



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Geociências

CAMILA DE CAMPOS SOUZA

USO DE BIOCARVÃO DE CASCA DE EUCALIPTO E DE BAGAÇO DE CANA NA  
REMEDIAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA: SIMULAÇÃO DE BARREIRA  
REATIVA EM ESCALA DE LABORATÓRIO

CAMPINAS

2018

CAMILA DE CAMPOS SOUZA

USO DE BIOCARVÃO DE CASCA DE EUCALIPTO E DE BAGAÇO DE CANA NA  
REMEDIAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA: SIMULAÇÃO DE BARREIRA  
REATIVA EM ESCALA DE LABORATÓRIO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO INSTITUTO DE  
GEOCIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE  
CAMPINAS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRA  
EM GEOCIÊNCIAS NA ÁREA DE GEOLOGIA E  
RECURSOS NATURAIS

ORIENTADOR: PROF. DR RICARDO PEROBELLI BORBA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL  
DA DISSERTAÇÃO/TESE DEFENDIDA PELA ALUNA  
CAMILA DE CAMPOS SOUZA E ORIENTADA PELO  
PROF. DR. RICARDO PEROBELLI BORBA

CAMPINAS

2018

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** FAPESP, 2012/02619-5

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Geociências  
Marta dos Santos - CRB 8/5892

So89u Souza, Camila de Campos, 1992-  
Uso de biocarvão de casca de eucalipto e de bagaço de cana na  
remediação de drenagem ácida de mina : simulação de barreira reativa em  
escala de laboratório / Camila de Campos Souza. – Campinas, SP : [s.n.],  
2018.

Orientador: Ricardo Perobelli Borba.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de  
Geociências.

1. Urânio. 2. Arsênio. 3. Lixiviação. I. Borba, Ricardo Perobelli, 1963-. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Geociências. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Use of eucalyptus and sugarcane bagasse biochar in acid mine  
drainage remediation : reactive barrier simulation on laboratory scale

**Palavras-chave em inglês:**

Uranium

Arsenic

Leaching

**Área de concentração:** Geologia e Recursos Naturais

**Titulação:** Mestra em Geociências

**Banca examinadora:**

Ricardo Perobelli Borba [Orientador]

Jerusa Schneider

Victor Sanches Ribeirinho

**Data de defesa:** 10-12-2018

**Programa de Pós-Graduação:** Geociências



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**AUTORA:** Camila de Campos Souza

**USO DE BIOCARVÃO DE CASCA DE EUCALIPTO E DE BAGAÇO DE CANA NA  
REMEDIAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA: SIMULAÇÃO DE BARREIRA  
REATIVA EM ESCALA DE LABORATÓRIO**

”

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. Ricardo Perobelli Borba

Aprovado em: 10 / 12 / 2018

**EXAMINADORES:**

Prof. Dr. Ricardo Perobelli Borba - Presidente

Profa. Dra. Jerusa Schneider

Dr. Victor Sanches Ribeirinho

**A Ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros, encontra-se disponível no  
SIGA - Sistema de Fluxo de Dissertação e na Secretaria de Pós-graduação do IG.**

Campinas, 10 de dezembro de 2018.

## **SÚMULA/BIOGRAFIA**

Camila de Campos Souza, nascida em Espírito Santo do Pinhal – SP, filha de Mara Renata Pedroso de Campos e Valdir de Souza. Graduiu-se Bacharela em Ciência e Tecnologia pela Universidade Federal de Alfenas em 2013 e Engenheira Ambiental, também pela Universidade Federal de Alfenas em 2015. Durante a graduação participou de projeto de extensão na área de Recuperação de Áreas Degradadas e iniciação científica na área de Produção de Mudanças de Espécies Florestais ambos realizados na Unifal-MG. Estagiou na Fundação Jardim Botânico de Poços de Caldas no Departamento Técnico Científico da instituição. Atualmente, trabalha na iniciativa privada na área administrativa.

## **DEDICATÓRIA**

A toda a minha família, pelo apoio em todos os momentos.

## AGRADECIMENTO

Agradeço a todos que se fizeram presentes durante esse período, especialmente:

A FAPESP pelo financiamento à pesquisa (processo 2012/02619-5);

Ao professor Ricardo pelo aceite em trabalhar comigo, por toda ajuda fornecida e por não desistir em momento algum;

A todos os professores da Unicamp com os quais tive contato e pude adquirir conhecimentos, em especial ao prof. Alessandro (IG), profa. Jacinta (IG), prof. Alfredo (IG), prof. Wanilson (IG), prof. Zigomar (Feagri) e prof. Edson (Feagri);

Ao Arthur pelo auxílio com as análises de Difração de Raios X;

A todo o Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) e a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) pelas análises e apoio para que a pesquisa se concretizasse;

A todos que pude conhecer, trocar ideias e me divertir durante essa experiência, em especial a Isabel, a Isabela, a Thaís e a Bianca.

A Marilza, pelas conversas, apoio e amizade;

A todos amigos que me apoiaram durante o período, um carinho muito especial para Natan, Jasmin, João Gustavo, Rafael, Luiz, Breno, Daiane e Mateus.

Ao Ivan, por ver em mim algo a mais e me apoiar sempre.

A todos que contribuíram para que pudesse chegar onde estou ao longo de toda a minha jornada acadêmica e pessoal;

Novamente à minha família pelo carinho e apoio;

E a Deus, por me sustentar em alguns momentos em que sozinha não conseguiria.

Muito obrigada!

## RESUMO

A busca por alternativas mais eficientes de remediação de efluentes, tanto do ponto de vista econômico como ambiental, são pontos de partida para diversos estudos de novos materiais para esse fim. Assim, o biocarvão (BC) que apresenta uma grande quantidade de grupos funcionais e alta porosidade, e o ferro de valência zero ( $\text{Fe}^0$ ), que possui grande capacidade de reduzir outros elementos, são boas alternativas para a remediação de efluentes líquidos, pois além das características físico-químicas vantajosas também são ambientalmente mais seguros não apresentando toxicidade ambiental. Dessa forma, o objetivo deste estudo é verificar a eficiência do biocarvão de casca de eucalipto (BCEuc) e de bagaço de cana (BCCana) e o  $\text{Fe}^0$  na retenção de elementos e neutralização do pH de uma drenagem ácida de mina (DAM) da mina Osamu Utsumi, das Indústrias Nucleares do Brasil localizada no município de Caldas (MG). Para isso foi realizado um experimento de colunas, onde a DAM foi bombeada e as soluções de saída foram coletadas e analisadas química e físico-quimicamente por ICP-OES (Al, As, Ca, K, Mg, Mn, Na, Zn), ICP-MS (ETR, Th e U), pHmetro e sensores de condutividade elétrica e Eh. Os materiais reativos das colunas (BCEuc, BCCana e  $\text{Fe}^0$ ) foram analisados por FTIR, DRX e MEV. Com a análise dos resultados tanto os BCs como o  $\text{Fe}^0$  apresentaram para os elementos urânio e arsênio altas taxas de remoção da solução inicial (até 75,6% para o U e 25% para o As). Estes resultados indicam que estes materiais tem grande potencial de uso em uma barreira reativa permeável. Verificou-se também através da presença de cristais com elementos terras raras (La, Ce e Nd), nas análises de MEV, que o biocarvão pode ser utilizado para a recuperação desses elementos da DAM.

**Palavras-chave:** urânio, arsênio, neutralização de pH, lixiviação.

## ABSTRACT

The search for more efficient alternatives to remediation of effluents, both economically and environmentally, are starting points for several studies of new materials for this purpose. Thus, biochar (BC), which has a large number of functional groups and high porosity, and zero valence iron ( $\text{Fe}^0$ ), which has a great capacity to reduce other elements, are good alternatives for the remediation of liquid effluents, because advantageous physicochemical characteristics that are also environmentally safer without environmental toxicity. Thus, the objective of this study is to verify the efficiency of eucalyptus bark (BCEuc) and sugarcane bagasse (BCCana) biochars and  $\text{Fe}^0$  in the retention of elements and neutralization of the pH of an acid mine drainage (DAM) of the mine Osamu Utsumi, of Nuclear Industries of Brazil located in the municipality of Caldas (MG). For this, a column experiment was performed, where DAM was pumped and the exit solutions were collected and chemically and physicochemically analyzed by ICP-OES (Al, As, Ca, K, Mg, Mn, Na, Zn), ICP-MS (ETR, Th and U), pHmeter and sensors of electrical conductivity and Eh. Column reactive materials (BCEuc, BCCana and  $\text{Fe}^0$ ) were analyzed by FTIR, DRX and MEV. With the analysis of the results, both the BC's and  $\text{Fe}^0$  presented high rates of removal of U and As of the initial solution being highly efficient (up to 75.6% for U and 25% for As). These results indicates that these materials can be used for applications in the form of a permeable reactive barrier. It was also verified by the presence of crystals with rare earth elements (La, Ce and Nd) in the MEV analyzes that the bio-carbon can be used for the recovery of these elements of DAM

**Keywords: uranium, arsenic, pH neutralization, leaching**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagramas pH-Eh para o urânio com (a.) uma alta concentração de U em solução (1M) e uma (b.) baixa concentração de U (10 µM).Fonte: Rosenberg <i>et al</i> , 2016. ....	23
Figura 2 - Diagrama Eh/pH para diferentes espécies de As, em condições ambientais a 25° C. Fonte: Oliveira, 2014.....	26
Figura 3 – Evolução da estrutura física do biocarvão durante o processo de pirólise. Fonte: Lehmann e Joseph, 2009 .....	32
Figura 4 – Estrutura do grafeno. Fonte: Lehmann e Joseph, 2009 .....	33
Figura 5: A. Mapa geológico do Planalto de Poços de Caldas. B Mapa geológico da cava da mina (Extraídos de Alberti, 2017). .....	39
Figura 6 Vista panorâmica da mina. (Extraído de Alberti, 2017). .....	41
Figura 7- Etapas do experimento de colunas para tratamento da DAM.....	43
Figura 8 - Coluna utilizada no experimento, preenchida com biocarvão. ....	47
Figura 9 - Montagem experimental de bombeamento da DAM e coleta das amostras. ....	48
Figura 10 - Separação das amostras (soluções). ....	49
Figura 11 - Medidas dos parâmetros físico-químicos das amostras. ....	50
Figura 12 – Imagens da estrutura física de grãos de BCEuc e BCCana.....	54
Figura 13 – Composição obtida por EDS da amostra de BCEuc .....	55
Figura 14 – Composição obtida por EDS da amostra de BCCana .....	56
Figura 15 – Espectros de Infravermelho dos BCs .....	57
Figura 16 – Difrátograma para o BCCana e para o BCEuc.....	60
Figura 17 – Diagrama Eh-pH do Ferro com a área em que a DAM pode estar inserida (em vermelho).....	66
Figura 18 - Comportamento do pH ao longo dos experimentos de coluna com o BC de eucalipto e BC de cana .....	67
Figura 19 - Comportamento do pH ao longo dos experimentos de coluna com o BC de eucalipto e Fe <sup>0</sup> , BC de cana e Fe <sup>0</sup> e apenas o Fe <sup>0</sup> .....	68
Figura 20 - Comportamento do Eh ao longo do ensaio de colunas com o BC de eucalipto e BC de cana .....	69
Figura 21 - Comportamento do Eh ao longo do ensaio de colunas com o BC de eucalipto e Fe <sup>0</sup> , BC de cana e Fe <sup>0</sup> e o Fe <sup>0</sup> .....	70

Figura 22 – Comportamento da condutividade elétrica ao longo dos experimentos de coluna com BC de eucalipto e BC de cana.....	71
Figura 23 - Comportamento da condutividade elétrica ao longo dos experimentos de coluna com BC de eucalipto e Fe <sup>0</sup> , BC de cana e Fe <sup>0</sup> e apenas Fe <sup>0</sup> .....	72
Figura 24 - Concentrações de alumínio na solução de saída das colunas após os tratamentos. ....	74
Figura 25 - Concentrações de arsênio na solução de saída das colunas após os tratamentos. ....	75
Figura 26 - Concentrações de cálcio na solução de saída das colunas após os tratamentos. ....	76
Figura 27 - Concentrações de potássio na solução de saída das colunas após os tratamentos. ....	77
Figura 28 - Concentrações de magnésio na solução de saída das colunas após os tratamentos. ....	78
Figura 29 - Concentrações de manganês na solução de saída das colunas após os tratamentos. ....	79
Figura 30 - Concentrações de sódio na solução de saída das colunas após os tratamentos. ....	80
Figura 31 - Concentrações de zinco na solução de saída das colunas após os tratamentos. ....	81
Figura 32 - Concentrações de urânio na solução de saída das colunas após os tratamentos. ....	82
Figura 33: Interferogramas das colunas que usaram como material reativo BCEuc (A) e BCCana (B) dos materiais reativos.....	84
Figura 34 - Imagens de elétrons retroespalhados da base da coluna com <b>BCEuc</b> mostrando estruturas vegetais preservadas, os ornamentos de SiO <sub>2</sub> (pequenas esferas no interior das estruturas) e os pontos da análise quantitativa de sólidos precipitados após o tratamento da DAM.....	85
Figura 35 - Imagens de elétrons retroespalhados do topo da coluna com <b>BCEuc</b> mostrando estruturas vegetais preservadas, e os pontos da análise quantitativa de sólidos precipitados após o tratamento da DAM. ....	87
Figura 36 - Imagens de elétrons retroespalhados da base da coluna com <b>BCCana</b> mostrando estruturas vegetais preservadas e os pontos da análise quantitativa de sólidos precipitados após o tratamento da DAM. ....	88

Figura 37 - Imagens de elétrons retroespalhados do topo da coluna com <b>BCCana</b> mostrando estruturas vegetais preservadas e os pontos da análise quantitativa de sólidos precipitados após o tratamento da DAM. ....	89
Figura 38 - Imagens de elétrons retroespalhados da base da coluna com <b>BCEuc+Fe</b> mostrando estruturas vegetais preservadas e os desenvolvimentos dos óxidos de Fe precipitados após o tratamento da DAM. ....	90
Figura 39 - Imagens de elétrons retroespalhados do topo da coluna com <b>BCEuc+Fe</b> mostrando estruturas vegetais preservadas e os pontos da análise quantitativa de sólidos precipitados após o tratamento da DAM. ....	92
Figura 40 - Imagens de elétrons retroespalhados da base da coluna com <b>BCCana+Fe</b> mostrando estruturas vegetais preservadas e os desenvolvimentos dos óxidos de Fe precipitados após o tratamento da DAM e cristais de quartzo. ....	93
Figura 41 - Imagens de elétrons retroespalhados da base da coluna com <b>Fe</b> mostrando os desenvolvimentos dos óxidos de Fe precipitados após o tratamento da DAM e e os pontos da análise quantitativa de sólidos precipitados. ....	95
Figura 41 - Imagens de elétrons retroespalhados da base da coluna com <b>Fe</b> mostrando os desenvolvimentos dos óxidos de Fe precipitados após o tratamento da DAM e e os pontos da análise quantitativa de sólidos precipitados. ....	95
Figura 42: Balanço de massa dos elementos contidos na DAM após o tratamento pelos materiais reativos. ....	97
Figura 43 - Mecanismos de adsorção de metais no biocarvão. Modificado de Tan et al (2015). ....	98

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Legislações vigentes sobre as concentrações de urânio na água potável e em corpos d'água.....	24
Tabela 2 – Legislações vigentes sobre as concentrações de arsênio na água potável e em corpos d'água.....	27
Tabela 3 – Condições de pirólise e produtos formados .....	33
Tabela 4: Colunas utilizadas no experimento .....	46
Tabela 5 – Volume de poros para cada coluna .....	46
Tabela 6 – Rotações da bomba para cada coluna .....	47
Tabela 7 – Porosidade média e área específica dos biocarvões utilizados .....	57
Tabela 8 – Síntese dos comprimidos de onda encontrados nos BCs e suas funcionalidades.....	58
Tabela 9 – Composição química dos biocarvões de bagaço de cana e casca de eucalipto utilizados no experimento .....	62
Tabela 10 – Análises Químicas complementares dos BCs (CNH, cinzas, umidade, carbono fixo e material volátil.....	63
Tabela 11: Características físico-químicas e Composição química das amostras de drenagem ácida de mina da Mina Osamu Utsami – INB Caldas (MG) .....	65
Tabela 12: Balanço de massa do tratamento da DAM pelos materiais reativos.....	73
Tabela 14: Sólidos cristalinos identificados por meio da difração de raios X nos materiais reativos após o tratamento da DAM. ....	83

## SUMÁRIO

1.	Introdução.....	17
2.	Objetivos.....	19
3.	Revisão Bibliográfica .....	20
3.1.	Drenagem ácida de mina.....	20
3.1.1.	Definição e características químicas .....	20
3.1.2.	Locais de formação da DAM (grandes minas no Brasil e no mundo).....	21
3.1.3.	O urânio no ambiente e na DAM .....	22
3.1.4.	O arsênio no ambiente e na DAM.....	25
3.1.5.	O tório no ambiente e na DAM.....	27
3.1.6.	Métodos de remediação da DAM .....	28
3.2.	Métodos de remoção de elementos em soluções aquosas.....	29
3.3.	Biocarvão (BC) .....	30
3.3.1.	Definição .....	30
3.3.2.	Propriedades físicas.....	31
3.3.3.	Propriedades químicas .....	32
3.3.4.	Uso do BC na remediação de solos e soluções .....	34
3.3.5.	Influências das propriedades químicas e físicas do BC na remediação ...	35
3.3.6.	Uso do BC no tratamento da DAM.....	35
3.4.	O Ferro no tratamento de efluentes.....	36
4.	Área de estudo – A Mina Osamu Utsami (INB Caldas (MG)) .....	38
5.	Materiais e métodos.....	43
5.1.	Obtenção dos materiais .....	44
5.1.1.	Produção dos biocarvões.....	44
5.1.2.	Coleta das Amostras de drenagem ácida de mina.....	44
5.2.	Ensaio de lixiviação .....	45

5.2.1.	Montagem das colunas.....	45
5.2.2.	Porosidade (Volume de poros - Vp) .....	46
5.2.3.	Condições de bombeamento .....	47
5.2.4.	Amostragem das soluções de saída.....	48
5.3.	Preparação de amostras.....	49
5.3.1.	Soluções .....	49
5.3.2.	Biocarvões.....	49
5.4.	Análises das amostras líquidas e sólidas.....	50
5.4.1.	Parâmetros físico-químicos das soluções.....	50
5.4.2.	Obtenção da composição química dos biocarvões.....	50
5.4.3.	Análise física dos biocarvões .....	51
5.4.4.	Análise das soluções com ICP-OES .....	51
5.4.5.	Análise do urânio, tório e arsênio em ICP-MS .....	51
5.4.6.	Difração de Raios X (DRX).....	51
5.4.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
5.4.8.	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) .....	52
5.4.9.	Tratamento dos dados .....	52
6.	Resultados e Discussão.....	54
6.1.	Caracterização dos Biocarvões de Bagaço de Cana e Casca de Eucalipto .....	54
6.1.1.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	54
6.1.2	Porosidade e Área Superficial .....	56
6.1.3	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) .....	57
6.1.3	Difratometria de raios X (DRX) .....	59
6.1.2.	Solubilização de cinzas e extração de metais dos BCs .....	61
6.1.6	Análises químicas complementares .....	62
6.2.	Características físico-químicas e químicas da DAM.....	64
6.2.1.	ICP-OES e ICP-MS .....	64

6.2.2	Modelagem geoquímica.....	65
6.2.3	Parâmetros Físico-Químicos.....	66
6.3.	Experimentos de lixiviação.....	66
6.3.1.	Parâmetros físico-químicos comparados .....	66
6.3.2.	Retenção de íons .....	72
6.3.3.	Identificação de compostos cristalino com DRX .....	82
6.3.4.	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) .....	83
6.3.5.	MEV .....	84
6.4	Discussões.....	96
6.4.1	Capacidade de neutralização da acidez.....	96
6.4.2	Capacidade de retenção de íons .....	96
7.	Conclusões.....	99
8.	Referências .....	100

## 1. Introdução

A necessidade de desenvolvimento tecnológico e aumento dos padrões de consumo da sociedade ao longo dos anos acarretaram em uma série de impactos ao meio ambiente, tanto positivos como negativos. Dentre eles, a grande geração de resíduos e efluentes tem destaque em diversas paisagens, como, por exemplo, as minerações.

A drenagem ácida de minas (DAM) é um exemplo de efluente gerado quando resíduos minerais contendo sulfetos são expostos à ação de agentes como a água e bactérias, resultando em uma solução extremamente ácida e com diversos íons dissolvidos, o que pode acarretar em contaminações da água e do solo e perturbações na biota do local (Melo *et al.*, 2014).

Por conter diversos elementos tóxicos dissolvidos, os tratamentos utilizados nesse efluente são complexos e caros. Um dos tratamentos mais utilizados pelas empresas é a aplicação de compostos alcalinos, como a cal hidratada ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) e o hidróxido de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), para a precipitação de íons metálicos. As principais vantagens dessa técnica são sua boa eficiência e a possibilidade de redução conjunta da acidez da solução e a toxicidade pelos metais, porém doses excessivas aplicadas a DAM podem mobilizar os contaminantes e há grandes gastos com a aquisição constante do material alcalinizante (Olds *et al.*, 2013; Kefeni *et al.*, 2017). Com isso outros estudos envolvendo não somente a pesquisa de outros materiais alcalinos (como cinzas de carvão, lama vermelha da produção de alumínio, escória de alto-fornos) mas também outras técnicas de tratamento (como o uso de bactérias redutoras de sulfato, membranas, zeólitas, trocas iônicas) de uma drenagem ácida de mina estão constantemente sendo realizados, com intuito de maiores eficiências, menores custos e maior qualidade ambiental (Lyew *et al.*, 1994; Kaksonen e Puhhaka, 2007; Fungaro e Izidoro, 2006).

Dessa forma, materiais como o biocarvão (BC) e o ferro de valência zero vêm sido pesquisados como novas possibilidades (Lehmann e Joseph, 2009). O biocarvão possui características físico-químicas que favorecem a remediação dos ambientes, como seus diversos grupos funcionais e sua macro e micro porosidade. Além disso, é um material que não representa nenhuma toxicidade se aplicado no meio natural e também auxilia na redução da acidez da solução (Kim *et al.*, 2014). Porém, fatores como seu alto custo mostram a necessidade da verificação da eficiência para o tratamento da DAM.

O  $\text{Fe}^0$ , com diversos estudos e aplicações na forma de barreira reativa permeável no tratamento de águas subterrâneas, é uma alternativa interessante, pois é efetivo tanto na remediação de substâncias orgânicas e inorgânicas (Klimkova *et al.*, 2011).

Assim, por cada drenagem ácida de mina possuir características únicas devido a seus diversos locais e condições de formação, é de grande valia a verificação de como esses dois materiais se comportam na DAM da mina Osamu Utsami, das Indústrias Nucleares do Brasil (INB), mostrando novos caminhos para a remediação desse efluente.

## **2. Objetivos**

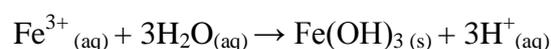
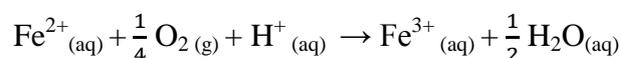
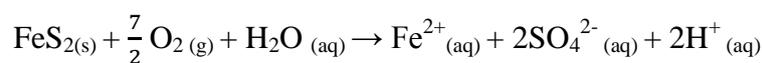
O objetivo deste trabalho foi o de verificar a eficiência dos biocarvões de casca de eucalipto, de bagaço de cana, e do ferro de valência zero na remediação da drenagem ácida de mina por meio de experimentos de lixiviação em escala de laboratório.

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1. Drenagem ácida de mina

##### 3.1.1. Definição e características químicas

A drenagem ácida de mina (DAM) é um dos grandes problemas ambientais enfrentado principalmente pelas minerações que possuem sulfetos, como a pirita ( $\text{FeS}_2$ ), em seus minérios. Esses minerais, quando em contato com as condições oxidantes da atmosfera e os microrganismos presentes no meio como as bactérias acidofílicas do gênero *Acidithiobacillus ferrooxidans*, sofrem diversas reações através do contato com a água e o ar, liberando no final desse processo grandes quantidades do íon  $\text{H}^+$ , o que leva ao caráter extremamente ácido dessa solução (Blowes, Ptacek, Jambor e Weisener, 2003). As reações que levam a formação da drenagem ácida de mina são constituídas por várias reações intermediárias, como descritas abaixo.



Inicialmente o sulfeto de ferro é oxidado, gerando o  $\text{Fe}^{2+}$ , este por sua vez também é oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$ . O  $\text{Fe}^{3+}$  em contato com a água sofre uma reação de hidrólise produzindo hidróxido férrico e liberando três prótons ao meio, responsáveis pela sua acidificação (Singer e Stumm, 1970; Blowes, Ptacek, Jambor e Weisener, 2003).

Apesar de cada drenagem ácida de mina possuir características químicas únicas, como a concentração dos diferentes elementos presentes, que se relacionam com a geologia e aspectos ambientais de cada região onde ocorrem, há características comuns a todas. Nas DAM's valores de pH são baixos, geralmente na faixa entre 2 e 4, a presença de colóides, óxidos e hidróxidos de ferro, que geram uma turbidez na água. Há também a presença de vários outros íons dissolvidos ( $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ , As, U,  $\text{Ca}^{2+}$ , Cd,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), com concentrações superiores às encontradas em ambientes naturais. Os teores elevados destes elementos nos efluentes podem causar a poluição da água e do solo, e conseqüentemente provocar a toxidade da flora e da fauna, a bioacumulação de elementos tóxicos, o que pode acarretar a redução da qualidade da água para abastecimento humano e danos à biota (Farfan *et al*, 2004; Melo *et al*, 2014).

### 3.1.2. Locais de formação da DAM (grandes minas no Brasil e no mundo)

Todos os locais, onde haja a exposição de minerais sulfetados, podem ser fontes geradoras de drenagem ácida de mina, como é o caso de grandes obras como túneis, construções de estradas e barragens, porém, devido a grande geração de rejeitos, as minerações são o principal local de produção desse efluente (Melo *et al.*, 2014). Os exemplos a seguir demonstram as dimensões dos grandes impactos que esse efluente acarreta ao meio natural.

A mina de Cape Horn, localizada na região da Tasmânia, na Austrália, minerava cobre em lavras à céu aberto até o ano de 1994. Após a desativação, com a geração de uma vazão de  $200 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$  de drenagem ácida de mina caracterizada com elevados teores de cobre. Em 1998, iniciativas se iniciaram com a finalidade de construir uma estação de tratamento experimental, onde as seguintes técnicas de tratamento seriam testadas: uso de bactérias redutoras de sulfato, eletrólise com extração por meio de solventes e eletrólise via resina sólida de troca iônica e após diversos estudos laboratoriais, o tratamento mais atraente tanto ambiental como economicamente foi o uso das bactérias redutoras de sulfato (Schneider, 2006).

A Faixa Piritosa Ibérica, localizada no sudoeste da Península Ibérica, abrange diversas minas, que juntas são responsáveis pela contaminação de vários quilômetros da rede hidrográfica da região com sua drenagem ácida, com altos teores de chumbo, arsênio, cobre, zinco, antimônio, ferro e prata. De acordo com o Instituto Geológico e Mineiro de Portugal, essas minas apresentam elevado grau de periculosidade ambiental para a região (Mattos e Martins, 2006).

No sul da China, a mina de cobre Dabaoshan, possui uma barragem de retenção de rejeitos de 20 milhões de metros cúbicos, contudo com uma produção diária de  $15.000 \text{ m}^3$  de DAM, muitos poços ilegais foram construídos para o despejo do efluente, contaminando a água superficial, subterrânea e solos. Foram detectadas concentrações elevadas, em relação a legislação chinesa, de cobre, zinco, cádmio e chumbo nos solos locais. Atualmente, são utilizados diversos métodos para tratamento da DAM, entre eles precipitação química, osmose reversa, ultrafiltração, troca iônica e tratamentos em wetlands (Chen *et al.*, 2014).

Na região carbonífera Catarinense, apesar da produção ser feita com lavras subterrâneas, a exposição de 60% dos rejeitos, caracterizados como rochas sedimentares com nódulos de pirita, geram uma grande vazão de drenagem ácida de mina (Weiler *et al.*, 2016). Devido a grande extensão da região mineradora e o contato com três bacias hidrográficas, os cuidados com a drenagem ácida de mina devem ser altos, avaliando tanto a geração do efluente como seu tratamento. Em notícia vinculada ao site G1.com (“Com mina abandonada

no sul de SC, água ácida vai parar direto em rio”, 13/07/2016) moradores da região de Criciúma e Forquilha reclamam do contato da DAM com a água utilizada na irrigação local e do estado ruim de manutenção do local da mina, mantida pela mineração Criciúma. A mineração Criciúma trata sua drenagem ácida de mina com o tratamento ativo por neutralização com cal ou soda (Schneider, 2006).

### 3.1.3. O urânio no ambiente e na DAM

O urânio é o elemento químico da tabela periódica com número atômico 92 (IUPAC, 2016). Possui sua concentração na crosta terrestre aproximada em 2,3 ppm, sendo por isso classificado como um elemento traço (Rosenberg *et.al.*, 2016). É considerado, dos elementos radioativos, o mais pesado e abundante em ocorrência natural e possui os seguintes isótopos na composição de minerais,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ , sendo o último a espécie mais abundante (Hazen *et al.*, 2009).

Na natureza, os mais estáveis estados de oxidação do urânio são +6, conhecido por *uranyl* e representado pelo íon  $\text{UO}_2^{2+}$ , e o +4, denominado *uranious*. Os principais minerais que possuem o urânio em sua constituição são uraninita, pitchblenda, coffinita, que possuem a forma +4 em sua estrutura, de ocorrência em ambientes redutores. Ao contrário, os minerais que possuem o íon na forma +6, ocorrem em regiões oxidadas e são mais solúveis que os minerais que possuem o *uranious*, como é o caso da tyuyamunita, autunita, torbenita e uranofano (Smith, 1984; Hazen *et al*, 2009). O urânio pode se associar com o tório e outros elementos terras raras, e quando em contato com fosfatos, arsenatos, silicatos e vanadatos podem ser formados alguns compostos insolúveis (ortofosfatos, ortoarsenatos, ortosilicatos e ortovanadatos) (Kalin *et al*, 2005).

As diferentes espécies formadas pelo urânio, nas condições de equilíbrio, podem ser analisadas de acordo com diagramas pH-Eh, e dependem também da concentração do elemento na solução conforme a Figura 1.

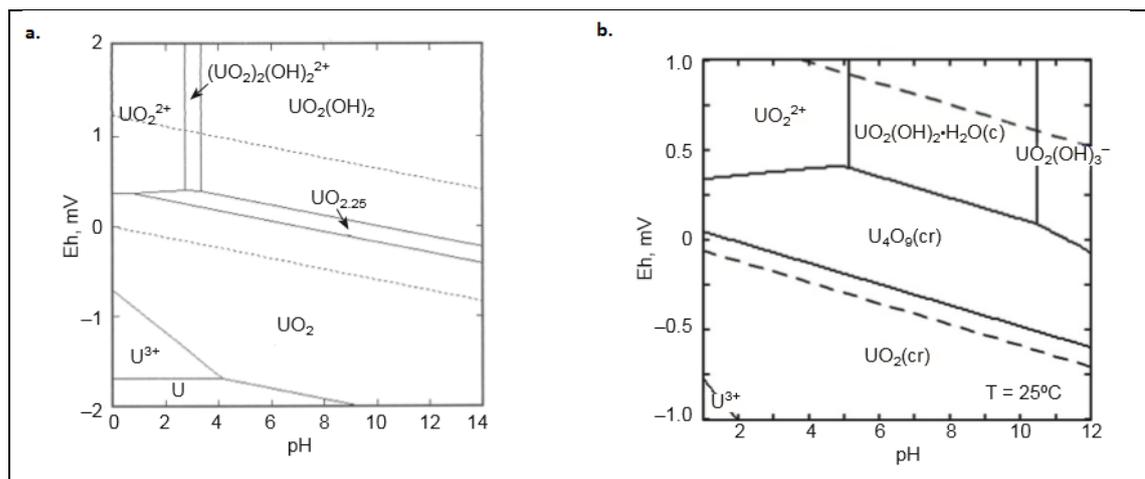


Figura 1 - Diagramas pH-Eh para o urânio com (a.) uma alta concentração de U em solução (1M) e uma (b.) baixa concentração de U (10  $\mu$ M).Fonte: Rosenberg *et al*, 2016.

Os principais usos do urânio são relacionados à produção de energia nuclear, e também o uso na área médica em recentes tratamentos de saúde para a localização de tumores nos organismos e em aplicações militares. A maior parte do urânio explorado é utilizada na demanda das usinas nucleares ao redor de todo o mundo (Kahouli, 2011). É considerado um elemento nocivo à saúde, sendo incorporado ao organismo humano através da ingestão de água ou da inalação de poeira contaminadas. Altas concentrações desse elemento afetam as funções renais, podendo até mesmo causar a insuficiência renal de organismos (Gilman *et al*, 1998) e o contato inadequado com materiais contendo esse elemento pode levar ao surgimento de câncer (Brilhante e Caldas, 1999). Quando concentrado, como no caso de pilhas de rejeitos em minerações, o urânio pode ser lixiviado por drenagens ácidas ocasionando a poluição de águas e solos da região e afetando a biota do local (Abdelouas, 2006).

