

REJEITO DE MINERAÇÃO DE CARVÃO COMO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DA ACIDEZ, Fe (III), Al (III) E Mn (II) EM DRENAGEM ÁCIDA

Reginaldo Geremias*

Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Curitibanos, Rod. Ulisses Gaboardi, km 3, s/n, 89520-000 Curitibanos - SC, Brasil

Rogério Laus e Valfredo Tadeu de Fávère

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, CP 476, 88040-900 Florianópolis - SC, Brasil

Rozangela Curi Pedrosa

Departamento de Bioquímica, Universidade Federal de Santa Catarina, CP 476, 88040-900 Florianópolis - SC, Brasil

Recebido em 4/11/09; aceito em 29/4/10; publicado na web em 20/7/10

COAL MINING WASTE AS ADSORBENT FOR REMOVAL OF ACIDITY, Fe (III), Al (III) and Mn (II) IN ACID DRAINAGE. This study aimed the use of coal mining waste as a new adsorbent for H_3O^+ and removal of Al (III), Fe (III) and Mn (II) from acid mine drainage. Data from kinetic and equilibrium of the adsorption of H_3O^+ followed the pseudo second-order and Langmuir isotherm models. The maximum adsorption capacity of H_3O^+ was 316 mmol kg^{-1} . The adsorbent removed 100% of Al (III), 100% of Fe (III) and 89% of Mn (II), suggesting its use as an alternative for the treatment of acid mine drainage.

Keywords: coal mining waste; adsorption H_3O^+ ; removal metallic ions.

INTRODUÇÃO

A extração e beneficiamento de carvão mineral é uma importante atividade econômica da região sul de Santa Catarina, Brasil. Entretanto, neste processo são geradas drenagens ácidas de mina (DAM) caracterizadas pela expressiva acidez ($pH < 3,0$) e elevada concentração de íons metálicos (ex: Al (III), Fe (III), Mn (II), Zn (II), Cu (II), Cd (II) e Pb (II)), sendo capazes de atingir os mananciais hídricos.^{1,2} Tem-se proposto que ambiente aquático cujo pH e as concentrações de íons metálicos se encontram em níveis não tolerados pode causar efeitos deletérios e, até mesmo, a morte da biota exposta.³⁻⁶

Além da drenagem ácida, a geração de rejeitos de mineração também se constitui em um dos principais impactos decorrentes da atividade carbonífera. Dentre as alterações ambientais promovidas pelos rejeitos pode-se citar a supressão de áreas de vegetação, reconfiguração de superfícies topográficas, impacto visual, aceleração de processos erosivos, inviabilidade de uso alternativo do solo, emissão de gases e partículas no ar, aumento da turbidez e assoreamento de corpos d'água, geração de drenagem ácida, contaminação dos recursos hídricos e comprometimento da qualidade de vida da população do seu entorno.⁷⁻⁹ Desta forma, a busca de alternativas de tratamento destes efluentes, bem como, do aproveitamento econômico dos rejeitos é de suma importância para minimizar os seus efeitos sobre o meio ambiente.

Diversos tipos de tratamento de drenagem ácida têm sido propostos e, para tanto, são levados em consideração os volumes gerados, análises qualitativa e quantitativa dos contaminantes presentes, capacidade de reduzir a sua acidez, bem como, os níveis de íons metálicos do meio.¹⁰ Em geral, o tratamento destes efluentes é feito através de uma pré-correção de pH, com posterior utilização de resinas iônicas, colunas de filtração, processos de adsorção, coagulação, floculação e flotação para remoção de íons metálicos. Contudo, estes processos demandam elevados recursos financeiros, fazendo-se necessária a busca de novas tecnologias de

tratamento, utilizando-se materiais de baixo custo e com melhor capacidade de remoção dos poluentes.^{11,12}

Neste contexto, a utilização de óxidos de metais obtidos por processo de calcinação de rejeito de mineração de carvão poderia ser uma alternativa de tratamento das drenagens. Estes óxidos seriam capazes de atuar como adsorventes de H_3O^+ , provocando a elevação do pH com conseqüente precipitação e remoção de íons metálicos em solução, além de adsorvê-los por atração eletrostática e forças dipolo-dipolo, em decorrência da presença de cargas superficiais.^{13,14}

