

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - CAMPUS ARARANGUÁ

LEONARDO GADIEL DE OLIVEIRA PEREIRA

**ESTUDO PRELIMINAR DO USO DE UM PROCESSO ELETROQUÍMICO PARA O
TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA POR DRENAGEM ÁCIDA DE MINA
DE CARVÃO**

ARARANGUÁ

2017

LEONARDO GADIEL DE OLIVEIRA PEREIRA

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE ENERGIA**

Trabalho de conclusão de curso na modalidade de artigo científico para a aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia de Energia da Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Araranguá

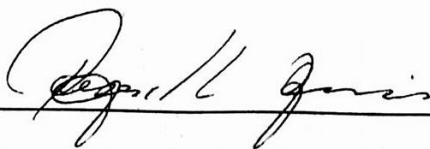
Aprovado em: 01 / 12 / 2017



Prof. Dr. Eduardo Zapp (Orientador)



Prof. Dr. Tiago Elias Allievi Frizon (Examinador)



Prof. Dr. Reginaldo Geremias (Examinador)

ESTUDO PRELIMINAR DO USO DE UM PROCESSO ELETROQUÍMICO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA POR DRENAGEM ÁCIDA DE MINA DE CARVÃO

Leonardo Gadiel de Oliveira Pereira*

RESUMO

Proveniente das atividades de mineração, a drenagem ácida de mina (DAM) é uma solução aquosa caracterizada por baixos valores de pH e diversidade de metais dissolvidos, representando riscos ambientais, em especial, nos recursos hídricos, em consequência da solubilização e mobilização de metais tóxicos. O processo de geração de drenagem ácida de mina inicia-se quando certos minerais sulfetados como a pirita (FeS_2) são expostos às condições atmosféricas e, na presença de oxigênio e água, sofrem oxidação formando sulfatos hidratados e gerando íons hidrogênio (H^+), responsáveis pelos baixos valores de pH desse resíduo. Conhecendo esses problemas, o presente trabalho tem como objetivo geral realizar um estudo preliminar utilizando um processo eletroquímico, a eletrocoagulação, para o tratamento de água contaminada por drenagem ácida de mina de carvão. Para tanto, amostras de água foram coletadas do Rio Sangão, pertencente a uma das bacias hidrográficas do município de Criciúma (SC). O estudo preliminar visou elevar o pH da amostra bem como avaliar o seu potencial tóxico através do teste de fitotoxicidade em *Allium cepa* L. (cebola) e teste toxicológico em *Artemia* sp. Diante dos resultados obtidos, o processo eletroquímico se mostrou promissor no que se refere ao tratamento de água contaminada por DAM. Após 75 minutos de tratamento, o valor do pH da amostra se elevou de 2,85 para 6,11, acompanhada do desaparecimento da coloração amarelada. Além disso, também houve um indicativo da redução da toxicidade, avaliados sobre os organismos bioindicadores, mostrando assim, que o processo eletroquímico proposto contribuiu para o tratamento de efluentes contaminados por drenagem ácida de mina de carvão usando um processo simples e eficaz.

Palavras-chave: Drenagem ácida de mina. Contaminação por metais. Processo eletroquímico. Eletrocoagulação. Avaliação da toxicidade.

* Graduando do Curso de Engenharia de Energia da Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Araranguá, Rodovia Governador Jorge Lacerda, 3201, Jardim das Avenidas Araranguá, Santa Catarina, Brasil, CEP 88900-000. E-mail: leonardogadiel@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento desordenado das cidades, várias atividades antrópicas, principalmente as industriais, têm consumido recursos naturais e gerado resíduos que contêm metais tóxicos que afetam intensamente o meio ambiente.

Seguido desse crescimento desordenado, com a expansão das minas, a região sul do Brasil é a que apresenta maiores problemas relacionados aos impactos da extração de carvão, principalmente com o grave problema da drenagem ácida de mina (DAM), que possui uma elevada carga de metais e baixo potencial hidrogeniônico (pH), sendo um dos principais contaminantes dos corpos hídricos e do solo em áreas de mineração.

A região sul de Santa Catarina é conhecida como bacia carbonífera, com atividade de mineração e beneficiamento de carvão mineral nos municípios de Criciúma, Içara, Urussanga, Siderópolis, Lauro Müller, Orleans, Alfredo Wagner. Neste contexto o município de Criciúma liderou durante décadas a exploração do minério, posição que o elevou à condição de capital nacional do carvão. De acordo com Vaz (2003) dois terços da malha hidrográfica da região de Criciúma estão comprometidos, os rios da região apresentam valores de pH abaixo de 3, elevados teores de sulfatos de ferro, elevada concentração de sólidos sedimentáveis e acentuada turbidez. O Rio Sangão é um dos principais rios de Criciúma e se encontra com expressivos indicadores de degradação, sendo que, além da poluição proporcionada pelas mineradoras, há também a presença de lixo e assoreamento ao longo do percurso do rio e seus afluentes.

O processo eletroquímico no tratamento de águas é uma tecnologia moderna e versátil, que além de tratar água contaminada por DAM, pode ser adaptada a qualquer tipo de efluente industrial. Essa tecnologia visa o desenvolvimento sustentável e a minimização de impactos ambientais. A eletrocoagulação é um processo que envolve a geração de íons metálicos a partir da oxidação do ânodo, e gás hidrogênio e íons hidroxila (OH^-) no cátodo, produzindo assim o coagulante *in situ*.

Diante da problemática abordada, o presente trabalho se propôs a realizar um estudo preliminar utilizando um processo eletroquímico para realizar o tratamento de uma amostra de água do Rio Sangão contaminada pela DAM, e com isso, avaliar o aumento do pH, o tratamento por coagulação do material dissolvido (metais), bem como avaliar o potencial tóxico empregando testes em organismos bioindicadores e comparar os valores obtidos com as exigências estabelecidas pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 357/2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água. A expectativa é que o presente trabalho possa contribuir para o estado da arte da temática estudada e contribuir para o tratamento de

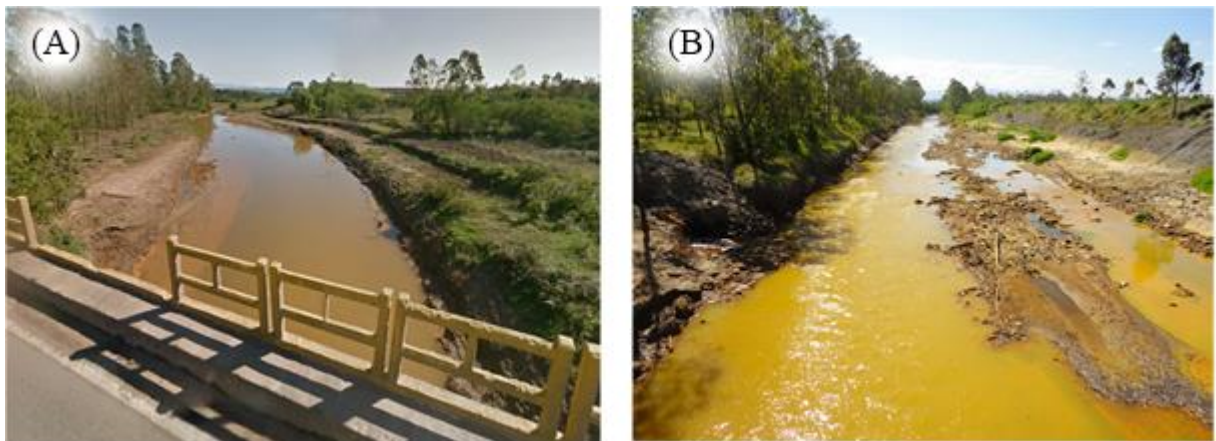
águas contaminados a partir da drenagem ácida de mina de carvão, usando um processo simples e eficaz.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Drenagem ácida

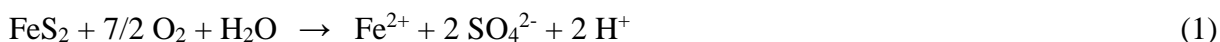
A drenagem ácida de mina (DAM) é produzida quando materiais compostos de sulfeto, principalmente minerais, são expostos a um ambiente oxidante, ar, água e microrganismos presentes no ambiente. Embora esse processo ocorra naturalmente, a mineração é responsável por aumentar a quantidade de sulfetos expostos à atmosfera e assim intensificar a geração de DAM. A DAM é o termo utilizado geralmente para designar os impactos da oxidação do mineral pirita (FeS_2). Embora a drenagem ácida possa ser acompanhada de processos erosivos, trata-se de um fenômeno bastante distinto. Enquanto a erosão se refere à retirada e ao transporte de sedimentos sólidos, geralmente em suspensão por escoamento superficial sob o efeito da água da chuva, a drenagem ácida é o movimento de solutos (principalmente metais e outros íons) em águas ácidas, não necessariamente por escoamento superficial. A Figura 1 mostra a contaminação causada pela DAM no Rio Sangão, pertencente a uma das bacias hidrográficas do município de Criciúma (SC). Além disso, é o rio na qual foi coletado a amostra de água contaminada para a realização dos testes do presente trabalho (AKCIL; KOLDAS, 2006; SIZENANDO, 2011).

Figura 1 – (A) Rio Sangão, Criciúma (SC). Local de coleta da amostra de água contaminada por DAM. (B) Água com aspecto visual amarelado devido aos metais tóxicos.



Fonte: (A) Do autor (2017). (B) Leme (2011).

Durante o processo de geração da drenagem ácida algumas reações químicas ocorrem e a composição de cada DAM depende de fatores que variam entre as minas. Para melhor entendimento deste trabalho, optou-se em utilizar as reações que ocorrem com a pirita. A primeira etapa do processo (Reação 1) é a oxidação do mineral sulfetado na presença de água e gás oxigênio (AKCIL; KOLDAS, 2006).



A segunda etapa do processo (Reação 2) ocorre em ambientes oxidantes, ou seja, depende de fatores como concentrações de O_2 , pH e atividade bacteriana, e ela é representada pela oxidação do íon ferroso estado de oxidação 2+ (Reação 1) para o íon férrico estado de oxidação 3+ (Reação 2) (AKCIL; KOLDAS, 2006).