Muitas agências governamentais, em vista aos danos causados por esse elemento, propuseram limites máximos de concentração na água potável, como o caso da Organização Mundial de Saúde (OMS, 2011), a Agência Ambiental Americana (EPA, 2018) e o Ministério da Saúde brasileiro (MS) com a Portaria 2914 de 2011 (Brasil, 2011). O Ministério do Meio Ambiente brasileiro também propôs valores máximos para esse elemento em corpos d'água na classe 1, segundo a resolução CONAMA 357 de 2005 (Brasil, 2005), onde para águas doces a concentração máxima permitida é de 0,02 mg/L e águas salinas passa a ser 0,5 mg/L. Não há informações acerca do valor máximo de lançamento desse elemento em efluentes na

Resolução CONAMA 430 de 2011 (Brasil, 2011). Essas informações são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Legislações vigentes sobre as concentrações de urânio na água potável e em corpos d'água

Legislação	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )
CONAMA (357/2005) - Brasil	Águas doces: 0,02 Águas salinas: 0,5
Portaria MS (2914/2011) - Brasil	0,03
OMS	0,03
EPA - EUA	0,03

Atualmente, há vários métodos sendo aplicados para a remediação de diversas áreas contaminadas com urânio, tanto em relação a contaminação hídrica como dos solos. Os métodos físicos envolvem os processos de coagulação, evaporação, extração e separação por meio de membranas e são indicados para o uso em pequenas áreas de água contaminadas, porém para maior eficácia nos tratamentos é recomendada a associação desses processos, principalmente a coagulação, com processos de adsorção. O uso de membranas, apesar de sua alta eficiência, apresenta um elevado custo. E por fim, o grande problema dos processos de evaporação e extração, apesar de eficiências altas, são as altas taxas de formação de lodos e outros resíduos, que necessitam de um tratamento adequado (Tang *et al*, 2003).

Métodos químicos estão sendo elaborados, apresentando alta eficiência e baixo custo, porém ainda são necessários testes em maior escala para a comprovação do uso no tratamento de águas contaminadas com urânio *in situ*. O uso de ferro zero-valência faz com que ocorra uma co-precipitação entre o urânio e os produtos da corrosão do ferro (Noubactep *et al*, 2005). Estudos com o uso de métodos fotoquímicos também se mostraram promissores com taxas de remoção de 98% do urânio (Evans, 2004). O uso de bactérias e fungos, que são capazes de realizar trocas em seus locais de ligação extracelular ou modificar o pH de ambientes, causando assim mudanças nas formas e disponibilidade do urânio no meio ambiente são os métodos biológicos de fitoremediação pesquisados (Dushenkov, 2003; Kalin *et al*, 2005).

### 3.1.4. O arsênio no ambiente e na DAM

O arsênio, elemento de número atômico 33 (IUPAC, 2016), é considerado um contaminante do ambiente e causador de grandes malefícios à saúde humana. Fatores como sua mineralogia e especiação química no meio são determinantes quanto a sua toxicidade e mobilidade (Bowell *et al*, 2014).

A abundância desse elemento na crosta terrestre é de 1,5 ppm (Vaughan, 2006), as rochas com maiores concentrações de arsênio são siltitos (mudstone), xistos e ardósias, bem como em carvões. Em águas naturais não é comum a presença de altas concentrações (0,002 mg/g) desse elemento (Faure, 1997), exceto se a região estiver em contato com atividades industriais e de mineração (Smedley e Kinniburgh, 2002). O arsênio está na composição de diversos minerais, os sulfetos de arsênio são a arsenopirita, a cobaltita, a gersdorffita, realgar, dentre os sulfatos com arsênio há a enargita e a proustita, e como óxidos com arsênio têm-se a arsenolita, a manganarsenita, a escorodita, a austinita, entre outros e ocorrendo também a presença do elemento no grupo da apatita em algumas situações (O'Day, 2006).

O arsênio pode ser encontrado em cinco estados de oxidação, sendo eles, -3, -1, 0, +3 e +5. Na natureza não é comum se encontrar o arsênio na sua forma elementar, sendo essa forma pouco estável. No estado de oxidação -1, o elemento está presente na composição de sulfetos como a arsenopirita, enquanto que a condição de oxidação -3 só ocorre em ambientes extremamente redutores e com a ação de microrganismos. As formas reduzidas do arsênio são o arsenito, +3, e o arsenato, +5, e são mais facilmente encontradas na natureza e em soluções aquosas (Campbell e Nordstrom, 2014) sendo também as mais tóxicas aos organismos por serem formas inorgânicas e, entre esses dois íons, o arsenito é mais tóxico se comparado com o arsenato (Hopenhayn, 2006; Bowell e Craw, 2014).

As condições para a existência de cada espécie do arsênio no meio variam de acordo com as condições de Eh e pH do meio, conforme a Figura 2.

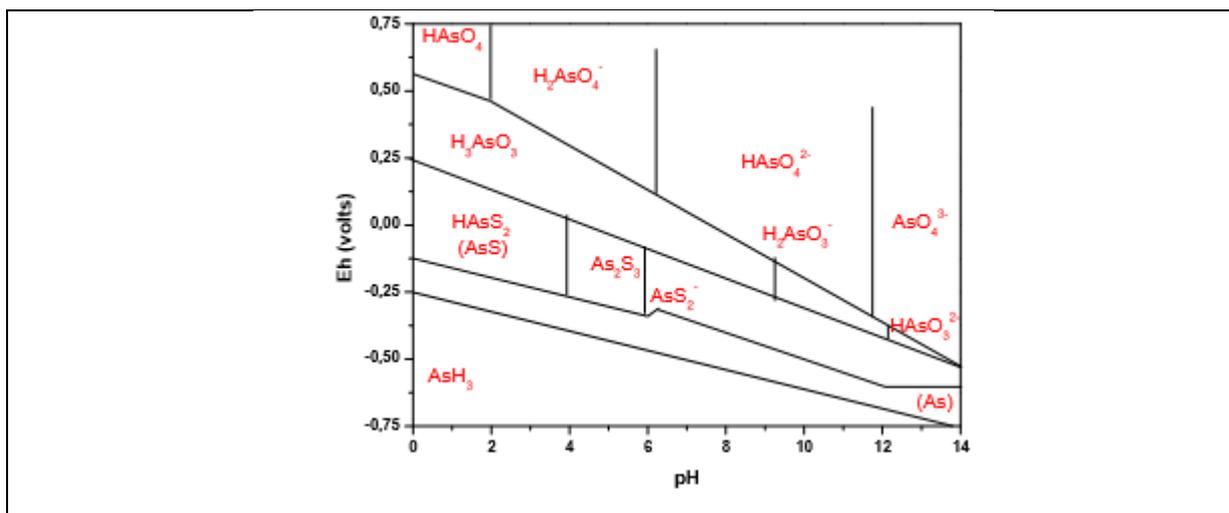


Figura 2 - Diagrama Eh/pH para diferentes espécies de As, em condições ambientais a 25° C. Fonte: Oliveira, 2014

Os principais usos desse elemento estão concentrados na elaboração de inseticidas e pesticidas e também como um conservante de madeiras, porém devido à sua alta toxicidade seu uso vem sendo banido de várias indústrias. É também utilizado, como arsenato de gálio, na pesquisa para a fabricação de materiais semicondutores. Por muito tempo foi utilizado na elaboração de pigmentos para a fabricação de tintas e na indústria de papel bem como no uso medicinal (Vaughan, 2006).

O contato humano com o arsênio ocorre principalmente em locais onde há atividades industriais e mineradoras, nos quais há uma maior concentração desse elemento exposto ao meio, contaminando a água utilizada pelas comunidades, bem como o solo e o ar, ocasionando assim diversas vias de acesso para esse contaminante ao organismo. Dentre os principais malefícios do contato com esse elemento temos a geração de câncer nos mais variados órgãos, destacando-se o câncer de pele, problemas vasculares e impactos na reprodução humana (Hopenhayn, 2006).

Devido a sua alta toxicidade e malefícios ao organismo, as concentrações máximas de arsênio permitidas, de acordo com a OMS (OMS, 2011), o Ministério da Saúde (Brasil, 2011) e a EPA (EPA, 2018), em águas potáveis e corpos d'água são baixas, conforme Tabela 2. No Brasil, a concentração máxima permitida para o lançamento desse elemento em um efluente é de 0,5 mg.L<sup>-1</sup> de acordo com a Resolução CONAMA 430 de 2011 (Brasil, 2011) e a presença em corpos d'água máxima permitida é de 0,01 mg.L<sup>-1</sup> tanto para águas doces como salinas, como apresentado pela Resolução CONAMA 375/2005 (Brasil, 2005).

Tabela 2 – Legislações vigentes sobre as concentrações de arsênio na água potável e em corpos d'água.

Legislação	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )
CONAMA (357/2005) - Brasil	Águas doces: 0,01 Águas salinas: 0,01
CONAMA (430/2011) - Brasil	0,5
Portaria MS (2914/2011) - Brasil	0,01
OMS	0,01
EPA - EUA	0,01

Atualmente há várias técnicas de remediação e gestão do arsênio gerado em processos industriais, principalmente em minerações. Métodos de contenção física do contaminante possuem baixos custos de aplicação e manutenção, porém podem ocorrer vazamentos na estrutura e também o arsênio se mantém quimicamente ativo no local da contenção. Métodos químicos já possuem técnicas testadas e comprovadas, mas devem possuir um ambiente estável para serem realizados e são de alto custo. Técnicas que envolvem a precipitação do arsênio são de baixo custo e utilizam reagentes químicos mais facilmente encontrados, porém gera resíduos que podem ser quimicamente ativos e também necessitam de estudos iniciais para se descobrir o ajuste de pH necessário. O uso de membranas oferece uma alta taxa de remoção, bem como pode remover outros contaminantes que estão presentes na solução, demandando uma baixa área para a aplicação da técnica e a geração de baixa taxa de resíduos, porém os custos de aplicação e operação são elevados, podendo também ocorrer a formação de algum rejeito não quimicamente estável. Técnicas envolvendo sorção, apesar do monitoramento constante e requerer uma solução mais estável e a substituição periódica do meio de sorção, é eficiente e não necessita de uma quantidade grande de produtos químicos. Por fim, estudos recentes com a fitorremediação estão sendo realizados, entretanto essa técnica ainda não foi totalmente comprovada apesar do seu baixo custo e baixa necessidade de monitoramento (Bowell e Craw, 2014).

### 3.1.5. O tório no ambiente e na DAM

O tório é o elemento de número atômico 90, sendo considerado radioativo e membro da série dos actinídeos (IUPAC, 2016). Na crosta terrestre é o 37º elemento mais abundante, com 0,0007% e é encontrado no estado de oxidação +4. Os isótopos estáveis encontrados na natureza são <sup>227</sup>Th, <sup>228</sup>Th, <sup>229</sup>Th, <sup>230</sup>Th, <sup>231</sup>Th, <sup>232</sup>Th e <sup>234</sup>Th, e desses o <sup>232</sup>Th é o isótopo com

maior abundância natural e também com maior tempo de meia vida (Hazen *et al.*, 2009). Os minerais em que mais ocorre a presença desse elemento são a torita, a torianita e as areias do tipo monazita (Krebs, 2006).

É utilizado em diversos processos na indústria química, como processos de craqueamento na indústria petrolífera, na produção de ácido sulfúrico, amônia e ácido nítrico. Também é utilizado na produção de energia em usinas nucleares e para a produção de filamentos para equipamentos químicos (Krebs, 2006).

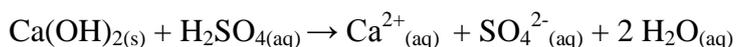
O  $^{232}\text{Th}$  pode decair em outros radionuclídeos, como o rádio-226 e o radônio-222, emitindo radiação que pode ocasionar câncer aos organismos expostos. O fato desse elemento ser pouco solúvel em água gera uma toxicidade química moderada, e o contato com esse elemento também pode levar a formação de dermatites (Emsley, 2011).

São poucas informações existentes sobre concentrações recomendadas desse elemento no meio ambiente, somente a Organização Mundial da Saúde estipula um valor para o tório em águas potáveis, onde a radiação máxima não pode ultrapassar o valor de  $1 \text{ Bq.L}^{-1}$  (OMS, 2011).

### 3.1.6. Métodos de remediação da DAM

Os principais métodos de remediação da DAM são divididos em duas classes, os tratamentos passivos, onde através de reatores químicos-microbiológicos ocorrem reações naturais químicas e biológicas, e o tratamento ativo, com a adição de substâncias alcalinas, sendo este o mais descrito na literatura (Farfan *et al.*, 2004).

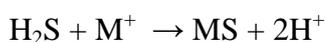
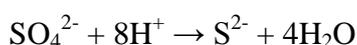
No tratamento ativo o principal alcalinizante utilizado é o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) ou o hidróxido de cálcio ( $\text{CaOH}_2$ ). O uso desse material leva ao aumento do pH da drenagem ácida, o que gera a precipitação de alguns elementos, que antes estavam solubilizados, em hidróxidos insolúveis (Melo *et al.*, 2014). Porém, no final do processo há a produção de um resíduo contendo alguns dos metais precipitados e que deve ser controlado e tratado de forma eficiente, gerando custos (Lyew *et al.*, 1994; Chen, Yan, Lei e Xiao, 2014). A reação abaixo exemplifica o uso do hidróxido de cálcio em uma solução ácida, neutralizando a mesma.



O tratamento passivo da DAM, com o uso de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS), tem sido estudado como alternativa para a remediação deste efluente. O processo se fundamenta na transformação do sulfato, que se torna o aceptor final de elétrons da respiração anaeróbia, presente na DAM, através de reações de redução feitas pelo metabolismo de microrganismos, em sulfetos. Também são gerados compostos alcalinos, que levam a um

aumento do pH da solução e isso propicia a precipitação de alguns íons metálicos presentes no meio (Kaksonen e Puhhaka, 2007).

Para o funcionamento do processo é necessário inserir ao sistema uma fonte de matéria orgânica, como lactato, malato ou hidrogênio gasoso. As reações abaixo exemplificam o processo, onde a matéria orgânica passa a ser oxidada em acetato e CO<sub>2</sub>, e a energia gerada nesse processo é utilizada para a redução do sulfato a sulfeto. O sulfeto presente no meio pode reagir com metais (M), formando sulfetos metálicos, que podem se precipitar (Almeida, 2005).



Os wetlands, áreas alagadas em que processos químicos e biológicos realizam o tratamento de drenagens ácidas de mina, há a junção do uso de materiais alcalinizantes, como o calcário, e a ação das bactérias redutoras de sulfato. Com isso têm-se a remoção do sulfato do meio, a precipitação de cátions metálicos e o aumento da acidez. As principais limitações da aplicação dessa técnica se concentram na vazão gerada de DAM e concentrações de elementos, que caso sejam elevadas, inviabilizam a utilização pois necessita-se de grandes áreas (Melo *et al*, 2014).

O uso de materiais adsorventes, também um tratamento passivo, vem sido utilizado para a retenção dos íons metálicos presentes na DAM, destacando-se o papel das zeólitas, com eficiência de adsorção de 70% em processos de trocas iônicas. Nesse processo também ocorre um aumento do pH da solução, e com isso o fenômeno da precipitação de elementos metálicos também contribui para o grande porcentual de eficiência desse material como remediador da drenagem ácida de mina (Fungaro e Izidoro, 2006).

### 3.2. Métodos de remoção de elementos em soluções aquosas

Os principais métodos utilizados para a remoção de metais em soluções aquosas são a precipitação química, reações de oxidação-redução, trocas iônicas, osmose reversa e adsorção, e o tratamento utilizado deve ser escolhido com base nas formas em que os metais se encontram em solução (Aguiar, Novaes e Guarino, 2002).

O processo de precipitação química ocorre quando elementos solubilizados formam uma fase sólida e se separam da fase aquosa. Uma forma de obter a precipitação de um determinado íon é adicionar um reagente com o mesmo íon, gerando, dessa forma, a saturação desse íon de forma seletiva. Uma precipitação não seletiva ocorre quando vários elementos se

precipitam devido as mudanças momentâneas ocorridas com o aumento dos valores de pH do meio (Silva, 2010).

O processo de osmose reversa se baseia no fato que a água se movimenta da condição de maior potencial para a de menor potencial, ou seja, os íons de uma solução mais concentrada quando em contato com uma solução menos concentrada tendem a se movimentar a fim de atingir o equilíbrio. Assim quando esse processo ocorre por meio de uma membrana semipermeável, os solutos ficam retidos, saindo do processo apenas a água purificada (Soares *et al.*, 2006).

Já os processos de adsorção ocorrem quando há o acúmulo de uma substância em uma interface, podendo ocorrer com diversos sistemas, como gás-sólido, solução-sólido e solução-gás. Os processos de adsorção podem ser classificados como físicos, quando as forças de interação são fracas como ligações do tipo Van der Waals, ou químicos, quando as forças de interação são fortes, como em ligações iônicas e covalentes (Guelfi, 2007). As principais características dos materiais que influenciam na sua capacidade adsorptiva são a área de superfície específica, porosidade, distribuição de tamanho de poros e temperatura do sistema.

O uso de novos materiais capazes de promover a remediação de efluentes vem sendo pesquisados. O ferro de valência zero apresenta bom desempenho em estudos de descontaminação de águas subterrâneas (Pereira e Freire, 2005), e o biocarvão foi testado para uma drenagem ácida de mina, representando a diminuição de 95% do Fe e Al, 98% de Cu e Zn, 42% do  $\text{SO}_4^{2-}$  e 68% do Mn através de um ensaio de colunas, demonstrando atratividade desse material nos processos de tratamento de DAM's (Young Oh e Yoon, 2013).

### **3.3. Biocarvão (BC)**

#### **3.3.1. Definição**

Define-se como biocarvão o produto da degradação térmica de uma biomassa em condições de pouca ou nenhuma concentração de oxigênio (Lehmann e Joseph, 2009). Esse processo é denominado pirólise, e pode ocorrer de forma lenta, com taxas de aquecimento mais lentas, com tempos de residência entre 5 a 30 minutos no reator e temperaturas máximas mais baixas (450 a 650 °C), como também de forma mais rápida, em um processo de menor duração, na escala de segundos, porém com temperaturas máximas mais elevadas (próxima de 500 °C). Atualmente, o uso de técnicas de conversão por micro-ondas também vem sendo empregadas na produção de biocarvão (Sohi *et al.*, 2009; Ahmad *et al.*, 2014).

O que pode diferenciar o termo biocarvão de carvão vegetal são os seguintes fatores: (i) a matéria prima utilizada, onde no biocarvão tem-se o uso de diversas fontes de biomassa e na produção de carvão vegetal predomina a madeira do gênero *Eucalyptus*; (ii) os processos de degradação térmica envolvidos na produção do biocarvão através da pirólise entre 400 até 700 °C em reatores possuem um controle rigoroso das condições de oxigênio, enquanto que na produção de carvão vegetal há um processo de carbonização, feito em fornos similares as muflas, na temperatura de 550 °C e sem o controle da quantidade de oxigênio do sistema; (iii) e por fim as utilizações de cada material, onde o carvão vegetal tem uso energético e o biocarvão compreende fonte de estudos de aplicação em fertilidade nos solos e na remediação de ambientes (Lehmann e Joseph, 2009; Trugilho *et al*, 2001).

### **3.3.2. Propriedades físicas**

As características físicas do biocarvão irão depender não somente da biomassa utilizada como também do processo de queima realizado com o material. Durante a reação de pirólise, há a formação de estruturas denominadas cristalitos que vão sendo cada vez mais organizadas conforme o aumento da temperatura do processo, ocorrendo também um maior aumento da área superficial e da porosidade nos biocarvões, conforme a Figura 3 abaixo (Lua *et al*, 2004). A presença de grandes quantidades de matéria inorgânica associada a biomassa podem levar ao processo de carbonização do material, ou seja, a destruição de qualquer estrutura que seja formada, gerando uma parcela de cinzas no material (Rodríguez-Mirasol *et al*, 1993).

O tamanho das partículas de biocarvão depende do material de origem utilizado na produção. O biocarvão é um material extremamente friável e pode possuir aglomerados formados durante o processo de pirólise. A presença de microporos na estrutura do material contribui com o aumento da área superficial e capacidade adsortiva elevada, já os macroporos possuem importância nas funções de areação e transporte de água e fluidos no solo (Rouquerol *et al*, 1999; Downie *et al*, 2009).

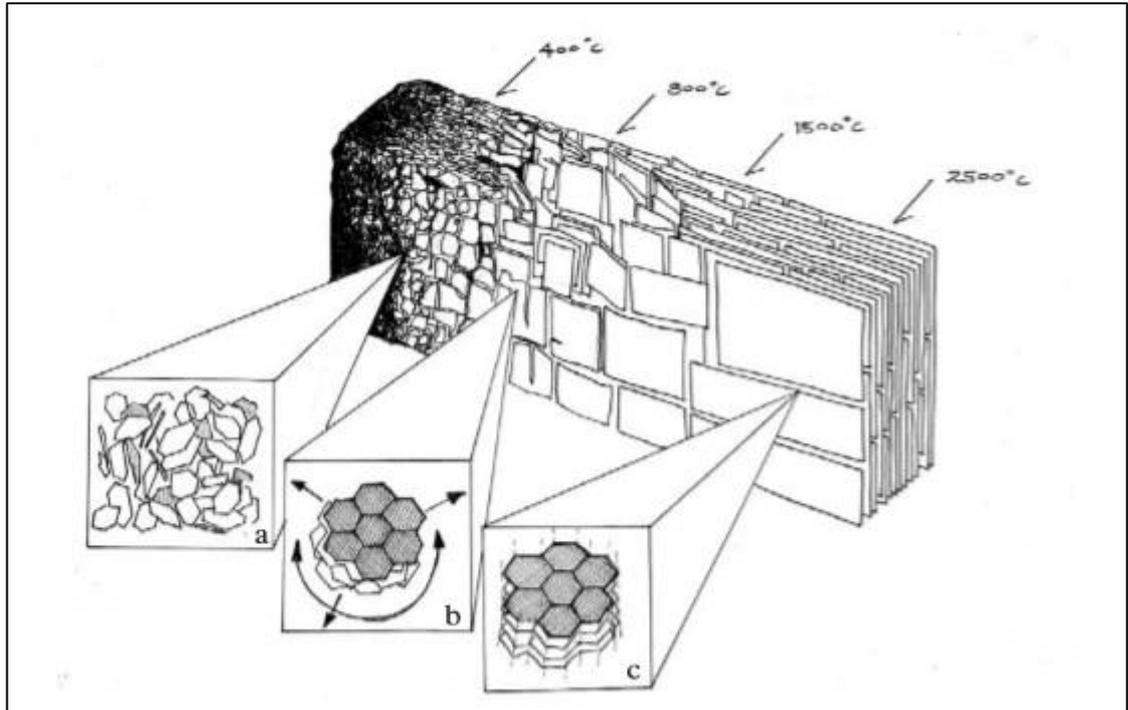


Figura 3 – Evolução da estrutura física do biocarvão durante o processo de pirólise. Fonte: Lehmann e Joseph, 2009

### 3.3.3. Propriedades químicas

As condições de queima da biomassa irão definir os produtos formados (fases líquidas, sólidas e gasosas) e suas proporções, conforme o Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 – Condições de pirólise e produtos formados

Processo	Líquida	Sólida (Biocarvão)	Gasosa
Pirólise Lenta Tempo de residência longo e temperaturas baixas a moderadas	30 %	35%	35%
Pirólise Rápida Temperatura moderada e tempo de permanência do vapor quente < 2s.	75%	12%	13%

Adaptado de Sohi *et al*, 2009.

Durante o processo de pirólise quatro principais mudanças ocorrem na biomassa, sendo elas a desidratação, a reação de pirólise, a nucleação do grafeno e o processo de carbonização. Esses processos vão ocorrendo conforme a temperatura se eleva. Em cerca de 250 °C ocorre a desidratação e o início do processo de despolimerização de estruturas como a celulose, com o aumento da temperatura até 350 °C a reação de despolimerização é completa, sendo tal evento denominado a pirólise do material, com perda de massa significativa e a geração de uma matriz amorfa de carbono. Em temperaturas acima de 350 °C há o crescimento de folhas de grafeno poliaromáticas (Figura 4) na matriz amorfa e, por fim, nas temperaturas acima de 600 °C começa o processo de carbonização, com a remoção dos átomos que não são de carbono do sistema e o crescimento lateral das folhas de grafeno (Paris *et al*, 2005).

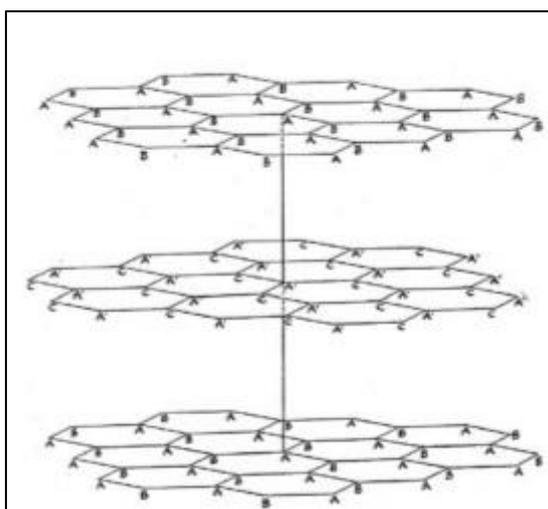


Figura 4 – Estrutura do grafeno. Fonte: Lehmann e Joseph, 2009

Juntamente com a degradação térmica ocorre a liberação de outros elementos presentes na biomassa, como o cálcio e silício presentes nas paredes celulares de biomassa de origem vegetal, o fósforo e o enxofre encontrados em compostos orgânicos dentro das células, e outros elementos como potássio, cloro, nitrogênio, ferro e manganês, que podem ser retidos durante a formação do biocarvão. Devido as condições de produção e local de origem da biomassa, muitos resíduos e minerais oriundos do ambiente externo podem ser encontrados no produto final, como cristais com a estrutura da silvita, quartzo, calcita, hidroxiapatita e anidrita (Amonette e Joseph, 2009).

A presença de outros elementos na estrutura do biocarvão leva a formação de diversos grupos funcionais nesse material. A presença de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre faz com que esses elementos se associem aos anéis aromáticos do grafeno e, devido à diferença de eletronegatividade em relação aos átomos de carbono, formem heteroátomos. Os heteroátomos formam, assim, uma superfície química heterogênea, com locais onde podem ocorrer trocas de elétrons (Brennan *et al.*, 2001). Os principais grupos doadores de elétrons encontrados são OH, NH<sub>2</sub>, ou O(C=O)R, já os principais grupos receptores de elétrons são o (C=O)OH, (C=O)H ou NO<sub>2</sub> (Amonette e Joseph, 2009).

A concentração e tipos de grupos funcionais dependem da composição da biomassa original, a temperatura da reação de pirólise e a taxa em que o aquecimento ocorre (Amonette e Joseph, 2009). A determinação dos grupos funcionais nos biocarvões é feita através de titulações de Boehm, em que se utiliza uma sequência de bases ou ácidos cada vez mais fortes. O uso de espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier é outra metodologia que pode ser utilizada para a identificação de grupos funcionais em compostos.

A grande quantidade de grupos funcionais no biocarvão está relacionada a capacidade de sorção desse material, porém mudanças no pH podem fazer com que a carga nos grupos funcionais mude, assim, a capacidade sorção desse material depende do pH do meio em que está sendo utilizado (Amonette e Joseph, 2009).

#### **3.3.4. Uso do BC na remediação de solos e soluções**

Estudos recentes mostram o BC como uma boa alternativa na remediação de contaminantes presentes nos solos e soluções. Em ambos os meios é possível a utilização do material para a remediação de compostos orgânicos e inorgânicos (Mohan *et al.*, 2014; Ahmad *et al.*, 2014).

Os compostos orgânicos remediados com biocarvão e que possuem uma gama de trabalhos publicados são os corantes, compostos fenólicos, pesticidas, solventes e antibióticos,

e os compostos inorgânicos se relacionam a remoção de vários cátions e ânions (Mohan *et al.*, 2014).

Mui *et al.* (2010) utilizou biocarvão de bambu para a remoção de corantes na água, conseguindo remover os corantes AB25, AY117 e MB por adsorção. Interações de adsorção e pontes de hidrogênio foram descritas como a forma que o BC de arroz fez a remoção de fenol em uma solução contaminada (Liu *et al.*, 2011). BC ativados obtiveram sucesso em remover o pesticida dibromocloropropano devido a sua grande superfície específica (344 m<sup>2</sup>/g), facilitadora dos processos de retenção (Klasson *et al.*, 2013). Em relação aos compostos inorgânicos, o foco são nos elementos prejudiciais a biota e saúde humana, entre eles os íons dos elementos Cr, Cu, Pb, Cd, Hg, Fe, Zn e As (Mohan *et al.*, 2014). Pelleria *et al.* (2012) utilizou BCs de cascas de arroz, bagaço de oliva e resíduos de laranja para avaliar a retenção de Cu. BCs de palha de milho e lascas de madeira foram utilizados para a avaliação da retenção de Cu e Zn (Chen *et al.*, 2011). Regmi *et al.* (2012) utilizou BC produzido via carbonização hidrotermal para avaliar a remoção de Cu e Cd em soluções aquosas. E Mohan *et al.* (2007) realizou estudos avaliando a retenção de Pb, Cd e As.

### **3.3.5. Influências das propriedades químicas e físicas do BC na remediação**

Algumas propriedades físicas e químicas do BC fazem desse material uma alternativa para a remediação de ambientes contaminados com metais e metaloides. Grandes áreas superficiais e sua elevada microporosidade contribuem com a remediação, principalmente de compostos orgânicos, presentes na água e solo através de mecanismos de sorção (Mohan *et al.*, 2014)

O BC também possui uma fração não carbonizada que pode interagir com os contaminantes do meio facilitando a captura dos elementos não desejáveis. Por fim, a presença dos grupos funcionais carboxil, hidroxil e fenólico na estrutura do material são responsáveis por muitas ligações com diversos contaminantes (Ahmad *et al.*, 2014).

Tais características fazem do BC um material que pode realizar diversos mecanismos de captura de contaminantes, como a troca iônica, a atração de cátions e ânions e processos de precipitação (Ahmad *et al.*, 2014).

### **3.3.6. Uso do BC no tratamento da DAM**

Alguns estudos do uso do BC no tratamento de Drenagens Ácidas mostraram resultados promissores para algumas variáveis dos sistemas. Os experimentos de coluna e batelada, com BC de rejeitos de aves, produzidos por Oh e Yoon (2013) resultaram no

aumento do pH do sistema de 2,5 para 6,0 e em completa remoção de Fe, Al, Cu e As e remoção de 99% de Zn, 61% de Mn e 31% de  $\text{SO}_4^{2-}$  da mina de Ilkwang na Coreia do Sul.

Mosley *et al.* (2015), também realizaram experimentos de coluna e batelada com BC de cana, obtendo percentuais de retenção de 98% para o Fe, 97% para o Al, 94% para o Ni, 93% para o Zn e 89% para o Mn. Quanto a neutralização do efluente, com pH inicial 4,6, obteve-se o alcance do pH 6,5 gerando uma taxa de tratamento de neutralização de 700 L de DAM/kg de BC.

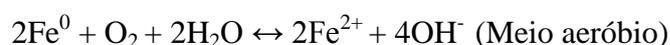
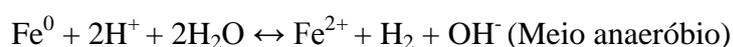
Simulações em colunas feitas por Khare *et al.* (2017), mostraram o biocarvão como material eficiente na remoção de Cd, Cr, Pb e Cu de uma DAM, porém visualizaram uma remoção de até 60 mg/g de cada metal presente na solução.

### 3.4. O Ferro no tratamento de efluentes

O uso de materiais metálicos, na forma de metais elementares, é uma maneira de se degradar poluentes, principalmente os orgânicos, através de reações de redução. Vários metais têm sido utilizados para essa finalidade como o Zn, Sn, Pl e o Fe (Pereira e Freire, 2005).

O ferro de valência zero, ou ferro metálico, tem sido estudado como remediador de compostos, principalmente os recalcitrantes, devido a sua eficiência, fácil obtenção, baixo custo e não toxicidade ambiental, compatível com o ambiente devido sua presença em ambientes naturais, sendo o quarto elemento mais abundante na crosta, podendo também ser obtido como um produto de descarte de processos metalúrgicos (Pereira e Freire, 2005).

O  $\text{Fe}^0$  se oxida em  $\text{Fe}^{2+}$ , através de uma semi-reação anódica do processo, gerando com isso um valor de potencial padrão de redução de -0,440 V, valor mais elevado que muitos outros compostos como íons hidrogênio, carbonatos, sulfatos, nitratos e outros compostos orgânicos, com isso se classifica como um agente redutor forte. A outra semi-reação, a catódica, irá variar de acordo com as espécies presentes em solução e sua reatividade como aceptoras de elétrons. O processo de oxidação do ferro pode ocorrer tanto em condições anaeróbias, produzindo  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_2$ , como aeróbias, produzindo apenas  $\text{OH}^-$  (Matheson e Tratnyek, 1994).



Devido a geração do íon  $\text{OH}^-$  em ambos as condições, há uma tendência de ocorrer o aumento do pH no sistema, fazendo com que ocorra a formação de hidróxidos de ferro em forma de precipitados que podem recobrir a superfície do material e inibir sua capacidade reativa (Pereira e Freire, 2005).

Os trabalhos mais significativos utilizando o ferro metálico se concentram na construção de barreiras reativas permeáveis destacando-se os trabalhos de Gillham *et al.* (1996) no tratamento de águas subterrâneas.

