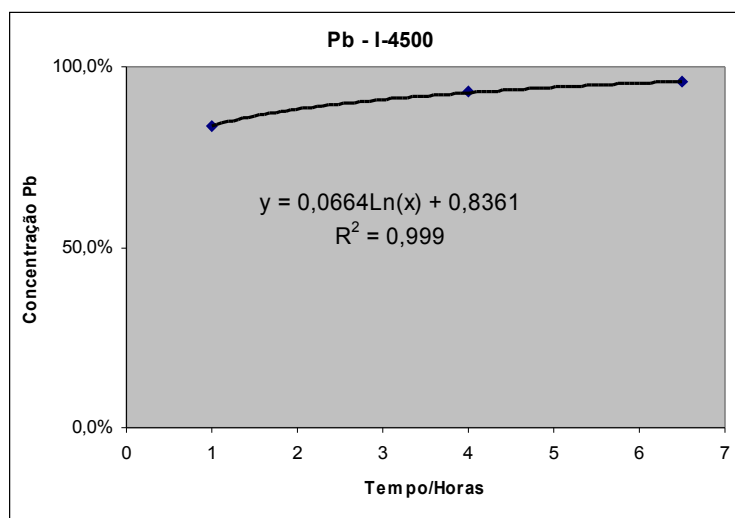


Figura 44: Diagrama de variação binário de Concentração de Pb (%) em função do tempo (horas) no ensaio de adsorção realizado com a amostra I-4500. Concentração inicial de Pb = 20mg/L. Note-se a rápida adsorção do metal nesta amostra.

4.5.3 Adsorção de Ni

A tabela 22 apresenta os valores de concentração de níquel em função do tempo de cada amostra testada. É interessante notar que as amostras que demonstraram maior capacidade de adsorção de níquel foram Candi-01 com 36,05%, Candi-03 com 37,05% e MC-4200 com 29,89% no ensaio com 48 horas de duração. No caso do cobre e chumbo os maiores percentuais de adsorção foram registrados nas amostras I-4500, AFM e Candi-03. A amostra com menor poder adsorativo no tempo avaliado, por outro lado, foi a I-5200, com 20,18% em 48 horas.

Tabela 24: Resultados dos ensaios de adsorção para Ni por tempo de exposição. Valores de pH medidos no momento da coleta da solução. Concentrações de Ni em ppm nas soluções após a adsorção e na solução original. Retenção do Ni em percentagem, em mg/L e em $\text{mg}_{\text{Ni}}/\text{g}_{\text{carvão}}$.

Tempo	Amostra	pH	Ni Solução mg/l	Ret. Ni	Ni adsorvido mg/l	Adsorção mg/g
1 hora	Candi_01		19,41	7,61%	1,60	0,1999
	Candi_01Grossa		19,33	7,98%	1,68	0,2095
	Candi_03		18,65	11,24%	2,36	0,2952
	ML_CI		20,10	4,35%	0,91	0,1143
	ML_CI Grossa		20,33	3,26%	0,69	0,0857
	I_4500		18,95	9,79%	2,06	0,2571
	I_5200		20,17	3,99%	0,84	0,1047
	I_5200 Grossa		20,17	3,99%	0,84	0,1047
	AFM		20,48	2,54%	0,53	0,0666
	MC_4200		19,64	6,53%	1,37	0,1714
4.0 horas	Candi_01	5,3	18,50	11,96%	2,51	0,2914
	Candi_01Grossa	5,2	18,50	11,96%	2,51	0,2933
	Candi_03	5,5	17,81	15,23%	3,20	0,3789
	ML_CI	5,9	20,02	4,71%	0,99	0,1219
	ML_CI Grossa	5,8	20,02	4,71%	0,99	0,1162
	I_4500	7,2	18,42	12,33%	2,59	0,3104
	I_5200	5,8	19,87	5,44%	1,14	0,1352
	I_5200 Grossa	5,7	20,10	4,35%	0,91	0,1124
	AFM	6,25	19,87	5,44%	1,14	0,1276
	MC_4200	5,2	19,18	8,70%	1,83	0,2171

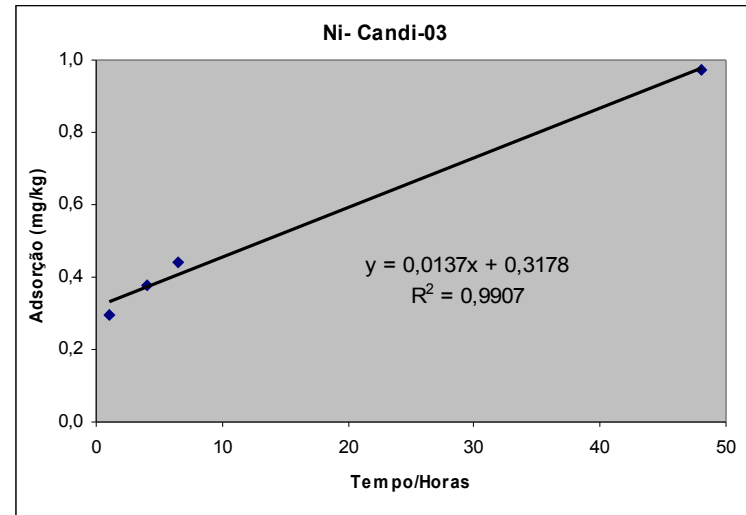
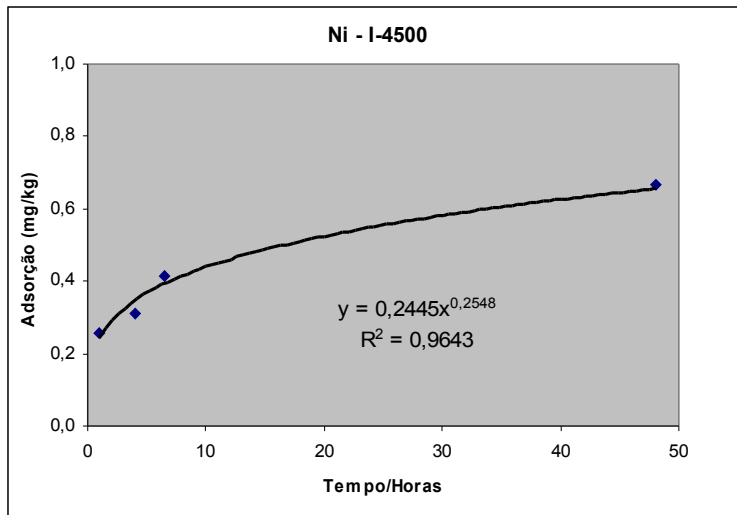
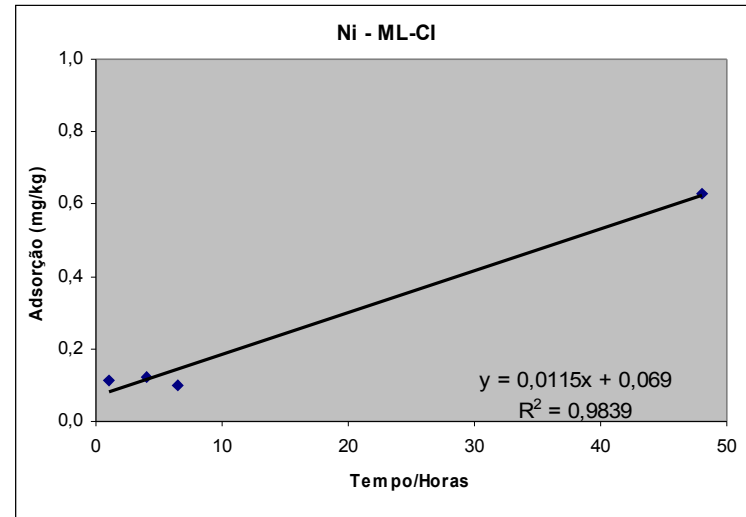
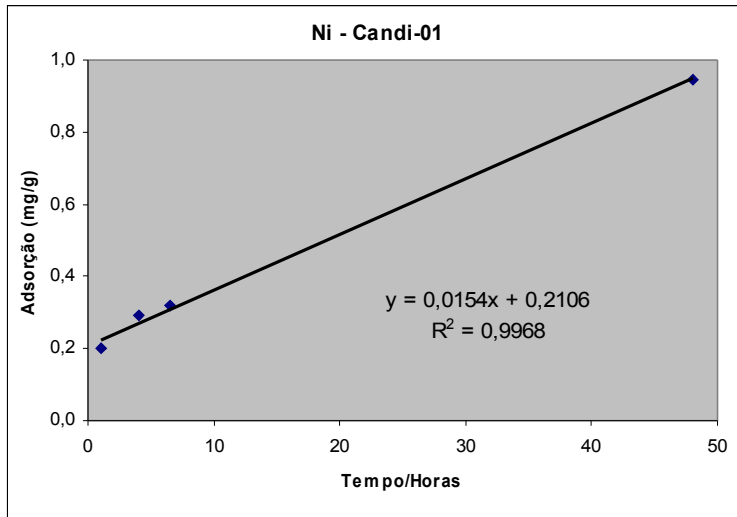
Tabela 24: Continuação