Entretanto, para uma melhor avaliação da capacidade de adsorção pelo adsorbente em questão, são necessários estudos dos fatores que influenciam neste processo, podendo-se citar o efeito da temperatura, o tempo de contato para o sistema alcançar o equilíbrio, a concentração dos íons, a quantidade de adsorbente, a quantidade adsorvida em função da concentração, os quais podem ser descritos através de modelos cinéticos e de isoterma.^{15,16}

Partindo destes pressupostos, o presente trabalho teve como objetivo utilizar rejeito de mineração de carvão como adsorbente para íons H_3O^+ e na remoção de íons metálicos, com vistas a sua aplicação como alternativa de tratamento de drenagem ácida de mina, conferindo uma utilidade econômica ao rejeito.

PARTE EXPERIMENTAL

Drenagem ácida

As amostras de drenagem ácida de mina de carvão com pH 2,6 foram coletadas em frascos de polietileno (50 L) em uma empresa de mineração de carvão de subsolo situada no município de Criciúma/SC - Brasil. As concentrações dos íons metálicos Al (III), Fe (III), Mn (II), Zn (II), Cu (II), Cd (II) e Pb (II) foram determinadas por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), empregando espectrômetro Hitachi modelo Z8230 equipado com corretor de fundo por efeito Zeeman, atomizador ar-acetileno e óxido nitroso-acetileno e lâmpada de cátodo oco específica para os íons metálicos e espectrômetro Varian modelo Spectraa 50.

*e-mail: reginaldogeremias@gmail.com

Preparação do adsorvente

Rejeitos de mineração de carvão depositados na superfície do solo foram coletados em companhia mineradora da região carbonífera do sul de Santa Catarina – Brasil. As amostras foram tamizadas em peneiras de 40 mesh para a obtenção de granulometria mais homogênea. O rejeito foi submetido à calcinação por 1 h à 800 °C para a obtenção dos óxidos de metais a serem utilizados como material adsorvente, utilizando-se Mufla Jung modelo Digimec BTC 9090. Posteriormente, foi efetuada a caracterização dos óxidos de metais obtidos, utilizando-se difratômetro Philips modelo X' Pert, com radiação CuK α 1 ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) e gerador de raio-X operado em 40 kV e 30 mA. Constatou-se a presença majoritária dos óxidos SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ no material adsorvente.¹⁴

Experimentos de adsorção de H₃O⁺

Todos os experimentos de adsorção foram realizados em banho termostático à 25 °C com agitação de 250 rpm em incubadora mini shaker Marconi modelo MA 832. A concentração dos íons H₃O⁺ foi determinada por potenciometria em pHmetro Corning modelo pH/ION Analyzer 350.

Cinética de adsorção

As cinéticas de adsorção de H₃O⁺ foram realizadas em frascos fechados contendo volume fixo de drenagem ácida de mina (50 mL) e diferentes quantidades de adsorvente (0,3; 0,5 e 1,0 g). As amostras foram mantidas sob agitação, sendo o pH monitorado em diferentes intervalos de tempo (0,5; 1; 3; 6; 10; 24 e 48 h) para posterior avaliação do equilíbrio de adsorção.

Isoterma de adsorção

Nos ensaios de equilíbrio de adsorção de H₃O⁺ foram utilizados frascos fechados contendo 25 mL de drenagem ácida de mina em contato com diferentes massas de adsorvente (0,1 a 2,0 g). Após atingir o equilíbrio de adsorção, determinou-se o pH por potenciometria para posterior avaliação da quantidade de H₃O⁺ adsorvida.