#### **4. Área de estudo – A Mina Osamu Utsami (INB Caldas (MG))**

A mina de Osamu Utsami (Figura 5 A e B) está hospedada em rochas ígneas na região de Poços de Caldas. A caldeira de Poços de Caldas tem forma quase circular, com diâmetro de aproximadamente 30 km. Associadas a estas rochas ocorrem mineralizações de urânio, molibdênio, tório e terras raras (Holmes *et al.*, 1992 e Fraenkel *et al.*, 1985). Situado numa região de transição entre a Bacia Sedimentar do Paraná e a Serra da Mantiqueira, o Complexo Alcalino de Poços de Caldas é constituído por rochas sedimentares referida bacia, embasadas por rochas magmáticas e metamórficas do Complexo Pinhal (Wernick e Penalva, 1980).

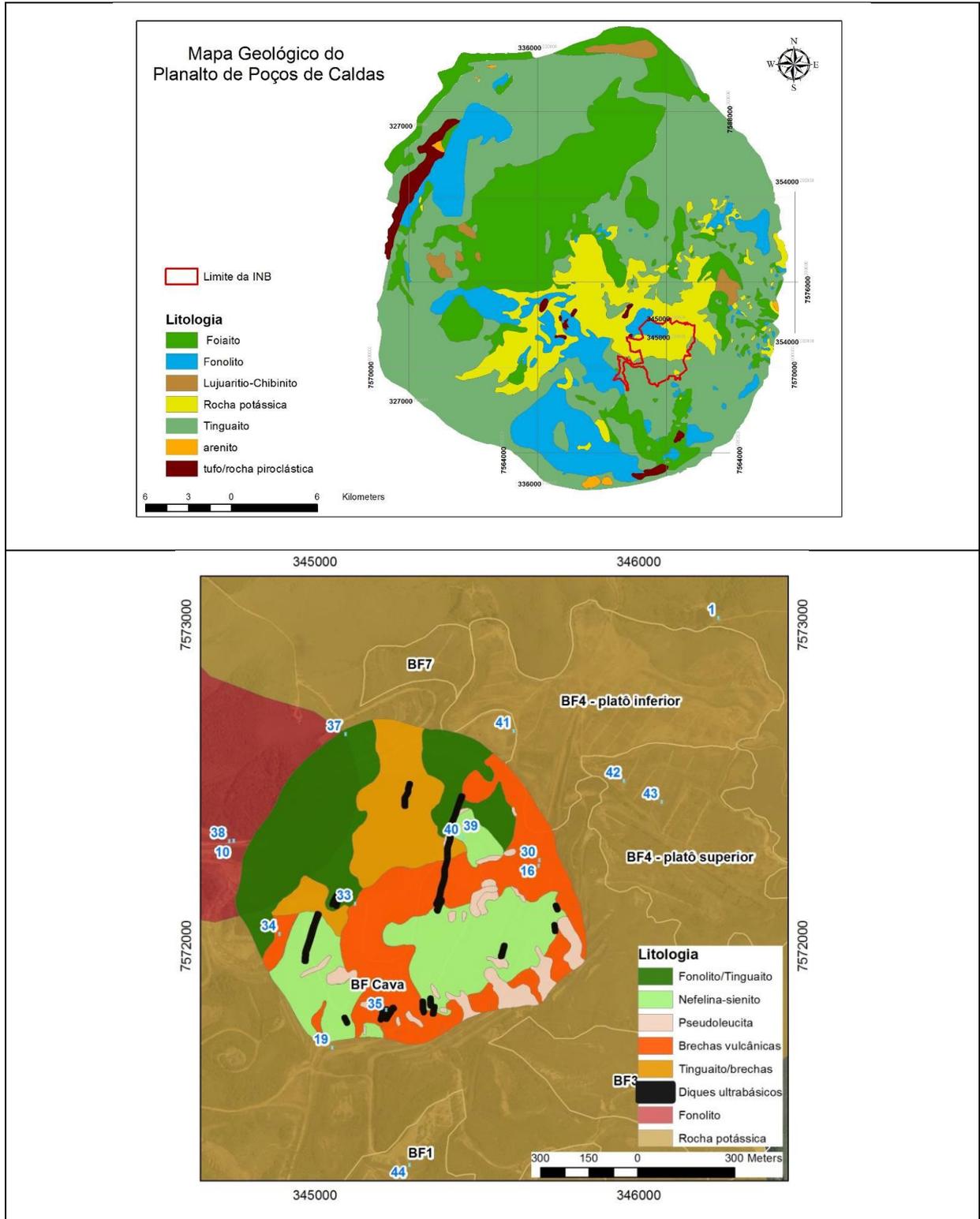


Figura 5: A. Mapa geológico do Planalto de Poços de Caldas. B Mapa geológico da cava da mina (Extraídos de Alberti, 2017).

O Complexo Alcalino de Poços de Caldas resulta de uma atividade ígneo policíclica, que inclui processos metassomáticos intensos e um forte intemperismo. Estes processos originaram vários litotipos e mineralizações de interesse econômico, como de minério urano-molibdenífero, zircono-uranífero, zirconífero e as bauxitas (Fraenkel *et al.*, 1985). As rochas ígneas alcalinas do Complexo Alcalino de Poços de Caldas pertencem ao grupo nefelinasienitos e seus correspondentes afaníticos (tinguaítos e fonólitos). As rochas alcalinas hidrotermalizadas, encaixantes da mineralização uranífera, evidenciam empobrecimento em sílica e alumínio e um forte enriquecimento em potássio, sódio e cálcio. Destacam-se deste complexo alcalino rochas com altos teores de titânio, com minerais de molibdênio, zirconita, pirita e fluorita (Fraenkel *et al.*, 1985).

Na Jazida do Cercado, local onde foi lavrada a mina Osamu Utsumi, o urânio é encontrado sob forma de uraninita [ $\text{UO}_2$ ] e coffinita [ $\text{U}(\text{SiO}_4)^{1-x}(\text{OH})^{4x}$ ]. A uraninita se encontra normalmente em brechas que contêm zirconita ( $\text{ZrSiO}_4$ ), baddeleíta ( $\text{ZrO}_2$ ), jordisita ( $\text{MoS}_2$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ) e fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), sendo que argilas também podem estar associadas a uraninita maciça em fraturas (Oliveira (1974) apud Tedeschi (2005)).

### **A drenagem ácida da mina de Osamu Utsumi**

Geograficamente, a Mina de Urânio Osamu Utsumi está situada no município de Caldas-MG. A mina se manteve em atividade entre os anos 1982 e 1995 para extração de urânio. Após o término das atividades de extração, dentre os inúmeros passivos ambientais de responsabilidade das Indústrias Nucleares do Brasil (INB), a geração da drenagem ácida a partir de pilhas de estéril tem sido o de maior impacto. Este passivo é o que tem demandado maiores preocupações e tratamentos em virtude da possibilidade de contaminação de drenagens e águas subterrâneas que extrapolem a área da empresa, alcançando a população circundante (Alberti, 2017).

O material estéril retirado da cava da mina (Fig. 6) foi depositado em bota-fora (BF) localizados no seu entorno (BF1, BF3, BF4, BF7 e BF8) e no seu interior (BF cava). O material estéril com característica terrosa, removido das camadas superiores da área lavrada foi depositado dos bota-fora BF1, BF2, BF3 e BF7. Os materiais com característica rochosa, extraídos nas camadas inferiores, foram depositados nos bota-fora BF4, BF8 e BF cava. O BF 4 ocupa uma área de 56,4 ha e contém 12,4 milhões de  $\text{m}^3$  de estéril, com altura de talude máxima de 90 metros (Cipriane, 2002; Alberti, 2017). Os estéreis do BF4 são constituídos por rochas tinguaíticas/fenolíticas, onde minerais dominantes são o feldspato potássico e a

sericita, e subordinadamente minerais associados ao hidrotermalismo como pirita, fluorita, minerais de urânio, molibdênio e zircônio (Cipriani, 2002).



Figura 6 Vista panorâmica da mina. (Extraído de Alberti, 2017).

No BF 4 são gerados cerca de 80000 m<sup>3</sup>/mês de drenagem ácida gerada, gerada a partir da oxidação da pirita (Cipriani, 2002). Segundo Souza *et al.* (2016) a DAM da BF4 possui pH 3,77, CE=1124  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  e Eh=457,9 mV, e as seguintes concentrações: Al (124,43 mg.L<sup>-1</sup>), As (0,92 mg.L<sup>-1</sup>), Ca (110,15 mg.L<sup>-1</sup>), K (9,45 mg.L<sup>-1</sup>), Mg (6,69 mg.L<sup>-1</sup>), Mn (92,33 mg.L<sup>-1</sup>), Na (3,27 mg.L<sup>-1</sup>), Se (0,12 mg.L<sup>-1</sup>), Zn (12,97 mg.L<sup>-1</sup>), U (4,56 mg.L<sup>-1</sup>), Th (0,1 mg.L<sup>-1</sup>). Os principais ânions encontrados foram (Alberti, 2017), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (8000 mg.L<sup>-1</sup>) e F<sup>-</sup> (80 mg.L<sup>-1</sup>) também estão presentes na DAM. Dos Elementos Terras Raras (ETR's) os mais abundantes são La (32 mg.L<sup>-1</sup>), Ce (23 mg.L<sup>-1</sup>) e Nd (8 mg.L<sup>-1</sup>).

Atualmente o tratamento da DAM da mina Osamu Utsumi é feito por meio da adição de cal hidratada e floculantes. O material particulado precipitado em bacias de decantação onde ocorre o tratamento é depositado na cava da mina e os efluentes são liberados no córrego do Cercado (Cipriani, 2002). Estas medidas visam a correção do pH e a decantação e precipitação dos íons dissolvidos fora dos padrões ambientais (Al, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mn, F, Zr, Mg, U e K) de modo que seja possível lançar estes efluentes nas bacias hidrográficas ao redor da mina (Cipriani, 2002; Nobrega *et al.*, 2008). Este tratamento realizado é caro e não é definitivo nem sustentável. Para o descomissionamento definitivo da mina busca-se uma solução para que

não haja a geração de DAM, que provavelmente não será única devido à dimensão do problema. O uso de barreiras reativas permeáveis como medida de proteção à migração DAM em meio subterrâneo é uma possibilidade.

No Plano de Recuperação de Áreas Degradadas da mina Osamu Utsumi (Freitas e Chapadeiro, 2012) a proposta de remediação deste problema envolve a remoção parcial dos rejeitos para a cava da mina, com a cobertura do restante da pilha num custo estimado em cerca de R\$ 500.000.000,00 em valores da época.

Como os custos são elevados e os volumes de DAM a serem tratados são muito grandes, a busca por novos materiais que possam complementar os tratamentos existentes é constante, incluindo biomassa vegetal (Kefeni *et al.*, 2017; Westensee *et al.*, 2018). Dentre as biomassas atualmente avaliadas para a remediação ambiental o biocarvão é uma das que mais tem recebido atenção, podendo ser utilizado em barreiras reativas permeáveis.

## 5. Materiais e métodos

Em síntese, o experimento realizado neste trabalho foi um ensaio de colunas no qual drenagem ácida de mina foi bombeada por 5 colunas com diferentes preenchimentos (BCEuc, BCCana, BCEuc + Fe<sup>0</sup>, BCCana + Fe<sup>0</sup> e Fe<sup>0</sup>) e, através de um amostrador de volumes, as soluções de saída foram coletadas. Análises tanto nas soluções como do material de recheio das colunas foram realizadas com o intuito de verificar se ocorreu a retenção de algum elemento e o aumento do pH nas soluções de saída. O fluxograma abaixo (Figura 7) representa todas as principais etapas do experimento realizado, e que serão detalhadas a seguir.

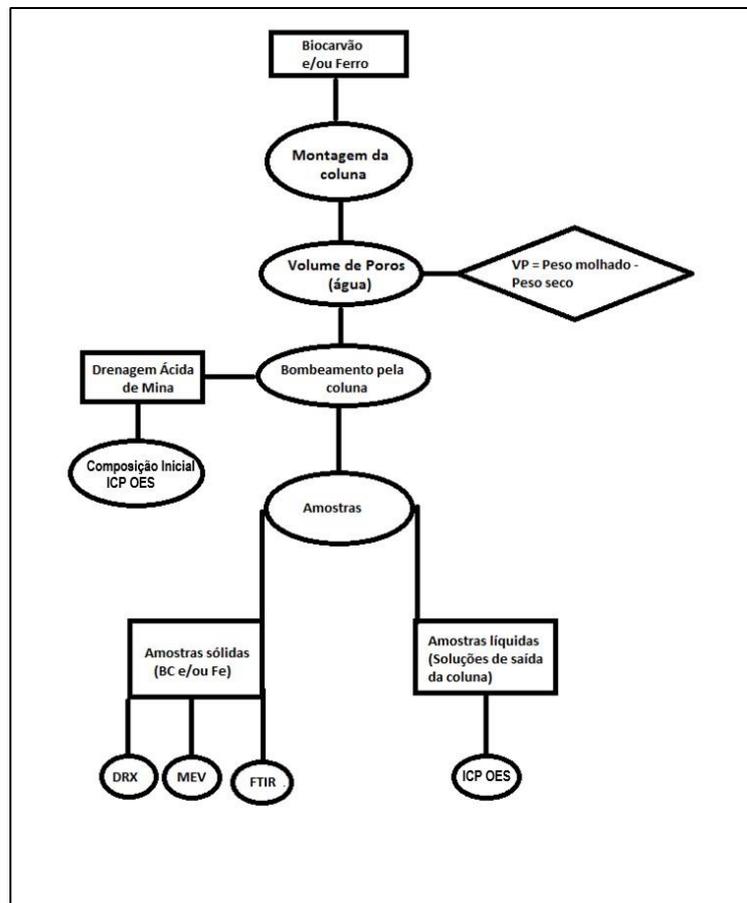


Figura 7- Etapas do experimento de colunas para tratamento da DAM

## **5.1. Obtenção dos materiais**

### **5.1.1. Produção dos biocarvões**

As amostras de biocarvão utilizadas no experimento foram produzidas pela empresa Bioware, localizada no município de Campinas (SP). A pirólise foi feita com cascas de eucalipto e com bagaço de cana.

Os materiais passam por um pré-tratamento de secagem e moagem. A secagem é feita ao sol colocando-se o material sob uma lona durante o período de dois dias, e possui a finalidade de se obter uma umidade máxima de 15% para a realização do processo. A cominuição do material é feita em um moinho de facas e martelo com peneira classificadora de 1,2 mm.

A planta da unidade de pirólise da empresa possui um sistema de alimentação da biomassa, um reator de leito fluidizado para a realização da etapa de pirólise, um ciclone para a recuperação do biocarvão produzido, um sistema de recuperação de bio-óleos e extratos ácidos produzidos durante o processo e uma câmara de combustão dos gases.

Inicialmente é colocado um material inerte, areia, que irá fazer as trocas de calor com a biomassa. A temperatura da areia no sistema é de 500 °C para o início da operação. Com a alimentação do reator, contínua e de 20 kg.h<sup>-1</sup>, a quantidade de ar que entra deve ser rigorosamente controlada, para que a temperatura no reator se mantenha entre 470 a 500 °C e também para que o ar em excesso não promova turbulências e não deixe o leito ficar fluidizado. O tempo de residência do material no reator é de 2-4 segundos, caracterizando o processo como uma pirólise rápida. No começo do processo também são ligados os sistemas de recuperação dos outros produtos formados durante o processo: o bio-óleo e o extrato ácido. Conforme o contato do material com o leito fluidizado ocorre é formada a reação de pirólise gerando o biocarvão. Por hora são produzidos 4 kg de carvão com a alimentação de 20 kg.

### **5.1.2. Coleta das Amostras de drenagem ácida de mina**

A drenagem ácida de mina utilizada no experimento foi coletada no Bota Fora 4 da mina Osamu Utsami, da INB no município de Caldas (MG), por funcionários da empresa seguindo os procedimentos de segurança do local, em novembro de 2015 e enviadas ao Instituto de Geociências da Unicamp.

## 5.2. Ensaio de lixiviação

Os ensaios de lixiviação foram realizados para verificar como os biocarvões e o ferro metálico se comportam em contato com a drenagem ácida de mina: se são capazes tanto de reter elementos metálicos bem como neutralizar o pH da solução.

Para os testes de lixiviação foram utilizadas colunas de acrílico com volume de 55 ml, diâmetro de 2 centímetros e altura de 11 centímetros (Figura 8). Os materiais para preenchimento das colunas foram dois biocarvões de biomassa de origem diferentes, sendo elas o bagaço de cana (BCCana) e a casca de eucalipto (BCEuc), e também realizados experimentos com colunas utilizando o ferro metálico (ferro zero) e colunas com a mistura de biocarvão e ferro.

Os fluidos bombeados foram a drenagem ácida de mina e a solução de água deionizada com ácido nítrico (branco). Essa solução foi obtida através da adição de 56  $\mu$ L de ácido nítrico em 4,5 L de água deionizada. O volume de ácido requerido foi calculado por meio de uma modelagem química com o software PHREEQC, e após a preparação da solução, o pH foi medido por meio de um pHmetro. O ajuste do pH da água para 3,94 foi requerido devido ao efluente tratado possuir pH extremamente ácido (pH DAM = 3,77).

A drenagem ácida de mina bombeada não passou por nenhum tipo de filtração inicial no experimento, sendo bombeada da forma que foi coletada na mina.

### 5.2.1. Montagem das colunas

Para o preenchimento das colunas buscou-se manter as massas de cada material reativo em 5 g misturados a 20 g de areia. Nas colunas em que houve a utilização de dois materiais reativos foram utilizadas 5 g de cada e 15 g de areia. Pelo fato do biocarvão ocupar um grande volume devido a sua baixa densidade, 5 g desse material foi a quantia máxima que coube dentro das colunas, por isso tal massa foi utilizada. O restante da coluna, o fundo e o topo, foi preenchido com areia. O uso da areia se justifica pela diminuição de caminhos preferenciais percorridos pelo fluido no material heterogêneo que é o biocarvão, e também por ser um material pouco reativo. Na Tabela 4 estão descritos os recheios das colunas, os fluidos bombeados e os valores da massa de material reativo de cada coluna.

Tabela 4: Colunas utilizadas no experimento

Nome	Material Reativo	Fluido	Massa de Material Reativo (g)
CC1	Biocarvão de Eucalipto	DAM	5,006
CC2	Biocarvão de Cana	DAM	5,014
CC3	Areia	Água	Somente areia
CC4	Biocarvão de Eucalipto	Água	5,067
CC5	Biocarvão de Cana	Água	5,047
CC6	Biocarvão de Eucalipto + Ferro	DAM	5,039 (biocarvão) + 5,031 (ferro)
CC7	Biocarvão de Cana + Ferro	DAM	5,013 (biocarvão) + 5,070 (ferro)
CC8	Ferro	DAM	5,075
CC9	Ferro	Água	5,010

### 5.2.2. Porosidade (Volume de poros - Vp)

Neste o experimento é de suma importância saber a porosidade, expressa em volumes de poros na coluna (Tabela 5), pois são nesses espaços vazios, principalmente os macroporos que a solução irá passar e reagir com o biocarvão. Para isso, bombeou-se água deionizada nas colunas, na vazão estimada em 1 ml.min<sup>-1</sup>. Após a coluna estar cheia de água deionizada a mesma foi pesada, e o volume de poros (Vp) da coluna foi encontrado por meio de:

$$V_p = \text{Peso da coluna cheia molhada} - \text{Peso da coluna cheia seca}$$

Tabela 5 – Volume de poros para cada coluna

Coluna	Volume de Poros (ml)
CC1	21,8
CC2	22,7
CC3	16,2
CC4	22,5
CC5	22,8
CC6	24,6
CC7	24,0
CC8	15,4
CC9	16,4



Figura 8 - Coluna utilizada no experimento, preenchida com biocarvão.

### 5.2.3. Condições de bombeamento

As condições de bombeamento foram inferidas através de testes experimentais com água, onde por 2 minutos gotejava-se o fluido que saía da bomba em um copo e o pesava. Quando a massa de água fosse 2,00 gramas ou muito próximo disso, usava-se a rotação que forneceu esse resultado, gerando uma vazão de  $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . As rotações da bomba para cada coluna estão descritas na Tabela 6. O fluxo do fluido na coluna foram ascendentes para todos os experimentos onde se utilizou uma bomba peristáltica da marca Gilson, modelo MINIPULS 3. O bombeamento das soluções pelas colunas foi feito por cerca de 24 horas para cada coluna.

Tabela 6 – Rotações da bomba para cada coluna

Coluna	Rotação da Bomba (rpm)
CC1	3,80
CC2	3,91
CC3	3,73
CC4	3,75
CC5	3,73
CC6	3,73
CC7	3,76
CC8	3,72
CC9	3,72

#### 5.2.4. Amostragem das soluções de saída

A coleta do material de saída foi realizada por um coletor de frações da marca Gilson, modelo FC 204. O equipamento foi programado (configuração Rack 22, que suporta até 176 tubos de 15 ml) para ficar gotejando por 11 minutos/tubo (com a duração do experimento em cerca de 24 horas), na vazão de saída da bomba, em tubos de 15 ml. Nessa configuração os tubos se enchem por cerca de 13 ml. A Figura 9 representa a montagem de bombeamento e coleta do experimento.

Assim, adotou-se o conteúdo de dois tubos como uma amostra (Figura 10), representando de um a dois volumes de poros de acordo com o material de preenchimento das colunas e informações da Tabela 5.

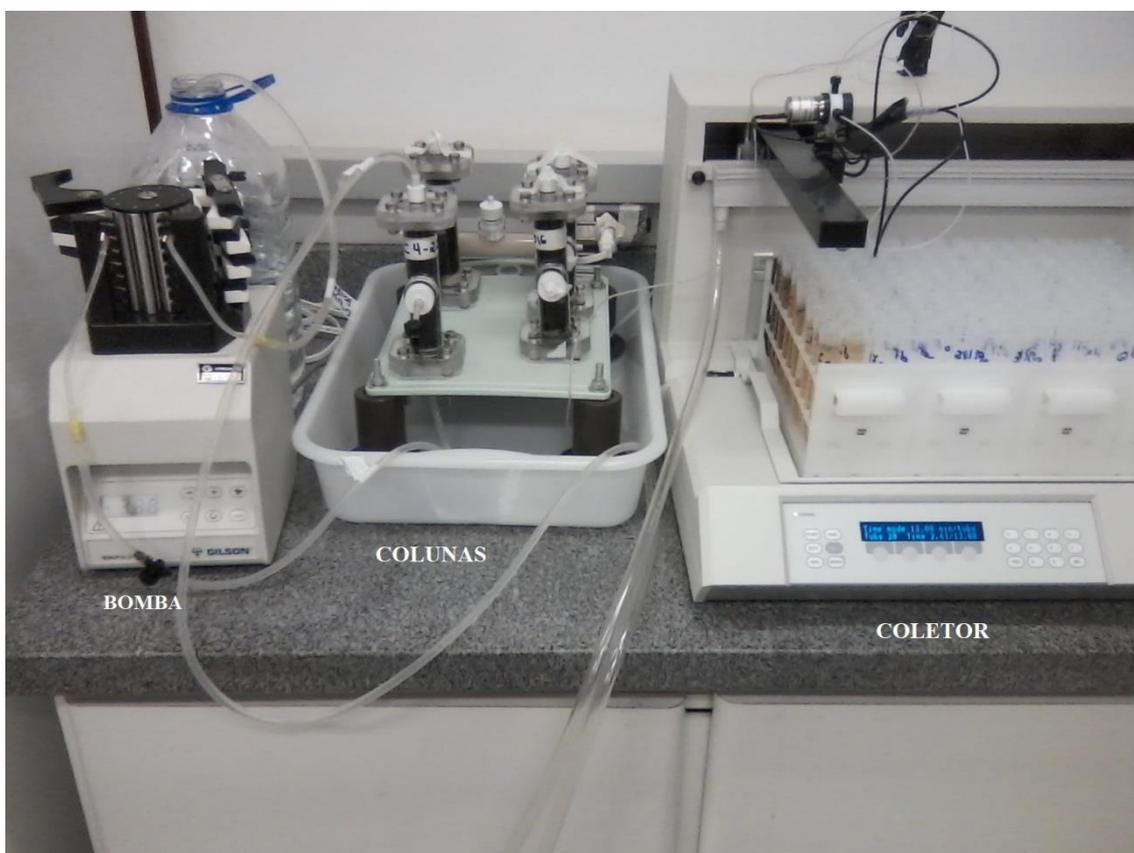


Figura 9 - Montagem experimental de bombeamento da DAM e coleta das amostras.

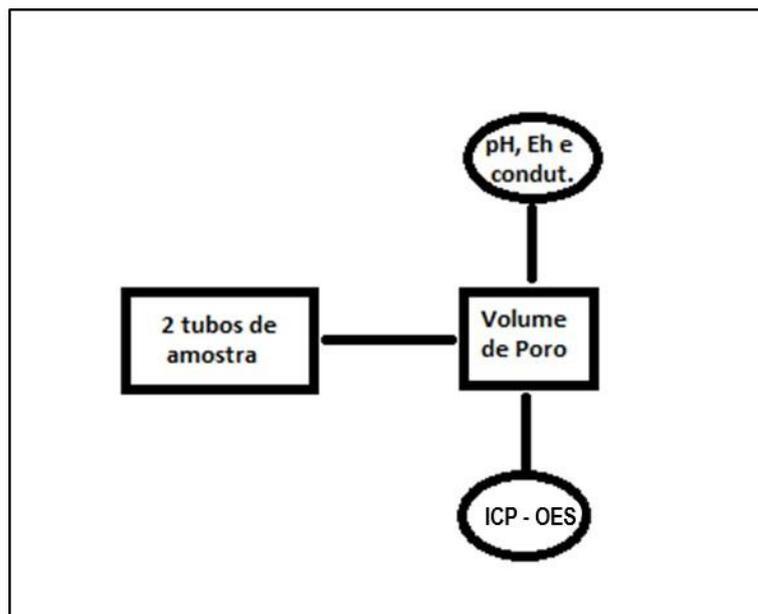


Figura 10 - Separação das amostras (soluções).

### 5.3. Preparação de amostras

#### 5.3.1. Soluções

Após unir as amostras dos dois tubos, as mesmas foram filtradas com um filtro de 0,45  $\mu\text{m}$ . Metade do volume da amostra foi separada e acidificada com 200  $\mu\text{L}$  de ácido nítrico, para evitar que elementos metálicos se precipitassem, essas amostras foram enviadas para as análises químicas em ICP-OES no Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) e ICP-MS nos laboratórios da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEM). A outra parcela da amostra não foi acidificada, pois nela foi realizada a leitura dos parâmetros físicos-químicos no laboratório de Análises Ambientais do IG-Unicamp.

#### 5.3.2. Biocarvões

Após a realização de todo o experimento de colunas, as referidas foram abertas e seu conteúdo foi separado em duas frações, topo e base. Os materiais sólidos foram postos para secagem em estufa a 50  $^{\circ}\text{C}$ , e, quando completamente secos, metade de cada porção de topo e base macerada e peneirada em uma peneira de 0,05 mm de abertura, guardando-se a parcela que passou pela peneira bem como a que ficou retida. Assim, cada parte da coluna, base e topo, foi dividida nas seguintes amostras: fração sem peneiramento, fração retida na peneira e fração que passou pela peneira.

## 5.4. Análises das amostras líquidas e sólidas

### 5.4.1. Parâmetros físico-químicos das soluções

Os parâmetros físico-químicos medidos nas soluções foram o pH, a condutividade elétrica e o Eh. Foram feitas medidas tanto das soluções bombeadas, DAM e solução de água com ácido nítrico, bem como das amostras de soluções coletados após a passagem desses materiais pelas colunas. Para a medida dessas variáveis foi utilizado um equipamento multiparâmetros e três eletrodos, ambos da marca Thermo Scientific, modelo Orion VersaStar. A montagem da medida dessa etapa do experimento está demonstrada na Figura 11.



Figura 11 - Medidas dos parâmetros físico-químicos das amostras.

### 5.4.2. Obtenção da composição química dos biocarvões

Para a análise da composição do biocarvão foi utilizado método 3051 da United States Environmental Protection Agency (EPA). Essa etapa do experimento foi realizada pelo corpo técnico laboratorial do IAC-Campinas e consiste em uma digestão ácida parcial comumente aplicada em sedimentos, lodos, solos e óleos. A amostra analisada deve conter até 0,5 g e estar completamente homogeneizada. Após a separação da amostra em um recipiente adequado é feita a adição de 10 mL de ácido nítrico concentrado e o recipiente é posto para aquecimento em micro-ondas. Após o fim da programação do equipamento, espera-se a

amostra esfriar e pode-se fazer a análise dos elementos constituintes da amostra por meio de ICP-OES.

#### **5.4.3. Análise física dos biocarvões**

As áreas superficiais das partículas e a porosidade foram determinadas na Central Analítica - CA/Unicamp por meio da adsorção de nitrogênio utilizando o método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET – N<sub>2</sub>) (Brunauer *et al.*, 1938).

#### **5.4.4. Análise das soluções com ICP-OES**

As amostras líquidas obtidas nos experimentos tiveram sua composição determinada no Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) por meio onde foram realizadas as leituras dos elementos constituintes das amostras por Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). O controle de qualidade das análises foi realizado utilizando-se amostras em branco, amostras em duplicata e padrões internos para o controle de qualidade analítico.

#### **5.4.5. Análise do urânio, tório e arsênio em ICP-MS**

O U e o Th foram determinados no laboratório da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) em Poços de Caldas (MG) por ICP-MS utilizando-se o método 3125B descrito em APHA (2012). As análises da solução de drenagem ácida de mina e as soluções branco foram feitas em triplicatas, ou seja, uma mesma amostra foi separada em 3 tubos diferentes e foi feita a leitura dos mesmos.

#### **5.4.6. Difração de Raios X (DRX)**

Para a DRX foram utilizadas amostras de biocarvão e ferro de valência zero antes e após os experimentos, a fim de se verificar a composição das estruturas cristalinas nos materiais utilizados e a existência de algum composto cristalino retido nos materiais após a passagem da solução de DAM. Utilizou-se a preparação de pastilhas para a análise dos materiais, com as frações peneiradas e retidas na malha da peneira. A configuração do equipamento Bruker D2PHASER utilizava um tubo de cobre, com slit primário de 0,6mm, fenda de 3mm, com corrente com 30 kV e 10 mA. O passo foi de 0,02°/s e a varredura 2 $\theta$  variando de 5° até 72°.

#### **5.4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As amostras que não foram maceradas foram utilizadas para coletar as imagens em MEV com a finalidade de se verificar materiais retidos no biocarvão. O material analisado foi aderido a um adesivo colado no porta-amostra que vai no equipamento. Para melhorar a interação do feixe de elétrons emitido pelo MEV e a amostra é preciso que a mesma passe por um processo de metalização, que no caso foi feito com um fio de carbono, devido sua baixa interatividade e não formação de picos indesejáveis. Após a metalização com o carbono a amostra é colocada no equipamento, neste experimento foi utilizado um MEV da marca Leo, modelo 430. As configurações de funcionamento foram as seguintes: energia do feixe de elétrons entre 300 V e 20 kV e distância entre a amostra e o detector de 19 mm. Foram feitas análises usando um espectrômetro de energia dispersiva (EDS), nesta análise dá-se preferência para amostras em lâminas, o que não pode ser realizado com as amostras desse experimento, porém apesar de algumas perdas de detecção, foi possível realizar algumas análises.

#### **5.4.8. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)**

Para a verificação dos grupos funcionais presentes no biocarvão foram feitas análises de FTIR pela Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp. É uma técnica não destrutiva, qualitativa e quantitativa, utilizada para materiais sólidos, gases e líquidos, sendo que a propriedade física medida é a capacidade do material de absorver, transmitir ou refletir a radiação do infravermelho, com comprimento de onda de 1 a 1000  $\mu\text{m}$ , e as frequências de vibração específicas de cada átomo. Trabalha-se com espectros que relacionam a intensidade da energia, através de valores de absorção ou porcentagem de transmitância, e uma posição, relacionada ao comprimento de onda utilizado ou número de onda. A análise quantitativa é feita com base na Lei de Beer, capaz de relacionar a concentração de um composto com a banda de absorção, já as análises qualitativas são eficientes na detecção de grupos funcionais em materiais. Para amostras sólidas, como o biocarvão, é necessário que o material seja triturado, comprimido e prensado na pastilha que irá ser posta no equipamento para leitura.

#### **5.4.9. Tratamento dos dados**

Para os cálculos de retenção de elementos no biocarvão os resultados das análises químicas foram tratados com o uso do software Origin versão 9.0.

O uso da ferramenta permitiu calcular a integral abaixo da curva Concentração x Volume de poros, o que nos fornece a massa de elemento que foi lixiviada pela coluna.

Sabemos que a massa total que passou pela coluna é obtida por meio da multiplicação do volume bombeado pela concentração do elemento na DAM. Assim, a massa retida pelo biocarvão é encontrada pela diferença da massa total pela massa lixiviada.

## 6. Resultados e Discussão

### 6.1. Caracterização dos Biocarvões de Bagaço de Cana e Casca de Eucalipto

Os BCs utilizados no experimento foram analisados química e fisicamente antes da passagem da solução de DAM, a fim de se verificar as diferenças ocorridas nos materiais após o experimento de lixiviação, sendo os resultados das análises apresentados a seguir.

#### 6.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As estruturas físicas de cada biocarvão variam de acordo com a temperatura de pirólise e do material de origem, assim, na Figura 12, podemos visualizar a existência de diferentes formatos de grãos, nos dois BCs utilizados no experimento, sendo compreensível a questão que diferentes biocarvões tenham maior ou menor porosidade e por consequência diferentes capacidades reativas, devido aos materiais de origem serem diferentes (casca de eucalipto e bagaço de cana). A estruturação física do material também é responsável por questões como o fluxo de água e ar, e em aplicações no meio natural sendo importante para a estruturação do solo e também um local de ação de microrganismos (Lopes, 2013).