6.5 horas	Candi_01	5,3	18,12	13,78%	2,89	0,3199
	Candi_01Grossa	5,1	17,89	14,86%	3,12	0,3390
	Candi_03	5,6	16,97	19,21%	4,04	0,4418
	ML_CI	5,9	20,33	3,26%	0,69	0,0990
	ML_CI Grossa	5,9	19,94	5,08%	1,07	0,1219
	I_4500	7,4	17,05	18,85%	3,96	0,4132
	I_5200	5,8	19,87	5,44%	1,14	0,1352
	I_5200 Grossa	5,6	19,79	5,80%	1,22	0,1352
	AFM	6,4	19,72	6,16%	1,29	0,1390
	MC_4200	5	17,96	14,50%	3,05	0,3085
48 horas	Candi_01	5,3	13,44	36,05%	7,57	0,947
	Candi_02	4,6	15,31	27,15%	5,70	0,713
	Candi_03	5,2	13,23	37,05%	7,78	0,973
	ML_CI	5,9	15,99	23,92%	5,03	0,628
	S2-4200	5,4	15,62	25,65%	5,39	0,674
	I_4500	6,5	15,67	25,43%	5,34	0,668
	I_5200	6	16,77	20,18%	4,24	0,530
	VN-S2	5,2	15,71	25,22%	5,30	0,662
	AFM	6,4	16,31	22,39%	4,70	0,588
	MC_4200	4,7	14,73	29,89%	6,28	0,785
Solução Original	5,6	21,01	0,00%	0,00	0,000	

Na tabela 25 constam as concentrações de níquel adsorvido em miligrama por grama de carvão em função do tempo para cada amostra e nas figuras 44 e 45 os respectivos diagramas binários de cada amostra e o gráfico de colunas. As linhas de tendência que melhor se ajustam aos pontos são na maioria linhas retas, indicando que a adsorção do Ni não atingiu o equilíbrio em 48 horas. A continuidade do ensaio por mais um período de tempo certamente levaria à diminuição da concentração do metal na solução. Nas amostras, a cinética de adsorção de níquel pelo carvão é mais lenta do que para o cobre e o chumbo.

Tabela 25: Resultado dos ensaios de adsorção de Ni em $\text{mg}_{\text{Ni}}/\text{g}_{\text{carvão}}$ em função do tempo.

Amostra	Tempo / adsorção Ni mg/g			
	1 h	4 h	6,5 h	48 h
Candi_01	0,200	0,291	0,320	0,947
Candi_03	0,295	0,379	0,442	0,973
ML_CI	0,114	0,122	0,099	0,628
I_4500	0,257	0,310	0,413	0,668
I_5200	0,105	0,135	0,135	0,530
AFM	0,067	0,128	0,139	0,588
MC_4200	0,171	0,217	0,309	0,785



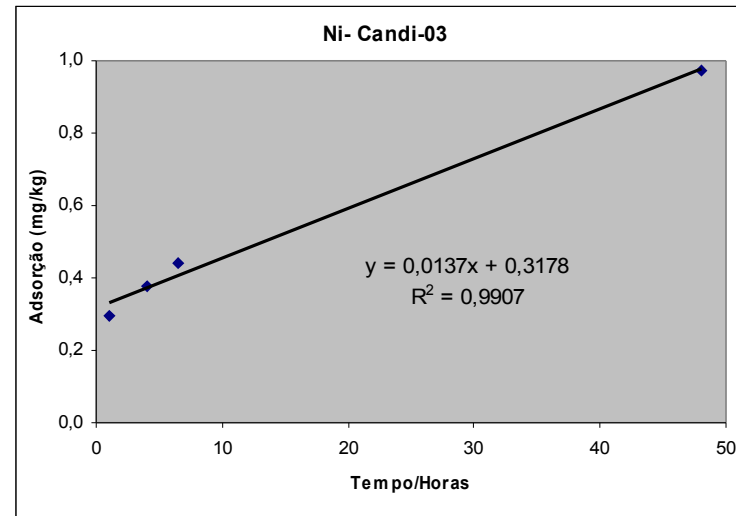
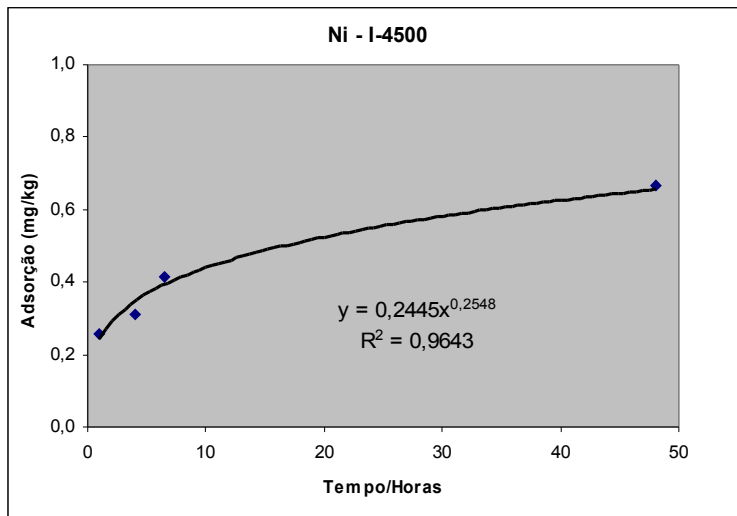
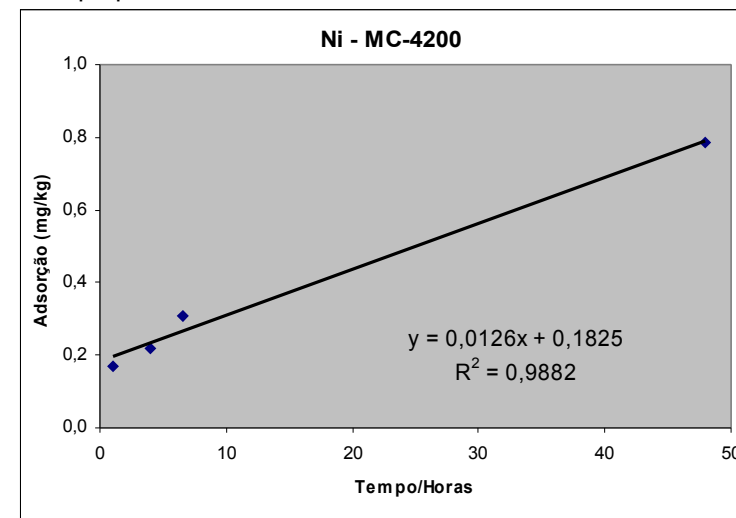
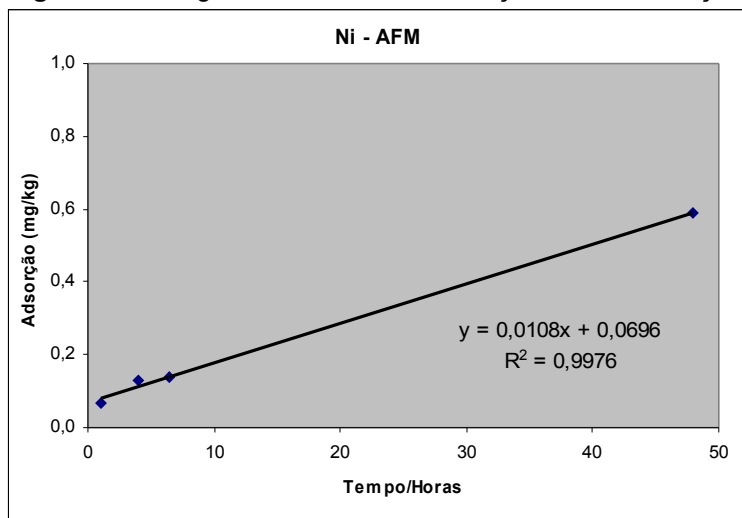