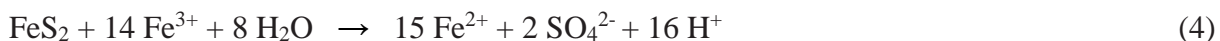
Os hidróxidos ferrosos e férricos, associados na Reação 2, são responsáveis pela coloração avermelhada/amarelada que é característica da drenagem ácida de mina e pode ser observada geralmente nos corpos hídricos das áreas próximas à mineração de carvão (FUNGARO; IZIDORO, 2006).



A terceira etapa (Reação 3) é representada pela formação do precipitado hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Essa etapa é responsável pela redução da concentração de Fe^{3+} na solução e consequente elevação da acidez do meio devido à liberação de mais íons H^+ (AKCIL; KOLDAS, 2006).



Os íons Fe^{3+} , que ainda estão presentes na solução, após formação do hidróxido de ferro podem ainda dar continuidade ao processo de oxidação da pirita (Reação 4), que também contribui para a elevação da concentração de íons H^+ no efluente (AKCIL; KOLDAS, 2006).



As bactérias também podem ter um papel relevante na formação da drenagem acelerando a oxidação de sulfetos. Para que as bactérias possam prosperar, é necessário

condições ambientais favoráveis. Por exemplo, a bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans* é mais ativa em águas com pH inferior a 4,0. Se as condições não forem favoráveis, a influência bacteriana na acidificação será mínima (AKCIL; KOLDAS, 2006).

2.2 Principais problemas causados pela drenagem ácida de mina

A DAM é um efluente caracterizado por elevada acidez, baixos níveis de pH (< 3,5) e altas concentrações de sulfato e de metais, tais como alumínio, ferro e manganês, resultando em diversos danos às águas superficiais e subterrâneas como ao solo (SILVA, 2009).

A drenagem ácida não é um problema exclusivo das atividades de mineração e pode ocorrer em qualquer operação que resulte em grande movimentação de terras e rochas que contenham minerais sulfetados como, por exemplo, em construções de estradas, túneis, barragens e aeroportos, e que com isso tornariam expostos à atmosfera os materiais sulfetados (MELLO; DUARTE; LADEIRA, 2014).

Os cátions metálicos liberados pelo intemperismo dos minerais, em geral, precipitam como hidróxidos, sulfetos, sulfatos ou carbonatos, dependendo do ambiente geoquímico que estão expostos, e portanto, são frequentemente imóveis sob condições normais de pH dos solos e das águas (valores entre 5,0 e 7,0). No entanto, sob condições de elevada acidez, esses cátions metálicos podem permanecer dissolvidos na água e ser transportados por grandes distâncias, provocando fortes impactos nos ecossistemas aquáticos (MELLO; DUARTE; LADEIRA, 2014).

2.3 Tipos de tratamentos de DAM

Existem diferentes formas de tratamento da drenagem ácida, sendo que os principais tipos de tratamentos de DAM estão descritos a seguir.

2.3.1 Métodos convencionais de tratamento

As águas contaminadas pela DAM, usualmente, são tratadas de duas maneiras: através dos sistemas ativos, que são os mais utilizados, e através dos sistemas passivos (LEMOS, 2015).

Os tratamentos passivos que podem ser utilizados são: (1) instalação de barreiras reativas permeáveis, processo pelo qual efluentes de DAM atravessam barreiras que funcionam como canais de drenagem que retém fisicamente os contaminantes; (2) poços produtores de

alcalinidade, em que a neutralização e precipitação dos metais ocorrem através do contato com reagentes químicos como o calcário no interior do poço, entre outras. Porém as tecnologias citadas apresentam limitações como a neutralização não completa de efluentes muito ácidos, área necessária para a construção de bacias de contenção e dificuldade de tratar grandes volumes (LEMOS, 2015).

O tratamento ativo mais utilizado é o tratamento químico que envolve processos de neutralização e precipitação. A neutralização ocorre com a adição de compostos químicos, como cal hidratada (Ca(OH)_2), cal virgem (CaO), soda cáustica (NaOH), amônia (NH_3), entre outros, em que cada reagente possui diferentes características técnicas e econômicas que influenciam na sua utilização. A adição desses materiais a meios aquosos ácidos, liberam íons hidroxila que neutralizam íon H^+ presentes no efluente ácido, e reagem com os íons metálicos que, por sua vez, precipitam na forma de hidróxidos e tornam sua remoção mais fácil através de agitadores mecânicos e tanques de sedimentação. Alguns fatores devem ser considerados na escolha do tratamento, sendo eles: preço dos reagentes, custo operacional, investimento em equipamentos, quantidade de lodo formada, necessidade de tratamento desse lodo e a ineficiência na remoção de sulfato do efluente (LEMOS, 2015).

O hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) ou cal hidratada é comercializado sob a forma de pó, o que ocasiona a necessidade de um custo adicional em energia para promover uma mistura eficiente no meio aquoso. A cal hidratada é empregada, principalmente, nas condições de grandes vazões do efluente e em efluentes com elevada acidez. A reação de neutralização da drenagem ácida, mais especificamente do ácido sulfúrico presente na DAM, é representada pela Reação 5 (POSSA; SANTOS, 2003).



O óxido de cálcio (CaO), também conhecido como cal virgem ou cal viva, é muito reativo e pode ser utilizado em sistemas de tratamento para drenagens com grandes vazões e elevada acidez, devido ao baixo custo relativo. Os custos totais são em média 75% menores do que os de sistemas que empregam soda cáustica. A cal reage rapidamente com a água formando o hidróxido de cálcio (Reação 6). A reação de neutralização da acidez de efluentes contaminados por DAM é representado pela Reação 7 (POSSA; SANTOS, 2003).



O hidróxido de sódio (NaOH), também denominado de soda cáustica é muito usado em drenagens com pequenas vazões e com elevada acidez. É o reagente mais utilizado quando o efluente possui uma alta concentração de manganês, pois pode elevar com facilidade o valor do pH acima de 10, favorecendo a sua precipitação na forma de hidróxido. Como é um reagente com densidade superior à da água, pode ser aplicada na superfície do efluente, de onde sofrerá dispersão por ação da gravidade, facilitando a sua dispersão. As maiores desvantagens de seu uso sob a forma líquida são o custo e o risco a saúde do operador no seu manuseio. A reação de neutralização do hidróxido de sódio com a drenagem ácida é representado pela Reação 8 (POSSA; SANTOS, 2003).



A amônia é um reagente que se encontra na forma gasosa a temperatura ambiente, mas que pode ser liquefeita pela pressão, e portanto, requer muito cuidado com o seu manuseio. Apresenta elevada solubilidade em água, neutralizando rapidamente a drenagem ácida, elevando o valor do pH facilmente a um valor em torno de 9,0. A grande vantagem em utilizar amônia é o seu custo. Se o pH desejado for inferior a 9,8, a amônia custará de 50% a 30% do custo da soda cáustica. As maiores desvantagens devem-se aos cuidados necessários ao seu manuseio. A reação da amônia em meio ácido ocorre segundo a Reação 9 (POSSA; SANTOS, 2003).



2.3.2 Processo eletroquímico de tratamento

É crescente a necessidade de incorporação de processos inovadores, baratos e eficazes no que diz respeito ao tratamento de águas residuais, principalmente nos países em desenvolvimento (MOLLAH et al., 2004).

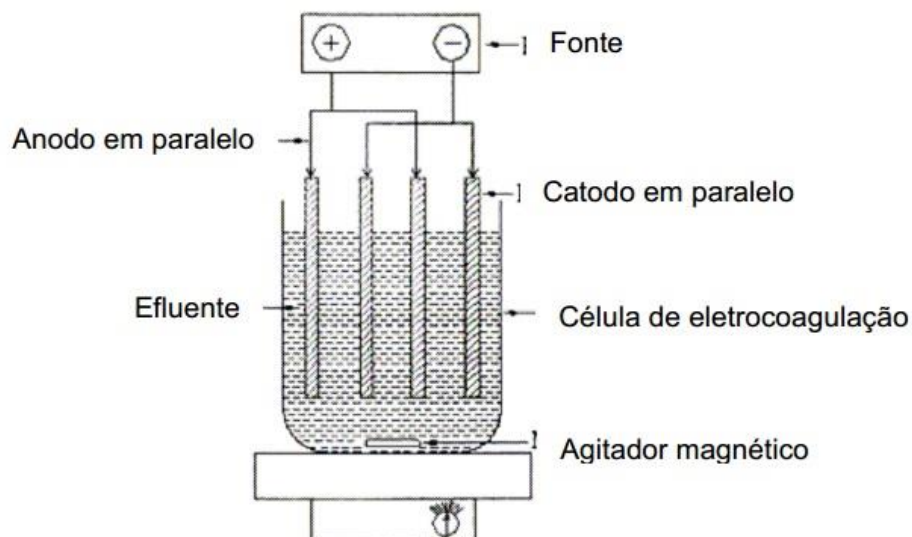
Um reator de eletrocoagulação (EC) simples é composto de um eletrodo de oxidação (ânodo) e de um eletrodo de redução (cátodo). As placas consumíveis do metal usadas na fabricação dos eletrodos de EC são conhecidas geralmente como “eletrodos de sacrifício”, e produzem o coagulante *in situ* a partir da eletrólise (MOLLAH et al., 2004).

Em geral, os materiais metálicos utilizados para a eletrocoagulação são o alumínio e o ferro, em forma de chapas, por apresentarem baixo custo e alta disponibilidade. Contudo, o uso

de um eletrodo de ferro apresenta como desvantagem, que a água durante e após o tratamento, adquire uma cor residual verde ou amarela. Esta coloração é proveniente dos íons Fe^{2+} (cor verde) e Fe^{3+} (cor amarela) gerados no tratamento eletrolítico devido à oxidação do eletrodo de ferro. Quando o material do eletrodo é substituído por alumínio, o efluente final é clarificado e estável, não apresentando coloração residual. Outros materiais também podem ser empregados como eletrodos em eletrofloculadores, incluindo aço inoxidável e platina, mas alguns deles apresentaram rápida perda de atividade devido à obstrução da superfície, como o carbono vítreo, outros podem liberar íons tóxicos como o óxido de chumbo IV (PbO_2) e outros mostraram ter vida útil limitada como o dióxido de estanho (SnO_2) (FORMENTINI, 2004).