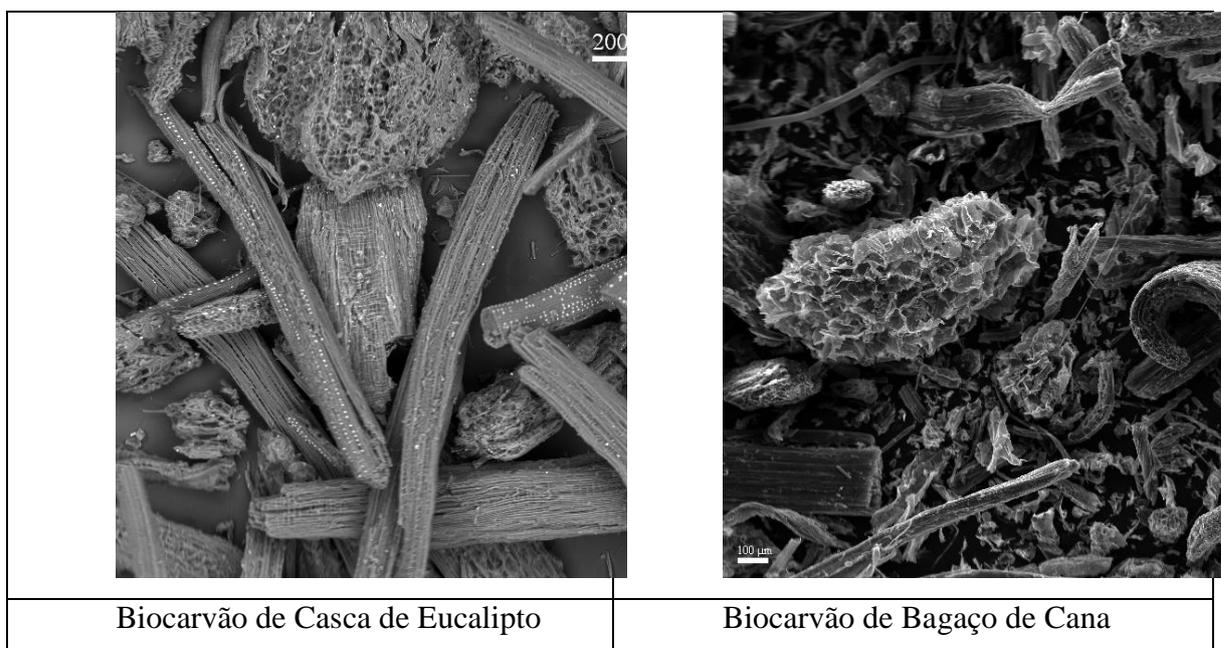


Figura 12 – Imagens da estrutura física de grãos de BCEuc e BCCana

Com a utilização do EDS na amostra de BCEuc, conforme resultados presentes no Figura 13, verificou-se a presença de elementos característicos desse tipo de material, sendo basicamente C, Si e O. Elementos como o K e Ca também são comuns na composição dessa matriz vegetal, porém foram encontrados em baixas quantidades. O ponto P1 é uma análise das paredes dos grãos de BCEuc. O ponto P2 é uma das inúmeras estruturas de silício e oxigênio visualizadas no material.

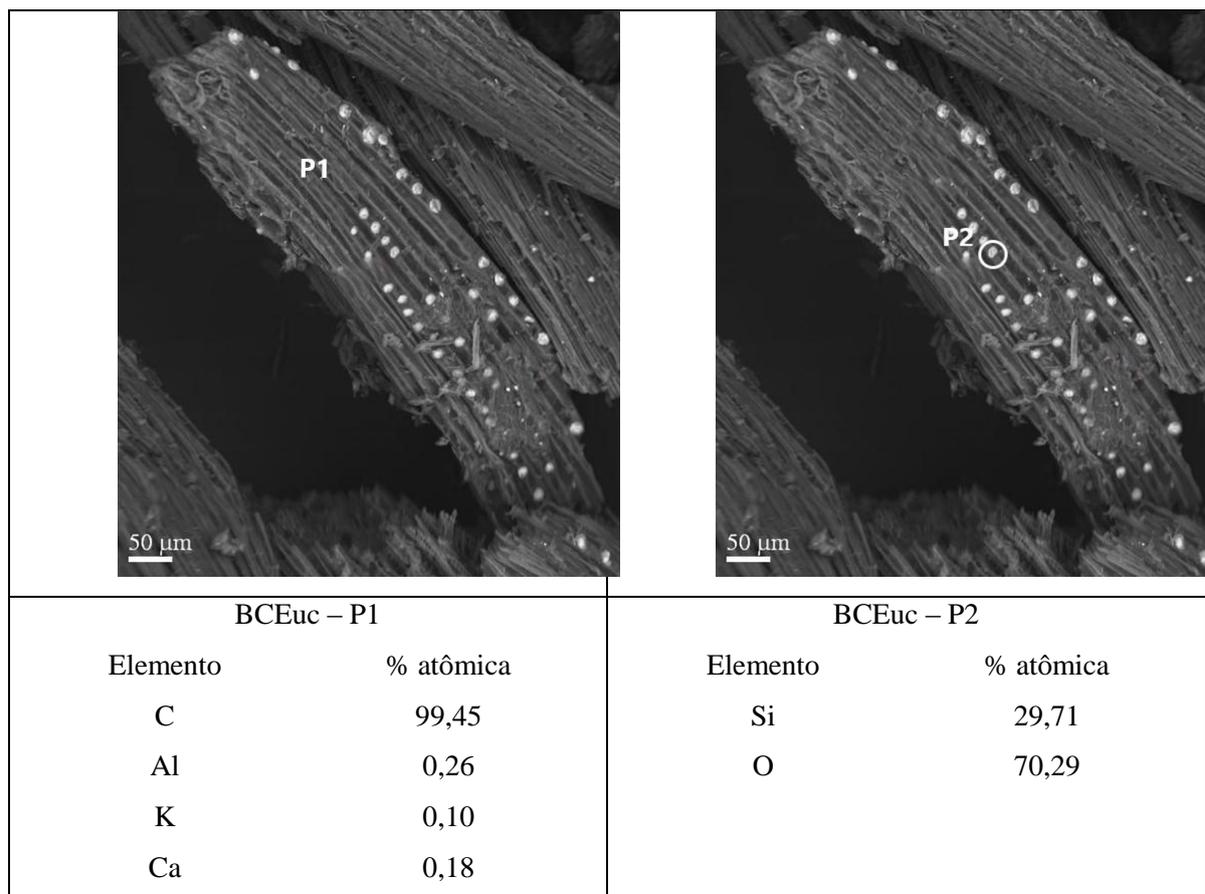


Figura 13 – Composição obtida por EDS da amostra de BCEuc

Assim como o BCEuc, a amostra de BCCana também apresentou as estruturas de silício e oxigênio, com mesma composição. As diferenças entre as amostras estão nas paredes dos grãos de BCCana, que apresentaram Si e S ao invés do Al e K presentes no BCEuc. O Figura 14 apresenta os resultados apresentados pelo EDS para a amostra de BCCana. Nas imagens o ponto P1 representa o ponto onde foi analisado a composição da parede de um grão e o ponto P2 a estrutura de silício e oxigênio também encontrada no BCEuc.

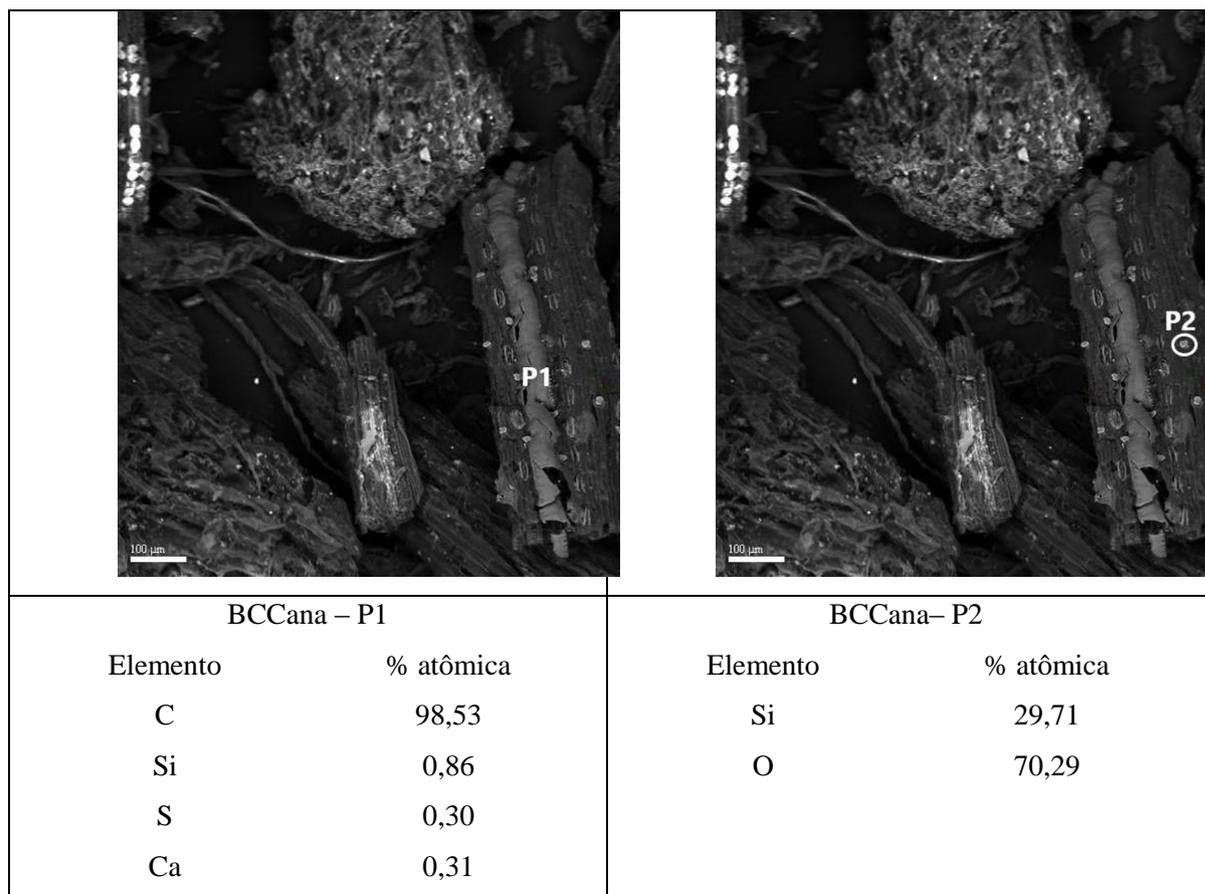


Figura 14 – Composição obtida por EDS da amostra de BCCana

Verifica-se assim, que através do MEV, os materiais apresentaram composições semelhantes, sendo que a forma da estrutura dos grãos é o diferencial visualizado entre as amostras através da aplicação dessa técnica de análise.

### 6.1.2 Porosidade e Área Superficial

A obtenção dos resultados relacionados à porosidade e área superficial dos materiais demonstrou diferenças significativas entre os dois BCs utilizados no experimento. A porosidade média do BCCana, 85,8 Å, é aproximadamente 3,8 vezes maior que a do BCEuc e isso têm influência direta com a área específica do material, que se torna duas vezes maior que a do BCEuc. Porém, a área de microporos é próxima para os dois materiais, sendo apenas 26% maior a do BCCana (2,95 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) em relação ao BCEuc (2,17 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Tais resultados nos levam a sugerir que devido a sua maior quantidade de poros maiores, o BCCana favorece mais o contato do fluido com o material, porém são nos microporos (Rouquerol *et al*, 1999; Downie *et al*, 2009) que as reações de retenção ocorrem e, assim, como ambos possuem valores de área de microporos semelhantes, espera-se que os materiais devem possuir

capacidades de retenção próximas do ponto de vista físico do material. Os valores de porosidade média e área específica dos materiais estão contidos na Tabela 7.

Tabela 7 – Porosidade média e área específica dos biocarvões utilizados

	Porosidade	Área superficial específica	Área de microporos
	Å	m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
BC de casca de eucalipto	22,3	0,75	2,17
BC de bagaço de cana	85,8	1,51	2,95

### 6.1.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Nos interferogramas dos biocarvões de cana e de eucalipto grupos foram identificados grupos funcionais semelhantes: OH, C-H, C=C, C=O, C-O-C (Figura 15). Os números de onda dos picos e as funcionalidades são apresentados na Tabela 8. A areia utilizada no preenchimento das colunas juntamente com os biocarvões apresentou absorvâncias características da ligação Si-O-Si e Si-O abaixo de 1100 cm<sup>-1</sup> (Figura 15).

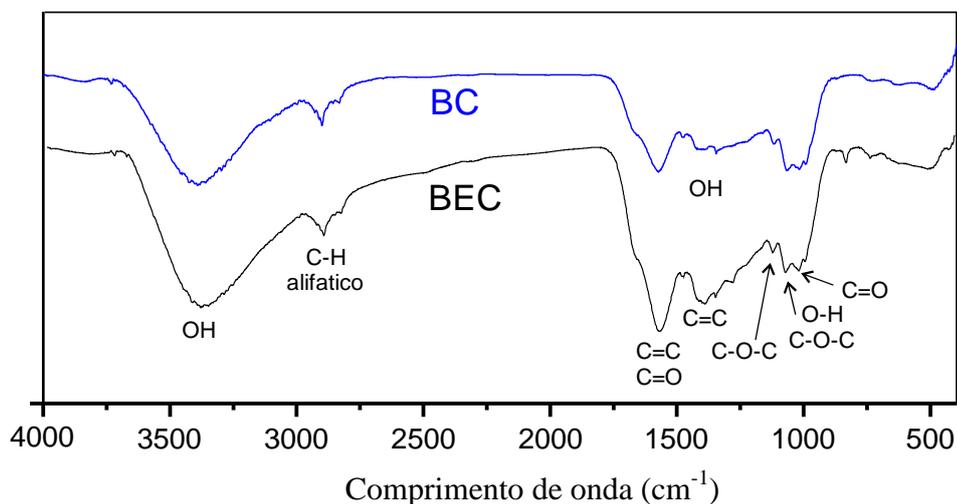


Figura 15 – Espectros de Infravermelho dos BCs

Tabela 8 – Síntese dos comprimentos de onda encontrados nos BCs e suas funcionalidades

BCCana	BCEuc	Vibrações características	Funcionalidades	Referências
3400	3399	OH Estiramento simétrico	H ligado a grupos hidroxila (fenólicos e alifáticos)	Pretsch et al. (2009); Smith et al. (1995); Ramola et al. (2014); Khaldi-Hansen et al. (2017).
2916	2916	C-H Estiramento assimétrico	CHx alifático	Chen et al. (2005)
1610	1603	C=C, C=O Estiramento simétrico	Anéis aromáticos	Bustin e Guo (1999); Haberhauer et al. (1998); Ramola et al. (2014); Khaldi-Hansen et al. (2017).
1513		C=C Estiramento simétrico	Anéis aromáticos - indicativo de lignina	Bustin e Guo (1999); Haberhauer (1998); López-Pasquali e Herrera (1997).
1430	1426	C=C Estiramento simétrico	Anéis aromáticos - indicativo de lignina	Bustin e Guo (1999); Haberhauer et al. (1998); Chen et al. (2008).
1383	1384	OH deformação	OH – fenólico – relacionado à estrutura da siringila presente na lignina	Khaldi-Hansen et al. (2017); López-Pasquali e Herrera (1997); Lehmann et al. (2005)
1158	1160	C-O-C Estiramento simétrico	Grupos esteres na celulose e hemicelulose	Labbe et al. (2006); Khaldi-Hansen et al. (2017)
1109	1110	C-O-C, OH Estiramento simétrico	Estiramento C-O-C na celulose, OH alifático	Pretsch et al. (2009)
1061	1059	C=O estiramento	Aromático	Ramola et al. (2014)
1035	1035	C-O-C, OH Estiramento simétrico	Derivados de ácidos, C-O-C alifático e – OH representativo de grupos funcionais oxigenados de celulose e hemicelulose; grupo metoxi de ligninas	Labbe et al. (2006); Pradhan e Sandle (1999); Khaldi-Hansen et al. (2017)

### **6.1.3 Difractometria de raios X (DRX)**

Na difração de raios X dos biocarvões de cana e eucalipto foi possível a identificação de compostos cristalinos com as estruturas do quartzo e do grafite, no BCCana, e da silvita e do quartzo no BEUC (Figura 16). É comum carvões possuírem partículas cristalinas com estruturas similares a do grafite, porém as camadas não são encontradas de forma perfeitamente alinhada como no caso do mineral (Downie, Crosky e Munroe, 2009). A estrutura do quartzo encontrada pode estar relacionada aos cristais com os altos teores de Si e O visualizados em ambos os materiais durante a etapa de microscopia eletrônica de varredura. Como afirmado por Amonette e Joseph (2009), cristais com a estrutura da silvita podem ser oriundos também de fontes externas na qual o BC manteve contato.

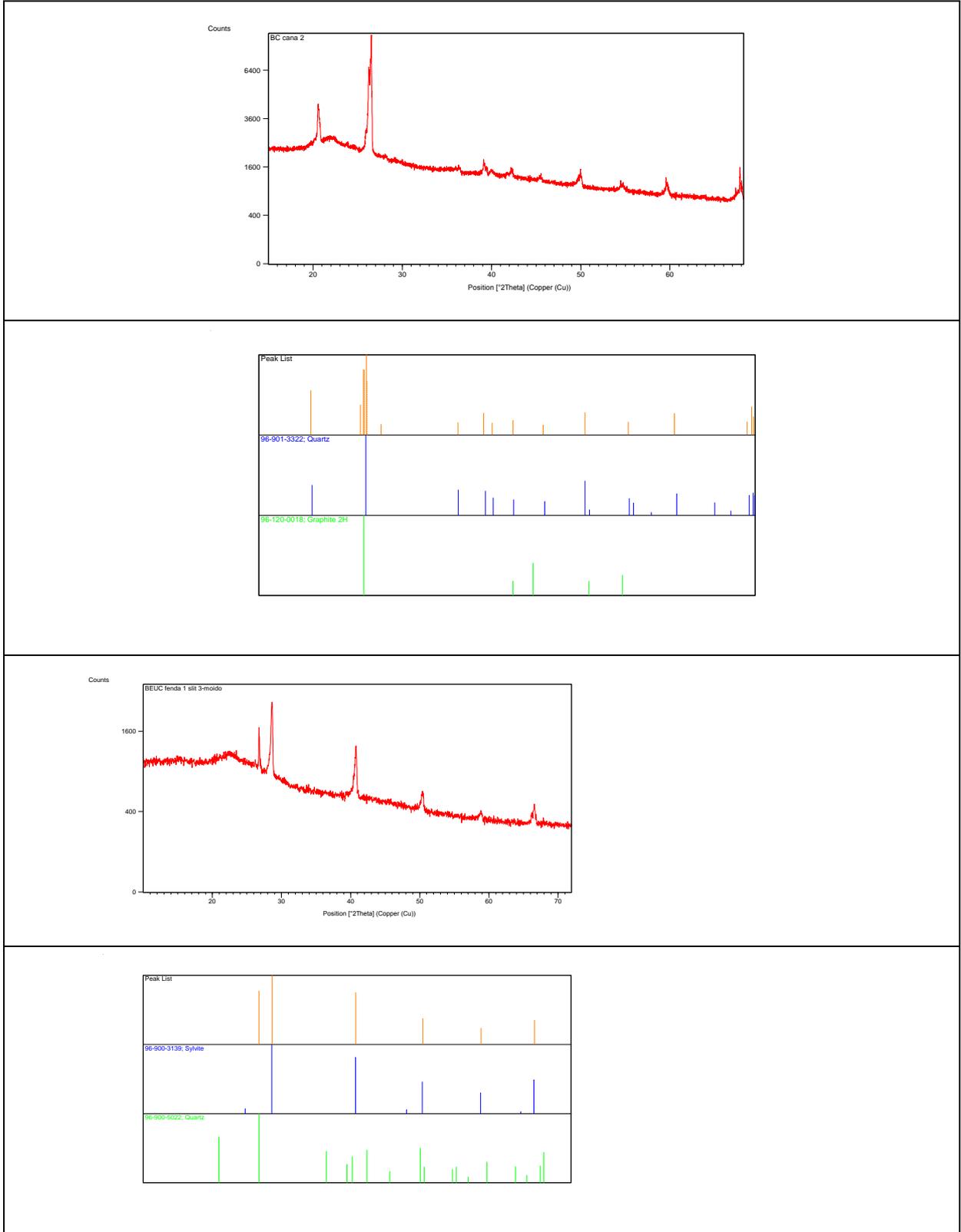


Figura 16 – Difratoograma para o BCCana e para o BCEuc

### 6.1.2. Solubilização de cinzas e extração de metais dos BCs

Os principais íons solubilizados nos biocarvões após a aplicação do método EPA-3051a foram para o BCCana: K, Fe, Ca, Al, P e S e para o BCEuc: K, Fe, Ca, Al, Mg, P e S (Tabela 9). Com relação aos elementos traço os valores mais elevados encontrados no biocarvão de cana foram de Na, Mn, Ba, Zn, Pb, Cr e Cu já no biocarvão de eucalipto o Na, Mn, Ba, Zn, Cr, Fe, B e Cu foram os principais traços encontrados.

Os fatores que são responsáveis pela entrada desses elementos no material são a própria matriz, ou seja, a cana e o eucalipto que podem capturar esses elementos do ambiente de origem ou da sua própria constituição vegetal, bem como o processamento do material para a geração do biocarvão, levando a inserção de elementos através do contato com o maquinário industrial ou substâncias reativas (Purevsuren *et al*, 2004). É comum a presença de grandes concentrações de Ca, Fe, Mg, Na, K e Si nos biocarvões, principalmente os de biomassa de origem vegetal (Amonette e Joseph, 2009). A sílica está presente nas paredes celulares das plantas e durante o processo de pirólise ela é liberada, sendo responsável por gerar uma grande quantidade de Si na composição do material (Bourke, 2007). Grandes concentrações de Mg, P e S são encontradas pois esses elementos resistem mais às altas temperaturas de pirólise (Amonette e Joseph, 2009). O K, apesar de ser mais facilmente movimentado e vaporizado em temperaturas mais baixas, pode ser encontrado intercalado às placas de grafeno (C) formadas durante o processo de pirólise, o que pode justificar seu alto teor no material (Wornat, 1995).

Tabela 9 – Composição química dos biocarvões de bagaço de cana e casca de eucalipto utilizados no experimento

Elemento	mg.kg <sup>-1</sup>		mg.kg <sup>-1</sup>	
	BC de bagaço de cana		BC de casca de eucalipto	
	Média	$\sigma$	Média	$\sigma$
Alumínio	4301,7	721,5	367,5	8,9
Arsênio	1,3	1,8	4,3	1,1
Bário	128,4	5,0	64,6	3,7
Boro	5,8	1,9	16,9	0,6
Cádmio	0,0	0,0	0,0	0,0
Cálcio	4477,2	230,8	6446,2	284,5
Chumbo	28,3	1,3	7,4	0,1
Cobre	11,1	0,2	10,3	0,1
Cromo	17,3	4,1	27,4	0,1
Enxofre	915,8	66,1	814,3	0,8
Ferro	4841,9	410,3	20,8	1,8
Fósforo	1524,8	50,9	2675,2	39,9
Magnésio	2033,5	150,7	2987,1	62,5
Manganês	164,4	9,4	121,0	0,2
Mercúrio	0,0	0,0	0,3	0,5
Molibdênio	0,2	0,2	0,5	0,0
Níquel	0,5	0,6	8,5	0,5
Selênio	2,1	2,9	7,0	4,6
Zinco	104,6	3,5	58,6	5,1
Potássio	14433,9	14,0	41187,8	868,4
Sódio	239,0	0,0	288,3	0,1

### 6.1.6 Análises químicas complementares

Quanto aos resultados obtidos pela análise CNH, conforme a Tabela 10, não houve grandes discrepâncias em relação ao teor de carbono dos materiais, que representa um valor 13,2% maior no BCEuc (60 % m/m) em relação ao BCCana (53 % m/m), isso pois ambos os materiais possuem origem vegetal e foram pirolisados na mesma temperatura (Krull et al., 2009). O teor de carbono em uma pirólise rápida varia, em média, entre 64-90% (Xie *et al.*, 2014), estando ambos os materiais abaixo dos valores habituais.

A variação do teor de hidrogênio nos materiais foi insignificante, considerando a incerteza calculada de 0,1%, sendo encontrado praticamente o mesmo valor para ambos os materiais, 3,87% para para BCEuc e 3,89 para o BCCana. Em relação ao nitrogênio ocorreu a maior variação nos valores entre os dois materiais, onde BCEuc possui 1,04% e o BCCana 0,70%, valor este 32,7% menor. O teor de oxigênio nos materiais apresentou um valor de 35,09% para o BCEuc e 27,81% para o BCCana, com uma variação de 20,07% maior para o BCEuc.

Tabela 10 – Análises Químicas complementares dos BCs (CNH, cinzas, umidade, carbono fixo e material volátil.

Biocarvão	BCEuc	BCCana
C % m/m	60 ± 1	53 ± 1
H % m/m	3,87 ± 0,1	3,89 ± 0,1
N % m/m	1,04 ± 0,04	0,70 ± 0,02
O % m/m	35,09	27,81
H/C	0,774	0,617
O/C	0,438	0,307
N/C	0,0148	0,0074
Fórmula Empírica	$\text{CH}_{0,774} \text{O}_{0,438} \text{N}_{0,0148}$	$\text{CH}_{0,617} \text{O}_{0,307} \text{N}_{0,0074}$
CTC (mmolc/kg)	445±55,1	313±10,6
pH	7,9	6,5
Umidade % m/m	6,6±0,1	5,3±0,1
Cinzas % m/m	12,4±0,5	26,3±0,8
Material volátil % m/m	42,7±0,1	37,6±0,2
Carbono fixo % m/m	45,8±0,8	36±1

O teor de cinzas do BCCana (26,3%), se mostrou mais que duas vezes maior em relação ao BCEuc (12,4%), e segundo Kloss et al. (2012) BCs oriundos materiais lenhosos apresentam menor teor de cinzas que BCs oriundos de materiais provenientes de palhas vegetais. O teor de cinzas de um BC sempre se apresenta maior quanto mais nutrientes a matéria prima de origem tiver (Enders *et al*, 2012), demonstrando que o bagaço de cana, antes de ser pirolisado, apresenta mais nutrientes do que a casca de eucalipto.

A CTC apresentou um valor 42% maior para o BCEuc (445 mmolc/kg) em relação ao BCCana (313 mmolc/kg), o que indica a possibilidade desse material realizar mais trocas com íons presentes na solução da DAM e assim maiores retenções.

## 6.2. Características físico-químicas e químicas da DAM

### 6.2.1. ICP-OES e ICP-MS

A drenagem ácida de mina utilizada no experimento não passou por nenhum tratamento prévio em sua fonte geradora, porém vale ressaltar que antes desse efluente entrar em contato com o meio natural a empresa INB realiza todo o tratamento a fim de que o mesmo seja lançado de acordo com os padrões descritos na legislação vigente. Assim, a análise desse trabalho é feita com base apenas no uso dos BCs e  $\text{Fe}^0$  na eficiência em manter esse efluente de acordo com os padrões.

A composição química da DAM está na Tabela 11. Os elementos com maiores concentrações são Al, Ca, Mn, Zn e K. Segundo a Resolução CONAMA 357/2005 (Brasil, 2005), que dispõe sobre as condições da água (superficial e subterrânea) após o lançamento de efluentes no meio natural, a concentração de Al, As, Mn, Se, Zn e U se encontram acima dos limites permitidos, que são respectivamente  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $0,18 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$  para águas doces de Classe I e  $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $0,09 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  para águas salinas de Classe I. As concentrações de As, Mn e Zn também se apresentam acima dos valores máximos do padrão de emissão de efluentes líquidos direto da fonte em corpos d'água dispostos pela Resolução CONAMA 430/2011 (Brasil, 2011), que dispõe como concentração máxima  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  para o As,  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  para o Mn e  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  para o Zn.

A alta concentração de Ca pode ser justificada pelo fato da acidez do efluente dissolver minerais carbonatados ou outros minerais com Ca na sua composição, como os plagioclásios e a apatita presentes nos fonólitos da região (Melo *et al*, 2014; Schorscher e Shea, 1992). A presença de grandes concentrações de Al e Mn são comuns em drenagens ácidas de mina (Pimentel e Luz, 2009; Pômpeo *et al*, 2004).

Tabela 11: Características físico-químicas e Composição química das amostras de drenagem ácida de mina da Mina Osamu Utsami – INB Caldas (MG)

Parâmetros Físico-Químicos		
pH	Eh (mV)	Condutividade elétrica ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
3,77	457,9	1124
Elemento	Concentração ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Espécies
Al	124,44	$\text{AlSO}_4^+ = \text{Al}^{3+} > \text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$
As	0,92	$\text{HAsO}_2 = \text{As}(\text{OH})_3$
Ca	110,15	$\text{Ca}^{2+} > \text{CaSO}_4$
K	9,45	$\text{K}^+$
Mg	6,69	$\text{Mg}^{2+} > \text{MgSO}_4$
Mn	92,31	$\text{Mn}^{2+} > \text{MnSO}_4$
Na	3,27	$\text{Na}^+ \gg \text{NaSO}_4^-$
Se	0,12	$\text{HSeO}_3^- \gg \text{HSe} = \text{H}_2\text{Se}$
SO4	116,5	$\text{SO}_4^{2-} \approx \text{AlSO}_4^+ > \text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$ $= \text{CaSO}_4 = \text{MnSO}_4 > \text{MgSO}_4 \approx \text{UO}_2\text{SO}_4$
Zn	12,97	$\text{Zn}^{2+} > \text{ZnSO}_4$
U	4,56	$\text{UO}_2\text{SO}_4 > \text{UO}_2^{2+} > \text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ $\approx \text{UO}_2\text{OH}^+ > \text{UO}_2^+$
Th	0,099	$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 > \text{Th}(\text{SO}_4)_3^{2-} = \text{ThSO}_4^{2+} \gg \gg \text{Th}^{+4}$
La	32,1	$\text{LaSO}_4^+ > \text{La}^{3+} = \text{La}(\text{SO}_4)_2^-$
Ce	23,5	$\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$
Nd	8,1	$\text{NdSO}_4^+ > \text{Nd}^{3+}$
Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni e Pb: abaixo do limite de detecção do equipamento		

### 6.2.2 Modelagem geoquímica

Através de uma modelagem geoquímica com o software PHREEQC é possível aferir quais as espécies químicas presentes em maiores concentrações na solução da DAM. Para o Al, as espécies mais prováveis são o  $\text{AlSO}_4^+$  e o  $\text{Al}^{3+}$ . O As (3) prevalece sobre o As (5), com a espécie em maior concentração sendo o  $\text{HAsO}_2$ . O cálcio, o potássio, o magnésio, o manganês e o sódio são encontrados como os íons  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Mn}^{+2}$  e  $\text{Na}^+$  e subordinadamente fazendo pares iônicos com o  $\text{SO}_4^{2-}$ . A ocorrência do selênio se dá na forma Se(6), com a espécie  $\text{SeO}_4^{2-}$ . O urânio predomina nas formas U(6) e U(5) e com as espécies  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ,  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ , e  $\text{UO}_2^+$ . O Zn está presente em sua maior concentração na forma do íon  $\text{Zn}^{+2}$ .

### 6.2.3 Parâmetros Físico-Químicos

A DAM apresentou pH 3,77 e Eh de 458 mV. Pelos valores de pH e Eh da Tabela 12, e analisando um diagrama de pH-Eh do ferro (Figura 17), pode-se entender porque não há a presença em solução desse elemento na DAM, no qual se encontra na forma  $\text{Fe}^{2+}$  porém rapidamente se oxida a  $\text{Fe}^{3+}$ , e em pH's na faixa de 4 e 5, levando em consideração a incerteza relativa a medida dada pelo equipamento, o complexo mais comum encontrado para o  $\text{Fe}^{3+}$ , que é seu íon hidratado  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  se dimeriza e precipita em um sólido de cor castanha (Lee, 1999).

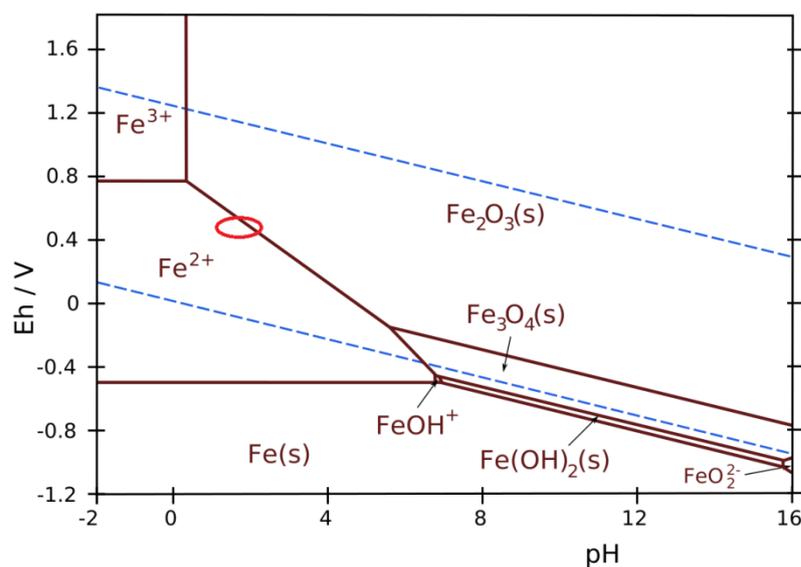


Figura 17 – Diagrama Eh-pH do Ferro com a área em que a DAM pode estar inserida (em vermelho)

## 6.3. Experimentos de lixiviação

### 6.3.1. Parâmetros físico-químicos comparados

Segundo as resoluções CONAMA 357/2005 e 430/2011, que dispõem sobre o lançamento de efluentes no meio, o pH em que um efluente deve ser descartado deve se encontrar na faixa de pH=5-9. Assim, avaliar a eficiência para essa variável neste trabalho é verificar se os materiais testados nos experimento de lixiviação foram capazes de atingir os valores estabelecidos por lei.