Figura 45a: Diagramas binários de adsorção de Ni em função do tempo para as amostras Candi-01, ML-CI, I-4500 e Candi-03.



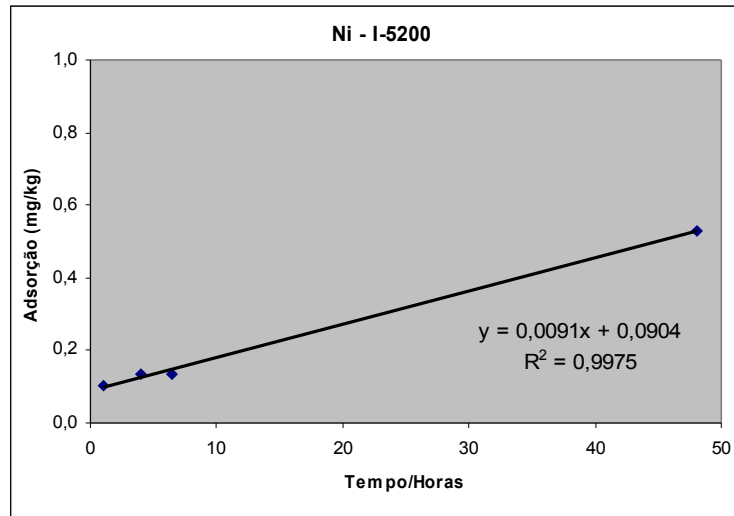


Figura 45b: Diagramas binários adsorção de Ni em função do tempo para as amostras AFM, MC-4200 e I-5200.

Candi-01 Candi-03 ML-Cl I-4500 I-5200 AFM MC-4200

Figura 46: Gráfico de colunas mostrando a adsorção de Ni (mg/g) em função do tempo de cada amostra.

4.5.4 Adsorção de Cd

A tabela 26 demonstra os resultados dos ensaios de adsorção para cádmio, os quais demonstram um potencial adsorptivo relativamente baixo dos carvões no período de tempo testado para este metal quando comparado com níquel e principalmente cobre e chumbo. As amostras com maior eficiência foram a Candi-01 com 33,28%, Candi-03 com 30,61% e a MC-4200 com 26,49% no ensaio com 48 horas de duração. A amostra com menor potencial, por outro lado, foi a I-5200 com 15,63%. O comportamento do cádmio é muito similar ao do níquel.

Tabela 26: Resultados dos ensaios de adsorção para Cd por tempo de exposição. Valores de pH medidos no momento da coleta da solução. Concentrações de Cd em ppm nas soluções após a adsorção e na solução original. Retenção do Cd em percentagem, em mg/L e em $\text{mg}_{\text{Cd}}/\text{g}_{\text{carvão}}$.

Tempo	Amostra	pH	Cd Solução mg/l	Ret. Cd	Cd adsorvido mg/l	Adsorção mg/g
1 hora	Candi_01		19,74	6,71%	1,42	0,1775
	Candi_01Grossa		19,615	7,30%	1,545	0,1931
	Candi_03		19,275	8,91%	1,885	0,2356
	ML_Cl		20,7	2,17%	0,46	0,0575
	ML_Cl Grossa		20,75	1,94%	0,41	0,0513
	I_4500		18,2	13,99%	2,96	0,3700
	I_5200		20,215	4,47%	0,945	0,1181
	I_5200 Grossa		20,55	2,88%	0,61	0,0762
	AFM		19,68	6,99%	1,48	0,1850
	MC_4200		19,51	7,80%	1,65	0,2063

Tabela 26: Continuação.

4.0 horas	Candi_01	5,3	18,25	13,75%	2,91	0,3265
	Candi_01Grossa	5,2	18,265	13,68%	2,895	0,3281
	Candi_03	5,5	18,27	13,66%	2,89	0,3361
	ML_CI	5,9	20,28	4,16%	0,88	0,0995
	ML_CI Grossa	5,8	20,14	4,82%	1,02	0,1123
	I_4500	7,2	17,47	17,44%	3,69	0,4430
	I_5200	5,8	20,135	4,84%	1,025	0,1261
	I_5200 Grossa	5,7	20,18	4,63%	0,98	0,1133
	AFM	6,25	18,555	12,31%	2,605	0,2975
MC_4200	5,2	19,3	8,79%	1,86	0,2273	
6.5 horas	Candi_01	5,3	18,27	13,66%	2,89	0,3250
	Candi_01Grossa	5,1	17,99	14,98%	3,17	0,3488
	Candi_03	5,6	17,625	16,71%	3,535	0,3845
	ML_CI	5,9	20,79	1,75%	0,37	0,0613
	ML_CI Grossa	5,9	20,2	4,54%	0,96	0,1078
	I_4500	7,4	16,22	23,35%	4,94	0,5368
	I_5200	5,8	20,115	4,94%	1,045	0,1276
	I_5200 Grossa	5,6	20,22	4,44%	0,94	0,1103
	AFM	6,4	18,505	12,55%	2,655	0,3013
	MC_4200	5	18,46	12,76%	2,7	0,2903
48 horas	Candi_01	5,3	14,12	33,28%	7,042	0,880
	Candi_02	4,6	16,58	21,65%	4,582	0,573
	Candi_03	5,2	14,68	30,61%	6,478	0,810
	ML_CI	5,9	16,91	20,09%	4,25	0,531
	S2-4200	5,4	16,97	19,78%	4,186	0,523
	I_4500	6,5	17,61	16,80%	3,554	0,444
	I_5200	6	17,85	15,63%	3,308	0,414
	VN-S2	5,2	17,12	19,09%	4,04	0,505
	AFM	6,4	16,11	23,85%	5,046	0,631
	MC_4200	4,7	15,55	26,49%	5,606	0,701
Solução Original		5,6	21,16	0,00%	0	0,000