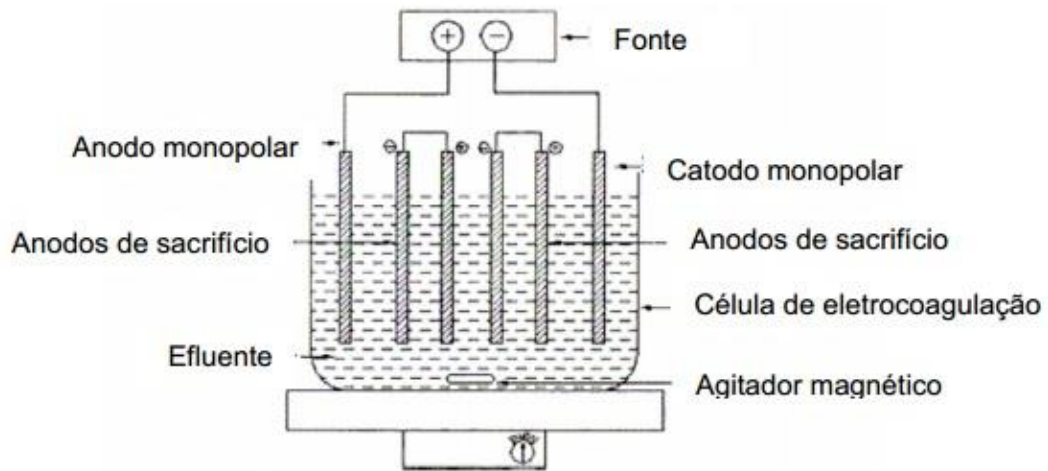
Em um eletrocoagulador os eletrodos podem ser conectados de duas formas, em série ou em paralelo. Em série, uma diferença de potencial mais elevada é requerida para uma dada corrente de fluxo, porque os eletrodos conectados em série apresentam uma resistência mais elevada, contudo a mesma corrente fluiria através de todos os eletrodos. No arranjo em paralelo, a corrente elétrica é dividida entre todos os eletrodos das células individuais, contudo o potencial de todos os eletrodos é o mesmo. Um esquema simples de uma célula de eletrocoagulação arranjados em paralelo e em série podem ser visualizados na Figura 2 e Figura 3, respectivamente (MOLLAH et al., 2004).

Figura 2 - Reator de EC em escala de bancada com os eletrodos conectados em paralelo.



Fonte: Mollah et al. (2004).

Figura 3 - Reator de EC em escala de bancada com os eletrodos conectados em série.



Fonte: Mollah et al. (2004).

Técnicas eletroquímicas, como a eletroflotação e eletrocoagulação, têm grande potencial de substituir processos que exigem grandes volumes de produtos químicos e que necessitam de recipientes robustos, como os que estão presentes em estações de tratamento de águas residuais (MOLLAH et al., 2004).

Os benefícios do uso de técnicas eletroquímicas incluem a compatibilidade ambiental, a versatilidade, a segurança, a seletividade, a facilidade de automação, o sistema permite reações rápidas e controláveis, fornece água incolor e inodora e a produção de um efluente com menos sólidos totais dissolvidos em comparação aos tratamentos químicos convencionais. A implantação do processo eletrolítico pode ser efetivada com pequena modificação em uma estação de tratamento físico-químico tradicional, aproveitando os equipamentos existentes, sem a necessidade de elevados investimentos. Além disso, não se faz necessário usar produtos químicos e microrganismos, pois o sistema emprega apenas elétrons que promovem as reações anódicas e catódicas necessárias para o tratamento do efluente (MOLLAH et al., 2004; RAMALHO, 2008).

O tratamento de efluentes empregando a eletrocoagulação possui algumas desvantagens, pois o uso da eletricidade pode tornar o processo expensivo em alguns lugares, ainda que seja possível a utilização de energia proveniente de fontes renováveis, como por exemplo, a energia solar. Além disso, o processo em si requer que o material do ânodo seja dissolvidos na água residuária devido a oxidação, necessitando de substituição regular (MOLLAH et al., 2004).

A eletrocoagulação envolve a geração de íons metálicos no ânodo, a partir do material que constitui o eletrodo (Reação 10), enquanto que gás hidrogênio e íons hidroxila (OH^-) são

liberados no cátodo (Reação 11). Quando um potencial é aplicado de uma fonte externa, o material do ânodo é oxidado, enquanto o cátodo é sujeito à redução ou à deposição redutiva de metais elementares (Reação 12) (MOLLAH et al., 2004).



Se eletrodos de ferro ou de alumínio forem usados, os íons $Fe^{3+}_{\text{(aq)}}$ ou $Al^{3+}_{\text{(aq)}}$ gerados irão se submeter imediatamente a reações espontâneas adicionais para produzir hidróxidos ou poli-hidróxidos correspondentes, em função do pH do meio (MOLLAH et al., 2004).

Dependendo das condições de operação do reator e do poluente, as bolhas podem flotar alguma parcela do poluente coagulado à superfície, sendo este processo chamado de eletrofloculação. A eletroflotação é um processo que flota os poluentes para a superfície da água por bolhas minúsculas de hidrogênio geradas pela eletrólise (CHEN, 2004).

A diferença principal entre a remoção do poluente por coagulação ou flotação é a densidade de corrente empregada no reator. Uma corrente baixa produz uma densidade baixa de bolhas por eletrólise, favorecendo, portanto, a coagulação. Assim que a corrente é aumentada, a densidade de bolhas aumenta resultando um fluxo ascendente maior e assim uma remoção mais provável por flotação na superfície do efluente (FORMENTINI, 2004).

Durante a eletrólise, o lado positivo submete-se a reações anódicas, enquanto que no lado negativo, ocorrem reações catódicas. Os íons liberados neutralizam as cargas das partículas e desse modo inicia a coagulação. Os íons liberados podem remover os contaminantes indesejáveis pela reação química e pela precipitação, ou fazendo com que materiais coloidais coalesçam e sejam removidos por flotação eletrolítica (MOLLAH et al., 2004)

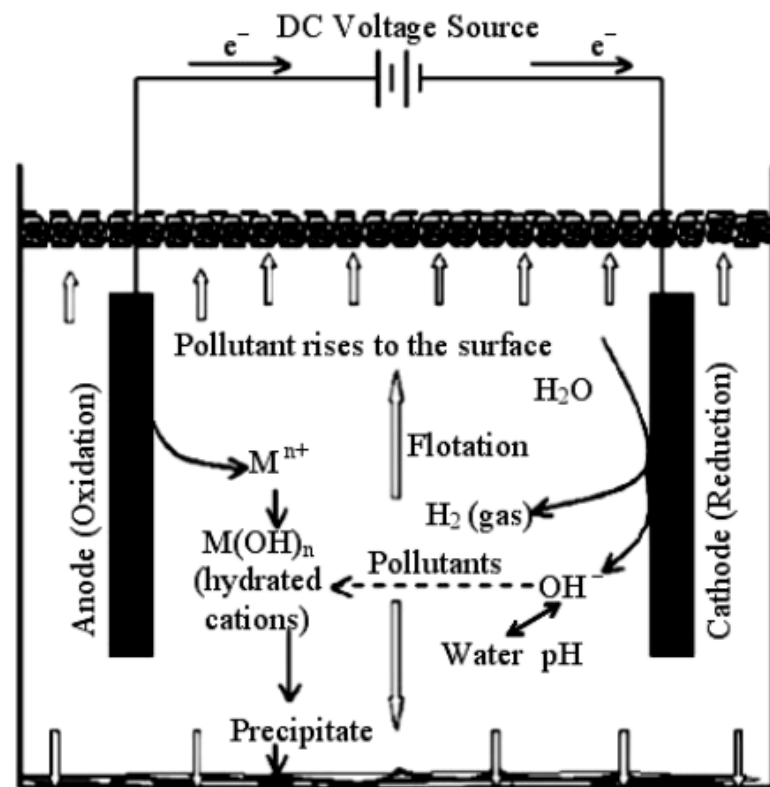
Segundo Mollah e colaboradores (2004), a eletrocoagulação envolve os seguintes estágios: (1) formação de coagulantes pela oxidação eletrolítica do “eletrodo de sacrifício”; (2) desestabilização dos contaminantes, da suspensão particulada e de quebra das emulsões; (3) agregação das fases desestabilizadas para formar flocos; (4) remoção por sedimentação ou flotação.

O mecanismo de desestabilização dos contaminantes, das partículas em suspensão e de quebra das emulsões, foi descrito em etapas principais por Mollah e colaboradores (2004) e pode ser resumido como segue: a compressão da dupla-camada difusa em torno da espécie

carregada, que é conseguida pelas interações de íons gerados pela dissolução do eletrodo devido à sua oxidação. Com isso, ocorre a neutralização da carga das espécies iônicas presentes no efluente, que é causada por íons de carga contrária reduzindo a repulsão eletrostática entre as partículas, causando assim a coagulação. Os flocos formados em consequência da coagulação criam um lodo que age sobre as partículas coloidais que não foram complexadas ainda e encontram-se dispersas no meio aquoso.

A Figura 4 ilustra uma célula de eletrocoagulação de dois eletrodos utilizada no tratamento de água contaminada. Um ânodo metálico de sacrifício é usado para dosar na água poluída o agente coagulante. Simultaneamente, os gases eletrolíticos, principalmente hidrogênio, são gerados no cátodo (MOLLAH et al., 2004).