A coluna de BCEuc apresentou valores de pH na faixa prevista por lei por cerca de 8 volumes de poros, decaindo do pH 7,89 até 5,48, gerando uma capacidade de neutralização de 34,8 L de efluente/kg de BCEuc. Após, os valores de pH se estabilizaram em 4,42, valor que

representa um aumento de 17,1% em relação ao pH inicial da DAM. A coluna de BCCana, por sua vez, manteve o pH na faixa das resoluções CONAMA por apenas 3 volumes de poros, e depois se estabilizando em um pH médio de 4,39, valor 16,4% maior que o pH inicial da DAM, porém com uma capacidade de neutralização de apenas 13,6 L de efluente/Kg de BCCana. A Figura 18 apresenta o comportamento do pH ao longo dos experimentos de coluna com o BC de eucalipto e BC de cana. Através desses resultados o BC de eucalipto teve uma eficiência levemente superior do que o BC de cana.

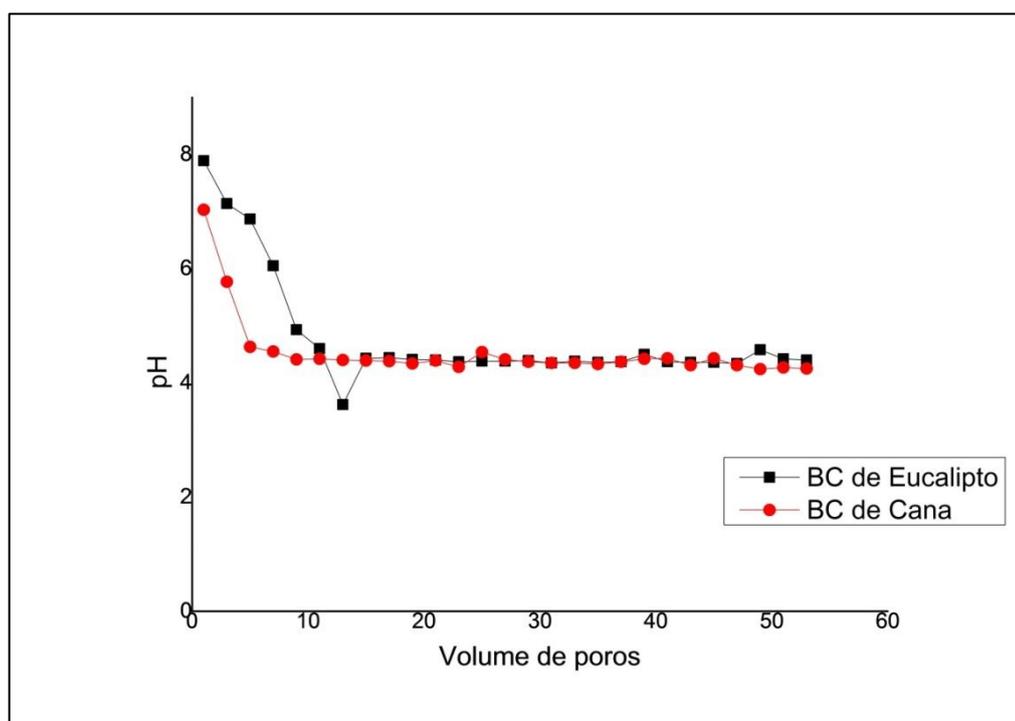


Figura 18 - Comportamento do pH ao longo dos experimentos de coluna com o BC de eucalipto e BC de cana

Para a coluna de BC de eucalipto e  $Fe^0$  houve a manutenção do pH acima de 5 por 19 volumes de poros, decaindo do intervalo de 7,51 até 5,25. Após esse volume, as soluções de saída apresentaram um pH, em média, de 4,87, valor que representa um aumento de 29,2% em relação ao pH da DAM e apenas 2,6% menor que o valor mínimo contido na legislação brasileira. Esse material obteve uma capacidade de neutralização de 46,4 L de DAM/kg de material reativo.

Já o BC de cana e  $Fe^0$  manteve o pH na faixa solicitada pelas CONAMAs por apenas 3 volumes de poros, mantendo um pH médio de 4,75, valor esse 26,0% maior que o pH inicial da DAM, gerando a menor razão de eficiência, com apenas 7,1 L de DAM/kg de material

reativo. Por fim, a coluna de  $\text{Fe}^0$  manteve o pH acima de 5 por 6 volumes de poros, estabilizando, após, em um pH médio de 4,74, valor esse, 25,6% maior do que o valor da solução de entrada das colunas, com uma taxa de neutralização de 18,2 L/kg. A Figura 19 apresenta o comportamento do pH ao longo dos experimentos de coluna com o BC de eucalipto e  $\text{Fe}^0$ , BC de cana e  $\text{Fe}^0$  e somente o  $\text{Fe}^0$ .

Nessa variável do sistema, analisando a eficiência pela razão volume de efluente tratado/massa de material reativo em que a coluna se manteve acima dos limites definidos por lei, o biocarvão de eucalipto + Fe foi o material que obteve maior eficiência devido ao maior aumento obtido pelo pH no sistema, em relação aos limites estabelecidos por lei. Seguido por  $\text{BCEuc} > \text{Fe}^0 > \text{BCCana} > \text{BCCana} + \text{Fe}^0$ .

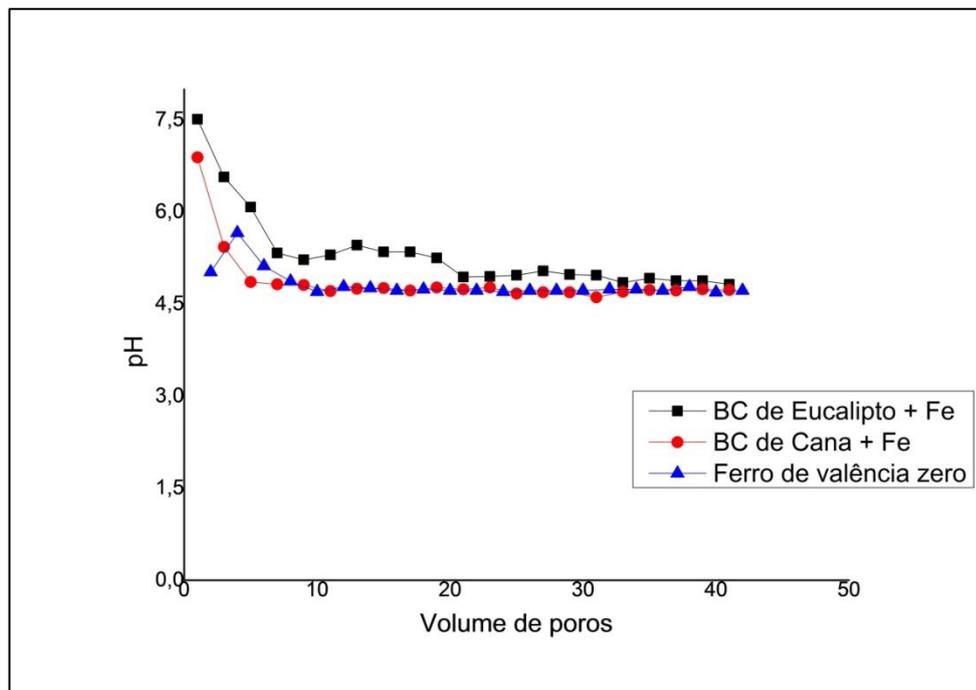


Figura 19 - Comportamento do pH ao longo dos experimentos de coluna com o BC de eucalipto e  $\text{Fe}^0$ , BC de cana e  $\text{Fe}^0$  e apenas o  $\text{Fe}^0$

Em relação ao Eh durante os ensaios de lixiviação, para a coluna de BCEuc, ocorreu uma diminuição de 33,1% em relação ao Eh inicial da drenagem (457,9 mV), já o BCCana apresentou uma diminuição de 39,1%, apresentando comportamentos similares, e sem grandes oscilações conforme o andamento do ensaio. Este parâmetro possui influência direta na mobilidade de elementos e na oxidação/redução das espécies presentes na DAM. Na Figura

20 pode-se visualizar o comportamento do Eh ao longo do ensaio de colunas com o BC de eucalipto e BC de cana.

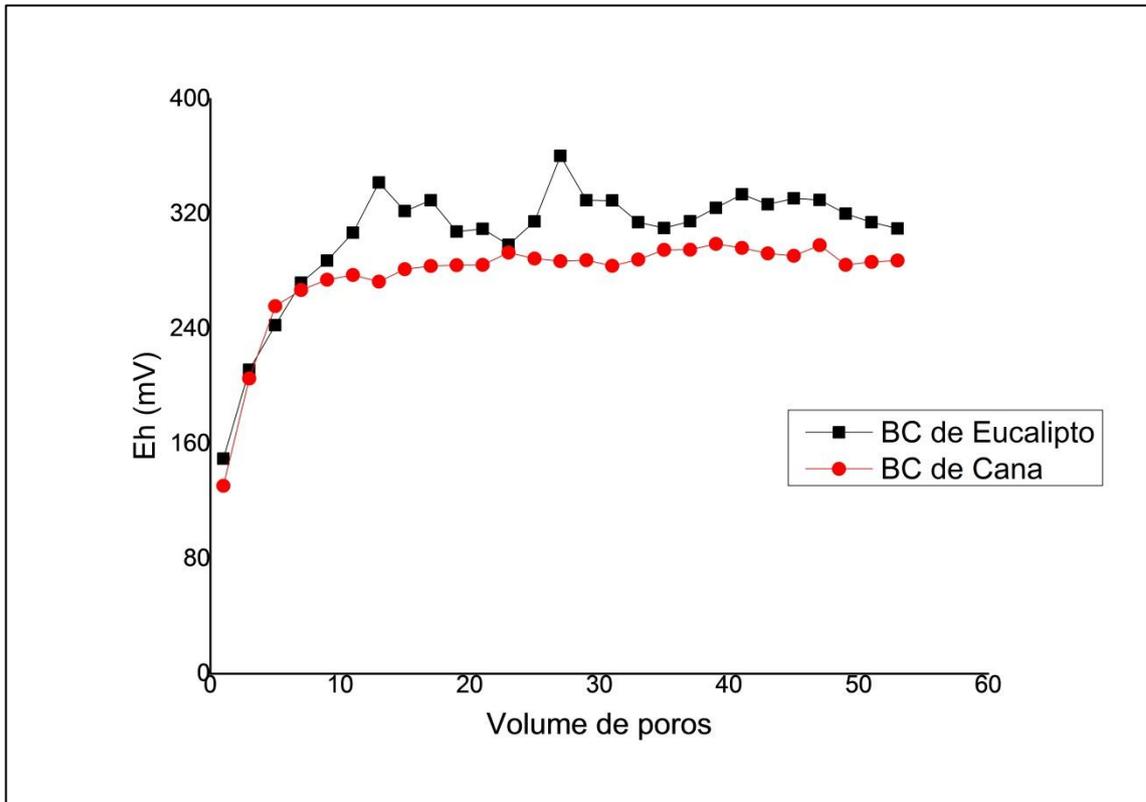


Figura 20 - Comportamento do Eh ao longo do ensaio de colunas com o BC de eucalipto e BC de cana

Com a adição do  $Fe^0$  nas colunas, o comportamento desse parâmetro passou a ser bem mais distinto para cada um dos materiais de recheio. O BC de eucalipto com  $Fe^0$  foi o material que apresentou as maiores quedas desse valor, tendo no final do experimento, um valor médio 71,6% menor que o valor inicial presente na solução bombeada pela coluna. Para a coluna de BC de cana com  $Fe^0$ , a redução do Eh foi em 55, 6% e para o  $Fe^0$  foi de 60,3%. Essas diferenças se relacionam com a capacidade de alguns íons serem mais ou menos retidos em cada um desses materiais de recheio, pois dependendo do Eh verifica-se que os elementos presentes possuem maior ou menor tendência de adquirir elétrons, e dessa forma ficam ou não retidos nos grupos funcionais dos BCs e  $Fe^0$ . Na Figura 21 pode-se visualizar a variação desse parâmetro para os materiais reativos anteriormente citados.

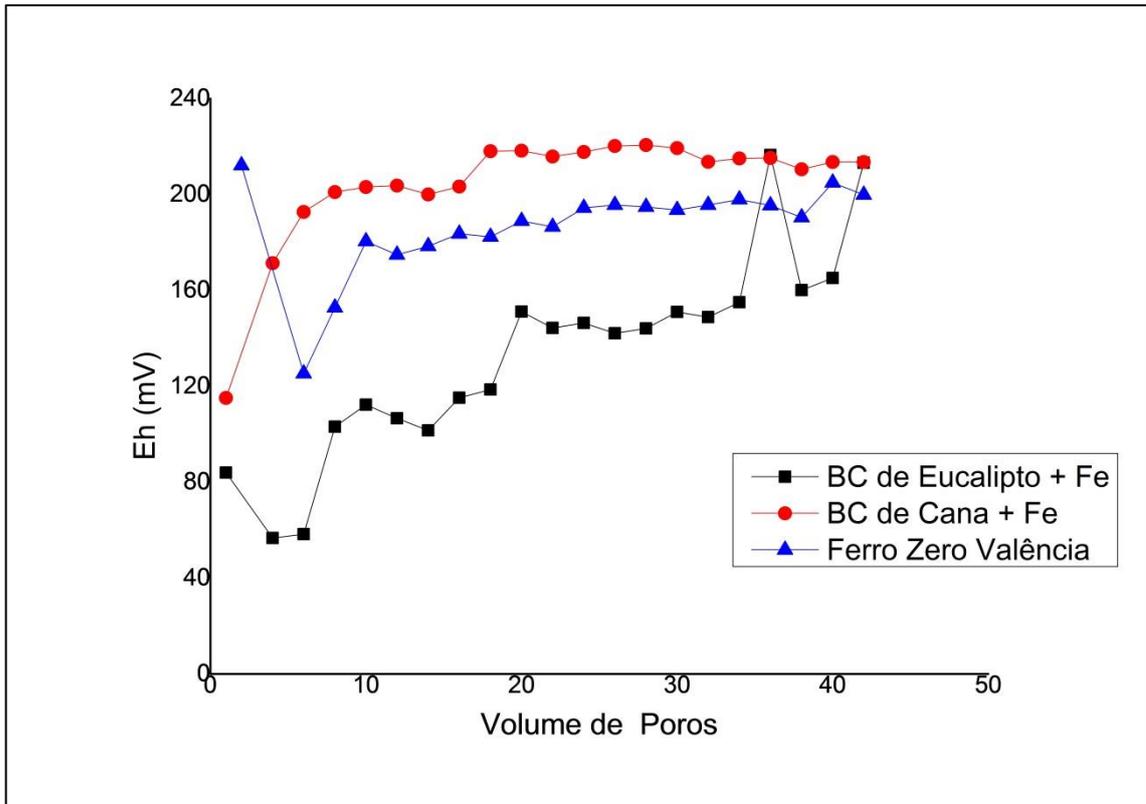


Figura 21 - Comportamento do Eh ao longo do ensaio de colunas com o BC de eucalipto e  $\text{Fe}^0$ , BC de cana e  $\text{Fe}^0$  e o  $\text{Fe}^0$

A diminuição desse parâmetro não pode ser relacionada com uma maior eficiência, pois cada espécie presente na DAM possui um comportamento químico distinto e esse fato pode não ocasionar a retenção do elemento.

A condutividade elétrica da solução final após o tratamento com apenas os BC de eucalipto e de cana resultaram em um padrão oscilatório, na faixa de 800 a 1100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Em média, o valor obtido para a condutividade elétrica da solução final foi de 952,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para o biocarvão de eucalipto, representando uma diminuição de 15,3% em relação à condutividade elétrica da DAM (1124  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Para o biocarvão de cana, o valor médio obtido foi de 997,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , o que representa um percentual de diminuição de 11,3% em relação à DAM bombeada inicialmente. Assim, como a condutividade elétrica está diretamente relacionada com a quantidade de íons em uma solução, infere-se que o biocarvão de eucalipto foi mais eficiente na remoção de íons do que o biocarvão de cana. A Figura 22 demonstra o comportamento do parâmetro condutividade elétrica ao longo do experimento.

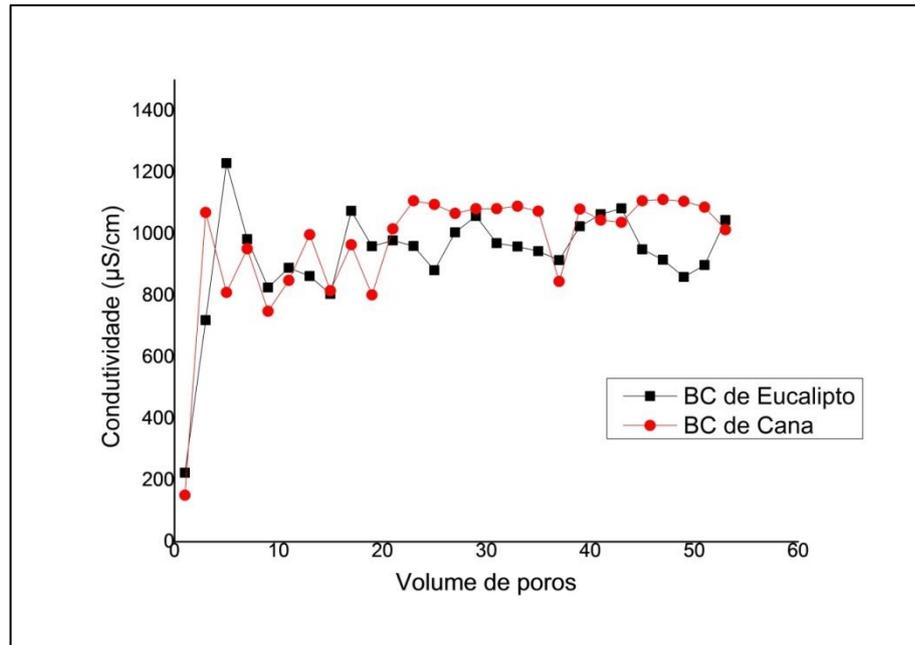


Figura 22 – Comportamento da condutividade elétrica ao longo dos experimentos de coluna com BC de eucalipto e BC de cana

Já em relação aos experimentos que utilizaram a associação com o  $\text{Fe}^0$ , observa-se um comportamento de maior estabilidade após certo período do experimento. No caso do biocarvão de eucalipto com o  $\text{Fe}^0$ , os valores de condutividade elétrica se mantiveram, em média,  $1296,2 \mu\text{S}/\text{cm}$ , nesse caso representando um aumento de 15,3% em relação a solução inicialmente bombeada. No caso da coluna com recheio de BC de cana e  $\text{Fe}^0$ , o valor médio de condutividade elétrica foi de  $1289,4 \mu\text{S}/\text{cm}$ , valor esse 14,7% maior do valor inicialmente bombeado. Por fim, a coluna que utilizou apenas  $\text{Fe}^0$  gerou um valor médio de  $1137,7 \mu\text{S}/\text{cm}$ , sendo a coluna que apresentou menor acréscimo de condutividade a solução final, representado por um percentual de apenas 1,2%. Infere-se, portanto, que o acréscimo do  $\text{Fe}^0$  apresentou um aumento nos valores de condutividade elétrica na solução final, conforme pode-se visualizar na Figura 23.

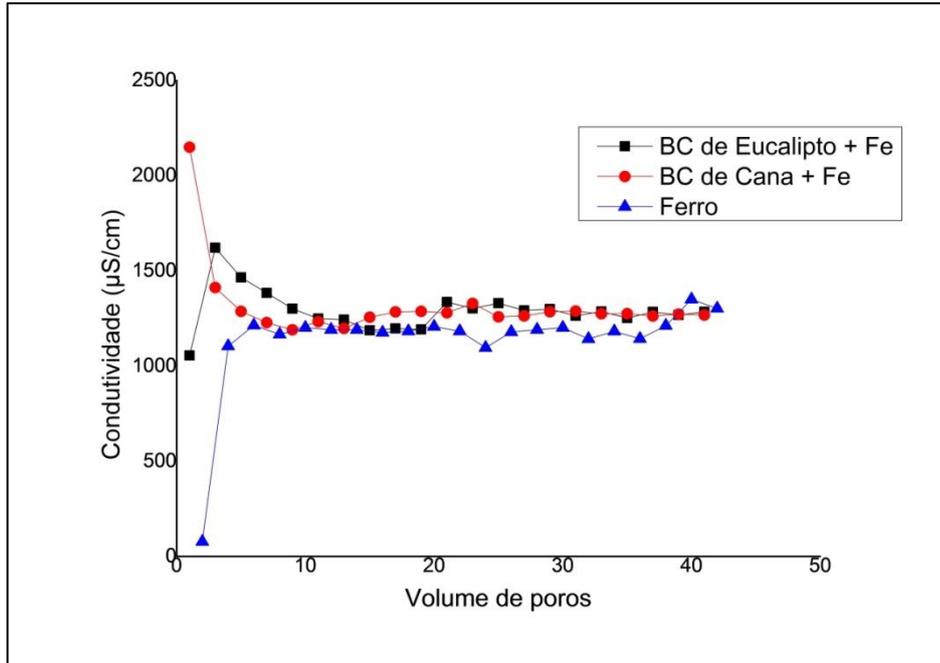


Figura 23 - Comportamento da condutividade elétrica ao longo dos experimentos de coluna com BC de eucalipto e  $Fe^0$ , BC de cana e  $Fe^0$  e apenas  $Fe^0$ .

Nas resoluções CONAMA 357/2005 e 430/2011, que dispõem sobre padrões de lançamentos de efluentes, a condutividade elétrica não é descrita como um padrão, não sendo possível descrever se os resultados para essa variável utilizando o experimento deste trabalho se adequam ao lançamento no meio ambiente segundo a legislação brasileira. Assim, analisando todas as colunas, a sequência que representa os melhores resultados para essa variável é BC de Eucalipto < BC de Cana <  $Fe^0$  < BC de Cana e  $Fe^0$  < BC de Eucalipto e  $Fe^0$ .

### 6.3.2. Retenção de íons

A retenção dos íons pelos materiais reativos é apresentada com base na massa total adicionada pelo volume de DAM que foi percolado na coluna subtraída da massa total encontrada nas soluções coletadas na coluna. Os resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Balanço de massa do tratamento da DAM pelos materiais reativos.

	Massa (mg)	Al	As	Ca	K	Mg	Mn	Na	Zn	U
<b>BCEuc</b>	adicionada DAM	208,0	1,5	151,9	17,3	11,3	114,5	6,4	22,6	7,95
	lixiviada	219,2	1,3	217,1	41,2	11,3	148,7	7,8	18,4	2,93
	retida	-11,2	0,2	-65,2	-23,9	0,0	-34,2	-1,4	4,1	5,02
	% retida	-5,4	<b>14,5</b>	-42,9	-138,8	-0,4	-29,9	-21,5	<b>18,4</b>	<b>63,11</b>
<b>BCCana</b>	Adicionada DAM	183,3	1,4	133,9	15,2	9,9	100,9	5,7	19,9	6,83
	lixiviada	202,3	1,2	169,0	37,0	11,0	131,2	6,2	16,8	5,44
	% retida	-19,0	0,1	-35,1	-21,8	-1,0	-30,3	-0,5	3,1	1,39
	% retida	-10,4	<b>10,8</b>	-26,2	-143,4	-10,5	-30,1	-9,5	<b>15,5</b>	<b>20,37</b>
<b>BCEuc</b> + <b>Fe<sup>0</sup></b>	adicionada DAM	147,5	1,1	107,7	12,2	8,0	81,2	4,5	16,0	5,50
	lixiviada	72,6	0,8	112,8	91,3	12,9	63,7	5,3	13,3	1,34
	retida	74,9	0,3	-5,1	-79,1	-4,9	17,4	-0,7	2,7	4,15
	% retida	<b>50,8</b>	<b>25,0</b>	-4,7	-646,5	-61,4	<b>21,5</b>	-16,4	<b>16,7</b>	<b>75,59</b>
<b>BCCana</b> + <b>Fe<sup>0</sup></b>	Adicionada DAM	123,3	0,9	90,1	10,2	6,7	67,9	3,8	13,4	4,60
	lixiviada	86,5	0,9	77,4	41,1	7,7	51,6	3,8	12,0	3,21
	retida	36,8	0,1	12,7	-30,9	-1,0	16,3	0,0	1,4	1,38
	% retida	<b>29,9</b>	<b>6,6</b>	<b>14,1</b>	-301,9	-15,6	<b>24,0</b>	-0,3	<b>10,1</b>	<b>30,07</b>
<b>Fe<sup>0</sup></b>	Adicionada DAM	150,7	1,1	110,1	12,5	8,2	83,0	4,6	16,4	5,62
	lixiviada	95,5	0,9	87,9	11,9	7,6	64,2	2,8	14,5	5,37
	retida	55,2	0,3	22,2	0,6	0,6	18,7	1,8	1,9	0,25
	% retida	<b>36,6</b>	<b>23,5</b>	<b>20,2</b>	<b>4,9</b>	<b>7,2</b>	<b>22,6</b>	<b>39,2</b>	<b>11,4</b>	<b>4,37</b>

[1] Os valores negativos na tabela representam elementos que saíram em concentrações maiores do que a solução de entrada, provavelmente por estarem tanto na DAM como nos materiais reativos. [2] massa lixiviada = massa total contida na solução coletada da coluna. [3] massa retida = massa adicionada pela DAM - massa lixiviada. [4] Th = todas as medidas após o tratamento se mostraram abaixo dos limites de detecção do equipamento.

O alumínio, presente em grandes concentrações no BC como também na DAM foi retido apenas nas colunas com a presença do Fe<sup>0</sup>, o que sugere que esse material foi o responsável pela retenção do elemento (Tabela 13 e Figura 24). O BCEuc com Fe<sup>0</sup> foi o

material com maior porcentagem de retenção, seguido do  $\text{Fe}^0$  e do  $\text{BCCana} + \text{Fe}^0$ . A retenção maior no  $\text{BCEuc} + \text{Fe}^0$  foi maior que no  $\text{BCCana} + \text{Fe}^0$ , pois o  $\text{BCCana}$  possui uma concentração 11,7 vezes maior de Al em sua composição. O fato da quantidade de material reativo ser maior na coluna com  $\text{BCEuc} + \text{Fe}^0$  (com 5 gramas de cada material reativo) deve ter favorecido o resultado para esse elemento.

Mesmo com a retenção, observando a Figura 24, a solução de saída está em desacordo com a Resolução CONAMA 357/2005, que permite o lançamento de apenas 0,1 mg/L de alumínio dissolvido no meio. Sendo que para esse elemento, o material pode trabalhar como uma etapa de primária de tratamento, sendo necessários outros procedimentos para a retenção do alumínio.

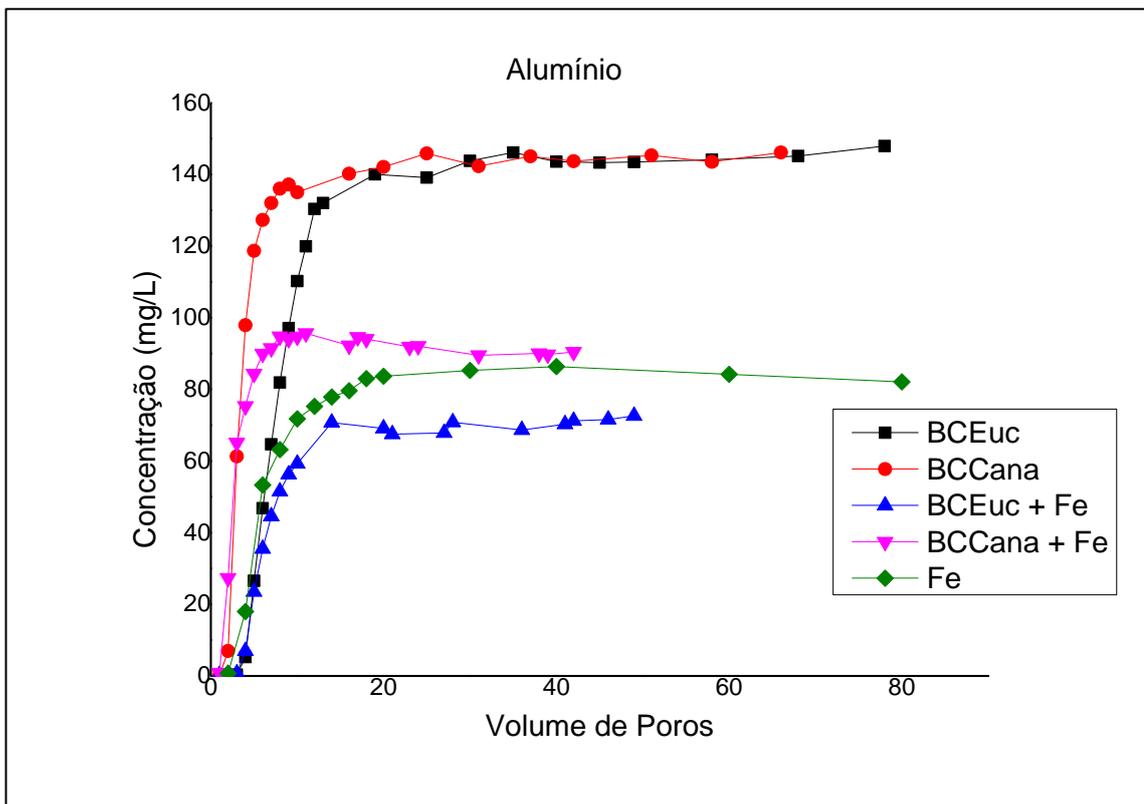


Figura 24 - Concentrações de alumínio na solução de saída das colunas após os tratamentos.

O arsênio foi retido em todos os materiais, e por, como foi indicado pela modelagem geoquímica, estar presente na forma +3 (arsenito) em sua maior parte na solução, forma inorgânica e mais tóxica ao ambiente e saúde, esse resultado se mostra muito significativo (Tabela 12). No experimento a eficiência de retenção em massa do elemento é dada pela sequência  $\text{Fe}^0 > \text{BCEuc} + \text{Fe}^0 > \text{BCEuc} > \text{BCCana} > \text{BCCana} + \text{Fe}^0$ .

Porém, analisando o padrão de lançamento dado pela Resolução CONAMA 430/2011, o valor máximo permitido é de 0,5 mg/L de As. Observando a Figura 25, temos que as soluções de saída se mantiveram no valor máximo permitido por 8 VPs para o BCEuc, 3 VPs para o BCCana, 9 VPs para o BCEuc + Fe<sup>0</sup>, 3 VPs para o BCCana + Fe<sup>0</sup> e 6 VPs para o Fe<sup>0</sup>. Com esses dados tem-se que a capacidade de tratamento do As é de 34,8 L/kg de BCEuc, 13,6 L/kg de BCCana, 22 L/kg de BCEuc + Fe<sup>0</sup>, 7,1 L/kg de BCCana + Fe<sup>0</sup> e 18,2 L/kg de Fe<sup>0</sup>. Nesse caso, a material mais eficiente foi o BCEuc capaz de manter a solução de saída abaixo do valor máximo estabelecido por mais volumes de poros.

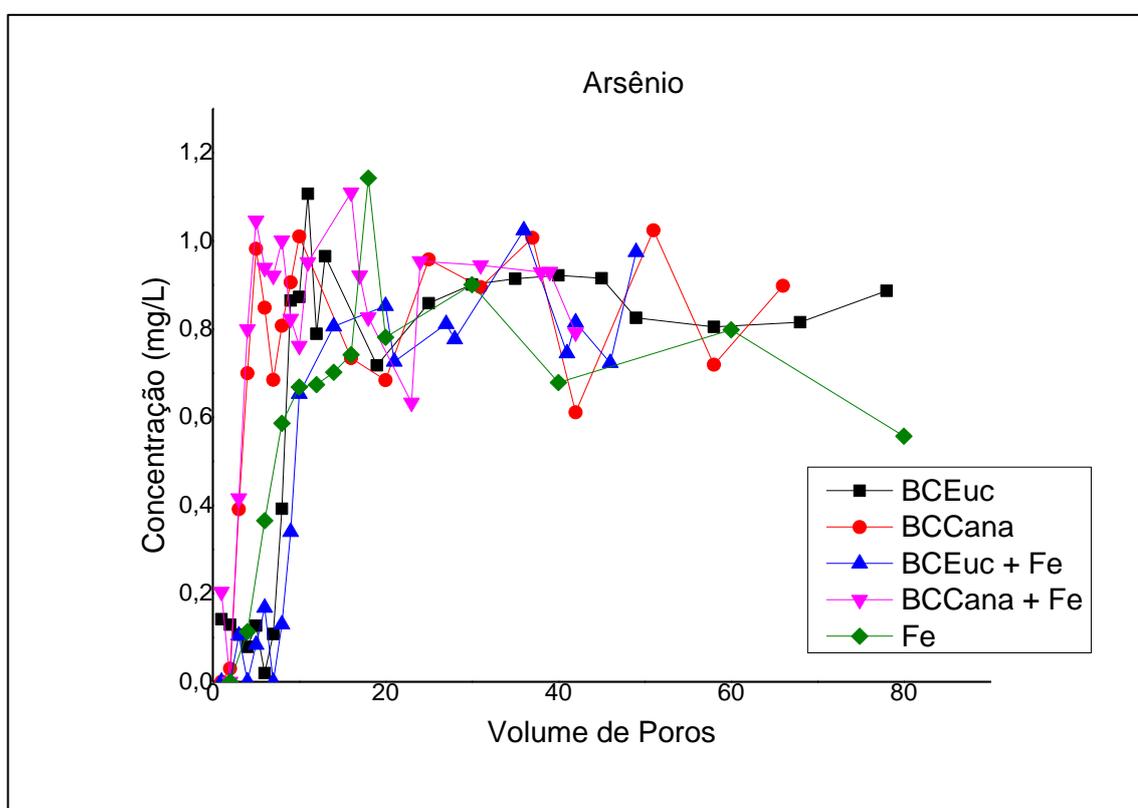


Figura 25 - Concentrações de arsênio na solução de saída das colunas após os tratamentos.