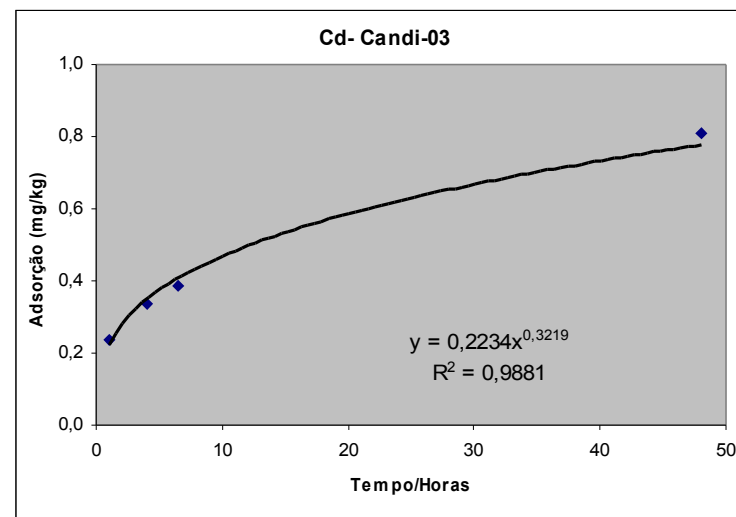
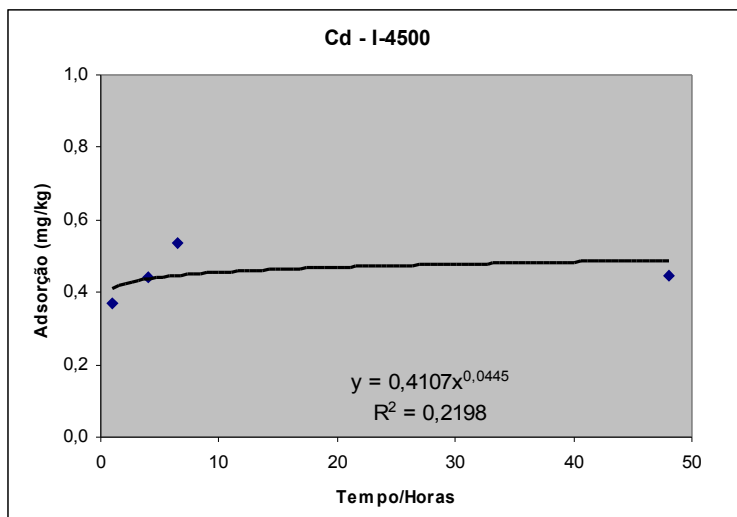
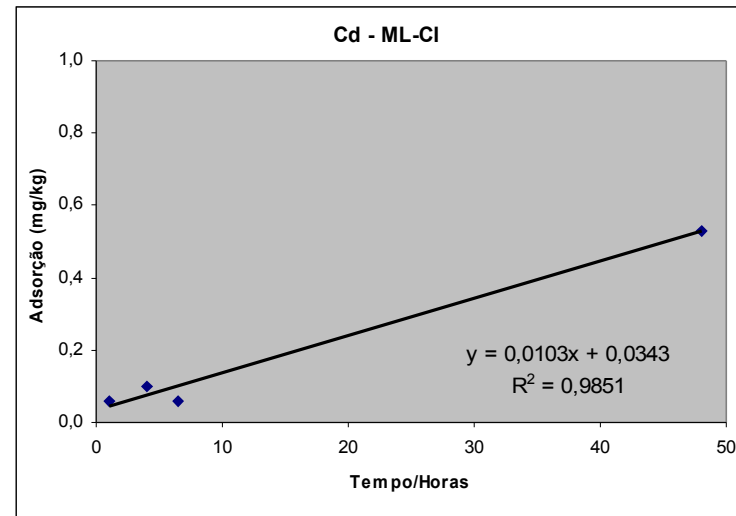
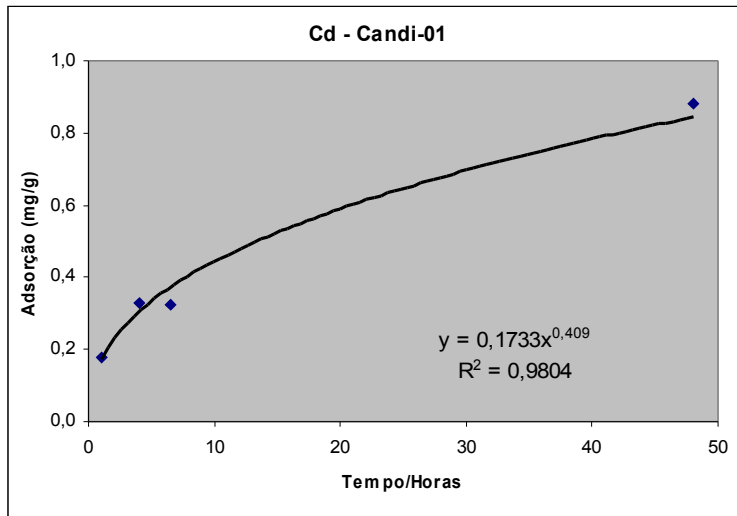
Na tabela 27 constam as concentrações de cádmio adsorvido em miligrama por grama de carvão em função do tempo para cada amostra e nas figuras 47 e 48 os respectivos diagramas binários de cada amostra e o gráfico de colunas. Observando os diagramas referidos, percebe-se que, da mesma forma que o níquel, as curvas de tendência que melhor se ajustam aos pontos são na maior parte linhas retas, indicando que a adsorção deste metal não atingiu o equilíbrio em 48 horas. A continuidade do ensaio por mais um determinado período de tempo certamente levaria à diminuição da concentração de níquel na solução e,

consequentemente, aumentaria a adsorção. Cabe destacar que em algumas amostras a linha de tendência é do tipo exponencial, porém com expoente próximo de zero. Nestas amostras, a cinética de adsorção de cádmio pelo carvão mineral é mais lenta do que para os metais cobre e chumbo. As concentrações encontradas na amostra I-4500 apresentaram algum problema analítico, pois seus resultados não são coerentes.

Em comparação com os resultados obtidos por Alessandretti *et al.* (2005), percebe-se que os carvões possuem características adsorptivas semelhantes às das algas testadas por estes autores (Fig. 10). A adsorção máxima dos carvões é mais baixa que as algas, as quais retêm até 40% do metal, enquanto que a amostra I-4500, que registrou a maior adsorção em 6,5 horas, adsorveu apenas 23,35%.

Tabela 27: Resultado dos ensaios de adsorção de Cd em mg/g de carvão.

Amostra	Tempo / adsorção Cd mg/g			
	1 h	4 h	6,5 h	48 h
Candi_01	0,178	0,327	0,325	0,880
Candi_03	0,236	0,336	0,385	0,810
ML_CI	0,058	0,099	0,061	0,531
I_4500	0,370	0,443	0,537	0,444
I_5200	0,118	0,126	0,128	0,414
AFM	0,185	0,298	0,301	0,631
MC_4200	0,206	0,227	0,290	0,701