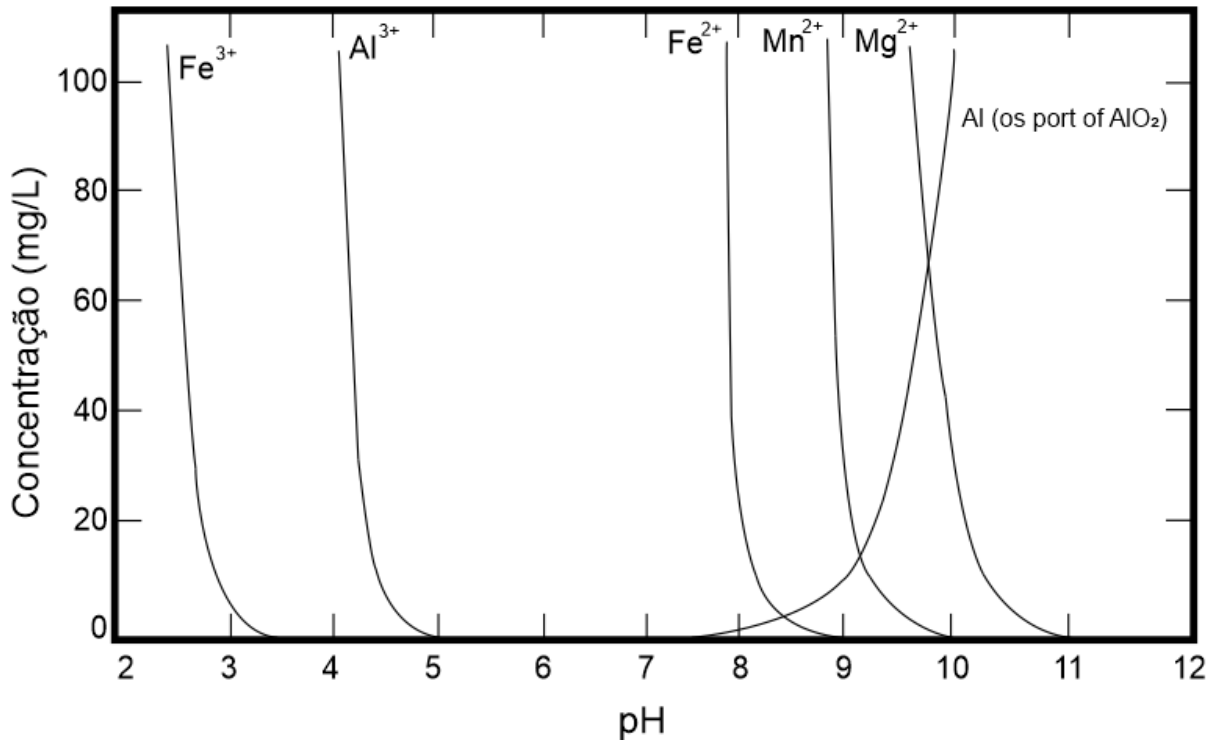
Figura 4 – Diagrama esquemático de uma célula de eletrocoagulação de dois eletrodos utilizada no tratamento de água poluída.



Fonte: Mollah et al. (2004).

O fundamento do processo de neutralização e precipitação reside no fato de que em certas condições de pH, os metais passam do estado solúvel para a forma de hidróxidos (insolúveis), quando podem formar flocos que passam a precipitar. A Figura 5 apresenta as curvas de equilíbrio para diferentes metais em função da faixa de pH (SCHNEIDER, 2006).

Figura 5 – Influência do pH na precipitação dos metais.



Fonte: Schneider (2006).

Quando os íons férricos se formam na DAM, imediatamente, sofrem hidrólise e precipitam da solução, caso o valor de pH esteja acima de 3,5, sob as formas de hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) ou oxi-hidróxido de ferro (FeOOH) ou ainda sulfato básico de ferro (FeOHSO_4). Entretanto, antes da formação dessas formas insolúveis, os íons Fe^{3+} sofrem hidrólise parcial formando espécies solúveis. O íon ferroso (Fe^{2+}) converte-se em hidróxido ferroso em pH maior que 8,5 precipitando um sólido com coloração verde azulada. Na presença de oxigênio, o íon ferroso (Fe^{2+}) se oxida a íon férrico (Fe^{3+}) e em pH acima de 3,5 forma-se o hidróxido férrico que é um precipitado laranja amarelado (POSSA; SANTOS, 2003).

O hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) precipita da solução em valores de pH maiores que 5 mas se solubiliza novamente se o pH apresentar valores superiores a 9,0, pois a solubilidade do alumínio em equilíbrio com a fase sólida $\text{Al}(\text{OH})_3$ depende do pH do meio aquoso. Em pH inferior a 4,0 há predominância do $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Com a elevação do pH, a temperatura, ou ambos, o íon hidratado de alumínio trivalente sofre hidrólise, formando inicialmente o íon $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ e diversas espécies hidroxil alumínio solúveis e a forma insolúvel $\text{Al}(\text{OH})_3$. Entre o pH 5,0 e 6,0, os produtos solúveis predominantes são $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Entre o pH 5,2 e 8,8, a forma insolúvel $\text{Al}(\text{OH})_3$ é a dominante, e acima de pH 9,0, a espécie solúvel $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ prevalece e se torna a única existente acima de pH 10. No intervalo dos valores de pH

de 4,7 a 10,0 os hidroxialumínio poliméricos podem estar presentes e se aglomerar formando grandes flocos que precipitam da solução, ao precipitarem carregam consigo muitos constituintes indesejáveis presentes na drenagem, clarificando a solução (POSSA; SANTOS, 2003).

De acordo com Demirbas e Kobya (2017), o consumo de energia e consumo do eletrodo em um reator eletroquímico é expresso como mostra a Equação 1 e a Equação 2, respectivamente, onde: “ $C_{energia}$ ” é o consumo de energia expresso em watt-hora por metro cúbico (Wh/m^3), “ U ” é a tensão elétrica aplicada no sistema em Volts (V), “ i ” é corrente elétrica aplicada em ampére (A), “ t_{ec} ” é o tempo de aplicação da corrente em horas (h), “ v ” é o volume de efluente tratado em metro cúbico (m^3), “ $C_{eletrodo}$ ” é o consumo do eletrodo em quilograma do metal por metro cúbico (kg/m^3), “ MM ” é a massa molecular do metal que compõe o eletrodo em grama por mol (para o alumínio = $26,98 \text{ g mol}^{-1}$), “ Z ” é o número de elétron transferido (para o alumínio: $Z_{Al} = 3$), e “ F ” é a constante de Faraday expressa em Coulomb por mol (96487 C mol^{-1}).

$$C_{energia} = \frac{U \times i \times t_{ec}}{v} \quad (1)$$

$$C_{eletrodo} = \frac{i \times t_{ec} \times MM}{Z \times F \times v} \quad (2)$$

Já o custo de operação inclui os materiais, principalmente do eletrodo, custo da energia elétrica, do trabalho, da manutenção, do tratamento e disposição do lodo. Os custos de energia e do material do eletrodo representam cerca de 80% dos custos de operação (DEMIRBAS; KOBYA, 2017). Portanto, considerando apenas estes dois fatores, o custo de operação pode ser calculado conforme a Equação 3, onde: “ $C_{operação}$ ” é o custo de operação expresso em reais por metro cúbico do efluente tratado ($R\$/m^3_{efluente}$), “ a ” é o custo de energia elétrica expressa em reais por quilo watts-hora ($R\$/kWh$), “ $C_{energia}$ ” é o consumo de energia expresso em quilo watts-hora por metro cúbico (kWh/m^3), “ b ” é o custo mássico da placa que compõe o eletrodo expresso em reais por quilograma do metal que compõe o eletrodo ($R\$/kg_{eletrodo}$), “ $C_{eletrodo}$ ” é o consumo do eletrodo expresso em quilograma do metal que compõe o eletrodo por metro cúbico do efluente tratado ($kg/m^3_{efluente}$) (DEMIRBAS; KOBYA, 2017).

$$C_{operação} = a \times C_{energia} + b \times C_{eletrodo} \quad (3)$$

2.4 Toxicologia ambiental

Entende-se por substância tóxica, aquela capaz de modificar ou ocasionar a morte de um determinado sistema biológico, sendo considerado, um agente danoso. A toxicologia ambiental restringe-se ao estudo dos efeitos nocivos causados a uma determinada espécie biológica pelas substâncias químicas ao qual são expostas em seu ambiente, enquanto que na ecotoxicologia estuda-se o impacto das substâncias químicas sobre as populações das diversas espécies que constituem os ecossistemas (SILVA, 2005).

Os testes de análises ecotoxicológicas fornecem dados sobre os efeitos resultantes da ação conjunta de diversas substâncias, e permitem uma avaliação do impacto destes compostos sobre os corpos receptores. Nem sempre é possível determinar de maneira direta os impactos causados por agentes contaminantes sobre o ambiente, e portanto, utilizam-se técnicas de medida e monitoramento como os testes toxicológicos laboratoriais (SILVA, 2008). A toxicologia é uma ferramenta útil e eficaz para a avaliação e estimativa de riscos para o ecossistema, possibilitando a obtenção de um controle sobre os agentes ambientais que possam comprometer o metabolismo normal da biota exposta à substâncias com potencial tóxico (SILVA, 2008).

2.5 Organismos bioindicadores

Bioindicador pode ser dito aquele organismo animal ou vegetal que apresenta sensibilidade à um agente possivelmente tóxico. Estes indivíduos ou comunidades, quando expostos a alguma alteração no ambiente, podem reagir alterando seus processos vitais, mostrando uma evidência do potencial tóxico da substância a qual foram expostos. Essa resposta ao agente externo ao ambiente pode ser do tipo fisiológica, bioquímica, genética, comportamental, entre outras. Sua indicação também pode ser feita através do acúmulo do poluente em seu sistema. Vários organismos têm sido utilizados para o biomonitoramento de recursos hídricos, dentre os quais se destacam espécies de moluscos, peixes, crustáceos e algumas espécies vegetais (SILVA, 2008). Portanto é de grande relevância a utilização de ensaios ecotoxicológicos em organismos bioindicadores, como em microcrustáceos e vegetais, como forma de se obter uma melhor avaliação da qualidade da água em recursos hídricos potencialmente contaminados pela ação antropogênica (BRUCHCHEN et al., 2013).

A literatura relata o uso de *Allium cepa* L. (cebola) como um organismo bioindicador de aplicação ecotoxicológica para a avaliação de ambientes contaminados, podendo ser

avaliados diversos parâmetros fitotóxicos, tais como, bioacúmulo de contaminantes em diferentes tecidos (raízes, folhas e bulbos), inibição de crescimento tecidual (raízes, folhas e bulbos), efeitos citogenéticos e mutagênicos. Os pontos positivos para o uso de *Allium cepa* L. como um bioindicador em estudos ecotoxicológicos, são a sua sensibilidade, resposta em curto período de tempo, baixa quantidade de amostra para tese, além do baixo custo (BRUCHCHEN et al., 2013; FISKESJÖ, 1988).

A *Artemia* sp. (Figura 6) é um microcrustáceo zooplanctônico que vive nas águas salgadas de praticamente todos os ambientes marinhos. Sob baixa umidade seus seus embriões podem permanecer inativos por um longo período tempo. Contudo, quando expostos novamente ao ambiente propício para seu desenvolvimento (água salgada) tornam-se novamente hidratados reiniciando assim seu ciclo de vida. A simplicidade dos procedimentos, o baixo custo, e a elevada sensibilidade associada a uma rápida reposta biológica da *Artemia* sp. a torna uma forte candidata para testes toxicológicos. Este ensaio de letalidade permite uma rápida avaliação da toxicidade ambiental, no qual apenas um parâmetro é envolvido: morte ou vida, que é verificada pela imobilidade dos náuplios. A avaliação dos efeitos causados sobre a capacidade natatória do organismo é feita através da sua exposição as substância potencialmente tóxica por um curto espaço de tempo (SILVA, 2008).