O cálcio, assim como o alumínio, somente ficou retido nas colunas com a presença do Fe<sup>0</sup> (Figura 26 e Tabela 12). Porém, nesse caso, ocorreu menor saída desse íon no BCCana pois há 43% a mais de cálcio na composição do BCEuc. Para esse elemento não há na legislação um valor máximo de lançamento no meio natural, assim, os materiais mais eficientes foram Fe<sup>0</sup> > BCCana + Fe<sup>0</sup> > BCEuc + Fe<sup>0</sup>.

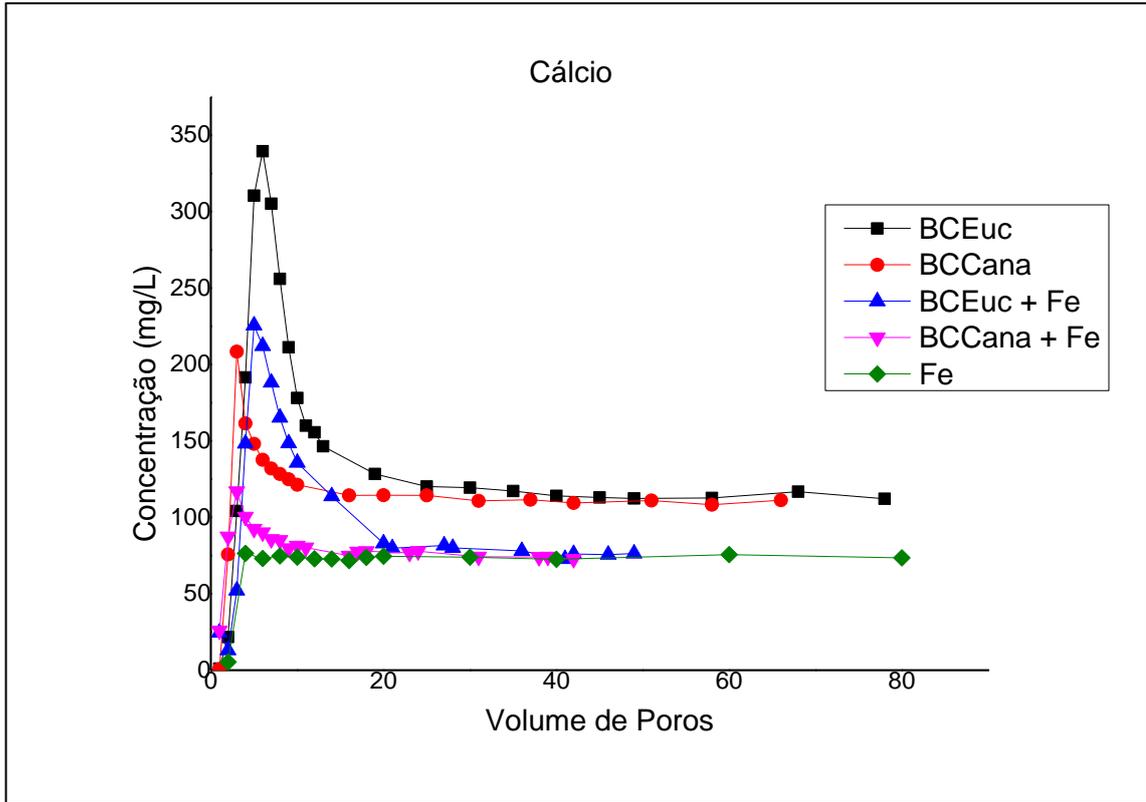


Figura 26 - Concentrações de cálcio na solução de saída das colunas após os tratamentos.

O potássio é encontrado em concentrações elevadas nos BCs e também está presente na DAM. Esse elemento foi encontrado em todas as soluções de saída das colunas, em concentrações muito mais elevadas que as do efluente inicial (Tabela 12 e Figura 27). Na coluna de  $Fe^0$  a saída do potássio pode ter ocorrido por meio de trocas iônicas entre as espécies por competição pelos sítios reativos do material.

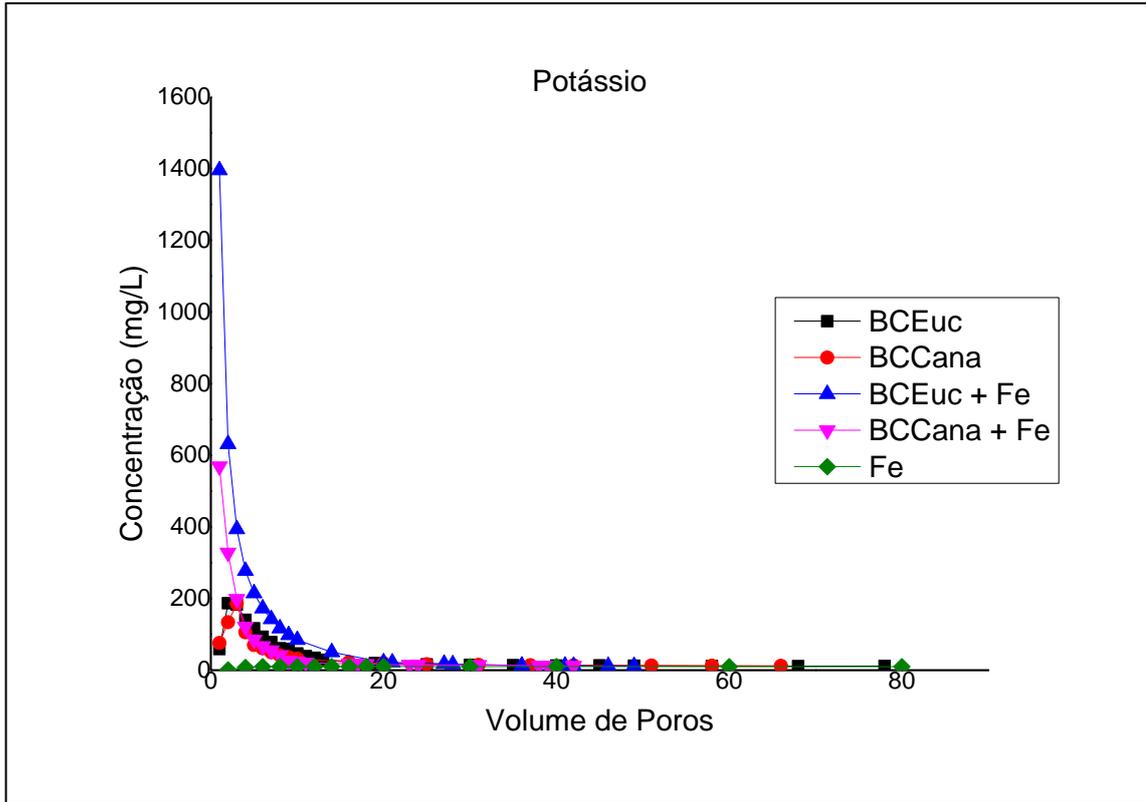


Figura 27 - Concentrações de potássio na solução de saída das colunas após os tratamentos.

Ocorreu a retenção do magnésio em apenas dois materiais, o BCEuc e o  $Fe^0$ , porém em baixas porcentagens de retenção pois esse elemento também foi encontrado em altas concentrações no BC (Tabela 12 e Figura 28). Porém com a associação dos dois materiais, que foram capazes de reter esse material, a coluna de BCEuc +  $Fe^0$  apresentou a maior lixiviação desse elemento na solução de saída.

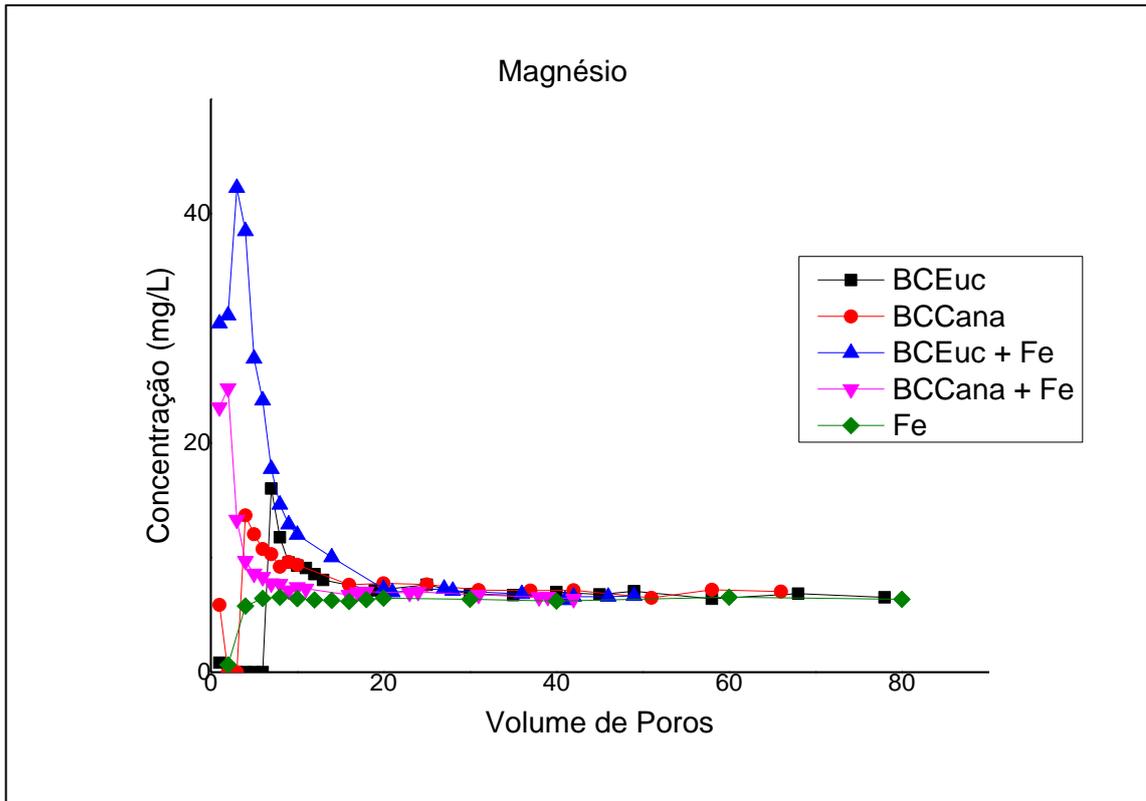


Figura 28 - Concentrações de magnésio na solução de saída das colunas após os tratamentos.

O manganês apresentou retenção em todas as colunas, com destaque para as colunas que possuíam  $\text{Fe}^0$  como material reativo associado (Tabela 12 e Figura 29). Apesar das taxas de retenção serem medianas, observando o quanto a coluna conseguiu manter a solução com a concentração de Mn dentro do requerido pela Resolução CONAMA 430/2011 (valor máximo de 1 mg/L de Mn dissolvido), temos que a coluna de BCEuc manteve o valor por 5 VPs, a de BCCana por 2 VPs, a de BCEuc +  $\text{Fe}^0$  por 3 VPs, e as colunas de BCCana +  $\text{Fe}^0$  e apenas  $\text{Fe}^0$  nas quais o primeiro VP já se apresentou com uma concentração maior que o estipulado pela legislação.

Observando a eficiência por meio do valor máximo dado pela legislação o BCEuc se apresentou como o material mais eficiente, apesar da sua retenção em massa ser menor, gerando uma taxa de tratamento de até 21,8 L de DAM/kg de BCEuc.

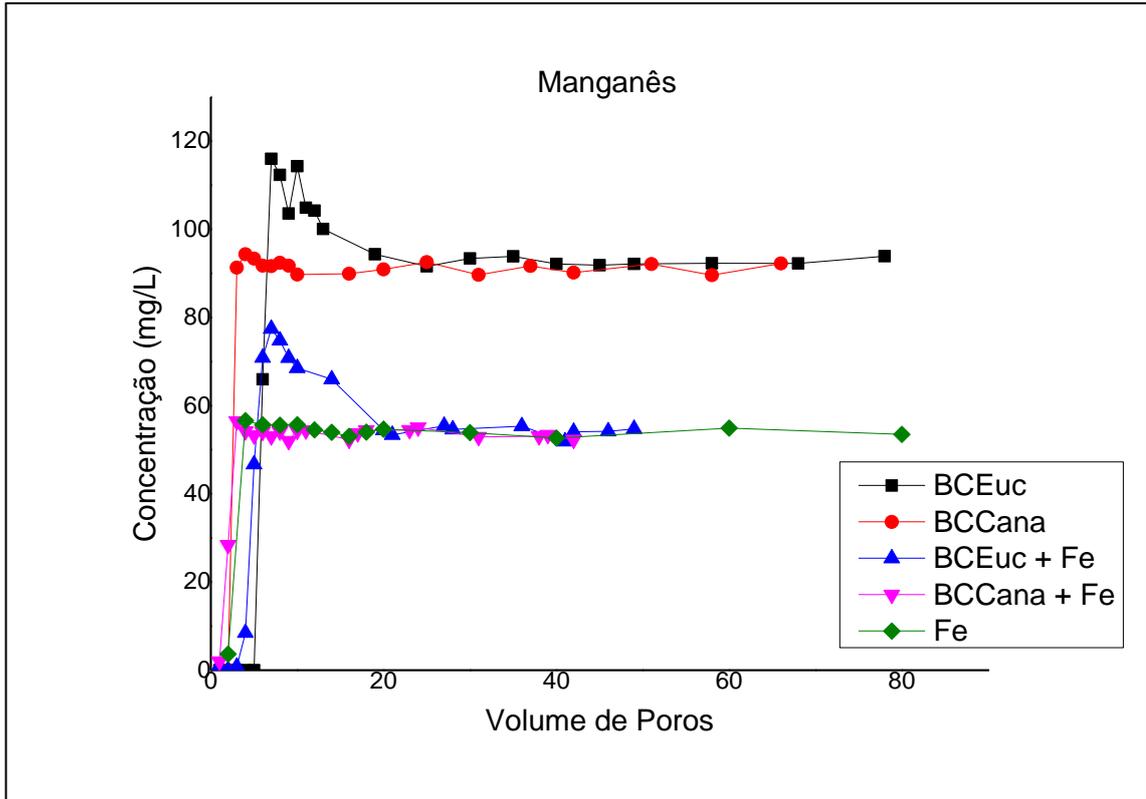


Figura 29 - Concentrações de manganês na solução de saída das colunas após os tratamentos.

Devido à presença em altas concentrações no BC do sódio houve a lixiviação de uma massa maior desse elemento nas soluções de saída em todas as colunas, exceto na de  $Fe^0$ , onde foi retido (Figura 30). Esse elemento não possui um valor máximo para o seu lançamento em nenhuma das Resoluções CONAMA.

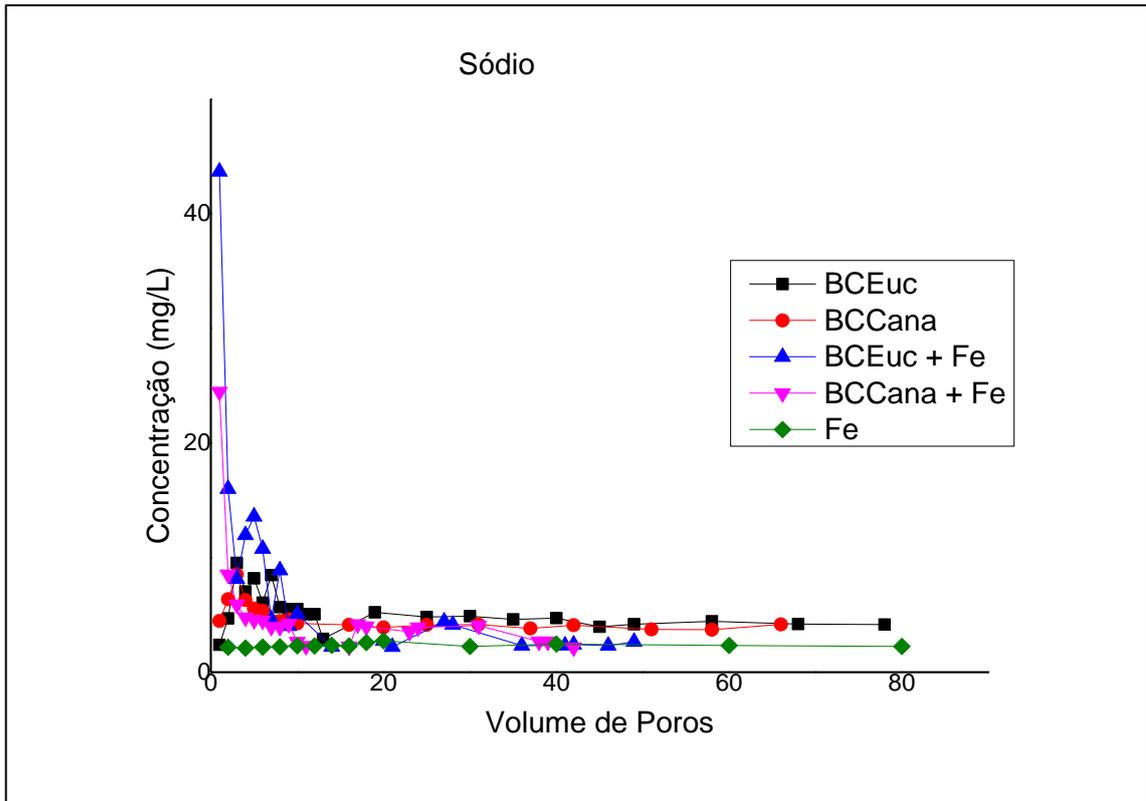


Figura 30 - Concentrações de sódio na solução de saída das colunas após os tratamentos.

O zinco foi retido em todas as colunas, porém em porcentagens pequenas como visualizado na Tabela 12 e Figura 31. Tendo como base o valor máximo para o lançamento desse efluente no meio (5,0 mg/L pela Resolução CONAMA 430/2011), têm-se que as soluções de saída se mantiveram dentro do valor máximo por 7 VPs para BCEuc, 2 VPs para o BCCana, 7 VPs para BCEuc + Fe<sup>0</sup>, 2 VPs para o BCCana + Fe<sup>0</sup> e 2 VPs para o Fe<sup>0</sup>. Assim, os materiais mais eficientes, que conseguiram manter a solução de saída dentro do valor máximo por mais tempo, foram o BCEuc com uma capacidade de tratamento de 30,5 L de DAM/kg BCEuc e 16,7 L de DAM/kg de BCEuc + Fe<sup>0</sup>.

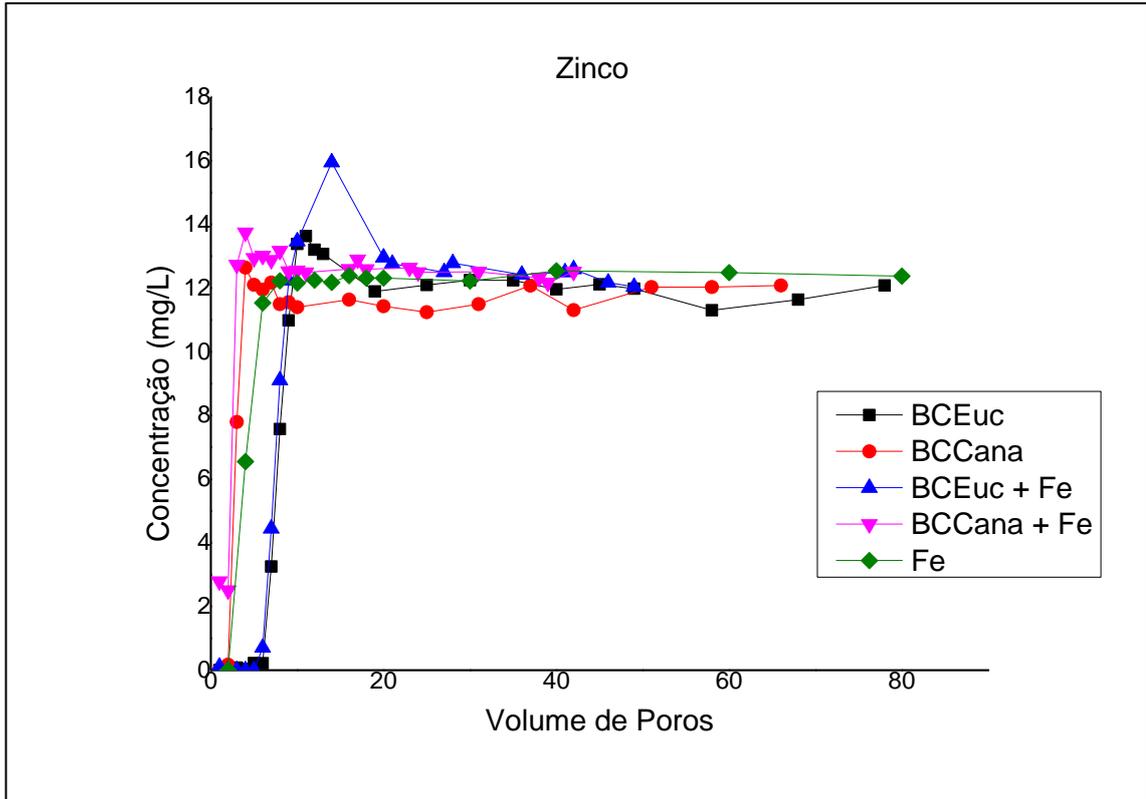


Figura 31 - Concentrações de zinco na solução de saída das colunas após os tratamentos.

A massa de urânio foi retida em quantias favoráveis, principalmente para o BCEuc e o BCEuc + Fe<sup>0</sup> (Tabela 12 e Figura 32). De acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, o valor máximo permitido para esse elemento é de 0,02 mg/L, e observando os dados obteve-se que as colunas mantiveram esse valor por 13 VPs para o BCEuc, 3 VPs para o BCCana, 14 VPs para o BCEuc + Fe<sup>0</sup>, 2 VPs para o BCCana + Fe<sup>0</sup> e 2 VPs para o Fe<sup>0</sup> apenas. Assim, os materiais mais eficientes na remoção do U foram o BCEuc e o BCEuc + Fe<sup>0</sup>, com taxas de tratamento de 56,6 L de DAM/kg de BCEuc e 34,2 L de DAM/kg de BCEuc + Fe<sup>0</sup>.

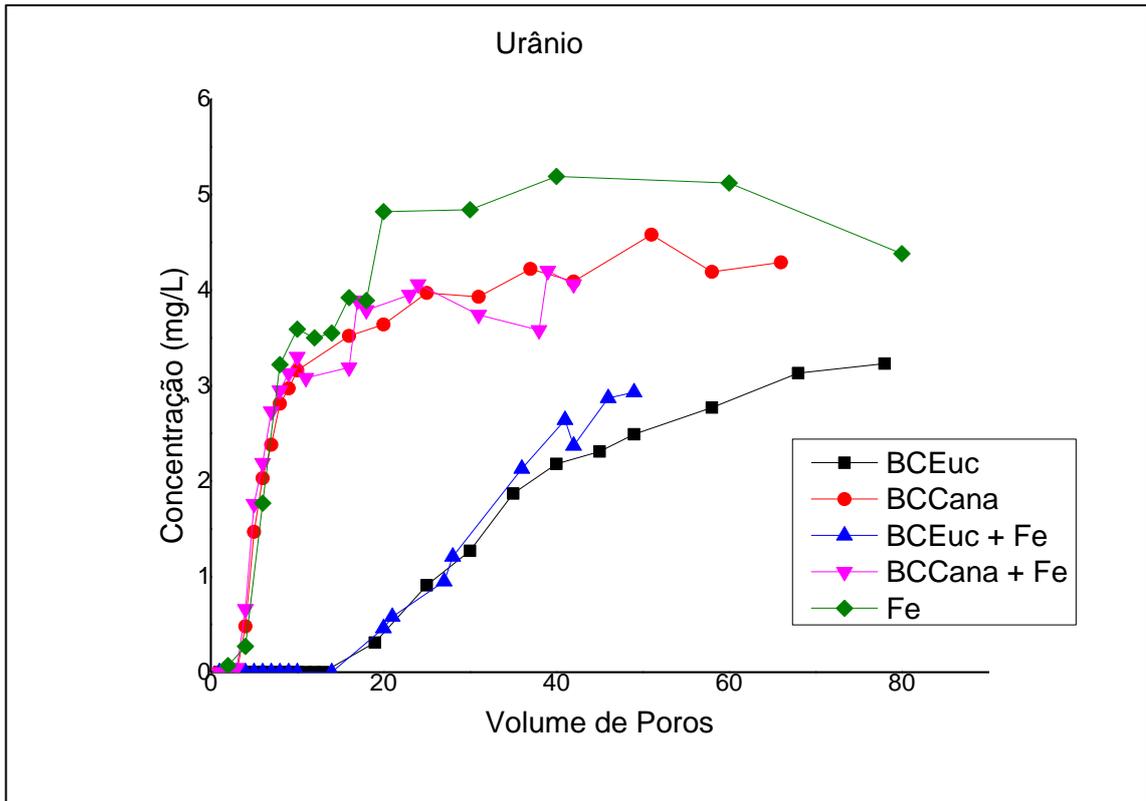


Figura 32 - Concentrações de urânio na solução de saída das colunas após os tratamentos.

Em relação ao tório, todas as soluções de saída analisadas apresentaram um valor abaixo dos limites de detecção do ICP-MS utilizado no experimento ( $<0,05$ ), assim pode-se inferir que o tratamento para esse elemento foi eficiente, gerando até 100% de remoção desse elemento do meio.

### 6.3.3. Identificação de compostos cristalino com DRX

Os compostos cristalinos identificados nas amostras das colunas por meio da difração de raios-x variaram de acordo com o material reativo empregado (Tabela 14). Nas colunas contendo apenas biocarvão e areia (BCEuc e BCCana) houve a identificação apenas do quartzo (BCEuc) e na coluna BCCana de quartzo e pirocroita ( $Mn(OH)_2$ ). Nas colunas contendo biocarvão, ferro metálico e areia (BCEuc +  $Fe^0$  e BCCana +  $Fe^0$ ) foram encontrados quartzo, lepdocrocita ( $FeO(OH)$ ), goethita ( $FeO(OH)$ ), e pirocroita. Na coluna contendo areia e ferro metálico ( $Fe^0$ ) foram identificados quartzo, lepdocrocita, pirocroita e ferro metálico.

Nas colunas que foram usadas como controle do experimento contendo biocarvão e areia (BCEuc e BCCana) foram identificados apenas quartzo e na coluna que continha areia e ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ) foram encontrados quartzo, lepidocrocita, goethita e magnetita.

Tabela 14: Sólidos cristalinos identificados por meio da difração de raios X nos materiais reativos após o tratamento da DAM.

Material reativo	CC	Quartzo	Lepdocrocita	goethita	Pyrochroite	grafite	Fe	magnetita
BCEuc	1	x			?			
BCCana	2	x			?			
Areia	3	x						
BCEuc - Branco	4	x						
BCCana - Branco	5	x						
BCEuc + $\text{Fe}^0$	6	x	x	x	x			
BCCana + $\text{Fe}^0$	7	x	x	x	x	?		?
Areia + $\text{Fe}^0$	8	x	x	x	x		?	
Areia + $\text{Fe}^0$ - branco	9	x	x	x				?

? = aparecimento de alguns picos que evidenciam uma probabilidade do aparecimento da estrutura cristalina. x = presença de picos que evidenciam a presença de compostos cristalinos com estruturas semelhantes aos minerais indicados

#### 6.3.4. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

As colunas C4 e C5, que foram o branco do experimento, foram preenchidas por BCEuc+areia e BCCana+areia respectivamente. Nestas colunas houve apenas a percolação de água. Nos espectros de IV das misturas biocarvão+areia (Figura 33) das colunas C4 e C5 se observa a supressão das absorções pelos grupos funcionais OH ( $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ ), CH ( $2916 \text{ cm}^{-1}$ ) e C=C ( $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ ). Os únicos grupos funcionais observados na mistura foram C=C e C=O ( $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ). Abaixo de  $1250 \text{ cm}^{-1}$  as assinaturas espectrais observadas nas misturas há uma superposição das absorções dos grupos C=C, C-O-C, OH entorno de  $1060 \text{ cm}^{-1}$  e Si-O-Si da areia.

Nas colunas C1 e C2, nas quais houve a lixiviação da DAM, os espectros de IV apresentaram as mesmas assinaturas das colunas branco C4 e C5, sem a supressão ou surgimento de novos picos de absorbância (Figura 33).

Nas colunas C6 e C7 o acréscimo de Fe<sup>0</sup> os espectros de IV foram semelhantes até 1200 cm<sup>-1</sup>, abaixo deste número de onda houve a redução do pico de absorção em ~1100 cm<sup>-1</sup> e a supressão nos picos abaixo deste número de onda (Figura 33).

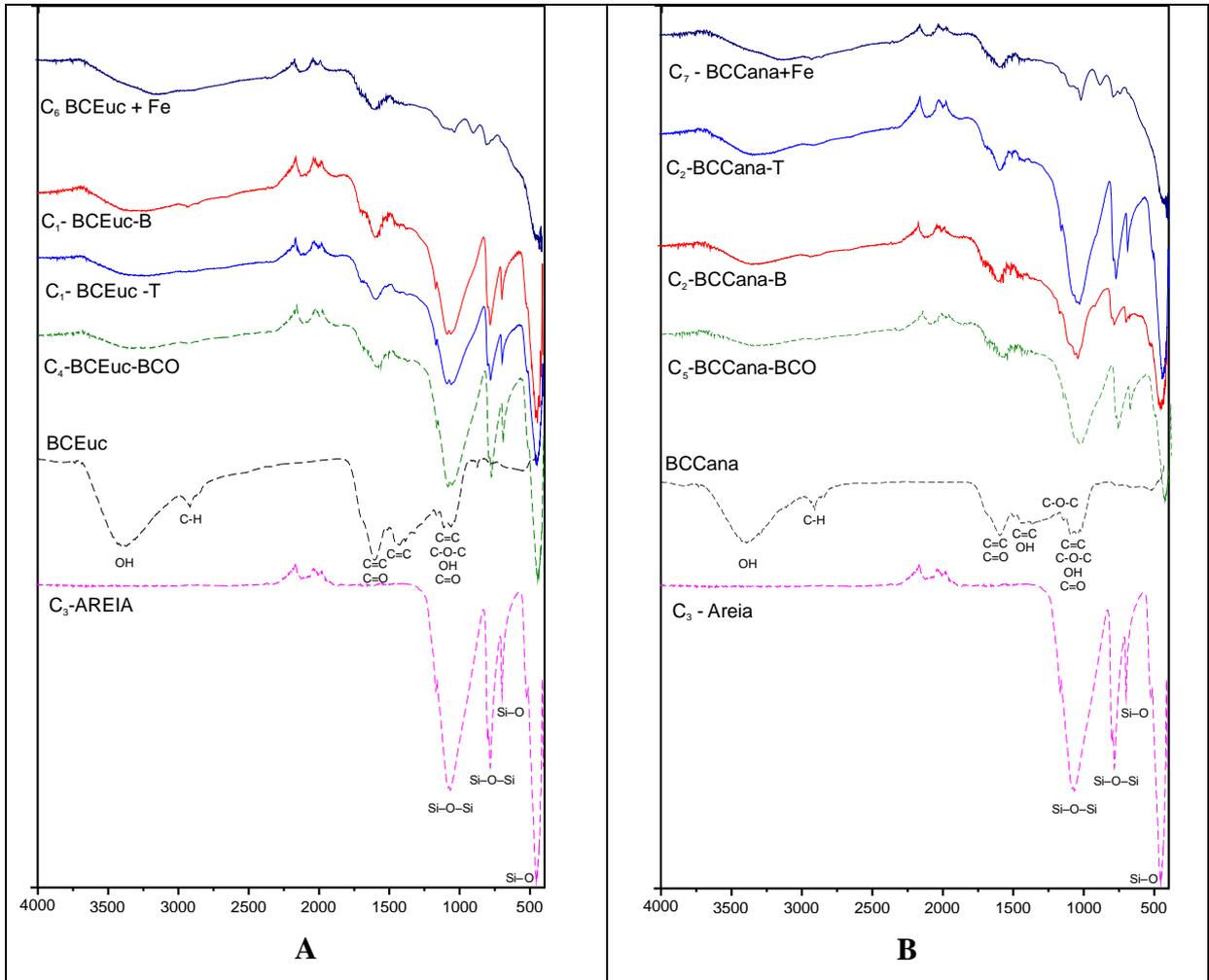


Figura 33: Interferogramas das colunas que usaram como material reativo BCEuc (A) e BCCana (B) dos materiais reativos

### 6.3.5. MEV

Nas porções das amostras de BCs e Fe<sup>0</sup>, após o experimento de colunas foram visualizados a presença de alguns cristais não detectados pela difração de raios X em virtude de sua pequena quantidade nas amostras.

### 6.3.5.1. Coluna de BCEuc

Na base da coluna (Figura 34) foi encontrado um cristal com os elementos O, S e Ca, cujas proporções são similares a de um sulfato de cálcio (P1 e P2) provavelmente hidratado. O terceiro cristal visualizado na imagem possui também a composição similar a de um sulfato de cálcio, porém com a presença do fósforo representando alguma impureza (P3).