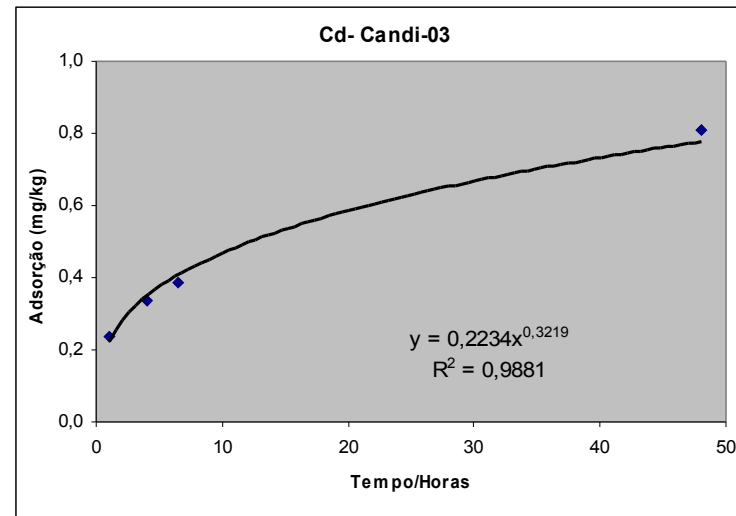
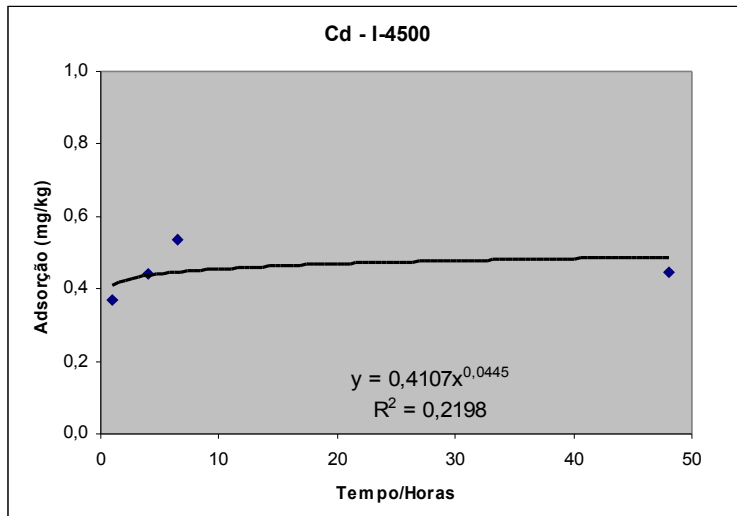
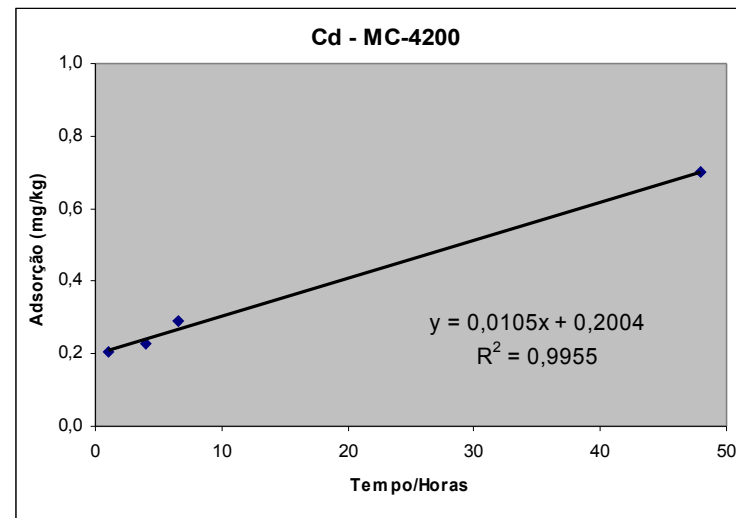
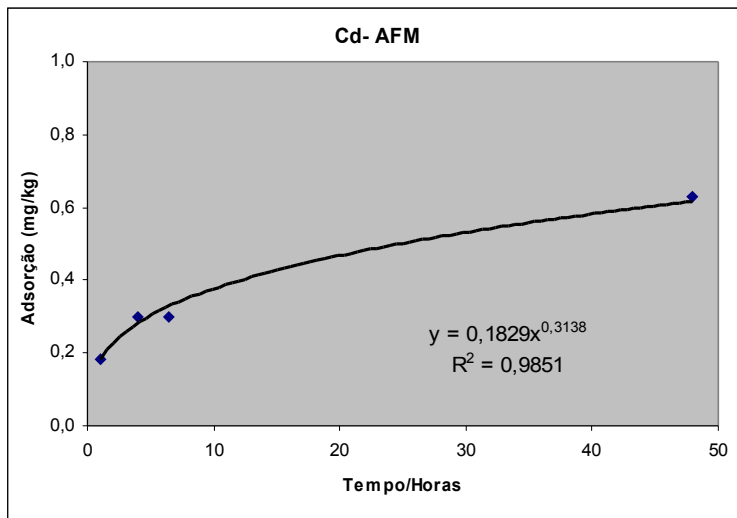


Figura 47a: Diagramas binários de adsorção de Cd em função do tempo para as amostras Candi-01, ML-CI, I-4500 e Candi-03



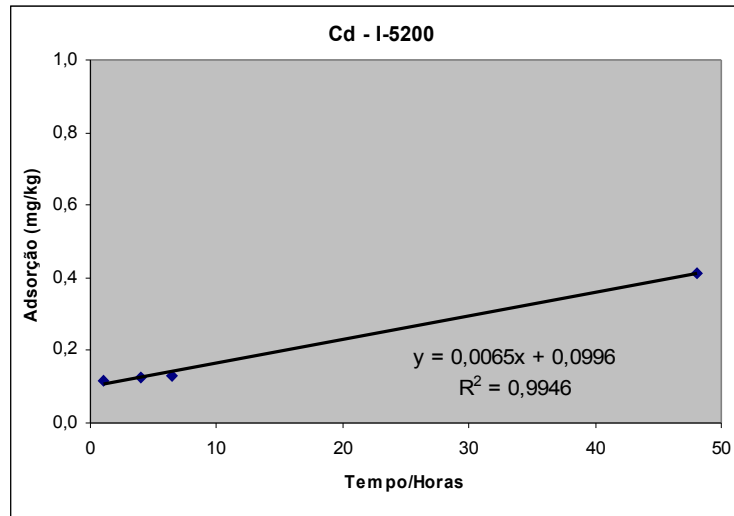


Figura 47b: Diagramas binários adsorção de Cd em função do tempo para as amostras AFM, MC-4200 e I-5200.

Candi-01 Candi-03 ML-CI I-4500 I-5200 AFM MC-4200

Figura 48: Gráfico de colunas mostrando a adsorção de Cd (mg/g) em função do tempo de cada amostra.

4.5.5 Adsorção de Hg

Na tabela 28 estão compilados os dados do ensaio de adsorção para mercúrio. Somente foram avaliadas as concentrações deste metal no ensaio com duração de 48 horas. As amostras mais eficientes na adsorção de Hg foram a I-4500 com 94,82% a MC-4200 com 88,45% e a Candi-02 com 85,26%, enquanto a de menor potencial foi a amostra Candi-03, com 49%. O carvão mostrou um bom potencial adsorptivo para Hg, alcançando mais de 2mg/g em algumas amostras.

Tabela 28: Resultados dos ensaios de adsorção de Hg em 48h de exposição. Valores de pH medidos na coleta da solução. Concentrações de Hg em ppm nas soluções após a adsorção e na sol. original. Retenção do Hg em percentagem, em mg/L e em $\text{mg}_{\text{Hg}}/\text{g}_{\text{carvão}}$.

Tempo	Amostra	pH	Hg Solução mg/l	Ret. Hg	Hg adsorvido mg/L	Adsorção mg/g
48 horas	Candi_01	5,3	4,62	76,89%	15,38	1,92
	Candi_02	4,6	2,95	85,26%	17,05	2,13
	Candi_03	5,2	10,20	49,00%	9,80	1,23
	ML_CI	5,9	4,54	77,29%	15,46	1,93
	S2-4200	5,4	7,49	62,55%	12,51	1,56
	I_4500	6,5	1,04	94,82%	18,96	2,37
	I_5200	6	6,69	66,53%	13,31	1,66
	VN-S2	5,2	9,72	51,39%	10,28	1,28
	AFM	6,4	8,45	57,77%	11,55	1,44
	MC_4200	4,7	2,31	88,45%	17,69	2,21
Solução Original		5,6	20,00	0,00%	0,00	0,00

4.5.6 Discussões

Os metais testados nos ensaios tiveram resultados distintos quanto à cinética de adsorção e conseqüentemente a quantidade adsorvida durante o período do ensaio. Os metais Cu e Pb tiveram comportamento semelhante quanto às percentagens adsorvidas em relação ao tempo de ensaio, o mesmo ocorrendo para os metais Ni e Cd. O cobre e o chumbo tiveram uma abrupta redução nas suas concentrações da solução nas primeiras 6,5 horas de ensaio, e a partir de então o processo foi se tornando mais lento até praticamente atingir um equilíbrio próximo às 48 horas, com quase total adsorção destes metais em algumas amostras, como a I-4500 e AFM com mais de 95%.

Os metais níquel e cádmio, por outro lado, sofreram adsorção menor e mais lenta, com os carvões mais adsortivos, representados pelas amostras Candi-01 e Candi-03 atingindo somente 30% de retenção. Porém as linhas tendência predominantes nos diagramas de adsorção contra tempo se comportam como retas ascendentes, demonstrando que a adsorção destes metais ainda não havia atingido o equilíbrio em 48 horas.