Experimentos de remoção de íons metálicos

Diferentes massas de rejeito de mineração de carvão calcinado (0,3; 0,5; 1,0 e 2,0 g) foram colocadas em contato com 50 mL de drenagem em erlenmeyers, por 48 h, sob agitação (200 rpm) e à temperatura ambiente. Posteriormente, o material foi filtrado, sendo determinado o pH por potenciometria e as concentrações dos metais majoritários por FAAS para a avaliação do percentual de remoção dos íons em solução.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cinética de adsorção de H₃O⁺

Para avaliar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção, foram empregados os modelos de pseudoprimeira ordem (Equação 1) e pseudosseguada ordem (Equação 2), onde k_1 e k_2 são as constantes de velocidade da adsorção de pseudoprimeira ordem e pseudosseguada ordem, respectivamente, q_t é a quantidade adsorvida no tempo t e q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio. A velocidade inicial de adsorção (h_0) foi determinada através dos valores de q_e e k_2 , empregando a Equação 3. A validade desses modelos foi interpretada pela linearidade dos gráficos $\log(q_e - q_t)$ vs. t e (t/q_t) vs. t , respectivamente.¹⁷

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (3)$$

A Figura 1 apresenta a cinética de adsorção de íons H₃O⁺ da drenagem ácida pelo adsorvente, utilizando-se diferentes massas. O perfil cinético permite demonstrar que houve expressiva adsorção nas primeiras 3 h de contato para as diferentes massas, sendo que o equilíbrio foi atingido mais rapidamente com 1,0 e 0,5 g (3 h) e necessitando de maior tempo com 0,3 g (6 h). Isto também pode ser constatado nos valores de k_2 e h_0 obtidos nos parâmetros cinéticos.

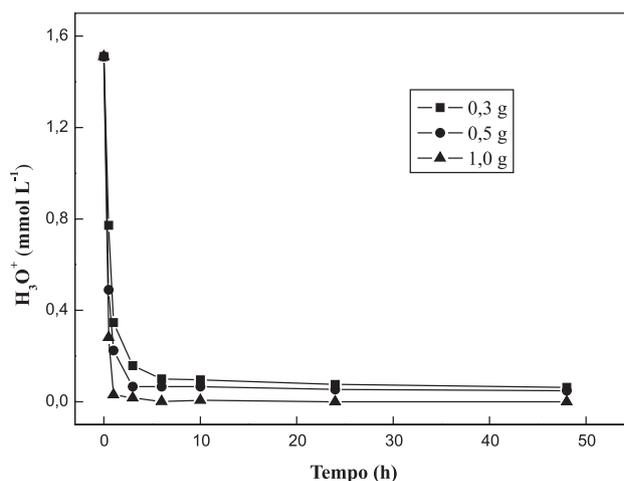


Figura 1. Variação da concentração de H₃O⁺ adsorvido em função do tempo pelo adsorvente. $[H_3O^+]_{inicial} = 1,51 \text{ mmol L}^{-1}$; temperatura = 25 °C; velocidade de agitação = 250 rpm

As equações lineares e os respectivos coeficientes de correlação obtidos na adsorção de H₃O⁺ estão descritos na Tabela 1. A análise dos resultados permitiu verificar que a equação de pseudosseguada ordem foi a que forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais para os ensaios com diferentes massas de adsorvente, sugerindo ser o modelo mais apropriado para a interpretação do mecanismo de adsorção. Os resultados mostraram que a velocidade de adsorção depende da quantidade do íon na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

Tabela 1. Equações lineares e respectivos coeficientes de correlação (R) de adsorção de H₃O⁺

| Massa (g) | Pseudoprimeira ordem | | Pseudosseguada ordem | |
|-----------|----------------------|-------|----------------------|-------|
| | Equação | R | Equação | R |
| 0,3 | Y = 1,418 + 0,061 X | 0,845 | Y = 1,171 + 4,114 X | 0,999 |
| 0,5 | Y = 1,971 + 0,067 X | 0,728 | Y = 1,153 + 6,803 X | 0,999 |
| 1,0 | Y = 2,775 + 0,068 X | 0,686 | Y = 0,576 + 13,194 X | 1,000 |

A partir do tratamento cinético de adsorção de H₃O⁺ pelo adsorvente (Figura 2), obtiveram-se os parâmetros cinéticos (Tabela 2), onde os resultados permitem demonstrar que os valores de q_e calculados pelo modelo da equação de pseudosseguada ordem estão em concordância com os valores de q_e experimentais. Entretanto, para o modelo de pseudoprimeira ordem, constata-se uma expressiva discrepância entre os seus valores nas diferentes massas de adsorvente,

obtendo-se erros relativos de 75, 93 e 77% para 0,3; 0,5 e 1,0 g, respectivamente. Consta-se também que a constante de velocidade (k_2) e a velocidade de adsorção inicial (h_0) foram dependentes da massa do adsorvente, sendo mais significativa com a utilização de 1,0 g de adsorvente, cujo perfil é constatado na curva cinética.