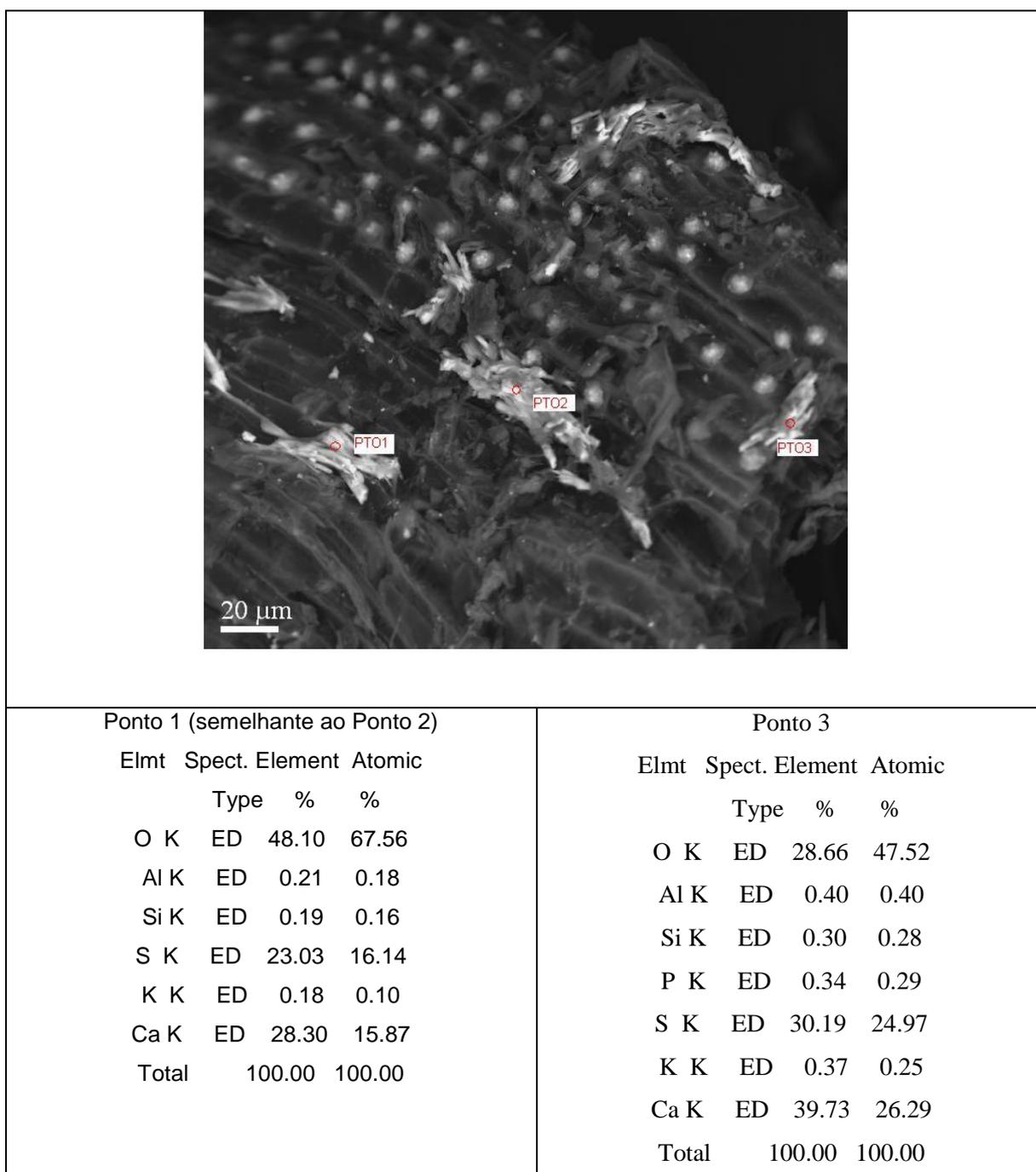
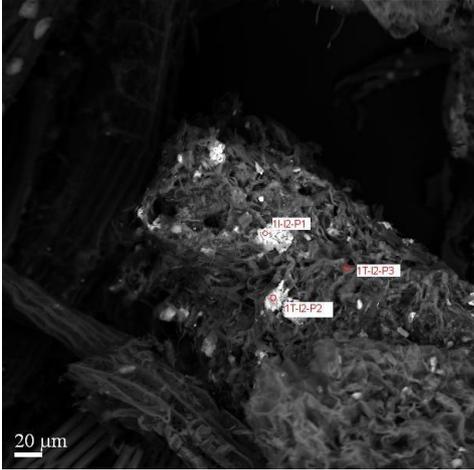


Figura 34 - Imagens de elétrons retroespalhados da base da coluna com **BCEuc** mostrando estruturas vegetais preservadas, os ornamentos de  $\text{SiO}_2$  (pequenas esferas no interior das estruturas) e os pontos da análise quantitativa de sólidos precipitados após o tratamento da DAM.

No topo da coluna foram encontrados precipitados contendo O, Si, S, K, Ca, La e Ce (Figura 35, pontos P1 e P2). Provavelmente o Si e o O devam ser de um cristal de quartzo, enquanto os demais elementos formem outro precipitado. Foram identificados ainda precipitados contendo Ba, S e O como principais elementos (Figura 35, ponto P2).



Ponto 1					Ponto 2					Ponto 3				
Elmt	Spect.	Element	Atomic		Elmt	Spect.	Element	Atomic		Elmt	Spect.	Element	Atomic	
		Type	%	%			Type	%	%			Type	%	%
O	K	ED	30.58	50.50	O	K	ED	23.38	46.03	C	K	ED	92.18	97.05
Si	K	ED	20.96	19.72	Na	K	ED	0.35	0.47	Al	K	ED	2.34	1.09
S	K	ED	19.13	15.76	Al	K	ED	0.93	1.09	S	K	ED	2.98	1.18
K	K	ED	4.32	2.92	Si	K	ED	0.44	0.49	K	K	ED	0.55	0.18
Ca	K	ED	13.56	8.94	S	K	ED	25.02	24.58	Ca	K	ED	0.59	0.18
La	L	ED	6.51	1.24	K	K	ED	6.98	5.62	Mn	K	ED	0.88	0.20
Ce	L	ED	4.95	0.93	Ca	K	ED	21.02	16.52	Fe	K	ED	0.49	0.11
Total			100.00	100.00	Sr	L	ED	1.88	0.68	Total			100.00	100.00
					La	L	ED	11.03	2.50					
					Ce	L	ED	8.97	2.02					
					Total			100.00	100.00					

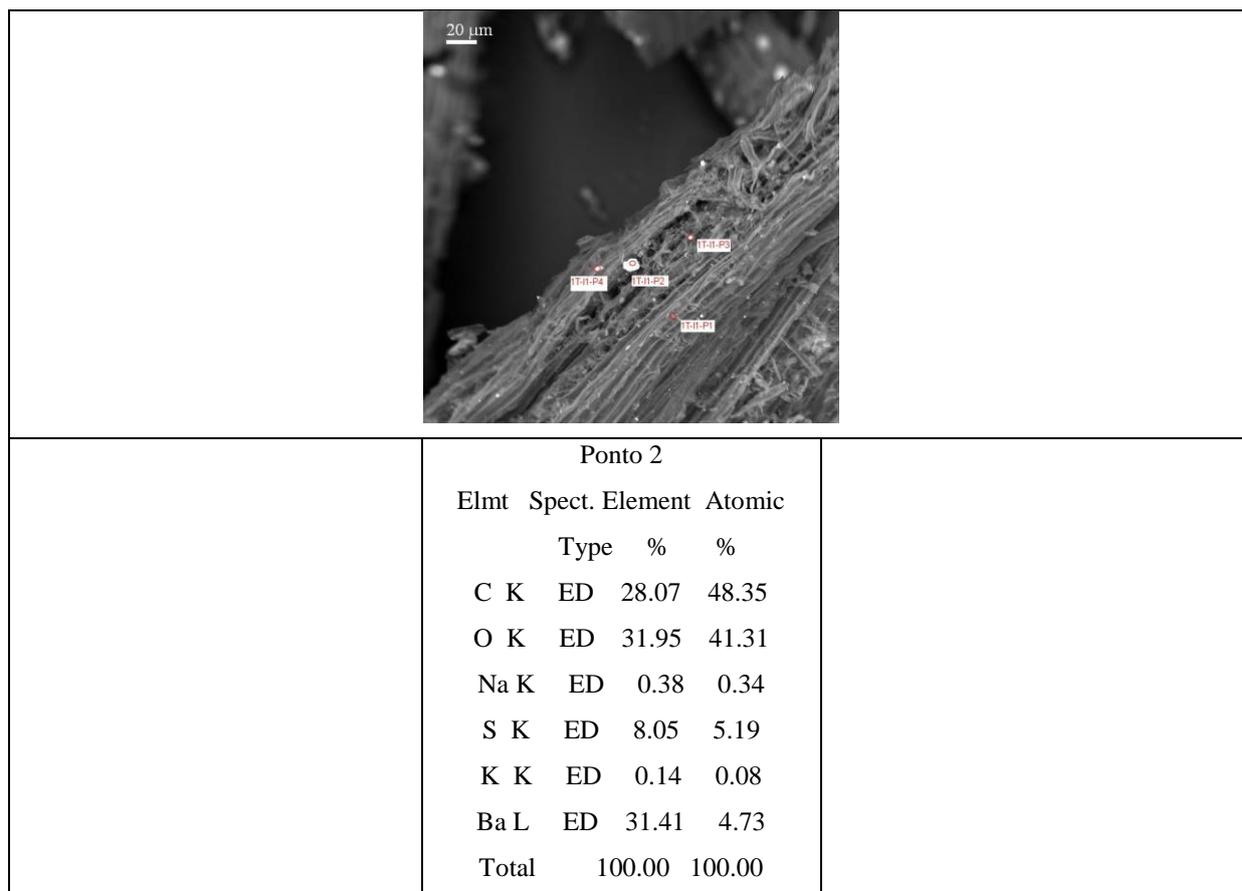


Figura 35 - Imagens de elétrons retroespalhados do topo da coluna com **BCEuc** mostrando estruturas vegetais preservadas, e os pontos da análise quantitativa de sólidos precipitados após o tratamento da DAM.

### 6.3.5.2. Coluna de BCCana

Na coluna contendo bagaço de cana foram encontrados na sua base precipitados contendo Ca, S e O (Figura 36). No topo foram identificados precipitados (Figura 37, ponto P1) contendo elementos terras raras como La, Ce e Nd, além de C, O, P e Ca. Outros precipitados encontrados apresentaram composições contendo como elementos principais C, O, S, K e Ca (Figura 37, ponto P2) e C, O, Si, S, K e Fe (Figura 37, ponto P3).

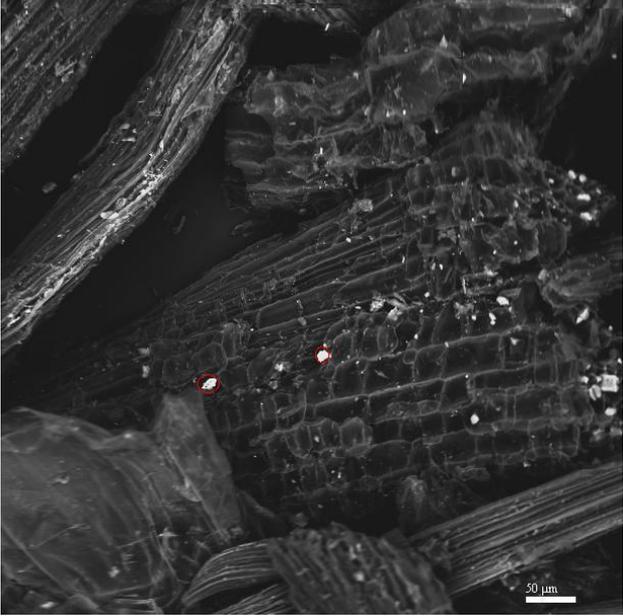
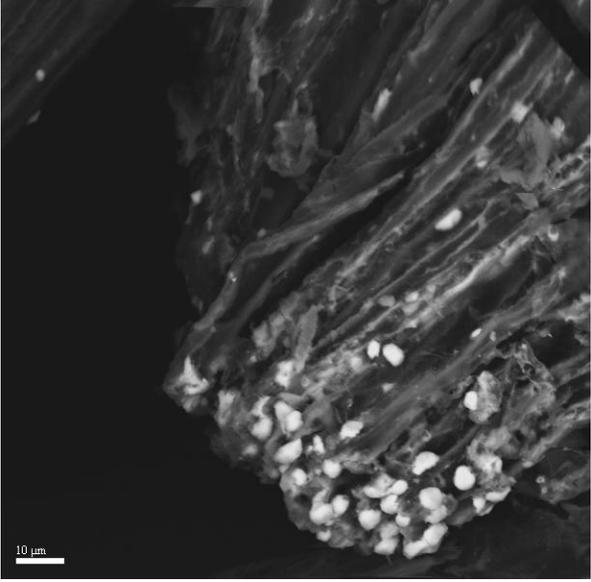
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Elmt</th> <th>Spect.</th> <th>Element</th> <th>Atomic %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td> <td>K</td> <td>ED</td> <td>6.98</td> <td>10.92</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>K</td> <td>ED</td> <td>61.94</td> <td>72.78</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>K</td> <td>ED</td> <td>14.59</td> <td>8.56</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>K</td> <td>ED</td> <td>16.50</td> <td>7.74</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Total</td> <td>100.00</td> <td>100.00</td> </tr> </tbody> </table>	Elmt	Spect.	Element	Atomic %	Atomic %	C	K	ED	6.98	10.92	O	K	ED	61.94	72.78	S	K	ED	14.59	8.56	Ca	K	ED	16.50	7.74	Total			100.00	100.00
Elmt	Spect.	Element	Atomic %	Atomic %																											
C	K	ED	6.98	10.92																											
O	K	ED	61.94	72.78																											
S	K	ED	14.59	8.56																											
Ca	K	ED	16.50	7.74																											
Total			100.00	100.00																											
	<p style="text-align: center;">CaSO<sub>4</sub></p>																														

Figura 36 - Imagens de elétrons retroespalhados da base da coluna com **BCCana** mostrando estruturas vegetais preservadas e os pontos da análise quantitativa de sólidos precipitados após o tratamento da DAM.

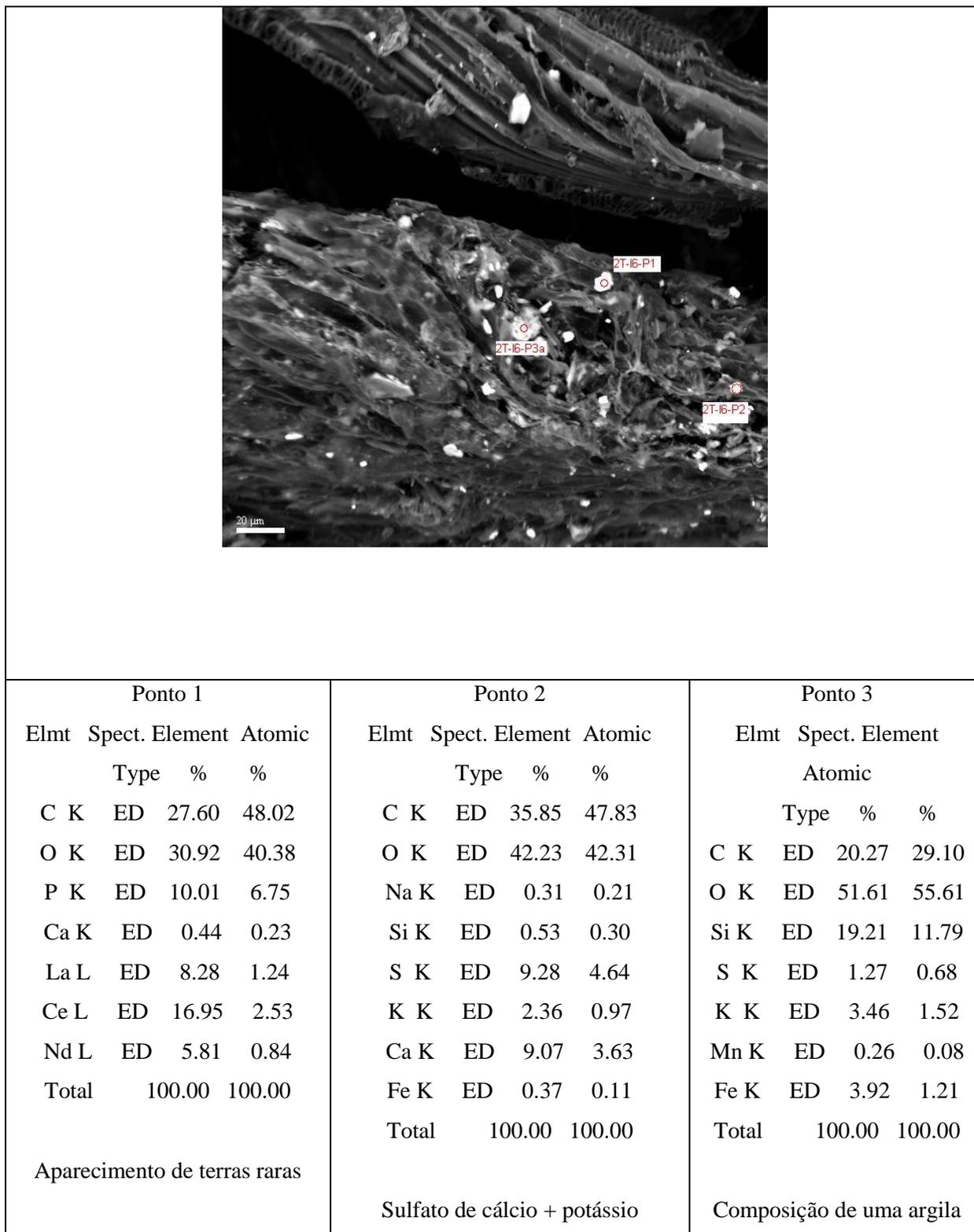


Figura 37 - Imagens de elétrons retroespalhados do topo da coluna com **BCCana** mostrando estruturas vegetais preservadas e os pontos da análise quantitativa de sólidos precipitados após o tratamento da DAM.

### 6.3.5.3. Coluna de BCEuc + Fe<sup>0</sup>

A presença do Fe<sup>0</sup> no material reativo da coluna proporcionou a precipitação de oxihidróxidos de ferro sobre o biocarvão de casca de eucalipto, conforme pode ser observado na Figura 38, formando placas, agregados granulares ou aciculares.

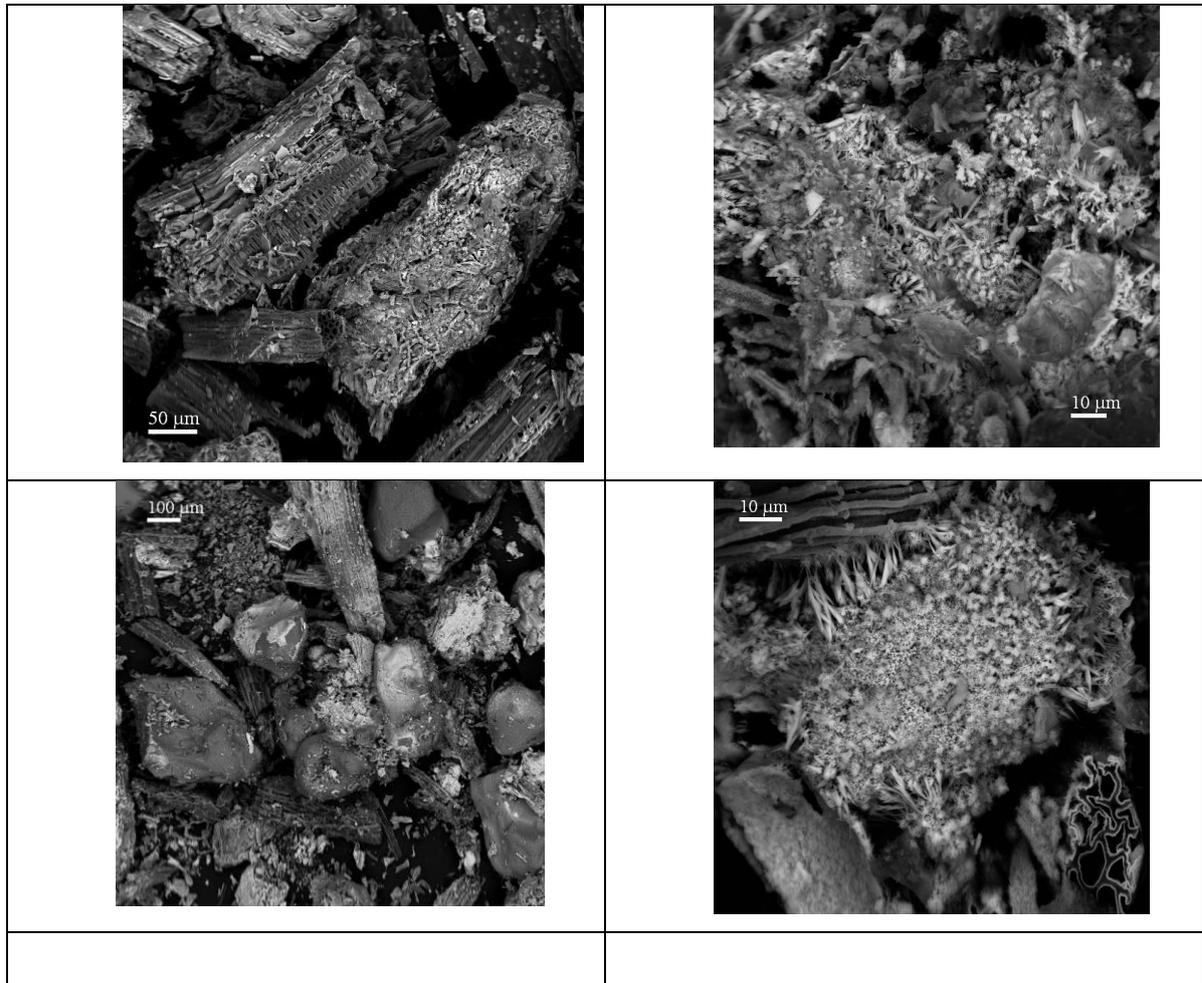
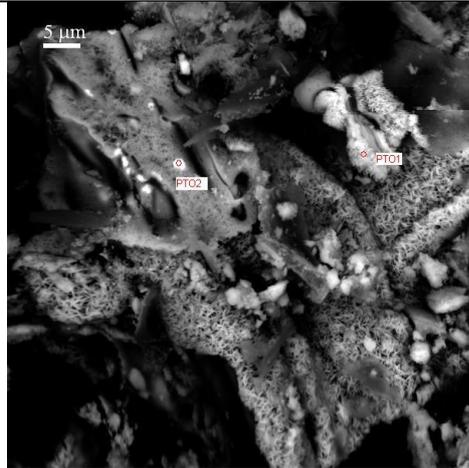


Figura 38 - Imagens de elétrons retroespalhados da base da coluna com **BCEuc+Fe** mostrando estruturas vegetais preservadas e os desenvolvimentos dos óxidos de Fe precipitados após o tratamento da DAM.

Na análise dos precipitados no topo da coluna foram identificados na Figura 39 Fe e O (ponto 1), C, Ca, Fe La, Ce e Nd (ponto 2). Nos grânulos (Figura 39) foram encontrados C, O e Fe.



6T – I1

Ponto 1

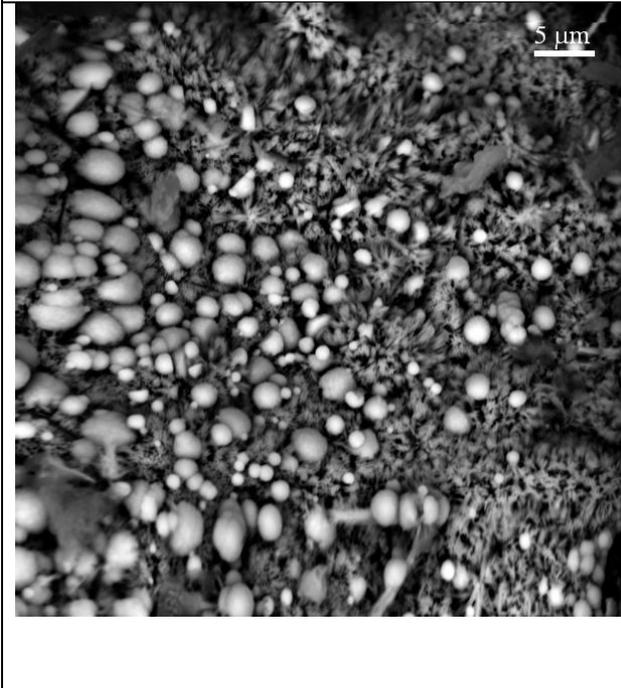
Elmt	Spect.	Element	Atomic
	Type	%	%
O	K	ED	4.78 14.83
Al	K	ED	0.21 0.38
Si	K	ED	0.36 0.64
Fe	K	ED	94.65 84.15
Total			100.00 100.00

Cobertura de óxido de ferro no grão

Ponto 2

Elmt	Spect.	Element	Atomic
	Type	%	%
C	K	ED	19.16 58.79
Al	K	ED	0.14 0.20
Ca	K	ED	1.44 1.32
Fe	K	ED	47.41 31.29
La	L	ED	18.23 4.84
Ce	L	ED	11.03 2.90
Nd	L	ED	2.59 0.66
Total			100.00 100.00

Associado ao óxido de Fe aparece os elementos terras raras



6T – I4

Ponto 1 – Agulhas

Elmt	Spect.	Element	Atomic
	Type	%	%
C	K	ED	12.49 23.43
O	K	ED	40.76 57.39
Al	K	ED	0.25 0.21
Si	K	ED	0.45 0.36
S	K	ED	0.11 0.08
Mn	K	ED	0.20 0.08
Fe	K	ED	45.73 18.45
Total			100.00 100.00

Ponto 2 – Nódulos

Elmt	Spect.	Element	Atomic
------	--------	---------	--------

	Type	%	%
	C K ED	9.38	20.33
	O K ED	32.13	52.30
	Si K ED	0.20	0.19
	Fe K ED	58.29	27.18
	Total	100.00	100.00

Figura 39 - Imagens de elétrons retroespalhados do topo da coluna com **BCEuc+Fe** mostrando estruturas vegetais preservadas e os pontos da análise quantitativa de sólidos precipitados após o tratamento da DAM.

#### **6.3.5.4. Coluna de BCCana + Fe<sup>0</sup>**

Na coluna contendo biocarvão de bagaço de cana e ferro metálico foram encontrados apenas precipitados de oxido-hidróxidos de ferro precipitados sobre os cristais de quartzo, sobre o biocarvão e crescendo nos poros da mistura (Figura 40).



Figura 40 - Imagens de elétrons retroespalhados da base da coluna com **BCCana+Fe** mostrando estruturas vegetais preservadas e os desenvolvimentos dos óxidos de Fe precipitados após o tratamento da DAM e cristais de quartzo.

#### **6.3.5.5. Coluna de Fe<sup>0</sup>**

Os precipitados encontrados na coluna contendo apenas o Fe<sup>0</sup> como material reativo ocorreram na forma de placas depositadas sobre os cristais de quartzo e agregados na forma

de agulhas (Figura 41). Em alguns destes precipitados foram identificados C, O, Al, Si, S e Fe (Figura 41 ponto P1); C, O, Al, Si, S, Mn e Fe (Figura 41, pontos P2 e P3).

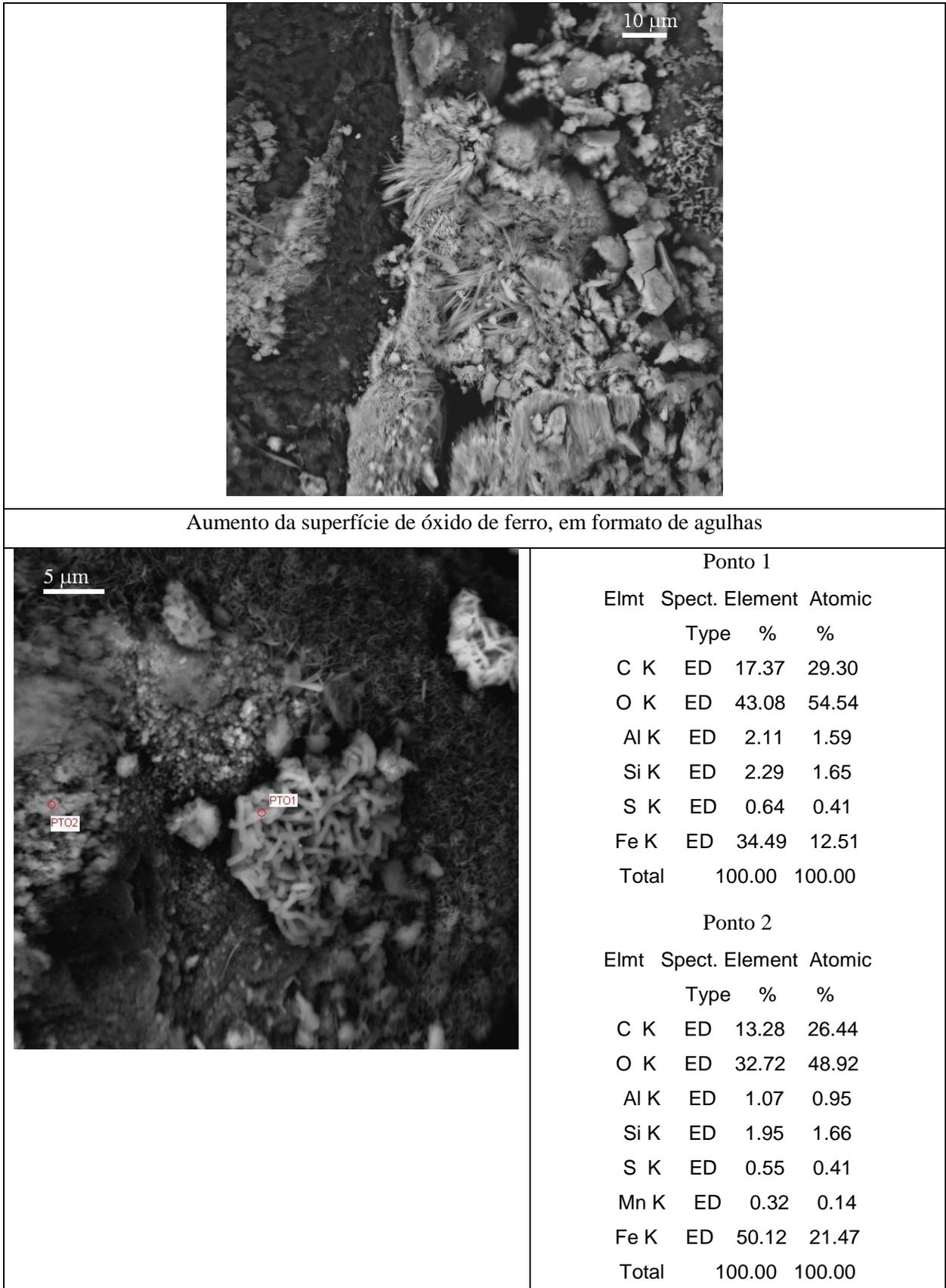


Figura 41 - Imagens de elétrons retroespalhados da base da coluna com **Fe** mostrando os desenvolvimentos dos óxidos de Fe precipitados após o tratamento da DAM e e os pontos da análise quantitativa de sólidos precipitados.

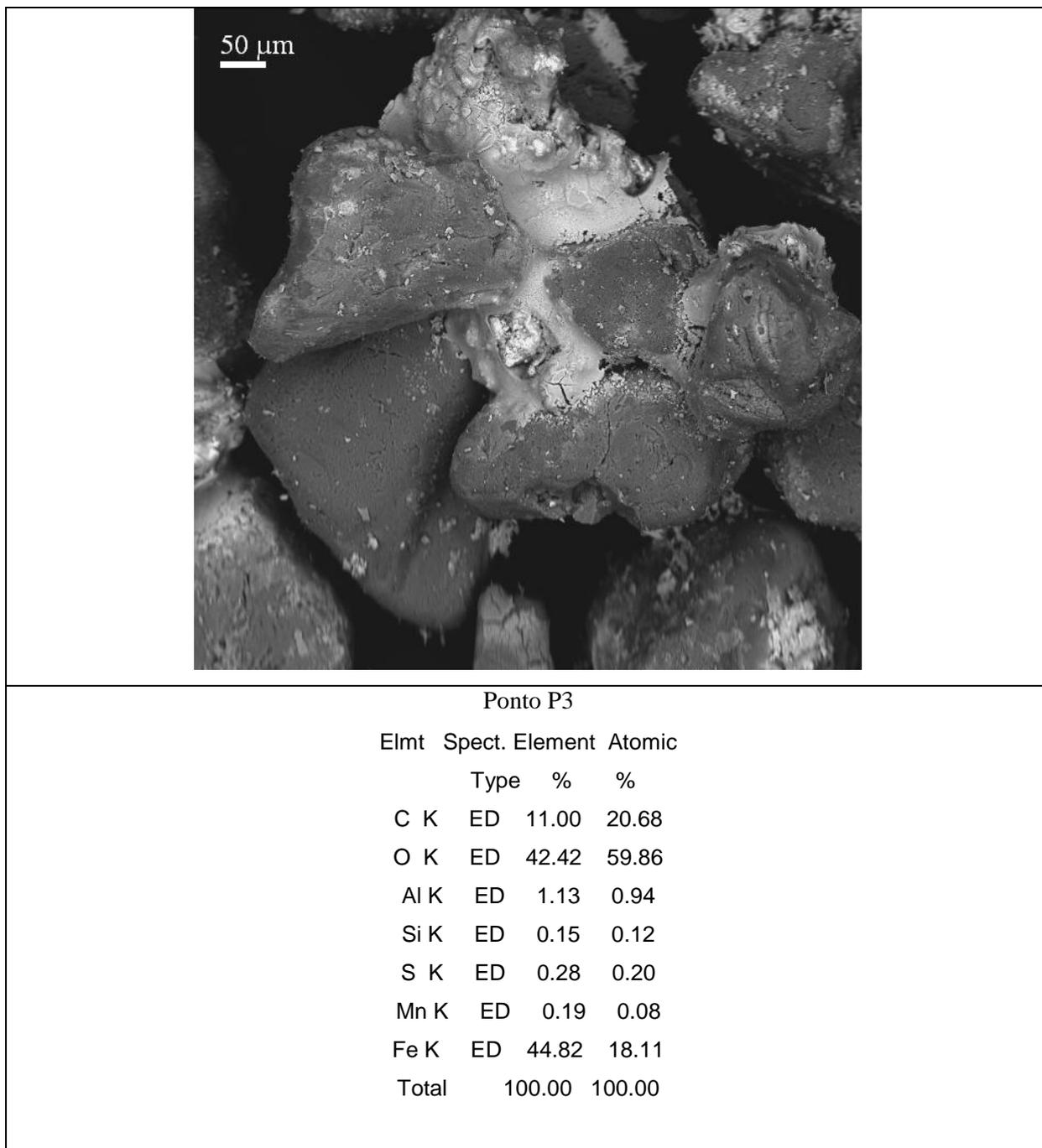


Figura 41 - Imagens de elétrons retroespalhados da base da coluna com **Fe** mostrando os desenvolvimentos dos óxidos de Fe precipitados após o tratamento da DAM e e os pontos da análise quantitativa de sólidos precipitados.