Figura 6 – Microcrustáceo *Artemia* sp. utilizado em testes toxicológicos.



Fonte: Silva (2008).

2.6 Legislação para o lançamento de efluentes

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA) e foi instituído pela Lei 6.938/81, a Política Nacional do Meio Ambiente, regulamentada pelo Decreto 99.274/90 (CONAMA, 2005).

A Resolução do CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. A Resolução do CONAMA nº 357/2005, no capítulo III, seção II e artigo 14, confere um padrão de pH entre 6,0 a 9,0 para águas doces. Além disso, a Resolução do CONAMA nº 357/2005, também diz que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos na presente resolução e em outras normas aplicáveis (CONAMA, 2005).

3 METODOLOGIA

3.1 Coleta de água do Rio Sangão

Foi coletado 5 litros de amostra de água do Rio Sangão, na qual pertence a uma das bacias hidrográficas do município de Criciúma (SC) e possui coordenadas geográficas 28°45'20''S e 49°25'36''O.

As amostras foram coletadas em frascos plásticos e encaminhadas para o laboratório da Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Araranguá, na qual foram guardadas em condições adequadas, a temperatura ambiente e ao abrigo da luz, para serem utilizadas para o tratamento por processo eletroquímico, avaliação do pH e ensaios de toxicidade sobre os organismos bioindicadores. O ponto de coleta da amostra pode ser visto na Figura 7.

Figura 7 – Ponto de coleta da amostra de água no Rio Sangão (28°45'20''S e 49°25'36''O).



Fonte: Imagem capturada no Google Earth Pro.

3.2 Eletrofloculador e tratamento eletroquímico

Para o estudo da eletrocoagulação, foi montado um protótipo de bancada de um eletrofloculador. O sistema foi construído com dois eletrodos de alumínio com dimensões de 8,5 cm x 4,0 cm. Os eletrodos foram posicionados verticalmente dentro de um béquer de 100 mL, espaçados com 4 cm de distância e conectados em modo paralelo a uma fonte de alimentação digital CC, modelo S1202. Um agitador magnético da marca Solab SL-91 foi empregado para homogeneização da amostra durante o tratamento. Para o tratamento, foi utilizada uma amostra de 100 mL de água contaminada por DAM coletada no Rio Sangão. A corrente e a tensão foram mantidas constantes aos valores de 2,16 A e 12 V, respectivamente. Em tempos intercalados (10 minutos), o tratamento eletroquímico era interrompido para realizar a verificação do pH com um pHmetro da marca TecnoPON mPA-210, feito isso, o processo de tratamento era continuado. Após o tratamento eletroquímico, a amostra foi filtrada utilizando um papel filtro para eliminar o material coagulado. A montagem do experimento e os equipamentos utilizados para o tratamento eletroquímico podem ser vistos na Figura 8.

Figura 8 – Montagem do experimento e equipamentos utilizados no tratamento eletroquímico.



Fonte: Do autor.

3.3 Ensaio de toxicidade

Os ensaios de fitotoxicidade em *Allium cepa* L. para o teste de inibição do crescimento de raiz foram efetuados de acordo com o proposto por Fiskesjo (1988) com algumas modificações. Foram utilizadas 3 cebolas, uma para cada tipo de amostra. As cebolas foram adquiridas comercialmente de supermercados e mantidas em local livre de umidade e ao abrigo da luz. Anteriormente ao teste, as raízes velhas, evidenciadas por estarem secas, foram removidas cuidadosamente, para que a área radicular não fosse modificada. As cebolas foram colocadas em béqueres de 50 mL, tendo sua base exposta a 50 mL das seguintes amostras: controle negativo de água mineral obtida comercialmente (marca comercial: água mineral da Guarda), água do Rio Sangão contaminada por DAM e água do Rio Sangão após o tratamento eletroquímico. Após 7 dias de exposição à temperatura ambiente e ao abrigo da luz o crescimento das raízes foi observado, feito a contagem e medido o comprimento da maior raiz de cada cebola. Na Figura 9, pode ser visto as *Allium cepa* L. utilizadas no experimento inicialmente expostas em cada amostra.

Figura 9 – *Allium cepa* L. utilizadas no experimento inicialmente expostas em cada amostra.



Fonte: Do autor.

Os ensaios de toxicidade em *Artemia* sp. foram conduzidos conforme o método proposto por Guerra (2001), com pequenas modificações. Inicialmente 0,1162 g de cistos de *Artemia* sp. foram incubados em 100 mL de água mineral com 2,0664 g de sal para induzir sua eclosão. O erlenmeyer com os cistos foi submetido a uma estufa a temperatura constante de 35,5 °C e um compressor para induzir a oxigenação do meio. Depois de 3 dias, os nauplios estavam prontos para realizar o bioensaio. Com o auxílio de uma micropipeta, foram transferidos 10 indivíduos para a placa de *multiwel*, expondo os microcrustáceos por 24 horas a 1 mL de cada amostra (controle negativo de água mineral, água do Rio Sangão contaminada com DAM e água do Rio Sangão após o tratamento eletroquímico) diluídas em solução salina. O experimento da *Artemia* sp. expostas inicialmente em cada amostra podem ser vistas na Figura 10. Ao fim da exposição, efetuou-se a contagem do número de larvas mortas, consideradas como tal aquelas que permanecessem imóveis durante 20 segundos de observação.

Figura 10 – *Artemia* sp. expostas inicialmente em cada amostra de água.



Água do rio
contaminada

Água tratada por
processo
eletroquímico

Água mineral
(controle negativo)

Fonte: Do autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação inicial do pH e aspecto visual

Antes de iniciar os ensaios preliminares de eletrocoagulação, a amostra foi avaliada quanto a sua coloração e pH. A Figura 11 mostra a água contaminada antes do processo eletroquímico, na qual a amostra apresenta uma coloração amarelada, fato esse, que pode estar associado a alta concentração de metais tóxicos, principalmente ferro, na forma de hidróxido férrico (POSSA; SANTOS, 2003). O valor do pH da amostra de água não tratada foi 2,85, o que confirma que amostra foi contaminada por resíduos de DAM.

Figura 11 – Coloração da amostra de água coletada no rio Sanguão antes da aplicação do processo eletroquímico.

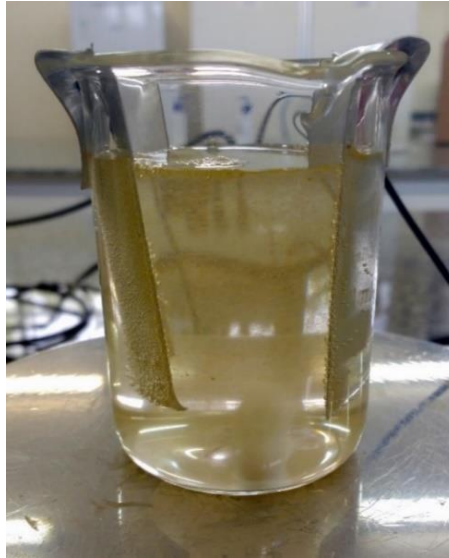


Fonte: Do autor.

4.2 Proposta de mecanismo de eletrocoagulação

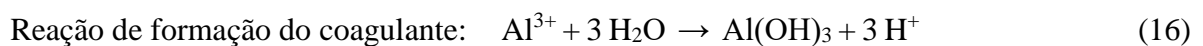
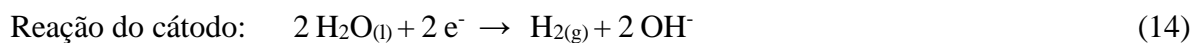
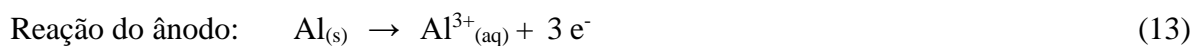
A Figura 12 mostra o início do processo eletroquímico no eletrofloculador proposto no laboratório.

Figura 12 – Início do processo eletroquímico com coloração amarelada da amostra.



Fonte: Do autor.

O reator proposto possui eletrodos de sacrifício de alumínio que geram íons Al^{3+} devido ao potencial e corrente aplicados. A escolha do material de alumínio se deu pelo fato de possuir grande disponibilidade, ser fácil de trabalhar, reciclável e ter boa condutividade elétrica. Essa etapa faz parte do processo anódico, onde o alumínio metálico é oxidado de acordo com a Reação 13. O cátion gerado na etapa anódica reage com os íons hidroxila gerados no cátodo (Reação 14), ou com água, formando o agente coagulante ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (Reação 16 e 17) que será o responsável pela coagulação e formação das partículas coloidais. No cátodo, também há a redução eletroquímica de outros metais, como o ferro, presente na amostra contaminada por DAM (Reação 15).



Além da formação do agente coagulante, o processo eletroquímico pode gerar microbolhas de gás hidrogênio, conforme a Reação 14, que são responsáveis pela flotação dos materiais particulados, como pode ser observado na Figura 13. O hidrogênio é um gás incolor

e inflamável, na qual é explorado para uso em motores a combustão e em célula combustível. Além disso, suas características o faz uma fonte desejável de energia alternativa (CRESPILHO; SANTANA; REZENDE, 2004).

Figura 13 – Flocos insolúveis coagulados, transparência da água e formação de gás hidrogênio no cátodo.



Fonte – Do autor.

Após o tratamento, os eletrodos utilizados no experimento são mostrados na Figura 14. Os eletrodos de sacrifício são dissolvidos na água em consequência da oxidação. À esquerda, nota-se o eletrodo mais oxidado (ânodo), pelo fato de ter perdido mais elétrons. Já à direita, o cátodo, eletrodo onde ocorreram as reações de redução.

Figura 14 – Eletrodos de sacrifício. A esquerda o ânodo e a direita o cátodo.



Fonte: Do autor.

Acredita-se também que haja possibilidade de remoção de íons sulfato juntamente com os colóides de alumínio eletrogerados via mecanismos de adsorção por interações eletrostáticas ou complexação íons sulfato-espécies coloidais de alumínio, conforme descrito por Silva e colaboradores (2011).