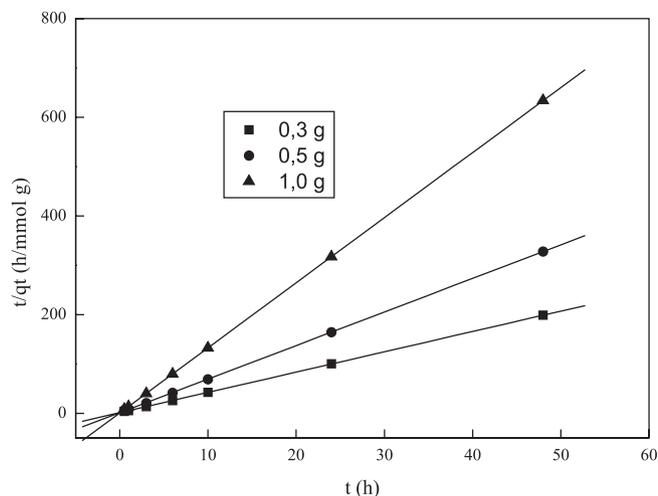


Figura 2. Linearização da equação de pseudossegunda ordem de adsorção de H_3O^+

Tabela 2. Parâmetros cinéticos de adsorção de H_3O^+

| Massa (g) | Pseudoprimeira ordem | | | Pseudossegunda ordem | | | |
|-----------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---|---|
| | q_e exp. (mmol g ⁻¹) | q_e calc. (mmol g ⁻¹) | k_1 (h ⁻¹) | q_e exp. (mmol g ⁻¹) | q_e calc. (mmol g ⁻¹) | k_2 (g mmol ⁻¹ h ⁻¹) | h_0 (mmol g ⁻¹ h ⁻¹) |
| 0,3 | 0,241 | 0,038 | 0,141 | 0,241 | 0,243 | 14,45 | 0,84 |
| 0,5 | 0,146 | 0,010 | 0,155 | 0,146 | 0,147 | 40,16 | 0,86 |
| 1,0 | 0,075 | 0,001 | 0,157 | 0,075 | 0,075 | 303 | 1,74 |

Isoterma de adsorção de H_3O^+

Nos estudos de isoterma de adsorção, a quantidade adsorvida de H_3O^+ foi obtida empregando a Equação 4 onde q_e é quantidade de íons adsorvido no equilíbrio (mmol g⁻¹), C_i é a concentração inicial de íons em solução (mmol L⁻¹), C_e é a concentração de íons em solução no equilíbrio (mmol L⁻¹), V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g):¹⁸

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (4)$$

Para a interpretação dos dados de adsorção, foram testados os modelos de isoterma de Langmuir (Equação 5) e de Freundlich (Equação 6), onde q_m é a quantidade máxima de íons adsorvidos, C_e é a concentração de íons em solução no equilíbrio, K_{ads} (L mg⁻¹) é a constante de equilíbrio de adsorção, K_F [(mg g⁻¹) (L mg⁻¹)^{1/n}] é a constante de Freundlich e b_F (adimensional) é o fator que indica a heterogeneidade da superfície do adsorvente.¹⁸

$$q_e = \frac{q_m K_{ads} C_e}{1 + K_{ads} C_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^{b_F} \quad (6)$$

No modelo de Langmuir, os sítios de adsorção são todos de mesma energia, porém, em muitos casos, a adsorção pode não se ajustar a este

modelo de isoterma. Em algumas situações, a isoterma de Freundlich proporciona melhores ajustes dos dados experimentais.¹⁸ A isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e, por esta razão, não assume uma capacidade de adsorção em monocamada.