A relação entre as características químico-mineralógicas e conteúdo de matéria orgânica dos carvões com o potencial adsortivo ainda não se mostrou clara, necessitando maiores estudos neste sentido.

O pH medido nas soluções dos ensaios confirmou sua influência na adsorção dos metais (Fig. 49). Em relação à adsorção de cobre e chumbo o pH tem correlação positiva, e correlação negativa com a adsorção de níquel e cádmio. Quanto ao mercúrio não há correlação. As amostras Candi-02 e MC-4200 aparecem com alto poder adsortivo apesar do pH menor que 5. Este resultado sugere que a constituição química e mineralógica do carvão teve uma importância mais relevante do que o valor do pH na capacidade de adsorção de mercúrio destas amostras.

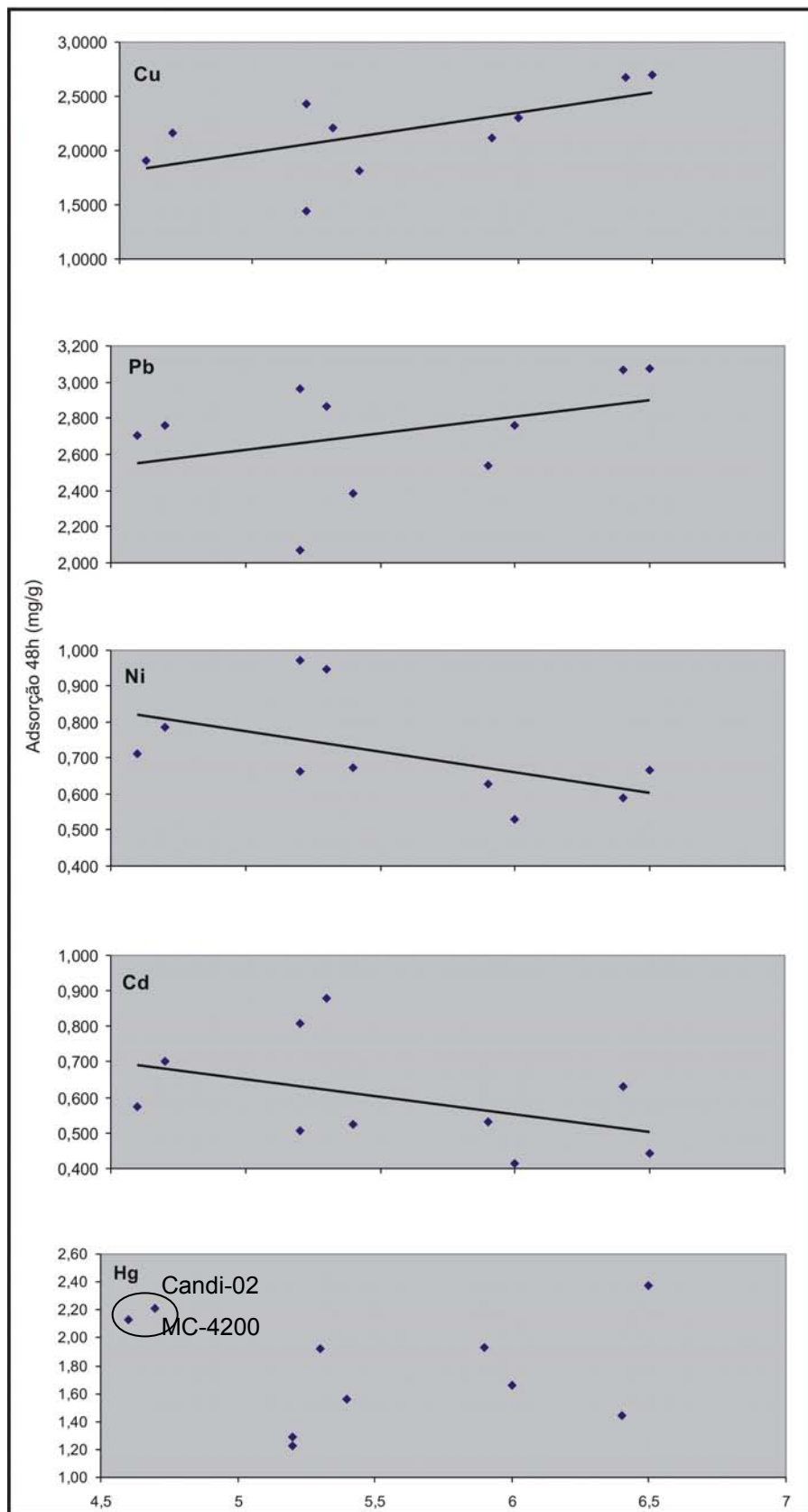


Figura 49: Diagramas binários de variação entre a adsorção de Cu, Pb, Ni, Cd e Hg com os valores de pH das soluções medidos após 48 horas de ensaio.

4.7 Condutividade hidráulica das amostras de carvão e Aplicabilidade dos Carvões Minerais em Barreiras Geoquímicas Permeáveis

Com o intuito de avaliar a possibilidade de uso de carvão mineral em barreiras reativas foram realizados ensaios de condutividade hidráulica com as amostras moídas na fração argila/silte e fração areia fina. Os resultados são mostrados na tabela 29.

Tabela 29: Resultado dos ensaios de permeabilidade nos carvões. Amostras com carvão em duas granulometrias e misturado com duas diferentes proporções de areia grossa. L e dH= dimensões apontadas na figura 20; I= gradiente hidráulico do ensaio, Q= vazão medida, A= área da seção do cano, k=coeficiente de permeabilidade das amostras.

Granulometria	L (cm)	dH (cm)	I	Q (mL/h)	A (cm ²)	k (m/h)	K (cm/s)
Silte/argila	11	15,7	1,427273	~ 0	0,001966	Imperm.	Imperm.
Areia/fina	11	15,7	1,427273	~ 0	0,001966	Imperm.	Imperm.
1:1 areia grossa	11	15,7	1,427273	0,000078	0,001966	0,027797	7,72E-04
3:1 areia grossa	11	19,5	1,772727	0,000264	0,001966	0,075749	2,10E-03

Os carvões minerais nas duas granulometrias testadas apresentaram condutividade hidráulica praticamente nula, o que determina que sua utilização em barreiras reativas requer a mistura com material de granulometria mais grosseira. Assim, foram preparadas amostras com carvão de granulometria silte/argila misturado com areia grossa, o que permitiu um aumento substancial na condutividade hidráulica, alcançando valores da ordem de 10^{-3} cm/s, o que confere a esse material boas características de uso em barreiras reativas.

Para estimar a durabilidade de uma barreira reativa constituída de carvão mineral, simulou-se a adsorção total para cada metal de uma barreira geoquímica permeável (BGP) com dimensões definidas: 30,0 metros de comprimento, 1,0 metro de largura e 2,0 metros de altura (Tab. 30). Para o cálculo da massa total do carvão em uma barreira com estas dimensões utilizou-se um valor de densidade de carvão de $1,7\text{g/cm}^3$ e a proporção de 1:1 de carvão e areia grossa, que demonstrou valores aceitáveis de condutividade hidráulica para uso em BGPs. É importante ressaltar que os valores de referência de adsorção de cada metal utilizados foram compilados das amostras com maior potencial adsorativo para cada metal e que estes valores também dependem da estabilização do pH próximo a neutralidade. No caso da utilização do carvão do Afloramento Marques em BGPs, que gerou na solução pH da ordem de 2,4 nos ensaios de pH, é necessário a associação deste material com um neutralizante de pH, como o carbonato de cálcio, por exemplo.

Tabela 30: Adsorção total dos metais Cu, Pb, Ni, Cd e Hg por uma Barreira Geoquímica constituída de carvão mais areia grossa (1:1) de dimensões 30,0m x 2,0m x 1,0m. Os valores de adsorção de cada metal (mg/g) foram compilados dos resultados dos ensaios de adsorção para as amostras com maior potencial adsortivo.