## 6.4 Discussões

### 6.4.1 Capacidade de neutralização da acidez

Nos biocarvões o potencial de neutralização da DAM está relacionado com o seu teor de cinzas (sais de carbonatos e bicarbonatos, óxidos, hidróxidos, sulfatos e ortofosfatos sais alcalinos inorgânicos) e seus grupos funcionais de superfície, tanto pela capacidade de protonação como pela liberação de bases orgânicas solúveis pelos grupos funcionais de sua superfície (Fidel et al., 2016). Apesar do BCCana possuir o dobro do teor de cinzas em relação ao BCEuc (Tabela 10), o BCEuc apresentou a maior capacidade de neutralização da acidez (pH superior a 5,5) em comparação ao BCCana, tanto como único material reativo como misturado com  $\text{Fe}^0$ , com valores entre 6 a 8 vp (31 a 41 kg BCEuc/m<sup>3</sup> DAM), enquanto o BCCana foi capaz de neutralizar apenas 3vp (83kg BCCana/m<sup>3</sup> DAM). Isto deve estar relacionado com os demais atributos associados com a capacidade de neutralização da acidez, como CTC e pH em água, que no BCEuc são superiores ao do BCCana. Em termos relativos, nos interferogramas do BCCana e do BCEuc é possível inferir que a quantidade de grupos funcionais no BCEuc é maior que no BCCana (Figura 33), em virtude da maior absorvância dos grupos funcionais semelhantes em seus interferogramas (Schrader, 2008).

Os principais métodos de tratamento da acidez das DAM's são realizados por meio de adições de compostos alcalinizantes, como a calcita ou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (cal hidratada) diretamente na DAM, com grande eficiência (Li et al., 2018). Em termos comparativos, Kapil e Bhattacharyya (2017) encontraram os seguintes valores de massa de alcalinizantes necessários para a neutralização de água ácida de um rio, inicialmente com pH 3.7, para pH 5.0: 10g  $\text{CaO}/\text{m}^3$ , 13g  $\text{CaCO}_3/\text{m}^3$ , 20g de  $\text{NaCO}_3/\text{m}^3$  e 14g de  $\text{NaOH}/\text{m}^3$ . Isto demonstra claramente que a neutralização da DAM não é a principal vocação do BCCana e BCEuc na remediação.

### 6.4.2 Capacidade de retenção de íons

De um modo geral houve a retenção dos íons presentes na DAM pelos materiais reativos. Porém, na Figura 42 é possível se observar que para o caso de alguns íons encontrados nos BC's, como Al, Ca, Mg, Mn e Na, houve uma retenção "negativa", que na realidade significa a dissolução de material dos BC's, provavelmente presentes nas cinzas, e sua liberação em solução. Estes íons também foram obtidos na extração parcial pelo método EPA3051a (Tabela 9). Dentre os íons de maior interesse, As, Mn, Zn e U, nota-se que houve uma seletividade dos materiais reativos na sua retenção. Para o As as colunas com Fe e

BCBeuc+Fe tiveram a maior eficiência na retenção, em torno de 23%. No caso do Mn a presença do Fe no material reativo também foi determinante para sua imobilização, também com valores próximos a 23%. O Zn por outro lado foi sorvido com maior intensidade pelos BC's, nas colunas BCEuc, BCCana e BCEuc-Fe<sup>0</sup>, com valores entre 18-16%. O U foi o elemento que teve a maior sorção, e o BCEuc individualmente e combinado com o Fe tiveram os maiores índices, com valores de retenção de 63 e 75%, respectivamente. O Th, embora não apareça na Figura 42, foi 100% retido.

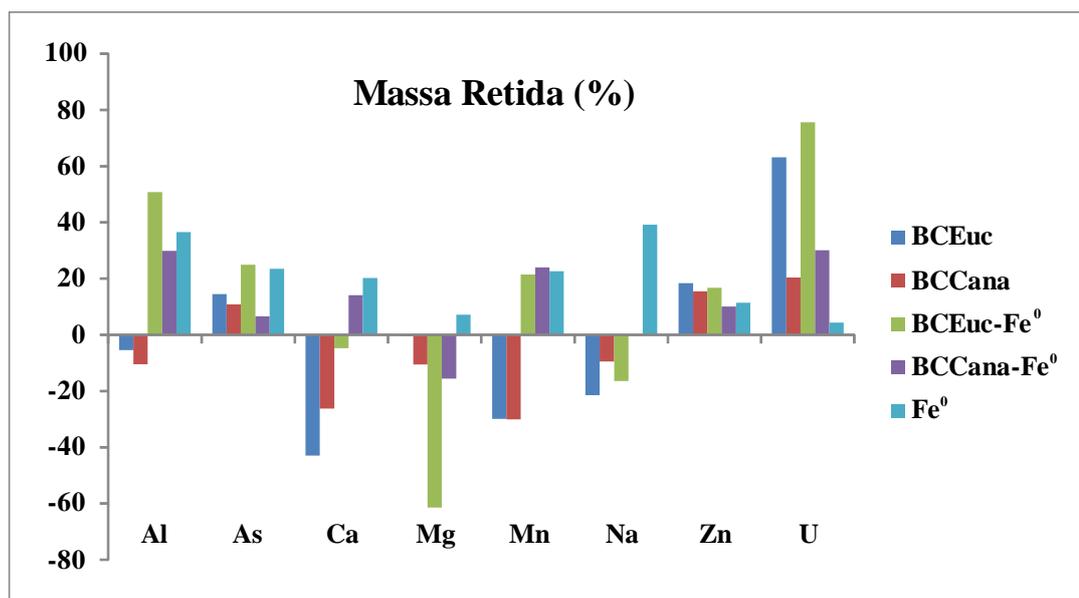


Figura 42: Balanço de massa dos elementos contidos na DAM após o tratamento pelos materiais reativos.

Os principais mecanismos de retenção de íons por biocarvões (Tan et al., 2015) envolvem os grupos funcionais de sua superfície por meio da troca iônica, da atração eletrostática, da complexação de superfície e da formação de complexos de esfera interna. Há também outros fenômenos que ocorrem em sua superfície como a adsorção física, a co-precipitação e precipitação de superfície (Figura 43).

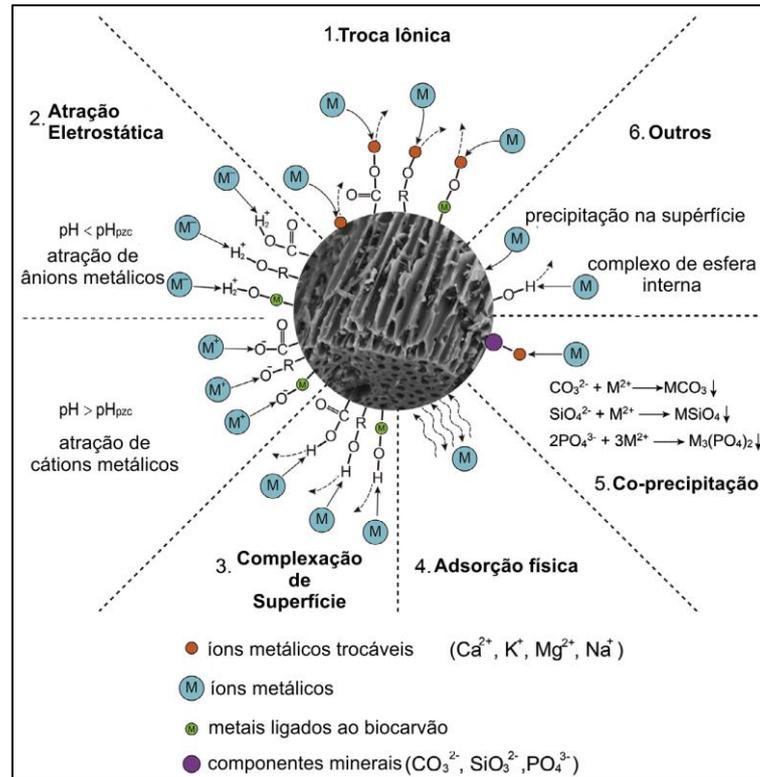


Figura 43 - Mecanismos de adsorção de metais no biocarvão. Modificado de Tan et al (2015).

No caso do  $\text{Fe}^0$  as formas de retenção de íons estão relacionadas com mecanismos de oxidação envolvendo uma espécie receptora de elétrons, co-precipitação com os oxihidróxidos de Fe formados a partir da oxidação do  $\text{Fe}^0$  e adsorção na superfície destes (Perebar, 2000).

No exame de substâncias cristalinas por meio da difração de raios X nas colunas contendo somente BC's foram identificados após a lixiviação apenas cristais com a estrutura do quartzo. Nas colunas que continham BC's +  $\text{Fe}^0$  ou apenas  $\text{Fe}^0$  foram encontradas outras fases cristalinas como lepidocrocita, goethita, pyrochroite, grafite, Fe e magnetita. Estes oxihidróxidos de ferro podem adsorver ou ter substituições iônicas ou mesmo co-precipitações de outras fases amorfas ou cristalinas.

No material reativo das colunas contendo BC's foram identificados no exame por microscopia eletrônica precipitados com a composição da gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) "puro" ou contendo La, Ce, Nd. Na coluna que continha BCEuc +  $\text{Fe}^0$  foram encontrados óxidos de Fe com La, Ce e Nd. Na coluna contendo apenas  $\text{Fe}^0$  os precipitados continham principalmente Fe e O. Como não foram encontrados sólidos com os íons retidos, como As, U e Th, é possível que eles estejam adsorvidos de modo generalizado nos BC's e em óxidos de Fe.

## 7. Conclusões

A capacidade de remediação da DAM pelos BC's é limitada em comparação a outros agentes alcalinizantes. Apesar do BCCana possuir o dobro do teor de cinzas em relação ao BCEuc, sua capacidade de neutralização da acidez foi inferior devido a outras características, como a maior disponibilidade de grupos funcionais em sua superfície.

Os BC's apresentaram excelente capacidade de retenção para o Th e o U e com menor eficiência para o As. O Mn foi adsorvido apenas nas colunas que continham  $Fe^0$ . Foi constatada a precipitação de fases contendo La, Ce e Nd, indicando que os BC's podem ser utilizados para a recuperação destes terras raras de drenagens ácidas de mina.

## 8. Referências

- Abdelouas, A. 2006. Uranium mill tailings: geochemistry, mineralogy and environmental impact. *Elements*, **2**: 335-341.
- Aguiar, M.R.M.P., Novaes, A.C., Guarino, A.W.S. 2002. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, **25**(6B): 1145-1154.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Vithanage, M., Lee, S.S. e Ok, Y.S. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, **99**: 19-33.
- Alberti, H.L.C. 2017. Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas impactadas pela drenagem ácida da mina de urânio - Osamu Utsumi, planalto de Poços de Caldas (MG). Tese de Doutorado em Geociências – Administração e Política de Recursos Minerais, Universidade Estadual de Campinas, 198 p.
- Almeida, S. K. 2005. Detecção de bactérias redutoras de sulfato em efluente e sedimento de mina de Urânio. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. 4 p.
- Amonette, J.E. e Joseph, S. 2009. Physical properties of biochar. Em: Biochar for environmental management: Science and technology, p. 33-53.
- APHA. 2012. Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater. SMEWW, 22<sup>a</sup> Ed., method 3125B.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L., Weisener, C.G. 2003. The geochemistry of acid mine drainage. In: Lollar, B.S. (ed.) *Treatise on Geochemistry*, Elsevier, p.: 149-204.
- Bourke, J., Manley-Harris, M., Fushimi, C., Dowaki, K., Nunoura, T., Antal, M.J.Jr. 2007. Do all carbonized charcoals have the same structure? A model of the chemical structure of carbonized charcoal. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **46**: 5954-5970.
- Bowell, R.J., Alpers, C.N., Jamieson, H.E., Nordstrom, D.K., Majzlan, J. 2014. The environmental geochemistry of arsenic – an overview. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **79**: 1-16.
- Bowell, R.J., Craw, D. 2014. The management of arsenic in the mining industry. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **79**: 507-532.
- Brasil. 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução 357.
- Brasil. 2011. Ministério da Saúde, Portaria nº 2914.
- Brasil. 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução 430.
- Brennan, J.K., Bandosz, T.J., Thomson, K.T., Gubbins, K.E. 2001. Water in porous carbon. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, **187**: 539- 568.

- Brunauer, S.; Emmett, P. H; Teller. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, **60**: 309-319.
- Brilhante, O.M., Caldas, L.Q.A. 1999. *Gestão e avaliação de risco em saúde ambiental*. Rio de Janeiro, Editora FIOCRUZ, 155 p.
- Bustin, R.; Guo, Y. 1999. Abrupt changes (jumps) in reflectance values and chemical compositions of artificial charcoals and inertinite in coals. *Int. J. Coal Geol.*, **38**(3-4): 237-356.
- Campbell, K.M., Nordstrom, D.K. 2014. Arsenic speciation and sorption in natural environments. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **79**: 185-216.
- Chen, B., Zhou, D., Zhu, L. 2008. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environ. Sci. Technol.*, **42**(14): 5137-5143.
- Chen, B., Chen, Z., Lv, S. 2011. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource Technology*, **102**(2): 716-723.
- Chen, T., Yan, B., Lei, C., Xiao, X. 2014. Pollution control and metal resource recovery for acid mine drainage. *Hydrometallurgy*, **147**:112-119.
- Chen, B., Johnson, E., Chefetz, B., Zhu, L., Xing, B. 2005. Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials: Role of polarity and accessibility. *Environ. Sci. Technol.* **39**(16): 6138-6146.
- Chia, C.H, Gon,g B., Joseph S., Marjo, C. E., Munroe, P. & Rich, A.M. 2012. Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR Raman and SEM–EDX. *Vib Spectrosc.*, **62**: 248-257.
- Cipriani, M. 2002. Mitigação dos Impactos Sociais e ambientais Decorrentes do Fechamento Definitivo de Minas de Urânio. Tese de Doutorado em Geociências – Administração e Política de Recursos Minerais – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, SP.
- Downie, A., Major, A., Steiner, C., Lehmann, J. 2009. Biochar effects on nutrient leaching. Em: *Biochar for environmental management: Science and technology*, p. 227-249.
- Downie, A., Crosky, A., Munroe, P. 2009. Physical Properties of Biochar. Em: *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, p. 13-32.
- Dushenkov, S. 2003. Trends in phytoremediation of radionuclides. *Plant and Soil*, **249**(1): 167-175.
- Emsley, J. 2011. Thorium – The Royal Society of Chemistry. Disponível em: <https://eic.rsc.org/elements/thorium/2020027.article>. Acesso em março de 2017.
- Enders, A., Hanley, K., Whitman, T., Joseph, S., Lehmann, J. 2012. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology*, **114**: 644-653.

- EPA. 2018. Health and environmental protection standards for uranium and thorium mill tailings. Disponível em: [https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=486334ade49603d46156f2e933cc5446&node=pt40.25.192&rgn=div5#se40.27.192\\_102](https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=486334ade49603d46156f2e933cc5446&node=pt40.25.192&rgn=div5#se40.27.192_102). Acesso em janeiro de 2018.
- Evans, C.J., Nicholson, G.P., Faith, D.A., Kan, M.J. 2004. Photochemical removal of uranium from a phosphate waste solution. *Green Chemistry*, **6**: 196-197.
- Farfan, J.R.J., Barbosa Filho, O., Souza, V.P. 2004. *Avaliação do potencial de drenagem ácida de rejeitos da indústria mineral*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. n.30. 58p.
- Faure, G. 1997. *Principles and applications of geochemistry*. Pearson. 624 pp.
- Fidel, R.B., Laird, D.A., Thompson, M.L. and Lawrinenko, M., 2017. Characterization and quantification of biochar alkalinity. *Chemosphere*, **167**: 367-373.
- Fraenkel, M. O., Santos, R. C., Loureiro, F. E. V. P., Muniz, W. S. 1985. Jazida de urânio no planalto de Poços de Caldas, Minas Gerais. Em: DNPM. Principais depósitos minerais do Brasil – Recursos Minerais Energéticos. Brasília -DF: **1**: 89-103.
- Freitas, A. H., Chapadeiro, E. M. 2012. Plano de Recuperação de Áreas Degradadas - PRAD. Golder Associates Brasil Consultoria e Projetos LTDA. RT-006\_099-515-3023\_01-J. 561 p.
- Fungaro, D., Izidoro, J. 2006. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Química Nova*, **29**(4): 735-740.
- Gillham, R.W., Hardy, L.I. 1996. Formation of hydrocarbons from the reduction of aqueous CO<sub>2</sub> by zero-valent iron. *Environmental Science e Technology*, **30**: 57-65.
- Gilman, A.P., Moss, M.A., Villeneuve, D.C., Secours, V.E., Yagminas, A.P., Tracy, B.L., Quinn, J.M., Long, G., Valli, V.E. 1998. Uranyl nitrate: 91-day exposure and recovery studies in the male New Zealand White Rabbit. *Toxicological Sciences*, **41**: 138-151.
- Guelfi, L.R. 2007. Estudo de adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, 44 p.
- Haberhauer, G., Rafferty, B., Strebl, F., Gerzabek, M. 1998. Comparison of the composition of forest soil litter derived from three different sites at various decompositional stages using FTIR spectroscopy. *Geoderma*, **83**(3-4): 331-342.
- Hazen, R.M., Ewing, R.C., Sverjensky, D.A. 2009. Evolution of uranium and thorium minerals. *American Mineralogist*, **94**: 1293-1311.
- Holmes D. C., Pitty A.E., Noy D.J. 1992. Geomorphological and hydrogeological features of the Poços de Caldas caldera analogue study sites. *Journal of Geochemical Exploration*, **45**: 215-247.

- Hopenhayn, C. 2006. Arsenic in drinking water: impact on human health. *Elements*, 2(2): 103-107.
- IUPAC – INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. 2016. Tabela periódica dos elementos. Disponível em: [http://iupac.org/cms/wp-content/uploads/2015/07/IUPAC\\_Periodic\\_Table-28Nov16.jpg](http://iupac.org/cms/wp-content/uploads/2015/07/IUPAC_Periodic_Table-28Nov16.jpg). Acesso em março de 2017.
- Kahouli, S. 2011. Re-examining uranium supply and demand: New insights, *Energy Policy*, **39**(1): 358-376.
- Kaksonen, A.H., Puhakka, J.A. 2007. Sulfate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine drainage and the recovery of metals. *Engineering in life sciences*. **6**: 541-564.
- Kalin, M., Wheeler, W.N., Meinrath, G. 2005. The removal of uranium from mining waste water using algal/microbial biomass. *Journal of Environmental Radioactivity*, **78**: 151-177.
- Kapil, N., Bhattacharyya, K.G., 2017. A comparison of neutralization efficiency of chemicals with respect to acidic Kopili River water. *Applied Water Science*, **7**:2209-2214.
- Kefeni, K.K., Mamba, B.B., Msagati, T.A.M. 2017. Acid mine drainage: prevention, treatment options and resource recovery: a review. *Journal of Cleaner Production*, **151**. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.03.082.
- Khare, P., Dilshad, U., Rout, P.K., Yadav, V., Jain, S. 2017. Plant refuses driven biochar: application as metal adsorbent from acidic solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, **10**: 3054-3063.
- Khalidi-Hansen, B., Schulze, M. & Kamm, B. 2017. Qualitative and Quantitative Analysis of Lignins from Different Sources and Isolation Methods for an Application as a Biobased Chemical Resource and Polymeric Material. In Silvio Vaz jr (ed.): *Analytical Techniques and Methods for Biomass*, Springer International Publishing, **1**(2): 15-44.
- Kim, M., Min, H., Koo, N., Park, J., Lee, S., Bak, G., Kim, J. 2014. The effectiveness of spent coffee grounds and its biochar on the amelioration of heavy metals contaminated water and soil using chemical and biological assessments. *Journal of Environmental Management*, **146**: 124-130.
- Klasson, K.T., Ledbetter, C.A., Uchimiya, M., Lima, I.M. 2013. Activated biochar removes 100% dibromochloropropane from field well water.
- Klinkova, S., Cernik, M., Lacinova, L., Filip, J., Jancik, D., Zboril, R. 2011. Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching. *Chemosphere*, **82**(08): 1178-1184.
- Kloss, S., Zehetner, F., Dellantonio, A., Hamid, R., Ottner, F., Liedtke, V., Schwanninger, M., Gerzabek, M.H., Soja, G. 2012. Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. *Journal of Environmental Quality*, **41**: 990-1000.

- Krebs, R.E. 2006. *The history and use of our earth's chemical elements: a reference guide*. 2<sup>a</sup> ed. Greenwood Press. 449 p.
- Krull, E.S., Baldock, J.A., Skjemstad, J.O., Smernik, R.J. Characteristics of biochar: organo-chemical properties. Em: *Biochar for environmental management: Science and technology*, p. 53-65.
- Labbe, N., Harper, D., Rials, T. 2006. Chemical structure of wood charcoal by infrared spectroscopy and multivariate analysis. *J. Agric. Food Chem.*, **54**(10): 3492-3497.
- Lehmann, J e Joseph, S. 2009. *Biochar for environmental management: science and technology*. Londres: Earthscan, 415 p.
- Lehmann, J., Liang, B. Q., Solomon, D. H., Lerotic, M., Luizao, F., Kinyangi, J., Schafer, T., Wirick, S., Jacobsen, C. 2005. Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: Application to black carbon particles. *Global Biogeochem. Cycles*, **19**(1).
- Li, Y., Li, W., Xiao, Q., Song, S., Liu, Y. and Naidu, R., 2018. Acid mine drainage remediation strategies: A review on migration and source controls. *Minerals & Metallurgical Processing*, **35**: 148-158.
- Liu, Q., Wang, S., Zheng, Y., Luo, Z., Cen, K. 2008. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **82**(1): 170-177.
- Liu, C., Yu, X.Y., Um, C.L., Liu, X.J. 2011. Impact of woodchip biochar amendment on the sorption and dissipation of pesticide acetamiprid in agricultural soils. *Chemosphere*, **85**(8): 1284-1289.
- Lopes, H. M. 2013. Caracterização química e física de biocarvão de lodo de esgoto sob diferentes temperaturas de pirólise. Trabalho de Conclusão de Curso em Agronomia. Universidade de Brasília, 38 p.
- López-Pasquali, C. E., Herrera, H. 1997. Pyrolysis of lignin and IR analysis of residues. *Thermochim. Acta*, **293**(1-2): 39-46.
- Lua A.C., Yang, T. e Guo, J. 2004. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **72**:279-287.
- Lyew, D., Knowles, R. e Sheppard, J. 1994. Biological treatment of acid mine drainage under continuous flow conditions in a reactor. *Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, **72**:42-47.
- Matheson, L.J. e Tratnyek, P.G. 1994. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environmental Science e Technology*, **28**: 2045-2053

- Mattos, X.J. e Martins, L.P. 2006. Reabilitação ambiental de áreas mineiras do sector português da Faixa Piritosa Ibérica: estado da arte e perspectivas futuras. *Boletín Geológico y Minero*, **117**(2): 289-304.
- Melo, J.W.V., Duarte, H.A., Ladeira, A. C. Q. 2014. Origem e controle do fenômeno drenagem ácida de mina. *Cadernos temáticos de Química Nova na escola*, **08**: 24 – 29.
- Mohan, D., Pittman Jr, C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V., Gong, H. 2007. Sorption of arsenic, cádmium and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of colloid and interface science*, **310**:57-73.
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S. e Pittman Jr., C.U. 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – a critical review. *Bioresource Technology*, **160**:191-202.
- Mosley, L.M., Wilson, P., Hamilton, B., Butler, G., Seaman, R. 2015. The capacity of biochar made from common reeds to neutralize pH and remove dissolved metals in acid drainage. *Environmental science and pollution research*, **22**:15113-15122.
- Mui, E.L.K., Cheung, W.H. e McKay, G. 2010. Tyre char preparation from waste tyre rubber for dye removal from effluents. *Journal of Hazardous Materials*, **175**:151-158.
- Nóbrega F. A., Lima H. M., Leite A. L. 2008. Análise de múltiplas variáveis no fechamento de mina - Estudo de caso da pilha de estéril BF-4, Mina Osamu Utsumi, INB Caldas, Minas Gerais. *REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, MG*, **61**(2): 197-202.
- Noubactep, C., Schoner, A., Meinrath, G. 2006. Mechanism of uranium removal from the aqueous solution by elemental iron. *Journal of Hazardous Materials*, **132**(2-3): 202-212.
- O'Day, P. A. Chemistry and mineralogy of arsenic. *Elements*, **2**(2): 77-83.
- Oh, S. Y. e Yoon, M.K. 2013. Biochar for treating acid mine drainage. *Environmental Engineering Science*, **30**(10): 589-593.
- Olds, W.E., Tsang, D.C.W., Weber. P. 2013. Acid mine drainage treatment assisted by lignite-derived humic substances. *Water, Air & Soil Pollution*, **224**(5).
- Oliveira, L.K. 2014. Interações entre espécies de arsênio e matéria orgânica natural. Tese de doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 112 p.
- OMS – ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. 2011. Guidelines for drinking-water quality. 4<sup>a</sup> ed. 564 p.
- Paris, O., Zollfrank, C., Zickler, G.A. 2005. Decomposition and carbonisation of wood biopolymers – a microstructural study of softwood pyrolysis. *Carbon*, **43**:53-66.

- Pastorova, I., Botto, R. E., Arisz, P., Boon, J. 1994. Cellulose char structure - a combined analytical PY-GC-MS, FTIR, and NMR-study. *Carbohydr. Res.*, **262**(1): 27-47.
- Pellera, F.M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, K., Stegmann, R., Wang, J.Y., Gidakos, E. 2012. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. *Journal of environmental management*, **96**(1): 35-42.
- Perebar, 2000. Long-term Performance of Permeable Reactive Barriers used for the Remediation of Contaminated Groundwater. National Technical University of Athens- Department of Mining And Metallurgical Engineering Laboratory of Metallurgy GR-157 80 Zografos, Athens, Greece Disponível em <[http://www.perebar.bam.de/PereOpen/pdfFiles/Review\\_Reactive\\_Materials.pdf](http://www.perebar.bam.de/PereOpen/pdfFiles/Review_Reactive_Materials.pdf)> Acesso em 12 outubro de 2018.
- Pereira, W. S e Freire, R.S. 2005. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova*, **28**(1): 130-136.
- Pimentel, D.A., Luz, J.A.M. 2009. Pluvial percolation in pyrite-bearing coal stockpiles. *REM: Revista Escola de Minas*, **62**(1): 99-105.
- Pômpeo, M.L.M, Carlos, V.M., Alexandre, N.X., Santo, E. 2004. Qualidade da água em região alterada por mineração de carvão na microbacia do rio Fiorita (Siderópolis, estado de Santa Catarina, Brasil). *Biological Sciences Acta Scientiarum*, **26**(2): 125-136.
- Pradhan, B., Sandle, N. 1999. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon*, **37**(8): 1323-1332.
- Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. 2009. Structure Determination of Organic Compounds. Springer-Verlag: Berlin.
- Purevsuren, B., Avid, B., Gerelmaa, T., Davaajav, Y., Morgan, T.J., Herod, A.A., Kandiyoti, R. 2004. The characterisation of tar from the pyrolysis of animal bones. *Fuel*, **83**:799-805.
- Ramola S, Mishra T, Rana G, Srivastava R.K. 2014. Characterization and pollutant removal efficiency of biochar derived from baggase, bamboo and tyre. *Environ Monit Assess*, **186**: 9023–9039.
- Regmi, P., Moscoso, J.L.G., Kumar, S., Cao, X., Mao, J. Schafran, G. 2012. Removal of copper and cádmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *Journal of environmental management*, **109**:61-69.
- Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., Rodríguez, J.J. 1993. Preparation and characterization of activated carbons from eucalyptus kraft lignina. *Carbon*, **31**(1): 87-95.
- Rosenberg, E., Pinson, G., Tsosie, R., Tutu, H., Cukrowska, E. 2016. Uranium remediation by ion exchange and sorption methods: a critical review. *Johnson Matthey Technology Review*. **60**(1): 59-77.

- Rouquerol, F., Rouquerol, I., Sing, K. 1999. *Adsorption by powders and porous solids*. Londres: Academic Press. 125 p.
- Schneider, C.H. 2006. Controle da drenagem ácida de minas na mineração de carvão de Santa Catarina: caso da mina UM II – Verdinho. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 133 p.
- Schorscher, H.D., Shea, M.E. 1992. The regional geology of the Poços de Caldas alkaline complex: mineralogy and geochemistry of selected nepheline syenites and phonolites. *J. Geochem. Expl.* **45**(1-3): 25-51.
- Schrader, B. ed., 2008. *Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*. John Wiley & Sons.
- Silva, B.C.F. 2010. Precipitação química de sulfato contido em efluentes líquidos gerados no setor minero/metalúrgico. Dissertação de Mestrado. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, 156 p.
- Singer, P.C. e Stumm, W. 1970. Acidic mine drainage: the rate-determining step. *Science*, **167**(3921): 1121-1123
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, **17**(5): 517-568.
- Smith, D.K. 1984. Uranium mineralogy. In: De Vivo, B., Ippolito, F., Capaldi, G., Simpson, P.R. (eds) *Uranium geochemistry, mineralogy, geology, exploration and resources*. Springer.
- Smith, D. M.; Chughtai, A. R. 1995. The surface-structure and reactivity of black carbon. *Colloid Surface A*, **105**(1): 47-77.
- Soares, T.M., Silva, I.J.O, Duarte, S.N. e Silva, E.F.F. 2006. Destinação de águas residuárias provenientes do processo de dessalinização por osmose reversa. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, **3**(10): 730-737.
- Sohi, S, Lopez-Capel, E., Krull, E. e Bol, R. 2009. Biochar, climate change and soil: a review to guide future research. CSIRO Land and Water Science Report.
- Souza, C.C., Coscione, A.R., Borba, R.P. 2016. Avaliação dos biocarvões de casca de eucalipto e bagaço de cana na remediação da drenagem ácida de mina. In: XIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Fortaleza.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., Yang, Z. 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, **125**, 70-85.
- Tang, Z.J., Zhang P., Zuo, S.Q. 2003. Technology research of treatment for uranium waste water of low concentration. *Industry water and waste*, **4**:9-12.

- Tedeschi, L.R. 2005. Hidrogeoquímica e hidrologia do reservatório na cava da mina Osamu Utsumi do Complexo Mineiro – Industrial do Planalto de Poços de Caldas, Caldas, MG. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, MG.
- Trugilho, P.F. e Silva, D.A. 2001. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Hilmenea courbaril L.*). *Scientia Agraria*, **2**(1): 39-44.
- Vaughan, D.J. 2006. Arsenic. *Elements*, **2**(2): 71-75.
- Weiler, J., Amaral Filho, J.R., Schneider, I.A.H. 2016. Processamento de rejeito de carvão visando a redução de custos no tratamento da drenagem ácida de minas – estudo de caso na Região Carbonífera de Santa Catarina. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **21**(2): 337-345.
- Wernick, E., Penalva, F. 1980. Contribuição à geologia do Grupo Pinhal (SP e MG). *Revista Brasileira de Geociências*, **10**(1): 43-62.
- Westensee, D. K., Rumbold, K., Harding, K. G., Sheridan, C. M., van Dyk, L. D., Simate, G. S., & Postma, F. 2018. The availability of second generation feedstocks for the treatment of acid mine drainage and to improve South Africa's bio-based economy. *Science of The Total Environment*, **637**: 132-136.
- Wornat, M.J., Hurt, R.H., Yang, N.Y.C., Headley, T.J. 1995. Structural and compositional transformations of biomass char during combustion. *Combust. Flame*, **100**: 133-145.
- Young Oh, S. e Yoon, M.K. 2013. Biochar for treating acid mine drainage. *Environmental Engineering Science*, **30**(10): 589-593.