A isoterma de equilíbrio de adsorção de íons H_3O^+ na drenagem ácida pelo adsorvente está ilustrada na Figura 3. Pode-se observar a correlação entre a quantidade de íon adsorvida na superfície do adsorvente e a concentração de íon remanescente na fase aquosa em equilíbrio. Esta relação mostrou que a quantidade adsorvida aumentou com a concentração de equilíbrio do íon na fase aquosa, alcançando progressivamente a saturação do adsorvente.

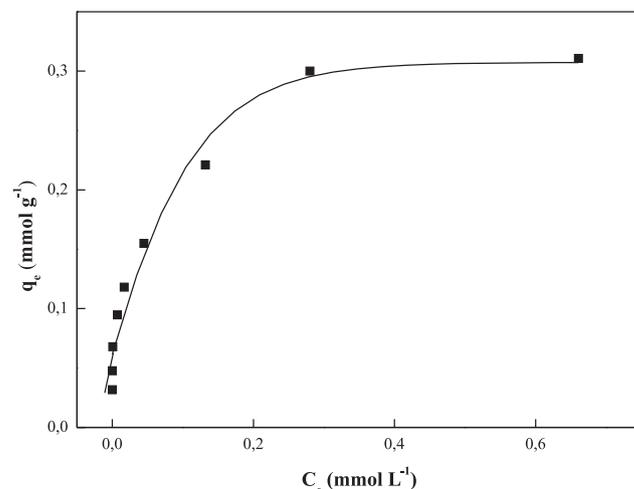
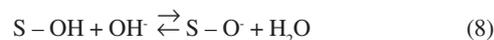


Figura 3. Isoterma de equilíbrio de adsorção dos íons H_3O^+ . $[H_3O^+]_{inicial} = 1,51$ mmol L⁻¹; volume de amostra = 25 mL; variação da massa de adsorvente 0,100-2,00 g; tempo de contato = 24 h; temperatura = 25 °C; velocidade de agitação = 250 rpm

Na interpretação dos dados de adsorção de H_3O^+ , observou-se que o modelo de isoterma de Langmuir apresentou melhor ajuste dos dados experimentais de equilíbrio, o que pode ser observado a partir do valor do coeficiente de correlação ($R = 0,995$) obtido pela linearização da equação, quando comparado ao da isoterma de Freundlich ($R = 0,966$). Além disso, os valores teóricos das quantidades adsorvidas calculados a partir da equação de Langmuir forneceram um erro relativo de 17%, enquanto a equação de Freundlich foi de 20%. Este perfil sugere que a superfície do adsorvente tem características mais homogêneas e com sítios idênticos de energia, evidenciando, portanto, uma adsorção que ocorre em monocamada. Os resultados indicam uma capacidade máxima de adsorção de 0,316 mmol H_3O^+ /g de adsorvente (316 mmol/kg).

Portanto, nossos resultados permitem constatar que o adsorvente obtido a partir da calcinação do rejeito de mineração de carvão foi capaz de promover a adsorção de H_3O^+ . Esta capacidade de adsorção poderia estar relacionada à presença dos óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 encontrados na caracterização do material adsorvente, uma vez que se tem sugerido que óxidos de metais, quando em meio aquoso, apresentam as superfícies recobertas por camadas de grupos hidroxil, que possibilitam a ocorrência de equilíbrios de adsorção, destacando-se equilíbrio ácido-base (Equações 7 e 8).¹⁹⁻²²



O grupo hidroxil exibe um comportamento como base de Lewis e, portanto, a adsorção dos íons H_3O^+ envolve a protonação dos grupos hidroxil da superfície do adsorvente.

Remoção de metais

A Tabela 3 apresenta os resultados da concentração dos metais na drenagem ácida, onde se constata a presença majoritária de Al (III), Fe (III) e Mn (II), conforme também tem sido evidenciado na literatura.^{6,23,24} Este perfil revela que as concentrações dos íons metálicos Fe (III), Al (III) e Mn (II) estão acima dos preconizados pela Resolução nº 397 do CONAMA para as condições de lançamentos de efluentes.²⁵ Desta forma, a drenagem se mostra potencialmente tóxica, havendo a necessidade de seu tratamento antes de ser lançadas ao meio ambiente.