4.3 Avaliação do pH durante o tratamento

Outro aspecto importante observado, é a possibilidade de elevação do pH durante o tratamento da amostra de água. Inicialmente, como apresentado anteriormente, o pH inicial da amostra era de 2,85. O incremento do pH foi atribuído à eletrogeração de íons hidroxila (OH) no cátodo (Reação 14). Em tempos intercalados, o tratamento eletroquímico era interrompido para realizar a verificação do pH, a Tabela 1 mostra a variação do pH com o tempo de eletrofloculação.

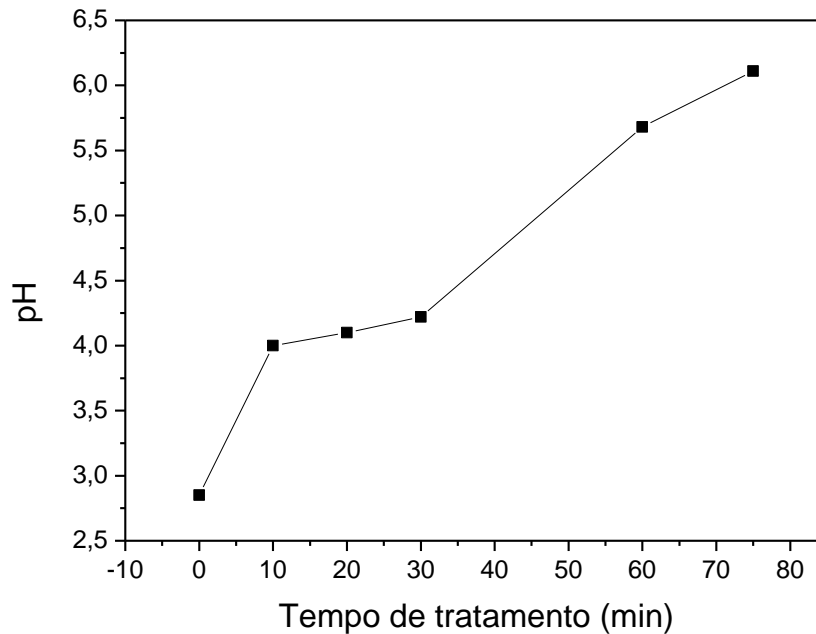
Tabela 1 – Variação do pH com o tempo de eletrofloculação.

Tempo de tratamento (min)	pH
0	2,85
10	4,00
20	4,10
30	4,22
60	5,68
75	6,11

Fonte: Do autor.

Os dados da Tabela 1 foram plotados no gráfico da Figura 15, na qual mostra a elevação do pH em função do tempo de eletrólise.

Figura 15 – Elevação do pH em função do tempo de eletrólise.



Fonte: Do autor.

Pode-se perceber, que com apenas 75 minutos de tratamento, o pH se elevou para 6,11, obedecendo assim, aos valores de pH exigidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005, que é entre 6,0 a 9,0, no que se refere a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais (CONAMA, 2005).

O estudo proposto por Oncel et al. (2003) utilizando o processo de EC para a remoção de metais pesados em águas residuais de DAM em escala laboratorial, tratou 0,5 L de amostra aplicando uma corrente de 1,8 A, uma tensão de 3,8 V, utilizando 4 eletrodos de ferro ligados em paralelo e tempo de operação de 40 minutos, com isso, obtendo um aumento do valor de pH 2,5 para pH 6,69. Embora os parâmetros adotados por Oncel et al. (2003) foram diferentes dos parâmetros adotados no presente trabalho, pode-se dizer que os resultados obtidos foram semelhantes em relação a eficiência do tratamento da amostra de água.

4.4 Avaliação da coloração das amostras de água

Conforme apresentado na Figura 13, a água após os 75 minutos de tratamento mostrou-se límpida. Nota-se na superfície a presença dos flocos insolúveis coagulados, que com isso, deixaram a água com um aspecto transparente, estável e não apresentando cor residual. As amostras após o tratamento eletroquímico foram filtradas para serem usadas na comparação da

coloração e uso nos testes de toxicidade. A Figura 16 mostra o material coagulado que foi removido na filtração.

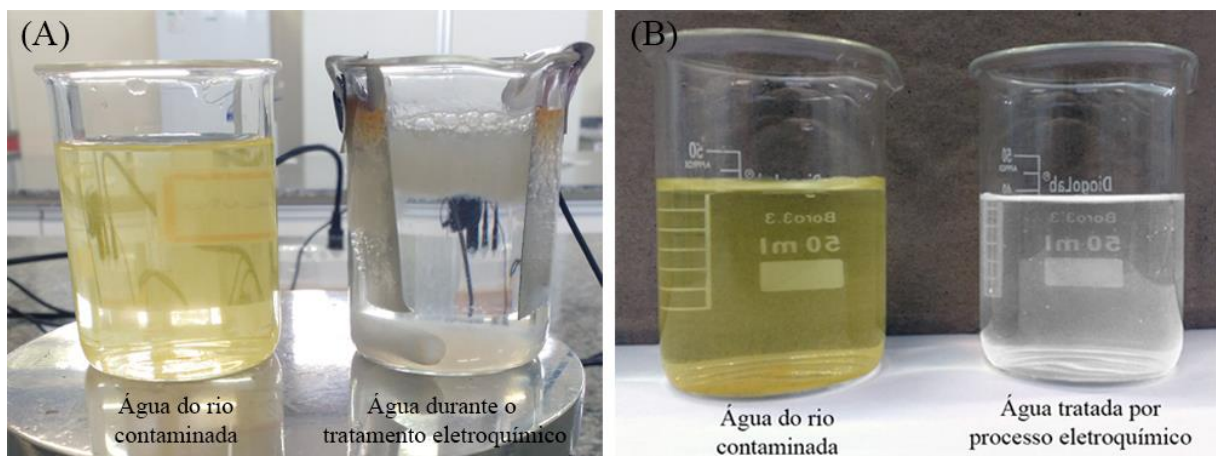
Figura 16 – Material coagulado após a filtração.



Fonte: Do autor.

De maneira geral, os resultados visuais mostram a eficiência de tratamento da água. A Figura 17 apresenta o aspecto visual da água bruta submetida ao processo de eletro-floculação e o efluente clarificado pelo tratamento por eletro-floculação.

Figura 17 – (A) Comparação da coloração da água do Rio Sangão contaminada antes do tratamento e durante o tratamento eletroquímico; (B) Comparação da coloração da água do Rio Sangão antes do tratamento e clarificada pelo tratamento por eletro-floculação utilizando eletrodos de alumínio para um tempo de eletrólise de 75 minutos.



Fonte: Do autor.

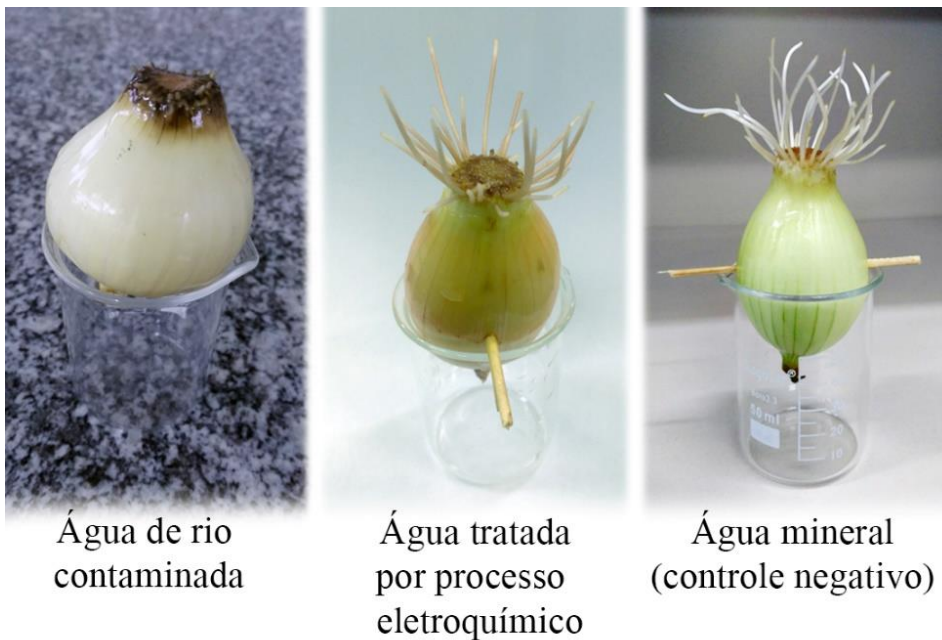
4.5 Avaliação da toxicidade das amostras de água

As seções seguintes se dedicam a avaliação dos impactos causados na água contaminada pela DAM e os resultados obtidos na redução da toxicidade das amostras de água tratada pelo processo eletroquímico.

4.5.1 Avaliação da fitotoxicidade empregando *Allium cepa* L.

Os resultados apontam uma grande eficiência do processo de tratamento da água, no ensaio de fitotoxicidade realizado com *Allium cepa* L (cebola), através da avaliação da inibição do crescimento de raízes dessa espécie vegetal. A Figura 18 mostra as cebolas após 7 dias de exposição à 50 mL de cada amostra.

Figura 18 – Crescimento das raízes de *Allium cepa* L. após 7 dias de exposição à 50 mL de cada amostra.



Fonte: Do autor.

O comparativo dos parâmetros avaliados no que se refere a quantidade e tamanho de raiz, são apresentados na Tabela 2 e Figura 19, para cada cebola exposta a cada tipo de amostra: água não tratada, água tratada pelo processo eletroquímico e água mineral (usada como controle negativo).

Tabela 2 – Resultados do ensaio de fitotoxicidade das amostras de água sobre *Allium cepa* L.