Massa Carvão (T)	Cu (mg/g)	Cu total (Kg)	Pb (mg/g)	Pb total (Kg)	Ni (mg/g)	Ni total (Kg)	Cd (mg/g)	Cd total (Kg)	Hg (mg/g)	Hg total (Kg)
51	2,7	137,7	3	153	0,95	48,45	0,9	45,9	2,4	122,4

O valor de condutividade hidráulica do material testado permite calcular os gradientes hidráulicos (i) e as vazões (Q) para uma BGP de 100 cm de largura e para tempos de passagem de água de 24 e 48 horas (Tab. 31). Os resultados encontrados foram $i=0,8$ para 48 horas de passagem de água e $i=1,61$ para 24 horas. As vazões, considerando uma BGP com 30,0 metros de comprimento e 2 metros de altura são de $350 \text{ cm}^3/\text{s}$ para $i=0,8$ e $690 \text{ cm}^3/\text{s}$ para $i=1,61$.

Tabela 31: Gradiente hidráulico (i) e vazão (Q) para 48 e 24 horas de passagem de água por uma BGP de 100cm de largura constituída de carvão e areia grossa 1:1.

k (cm/s)	Largura BGP (cm)	Tempo (h)	i	Q (cm ³ /s)
7,20E-04	100	48,00	0,80	3,5E+02
7,20E-04	100	24,00	1,61	6,9E+02

A partir dos dados de adsorção total de uma BGP simulou-se o tempo de saturação de Cu, Pb, Ni, Cd e Hg do carvão adsorvente para uma água com concentração inicial de 20mg/L destes metais em uma BGP com tempo de passagem de fluido de 24 e 48 horas (Tab. 32). Quanto maior o gradiente hidráulico da BGP mais rápida é a adsorção dos metais e mais curto é o tempo de saturação do carvão. O tempo mínimo de durabilidade da BGP foi de 38 dias para o metal Cd, com gradiente hidráulico de 1,61. Por outro lado, o maior tempo de saturação, como esperado, foi para o metal chumbo, com cerca de 255 dias para uma BGP de gradiente hidráulico igual a 0,8.

Tabela 32: Durabilidade na adsorção de Cu, Pb, Ni, Cd e Hg de uma BGP com 100cm de largura, constituída de carvão e areia grossa 1:1 e gradientes hidráulicos (i) de 0,8 e 1,61. Em cm³ está o volume de água a 20mg/L de metal necessário para a saturação do carvão.

i	Cu		Pb		Ni		Cd		Hg	
	Cu (cm ³)	Durab (dias)	Pb (cm ³)	Durab (dias)	Ni (cm ³)	Durab (dias)	Cd (cm ³)	Durab (dias)	Hg (cm ³)	Durab (dias)
0,80	6,9E+09	229,5	7,7E+09	255,0	2,4E+09	80,8	2,3E+09	76,5	6,1E+09	204,0

1,61	6,9E+09	114,8	7,7E+09	127,5	2,4E+09	40,4	2,3E+09	38,3	6,1E+09	102,0
------	---------	-------	---------	-------	---------	------	---------	------	---------	-------

Percebe-se que haveria uma eficiência considerável em BGPs constituídas de carvão mineral e areia grossa . Esta eficiência é obviamente dependente do tipo de carvão utilizado, das dimensões e gradiente hidráulico da BGP, e das características físico-químicas do fluido percolante. Para cada caso de contaminação é necessário realizar um estudo individualizado considerando estas variáveis para que se possa projetar uma barreira reativa o mais eficiente possível.

5 Conclusões

O estudo realizado com dez amostras de carvão mineral de distintas camadas da Formação Rio Bonito (grupo Guatá da Bacia do Paraná) e coletados em diferentes localidades do Rio Grande do Sul conseguiu esclarecer um assunto até então não abordado cientificamente e que era o seu foco principal: o potencial adsorptivo para metais do carvão mineral e sua aplicabilidade em Barreiras Geoquímicas Permeáveis na recuperação de áreas contaminadas. Secundariamente também se elucidaram algumas peculiaridades a respeito das características físico-químicas e mineralógicas dos carvões coletados.

Mineralogicamente todas as amostras avaliadas apresentam em sua composição quartzo, caolinita e calcita (esta só não estava presente na amostra da Mina do Cerro). Outras fases identificadas foram carbonatos com ferro (ankerita e siderita), sulfatos (gipsita e outro), micas (lepidolita), argilominerais (ilita), sulfetos (pirita) e feldspatos. As amostras ML_CI e I-4500 da “camada I” da Mina do Leão I apresentam a mesma constituição (quartzo, caolinita, calcita, siderita e sulfato), mas é interessante notar que a amostra I-5200 apresenta constituição bastante distinta, com minerais como a lepidolita, gipsita e ankerita. As amostras camada S2 da Mina do Leão I apresentam mineralogia semelhante (quartzo, caolinita, calcita, pirita e ankerita). Os carvões de Candiota são bastante diferentes mineralogicamente dos da Mina do Leão I, sendo constituídos basicamente por quartzo, caolinita e calcita, com sutil presença de feldspato (Banco Louco e Banco Superior da camada Candiota) e ilita (banco superior da Camada Candiota). O carvão da Mina do Cerro aparece com quartzo, caolinita, goethita e ilita, e finalmente o carvão coletado no Afloramento Marques contém quartzo, caolinita, calcita, pirita e lepidolita.

Os elementos maiores que predominam nos carvões são SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , apresentando uma variação (em porcentagem) de 55,16 a 69,97, 17,23 a 27,03 e 2,09 a 8 respectivamente, tendo alguma importância o SO_4 , o K_2O e o CaO . De maneira geral os carvões de Candiota apresentam algumas peculiaridades químicas que os diferem dos demais, tendo uma concentração mais elevada de SiO_2 e menor de Al_2O_3 e dos elementos traços Nb, Cr, Ba e As. Também apresentam um comportamento distinto das demais nos gráficos de correlação entre os componentes: SiO_2 e K_2O , Al_2O_3 e SO_4 , Al_2O_3 e CaO , Al_2O_3 e Zn (com forte correlação positiva), SiO_2 e Y, SiO_2 e Sr. A amostra I-5200 da Mina do Leão I também se mostra distinta em relação às demais, apresentando um valor anômalo

positivo de CaO, TiO₂ e SO₄, além dos elementos traços Pb, Ni, Cu, Nb, Cr, Ba, Ga e As e a concentração mais baixa de SiO₂.

O carvão do afloramento Marques é o que apresenta maior quantidade de matéria orgânica (75,9%), superando inclusive a amostra I-5200, resultado do beneficiamento da camada I da Mina do Leão I (74,51%), e o carvão Run Of Mine da camada S2 da Mina do Leão é o de menor percentagem de matéria orgânica (cerca de 30%). O processo de lavagem dos carvões (no caso das amostras da Mina do Leão I) demonstrou apresentar excelentes resultados no sentido de elevar a porcentagem de queima dos carvões e conseqüentemente diminuir a quantidade de cinzas. Os carvões de Candiota apresentam cerca de 50% de matéria orgânica.

Quanto ao pH de soluções com estes carvões pôde ser observado que os carvões da Mina do Leão I e a amostra do Banco Inferior da camada Candiota alcalinizam a solução em diferentes proporções; o carvão da Mina do Cerro e os carvões do Banco Louco e do Banco Inferior de Candiota não alteram o pH; o carvão do Afloramento Marques acidifica solução (pH de 2,4). As cinzas de carvão alcalinizam fortemente a solução, atingindo um pH próximo a 10.