Tabela 3. Concentração de metais na drenagem ácida e respectivos valores máximos previstos pela Resolução nº 397 do CONAMA

| Íons metálicos | Concentração drenagem (mg L ⁻¹) | Concentração resolução (mg L ⁻¹) |
|----------------|---|--|
| Al (III) | 30,6 | *NP |
| Fe (III) | 15,8 | 15,0 |
| Mn (II) | 11,4 | 1,0 |
| Zn (II) | 1,2 | 5,0 |
| Cu (II) | 0,2 | 1,0 |
| Cd (II) | 0,01 | 0,2 |
| Pb (II) | **ND | 0,5 |

* NP = não previsto; **ND = não detectado

Para a avaliação do uso do rejeito de mineração como material alternativo no tratamento da drenagem ácida foram efetuados estudos de remoção dos íons metálicos majoritários Al (III), Fe (III) e Mn (II), cujos resultados estão demonstrados na Figura 4. Pode-se observar que o uso de 1,0 g do rejeito calcinado foi suficiente para promover completa remoção dos íons Al (III) e Fe (III), sendo que a remoção de Mn (II) foi mais efetiva no tratamento com 2,0 g.

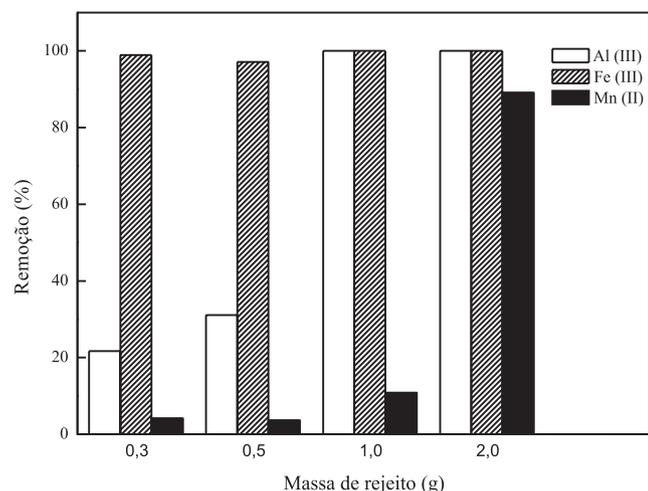


Figura 4. Remoção de metais em drenagem ácida tratada com diferentes massas de rejeito calcinado

A capacidade de remoção dos íons metálicos poderia ser decorrente da presença dos óxidos de metais obtidos por calcinação do rejeito, os quais seriam capazes de promover a adsorção dos íons H₃O⁺ do meio, o que conduziria à elevação do pH, com consequente formação e precipitação de óxido e/ou hidróxidos insolúveis de Al (III), Fe (III) e Mn (II). Também é possível que os íons metálicos estejam sendo removidos por adsorção aos óxidos presentes no rejeito, através de interação por complexação, formação de par iônico, troca iônica, interação eletrostática, forças de van der Waals, entre outros

mecanismos.²⁶

Os valores de pH obtidos após o tratamento da drenagem com diferentes massas do rejeito foram 4,2 (0,3 g), 4,3 (0,5 g), 6,5 (1,0 g) e 7,8 (2,0 g). Tem-se proposto que em valores de pH próximos a 3,7 e 5,4 ocorre, respectivamente, a precipitação do ferro e alumínio na forma dos hidróxidos Fe(OH)₃ e Al(OH)₃, sendo que a precipitação do manganês, na forma de Mn(OH)₂, ocorre somente em pH superior a 11,0.²⁷ Este comportamento, portanto, poderia justificar a maior efetividade de remoção dos íons metálicos Fe (III) e Al (III), quando comparado ao Mn (II), conforme observado em nossos resultados.

A partir de todos os resultados obtidos, pode-se sugerir o uso de rejeitos de mineração de carvão no tratamento de drenagem ácida, uma vez que se mostraram capazes de adsorver H₃O⁺ e promover a remoção de metais comumente presentes nestes efluentes, minimizando os seus impactos sobre o meio ambiente.