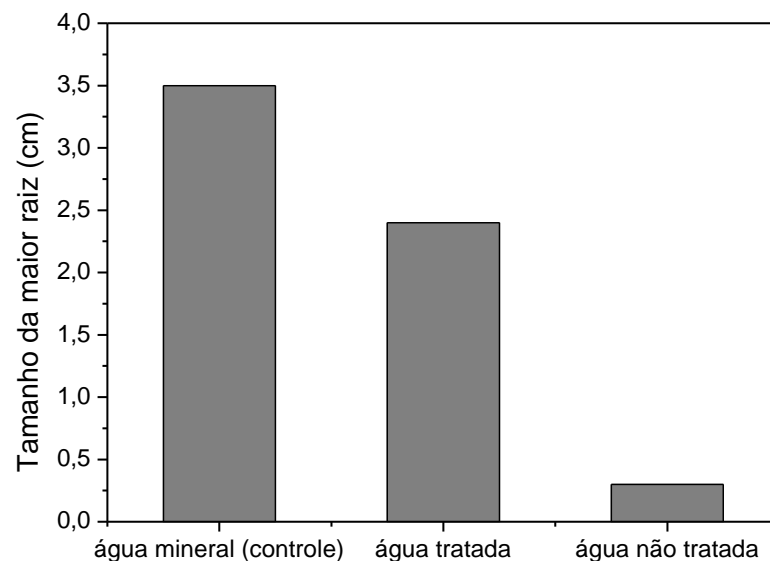
Amostra	Quantidade de raiz (unidade)	Tamanho da maior raiz (cm)
Água não tratada	6	0,3
Água tratada	25	2,4
Água mineral	25	3,5

Fonte: Do autor.

Os resultados obtidos em relação à inibição do crescimento de raízes em *Allium cepa* L. mostrados na Tabela 2 apontam para uma elevada fitotoxicidade para amostra de água do Rio Sangão contaminada por DAM, uma vez que foi capaz de provocar expressiva inibição do crescimento das raízes de 91,4%, quando comparada ao controle negativo. Esse efeito pode estar associado à elevada acidez do meio e alta concentração de metais comumente presentes em águas atingidas por efluentes oriundos da mineração de carvão (GEREMIAS, 2008).

Ainda analisando a Tabela 2 e a Figura 19, percebe-se que para a cebola que estava em contato com a amostra de água tratada, houve uma inibição do crescimento da raiz de apenas 31,4% quando comparada ao da água mineral (controle negativo), mostrando assim, que seus crescimentos de raízes foram semelhantes. A existência de inibição na amostra de água tratada sugere que ainda possa haver compostos dissolvidos que não foi totalmente eliminado pelo processo proposto.

Figura 19 – Comprimento das raízes de *Allium cepa* L. expostas as seguintes amostras: água mineral (controle negativo), água do Rio Sangão tratada por processo eletroquímico e água do Rio Sangão contaminada por DAM.



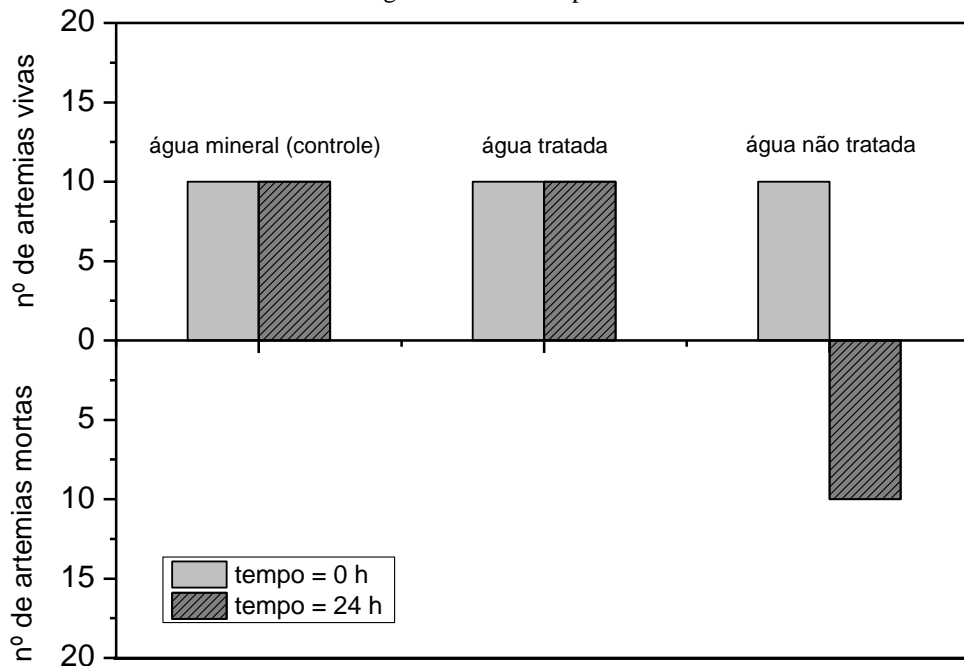
Fonte: Do autor.

Contudo, após o tratamento da amostra utilizando o processo eletroquímico, houve uma expressiva redução da fitotoxicidade, em termos de inibição de crescimento de raízes, não havendo diferença significativa entre a *Allium cepa* L. exposta a água tratada e o controle negativo, mas somente em comparação com a *Allium cepa* L. exposta a água não tratada. Com isso, sugere-se que o tratamento da amostra de água do Rio Sangão contaminada por DAM, utilizando o processo eletroquímico, promoveu a elevação do pH e possível remoção dos metais presente em solução, com conseqüente eliminação do efeito fitotóxico sobre a planta.

4.5.2 Avaliação da toxicidade sobre *Artemia* sp.

Os resultados referentes a mortalidade de *Artemia* sp. expostas 24 horas a cada uma das amostras de avaliação são apresentados na Figura 20.

Figura 20 – População de *Artemia* sp. totais conforme exposição de 0 horas e após 24 horas nas seguintes amostras: água mineral (controle negativo), água do Rio Sangão tratada por processo eletroquímico e água do Rio Sangão contaminada por DAM.



Fonte: Do autor.

A partir destes resultados, foi observado uma elevada toxicidade sobre as *Artemia* sp. quando expostas a amostra de água contaminada pela DAM, na qual nenhum dos 10 microcrustáceos conseguiu sobreviver, ou seja, houve uma taxa de mortalidade de 100%. Em um estudo similar, Geremias e colaboradores (2008), também constataram elevada toxicidade em *Artemia* sp. expostas à DAM coletada em empresa mineradora situada na região carbonífera

de Criciúma, sendo que as características desse tipo de água de rio também foram observadas, sendo eles os baixos valores de pH e elevada concentração de metais dissolvidos nas amostras aquosas.

Ainda analisando a Figura 20, pode-se constatar a efetividade do processo eletroquímico para o tratamento da amostra de água contaminada por DAM, pois a taxa de mortalidade dos microcrustáceos na amostra após o tratamento no eletrofloculador foi zero. Esse resultado se apresentou igual ao resultado das 10 *Artemia* sp. expostas a amostra de água do controle negativo, onde a taxa de mortalidade dos microcrustáceos também foi igual a zero.

4.6 Avaliação do consumo de energia e custo de operação

O custo de operação de um processo eletroquímico está diretamente relacionado ao consumo de energia e ao consumo do eletrodo. O consumo de energia, por sua vez, é dependente do potencial aplicado, da corrente que atravessa o sistema e do tempo de aplicação do potencial. Para fins de avaliação, foram adotados os parâmetros descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados nos cálculos de consumo de energia e custo de operação.

Parâmetros	Valores
Tensão aplicada no sistema (U)	12 V
Corrente elétrica aplicada (i)	2,16 A
Tempo de aplicação da corrente (t_{ec})	60 minutos (1 hora)*
Volume do efluente tratado (v)	100 mL (0,0001 m ³)
Massa molecular do alumínio (MM)	26,98 g mol ⁻¹
Número de elétron transferido (Z)	3
Constante de Faraday (F)	96487 C mol ⁻¹

* Empregou-se o tempo de 60 minutos, pois o mesmo foi suficiente para a elevação do pH acima de 5,0.

Fonte: Do autor.

O consumo de energia estimado para o presente trabalho, foi calculado utilizando a Equação 1.

$$C_{energia} = \frac{U \times i \times t_{ec}}{v} = \frac{12 \times 2,16 \times 1}{0,0001} = 259200 \text{ W h/m}^3 \text{ (259,2 kW h/m}^3\text{)}$$

Já uma estimativa do consumo do eletrodo, foi calculado de acordo com a Equação 2.

$$C_{eletrodo} = \frac{i \times t_{ec} \times MM}{Z \times F \times v} = \frac{2,16 \times 1 \times 26,98}{3 \times 96487 \times 0,0001} = 2,01 \text{ g/m}^3 \text{ (0,00201 kg/m}^3\text{)}$$

O custo de operação estimado para o processo apresentado no presente trabalho, pode ser calculado pela Equação 3. Assumindo o custo (tarifa) de energia fornecido pela Centrais Elétricas de Santa Catarina – CELESC (2017), para a região sul no mês de novembro de 2017, usando a tarifa Convencional – Grupo B (sem tributos), e subgrupo B3 (Água, Esgoto e Saneamento) igual à 0,39 R\$/kWh (a = 0,39). Para o custo mássico da placa, foi levada em consideração a cotação do alumínio no mês de novembro de 2017 segundo a *London Metal Exchange* (2017), a um valor de 2119,38 US\$/tonelada. Fazendo a conversão para R\$/kg com o dólar cotado a R\$ 3,27 no mês de novembro de 2017, segundo o Banco Central do Brasil (2017), chega-se ao valor de 7,00 R\$/kg (b = 7).

$$C_{operação} = a \times C_{energia} + b \times C_{eletrodo} = 0,39 \times 259,2 + 7 \times 0,00201 = 101 \text{ R}/\text{m}^3$$

Com base nos cálculos o custo para o tratamento de 100 mL de amostra de água foi de 0,000101 R\$/mL. Portanto, o custo de operação expresso por litro de água contaminada seria de 0,101 R\$/L.

Essas estimativas preliminares demonstram a atratividade econômica do processo eletroquímico para uma escala a nível de bancada, evidenciando um potencial para se tornar algo vantajoso. Para volumes maiores de tratamento, mais estudos para a otimização do processo devem ser realizados a fim de diminuir os custos. A energia elétrica consumida para realizar o tratamento, também pode ser utilizada de fontes renováveis, como por exemplo, energia solar.

Um estudo realizado por Manfioletti et al. (2016), fez uso de uma planta-piloto instalada na mina São Geraldo, localizada no município de Siderópolis, SC, para realizar o tratamento de drenagem ácida de mina. A DAM foi bombeada diretamente da boca da mina e direcionada para os reatores da planta-piloto. Com uma vazão fixa de 10 m³/h de DAM, adicionou-se por meio de uma bomba dosadora, 5,43 kg/h de hidróxido de sódio (NaOH) para realizar o tratamento, onde a amostra passou de um pH de 2,80 para um pH de 9,0. A análise financeira realizada no estudo, apontou um gasto de R\$ 48,81 de NaOH para efetuar o tratamento, sendo considerado o preço do neutralizante de 8,99 R\$/kg. Para uma análise financeira avaliando

1 m³ de DAM durante 1 hora de tratamento, chega-se ao valor de R\$ 4,88 gastos com NaOH para realizar o tratamento. Já o consumo de energia elétrica devido ao uso de equipamentos como bomba centrífuga de recalque, misturador, bomba filtro prensa, corresponde a um custo de R\$ 9,60. Portanto, o tratamento químico com NaOH totalizou um valor de 14,48 R\$/m³.