Os metais Cu e Pb têm comportamento semelhante quanto às percentagens adsorvidas pelos carvões em relação ao tempo, o mesmo ocorrendo para os metais Ni e Cd. O cobre e o chumbo apresentam uma adsorção mais rápida que os metais níquel e cádmio. Em relação à adsorção de cobre e chumbo o pH da solução do ensaio tem correlação positiva, e correlação negativa com a adsorção de níquel e cádmio. Para o mercúrio o pH não apresenta correlação. Quanto menor a granulometria do carvão utilizado nos ensaios maior o potencial de adsorção do material.

Percebe-se que haveria uma eficiência considerável em BGPs principalmente utilizando a proporção 1:1 de carvão mais areia. Esta eficiência está obviamente dependente com o tipo e a granulometria do carvão utilizado, com a espessura da BGP (relação massa de carvão/concentração de metal) e com as características físico-químicas do fluido percolante. O carvão do Banco Louco de Candiota se mostra mais adequado à adsorção de níquel e cádmio e o carvão do Afloramento Marques à adsorção dos metais cobre e chumbo. Em relação ao mercúrio o carvão de lavagem da camada I da Mina do Leão I é o que apresenta maior potencial adsortivo. No caso de uma aplicação prática poder-se-ia aplicar uma combinação de dois ou mais tipos de carvões dependendo do tipo de contaminação encontrada.

Em termos de durabilidade de adsorção dos metais por uma barreira reativa constituída de carvão mineral mais areia está evidente que a mesma é dependente do gradiente hidráulico imposto e às dimensões da barreira. Quanto maior o gradiente hidráulico da BGP mais rápida é a adsorção dos metais e mais curto é o tempo de saturação do carvão. Os tempos de saturação dos metais testados neste estudo para uma concentração média de 20mg/L em uma BGP de dimensões similares às usadas na remediação de águas subterrâneas contaminadas foram bastante satisfatórios. Estes resultados evidenciam a viabilidade da utilização de carvão mineral selecionado na constituição de barreiras reativas associados a algum material mais permeável na remediação de locais contaminados com Cu, Pb, Ni, Cd e/ou Hg.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abreu, S. F. 1973. **Recursos Minerais do Brasil**. São Paulo, Edgar Blucher, v2.
- Alessandretti, T.; Rabelo, A. P. B. & Soler, J. G.M. 2005. **Comparação do Potencial de Remoção de Metais Pesados por meio de Adsorção Usando Algas e Aguapés**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., 2005, Campinas, SP. **Anais**.
- Almeida, R. M. R. G. 2003. **Estudo da Purificação do Ácido Clavulânico Utilizando Processo Contínuo de Adsorção**. São Carlos. 170p. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1983. **Amostragem de carvão mineral bruto e/ou beneficiado: NBR 8291**. Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas e Técnicas. 1987. **Lixiviação de resíduos: NBR 10005**. Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1987. **Solubilização de resíduos: NBR 10006**. Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1987. **Amostragem de resíduos: NBR 10007**. Rio de Janeiro.
- Baroni, P.; Vieira, R. S.; da Silva M. G. C. & Beppu, M. M. 2005. **Adsorção de Cromo em Coluna de Leito Fixo, Utilizando Quitosana Natural e Reticulada**. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., 2005, Campinas, SP. **Anais**.
- Borba, R. F. 2001. **Carvão Mineral**. Balanço Mineral Brasileiro, DNPM. Disponível em: <http://www.dnpm.br/carvaomineral>.
- Borma, L.S. 1999. **Determinação da velocidade de oxidação em estéreis de mineração e em sedimentos dragados ricos em sulfetos de Fe**. Relatório de Atividades Recém Doutor- CETEM/MCT – Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 22p.
- CPRM – Serviço Geológico do Brasil. 2000. **Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil: carta geológica: Cachoeira do Sul, folha SH.22-Y-A – Estado do Rio Grande do Sul, 2000**. 1 mapa color. Escala 1:250.000.

- Diessel, C. F. K. 1992. **Coal-Bearing Depositional Systems**. Berlin, Springer-Verlag.
- Dabrowski, A. 2001. Adsorption: from theory to Practice. **Advances in Colloid and Interface Science** **93** (2001): 135-224.
- Eary, L.E.; Raí, D.; Mattigot, S.V. & Ainsworth, C.C. 1990. **Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fuel combustion residues: II Review of the minor elements**. J. Environmental Quality, 19:202-214.
- Fúlfaro, V. J. & Petri, S. 1988. **Geologia do Brasil**. São Paulo, SP, Editora da Universidade de São Paulo.
- Gomes, A. J. P.; Cruz, P.R. & Borges, L.P. 2003a. Recursos Minerais Energéticos: Carvão e Urânio. In: Bizzi et. al. (eds.) **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil**. Brasília, CPRM, 2003. cap. 11.
- Gomes, A. J. P.; Cruz, P. R. & Borges, L. P. 2003b. Recursos Minerais Energéticos. In: Bizzi, L. A.; Schobbenhaus, C.; Vidotti, R. M.; Gonçalves, J. H. (Eds.) **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil**. CPRM, Brasília, 2003. cap. 9 p. 577 – 601.
- Lamim, A. P. B.; Jordão, C. P.; Pereira, J. L. & Bellato, C. R. 2001. Caracterização Química e Física de Turfa Litorânea e Avaliação da Adsorção Competitiva por Cobre e Zinco. **Química Nova**, **24** (1): 18-23.
- Leinz, V. & Amaral, S. E. 1978. **Geologia Geral**. São Paulo: Nacional. 399p.
- Mendonça, R.M.G., Borma, L.S. & Soares, P.S.M. 2002. **Characterization of Residues from Coal Processing**. In: ICEG, 4., 2002, Rio de Janeiro, pp. 377-382.
- Mendonça, R.M.G., Borma, L.S. & Soares, P.S.M. 2003. **Caracterização do Potencial de Geração de Acidez de Resíduos da Mineração de Carvão**. In: ICEG, 4., Rio de Janeiro.
- Morrison, S. J.; Naftz, D. L.; Davis, J. A. & Fuller, C. C. 2002. **Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers: Applications to Radionuclides, Trace Metals and Nutrients**. San Diego, CA: Academic Press. 539p. cap. 1.

Pimentel, P. M.; Silva Jr., C. N.; Melo, D. M. A.; Melo, M. A. F.; Maldonado, G. & Henrique, D. M. 2006. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. **Cerâmica** **52**: 194-199.

Querol, X.; Fernández-Turiel, J.L. & López-Soler, A. 1995. **Trace elements in Spanish subbituminous coals and their behaviour during coal combustion**. In: Eighth Intern. Conf. on Coal Science, Pajares, J.A. & Tascón, J.M.D. (eds.). Proc Elsevier, Spain. II: 159-162.

Rocha, D. W. da; Luz, J. A. M. da; Lena, J. C. de & Bruña-Romero, O. 2006. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba. **Relatório Escolar Minas, Ouro Preto**, 59(4): 409-414.

Sanchez, J.C.D.; Teixeira, E.C.; Fernandes, I.; Pestana, M.H.D. & Machado, R. 1994. Estudos da concentração e da mobilidade dos elementos metálicos nas cinzas da Usina termoeletrica de Candiota. **Geochim. Brasil**, **8** (1):41-50.

Silva Júnior, A. I.; Bidart, A. M. F. & Casella, R. J.. **Absorção Atômica**. Apostila Didática - Centro Federal de Educação Tecnológica de Química de Nilópolis/RJ.

Soares, E.R. 1998. **Cinética da oxidação de pirita e metais pesados em sedimentos de depósitos carboníferos da Formação Rio Bonito em Candiota, RS**. Viçosa, MG. Tese de Doutorado. Curso de Solos e Nutrição das Plantas Universidade Federal de Viçosa.

Sposito, G. 1989. **The Chemistry of Soils**. New York, US: Oxford University Press. 277p.

Site: <http://www.brascook.com.br/html/carvao.htm>

Yong, R.N.; Warkentin, B.P.; Padhungchewit, Y. & Galvez, R. 1990. Buffer Capacity and Lead Retention in Some Clays Materials. **Water, Air and Soil Pollution**, **53**: 53-67.