CONCLUSÃO

Os estudos indicaram que o rejeito de mineração calcinado foi capaz de promover a adsorção de H₃O⁺ em drenagem ácida. O modelo de pseudossegunda ordem foi o que melhor correlacionou os dados cinéticos experimentais, sugerindo ser o modelo mais apropriado para a interpretação do mecanismo de adsorção, e que a velocidade de adsorção é dependente das quantidades do íon na superfície do adsorvente e adsorvido no equilíbrio. Nos estudos de equilíbrio de adsorção, constatou-se que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, sugerindo que a superfície do adsorvente é homogênea e com sítios idênticos de energia, e evidenciando uma adsorção em monocamada. O rejeito calcinado promoveu expressiva remoção dos íons metálicos majoritários presentes na drenagem, sugerindo seu uso como uma alternativa de tratamento destas fontes de contaminação ambiental.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina, aos laboratórios QUITTECH e LABIOEX e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Lattuada, R. M.; Menezes, C. T. B.; Pavei, P. T.; Peralba, M. C. R.; Dos Santos, J. H. Z.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *163*, 531.
- Wei, X.; Viadero, R. C. Jr; Bhojappa, S.; *Water Res.* **2008**, *42*, 3275.
- Ridge, T. Em *Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania*; Ridge, T.; Seif, J. M., eds.; Pennsylvania Department of Environmental Protection: Pennsylvania, 1998, cap. 4.
- Benassi, J. C.; Laus, R.; Geremias, R.; Lima, P. L.; Menezes, C. T. B.; Laranjeira, M. C. M.; Wilhelm-Filho, D.; Fávère, V. T.; Pedrosa, R. C.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2006**, *51*, 633.
- Maccausland, A.; McTammany, M. E.; *Environ. Pollut.* **2007**, *149*, 216.
- Martins, N.; Bollinger, C.; Harper, R. M.; Ribeiro, R.; *Aquat. Toxicol.* **2009**, *92*, 104.
- Komnitsas, K.; Kontopoulos, A.; Lazar, I.; Cambridge, M.; *Miner. Eng.* **1998**, *1*, 1179.
- Qiang, X.; Bing, L.; Hui-yun, W.; Lei, L.; *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2006**, *20*, 97.
- Geremias, R.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2008.
- Gasea, B.; Adam, K.; Kontopoulos, A.; *Miner. Eng.* **1996**, *9*, 23.
- van Rensburg, L.; Morgenthal, T. L.; *J. Environ. Qual.* **2003**, *32*, 1658.
- Johnson, D. B.; Hallberg, K. B.; *Sci. Total Environ.* **2005**, *338*, 3.

13. Babel, S.; Kurniawan, T. A.; *J. Hazard. Mater.* **2003**, *97*, 219.
14. Geremias, R.; Laus, R.; Macan, J. M.; Pedrosa, R. C.; Laranjeira, M. C. M.; Silvano, J.; Fávere, V. T.; *Environ. Technol.* **2008**, *29*, 863.
15. Vitali, L.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1400.
16. Mishra, P. C.; Patel, R. K.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *168*, 319.
17. Wu, F.; Tseng, R.; Juang, R.; *Water Res.* **2001**, *35*, 613.
18. Justi, K. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2006.
19. Dzonbak, D. A.; Morel, F. M. M.; *Surface Complexation Modeling: Hydrated Ferric Oxide*, 1st ed., Wiley-Interscience: New York, 1990.
20. Nano, G. V.; Strathmann, T. J.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *297*, 443.
21. Ríos, C. A.; Williams, C. D.; Roberts, C. L.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *156*, 23.
22. Wang, P.; Lo, I. M.; *Water Res.* **2009**, *43*, 3727.
23. Laus, R.; Laranjeira, M. C. M.; Martins, A. O.; Fávere, V. T.; Benassi, J. C.; Pedrosa, R. C.; Geremias, R.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 34.
24. Campaner, V. P.; Luiz-Silva, W.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 146.
25. <http://www.mma.gov.br/port/conama/>, acessada em Março 2010.
26. Wu, C. H.; Lin, C. F.; Chen, W. R.; *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* **2004**, *39*, 717.
27. Marti, F. B.; *Química Analítica Cualitativa*, 16 ed., Paraninfo: Madri, 1998.