O comparativo entre os custos das duas metodologias ainda mostra uma desvantagem para o método eletroquímico, porém, acredita-se que a otimização da metodologia contribuiria para a redução dos custos, tendo em vista que o maior percentual de valores se concentra no custo da energia elétrica empregada no tratamento. Ainda é possível realizar uma série de modificações/otimizações como o valor da tensão e da corrente, a área e configuração dos eletrodos, o tempo de eletrólise, a fonte de energia, e com isso, tornar a metodologia eletroquímica mais barata.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nos estudos preliminares do presente trabalho permitem concluir que o processo eletroquímico pode contribuir de forma simples e eficaz para o tratamento de água contaminada por drenagem ácida de mina de carvão, na qual são potencialmente tóxicas para a biota exposta por apresentarem elevada acidez e grandes concentrações de metais tóxicos. A partir dos cálculos de análise econômica, obteve-se uma estimativa de custo de operação a nível de bancada de 0,101 R\$/L, sendo que otimizações ainda podem ser feitas a fim de reduzir os custos de operação.

Pode-se constatar que a remediação da água do Rio Sangão contaminado por DAM utilizando o processo eletroquímico se mostrou efetivo na redução da acidez, na qual o pH inicial da amostra de 2,85, ao final do tratamento, passou para um pH de 6,11, estando de acordo com o exigido pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 357/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água. Além disso, houve uma melhora na coloração da água contaminada, na qual deixou de ter um aspecto amarelado e passou a ter um aspecto transparente, o que pode estar associado à remoção dos metais tóxicos. Acredita-se também que haja possibilidade de remoção de íons sulfato juntamente com os colóides de alumínio eletrogerados.

Os resultados obtidos permitem sugerir que a amostra de água contaminada por DAM promovem toxicidade sobre os organismos bioindicadores *Allium cepa* L. e *Artemia* sp., fato associado à sua acidez e à possível presença de metais tóxicos. Após o tratamento eletroquímico, os resultados indicaram a remoção da toxicidade sobre os organismos

bioindicadores avaliados, pois não houve diferença significativa entre os bioindicadores expostos a água tratada e os controles negativos.

6 PERSPECTIVAS

Como perspectivas para complementação dos estudos, propõem-se:

- . Caracterizar os metais presentes na água contaminada por DAM antes e após o tratamento eletroquímico, como por exemplo, os teores de metais;
- . Estudar formas de realizar a coleta do gás hidrogênio formado no processo eletroquímico;
- . Indicar meios de agregar valor aos metais precipitados.
- . Otimização da redução dos custos.

**PRELIMINARY STUDY OF THE USE OF AN ELECTROCHEMICAL PROCESS
FOR THE TREATMENT OF CONTAMINATED WATER BY ACID DRAINAGE OF
COAL MINES**

ABSTRACT

From mining activities, an acid mine drainage (AMD) is an aqueous solution characterized by low pH and dissolved metal diversity, representing environmental risks, especially in water resources, as a result of the solubilization and mobilization of toxic metals. (FeS_2) are exposed to atmospheric conditions and, in the presence of oxygen and water, they undergo oxidation forming hydrated sulfates and generating hydrogen ions (H^+), the process of generating drainage according to the initiative. by the low pH values of this residue. An electrocoagulation, for the treatment of water contaminated by acid drainage of coal mine. For this purpose, samples of heated water collected from the Sangão River, belonging to the river basins of the municipality of Criciúma (SC). The preliminary study aimed to raise the pH of the sample as well as to evaluate its toxic potential through the phytotoxicity test in *Allium cepa* L. (onion) and toxicological test in *Artemia* sp. In view of the results obtained, the electrochemical process was promising in the treatment of water contaminated by AMD. After 75 minutes of treatment, the pH value of the elevation sample from 2,85 to 6,11, accompanied by the disappearance of the yellowish heart. In addition, there was also an indication of the reduction of toxicity, the rights over bioindicators. What is the decisive process for the treatment of effluents contaminated by coal mine acid drainage using a simple and efficient process.

Keywords: Acid mine drainage. Contamination by metals. Electrochemical process. Electrocoagulation. Evaluation of toxicity.

REFERÊNCIAS

AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 12–13 SPEC. ISS., p. 1139–1145, 2006.

BANCO CENTRAL DO BRASIL. **Dólar americano**. 2017. Disponível em: <<http://www.bcb.gov.br>>. Acesso em: 17 nov. 2017.

BRUCHCHEN, L. M. et al. Avaliação da toxicidade das águas do Rio Criciúma (Criciúma, Santa Catarina, Brasil), utilizando parâmetros físico-químicos e abordagens ecotoxicológicas. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 8, n. 2, p. 23–30, 2013.

CENTRAIS ELÉTRICAS DE SANTA CATARINA. **Resolução homologatória nº 2.286, de 15 de agosto de 2017**. 2017. Disponível em: <<http://www.celesc.com.br/portal/index.php/duvidas-mais-frequentes/1140-tarifa>>. Acesso em: 17 nov. 2017.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11–41, 2004.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução N° 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, nº 053, 18 mar. 2005. p. 58-63. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 05 dez. 2017.

CRESPILHO, F. N.; SANTANA C. G.; REZENDE M. O. O. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Quim. Nova**, Vol. 27, No. 3, 387–392, 2004.

DEMIRBAS, E.; KOBAYASHI, M. Operating cost and treatment of metalworking fluid wastewater by chemical coagulation and electrocoagulation processes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, p. 79–90, 2017.

FISKESJÖ, G. The Allium test - an alternative in environmental studies: the relative toxicity of metal ions. **Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, v. 197, n. 2, p. 243–260, 1988.

FORMENTINI, D. F. Processos eletrolíticos aplicados ao tratamento de águas residuárias. **PUC-Rio**, p. 101 p., 2004.

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

GEREMIAS, R. **Utilização de rejeito de mineração de carvão como adsorvente para redução da acidez e remoção de íons de metais em drenagem ácida de mina de carvão**. 121 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

GUERRA, R. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. **Chemosphere**, v. 44, n. 8, p. 1737-1747, 2001.

LEME, L. **Saída de campo na bacia do Mãe Luzia, afluente do lado norte da bacia hidrográfica do rio Ararangá**. 2011. Disponível em: <<http://tadeusantos.blogspot.com.br/2011/10/saida-de-campo-micro-bacia-do-maeluzia.html>>. Acesso em: 19 nov. 2017.

LEMOS, L. O. S. P. **Tratamento de drenagem ácida de minas**. 35 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal de Alfenas, 2015.

LONDON METAL EXCHANGE. **Cotação London Metal Exchange**. 2017. Disponível em: <<http://www.maxiligas.com.br/cotacao-lme-london-metal-exchange>>. Acesso em: 17 nov. 2017.

MANFIOLETTI, S. Z. et al. **Balanco de massa e de energia do tratamento de drenagem ácida de mineração da mina São Geraldo, Siderópolis, SC**. ed. 22. Criciúma: Unesc, 2016. p. 247. Disponível em: <<http://www.unesc.net/portal/capa/index/300/5886/>>. Acesso em: 06 dez. 2017.

MELLO, J. W. V. de; DUARTE, H. A.; LADEIRA, A. C. Q. Origem e Controle do Fenômeno Drenagem Ácida de Mina. **Cadernos Temáticos de Química nova na escola**, v.8, p. 24–29, 2014.

MOLLAH, M. Y. A. et al. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, n. 1–3, p. 199–210, 2004.

ONCEL, M. S. et al. Journal of Environmental Chemical Engineering A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater. **Biochemical Pharmacology**, v. 1, n. 4, p. 989–995, 2013.

POSSA, M. V.; SANTOS, M. D. C. Tratamento de drenagem ácida de mina por processo de neutralização controlada. **Seminário Brasil-Canadá de recuperação ambiental de áreas mineradas**, v. 1, p. 233–252, 2003.

RAMALHO, A. **Estudo de Reatores Eletroquímicos para Remoção de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fenol e BTEX em Água Produzida**. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

SCHNEIDER, C. H. **Controle da Drenagem Ácida de Minas na Mineração de Carvão de Santa Catarina: Caso da Mina UM II Verdinho**. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

SILVA, D. C. da. **Efeitos tóxicos e genéticos ocasionados por agrotóxicos**. 56 f. Monografia (Especialização em Gestão de Recursos Naturais), Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2005.

SILVA, P. S. **Avaliação da toxicidade e genotoxicidade das águas do rio Criciúma (SC) utilizando como organismos bioindicadores *Artemia sp.*, *Daphnia magna* e *Allium cepa* L.** 89 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Biológicas), Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2008.

SILVA, R. D. R. da. **Tratamento de drenagens ácidas de minas de carvão pelo processo Nfsl – Neutralização, Floculação e Sedimentação Lamelar**. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

SILVA, R. D. R.; RUBIO, J.; BAUER, M. O problema da remoção de íons sulfato no reuso de águas tratadas de DAM's no Brasil. **Holos**, v. 5, p. 10–19, 2011.

SIZENANDO, J. W. **Mineração e espacialidade socioambiental: Exploração Carbonífera e ocupação territorial em Criciúma**. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais), Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2011.

VAZ, P. A. B. Reparação do dano ambiental – caso concreto: mineração em Santa Catarina e o meio ambiente. **R. CEJ, Brasília**, n. 22, p. 41-48, jul./set. 2003.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, em primeiro lugar, a Deus, pela força e coragem durante toda esta longa caminhada.

A minha família, que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

Aos amigos e colegas, pelo incentivo e pelo apoio constante.

Ao Guilherme Gomes Gabriel pela ajuda na realização dos experimentos de toxicidade.

Ao meu orientador Dr. Eduardo Zapp por permitir a realização desse trabalho e pela oportunidade de aprendizado.

Ao professor Dr. Tiago Elias Allievi Frizon pela ajuda na efetivação desse trabalho.

A todos os professores que desempenharam com dedicação as aulas ministradas, marcando assim, os meus maiores passos.