# Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP Departamento de Engenharia de Minas

ISSN 0104-0553

BT/PMI/093

# Estudos dos Mecanismos de Adsorção em Meio Ácido dos Metais Chumbo e Zinco em uma Turfa de Jaconé - RJ

Maria Dionísia Costa dos Santos Laurindo de Salles Leal Filho



POSE

O presente trabalho é uma versão abreviada da tese de doutorado apresentada por Maria Dionísia Costa dos Santos sob a orientação do Prof. Dr. Laurindo de Salles Leal Filho, "Estudos dos Mecanismos de Adsorção em Meio Ácido dos Metais Chumbo e Zinco em uma Turfa de Jaconé - RJ" com defesa realizada em 25/11/98, na EPUSP.

A integra da tese encontra-se à disposição dos interessados com o autor e na Biblioteca do Depto. de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP.

### FICHA CATALOGRÁFICA

Santos, Maria Dionísia Costa dos

Estudos dos mecanismos de adsorção em meio ácido dos metais chumbo e zinco em uma turfa de Jaconé - RJ / M.D.C. dos Santos, L.S. Leal Filho. -- São Paulo : EPUSP, 1999.

13 p. -- (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Minas, BT/PMI/093)

Metais pesados - Remoção 2. Turfa 3. Físico-química de interfaces I. Leal Filho, Laurindo de Salles II. Universidade de São Paulo.
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas III. Título IV. Série
ISSN 0104-0553

622.331 541.1

# Estudos dos Mecanismos de Adsorção em Meio Ácido dos Metais Chumbo e Zinco em uma Turfa de Jaconé – Rj

Maria Dionísia Costa dos Santos \*, Laurindo de Salles Leal Filho \*\*

\* Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/ CNPq

\*\* Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

#### Resumo

O estudo investiga a remoção de metais pesados de efluentes ácidos por uma turfa brasileira com elevado grau de decomposição, dando ênfase aos mecanismos de adsorção dos íons metálicos na interface turfa/solução.

Após caracterização física, química e constitucional da turfa, foram realizados ensaios de adsorção batelada, escala de laboratório, com soluções de nitrato dos íons chumbo e zinco (em concentrações de 30 a150 mg/L) e com efluente natural de uma mina de carvão. Determinações eletrocinéticas das suspensões de turfa em presença desses eletrólitos foram também realizadas.

A remoção do metal foi superior a 99% para o chumbo e de 87% para o zinco, em suspensões com concentrações de turfa de 22 e 168 g/L, respectivamente. Os dados de equilíbrio de adsorção se ajustaram à isoterma de Freundlich. O teor de chumbo na solução tratada atendeu aos quesitos para descarte de efluentes, enquanto o mesmo não foi observado para o zinco.

Evidenciado pelas constantes de Freundlich e ratificado pelas medidas de potencial zeta, foi sugerido que a turfa retém os cátions divalentes chumbo e zinco por mecanismos distintos: o chumbo se adsorve específicamente nos sítios reativos da superfície da turfa, por coordenação direta com os grupos funcionais polares; enquanto o zinco sofre adsorção não-específica na interface da turfa, permanecendo retido como contra-íons.

A ordem de seletividade relativa sugerida pelos ensaios de adsorção em turfa, com o efluente sintético e da mina de carvão, foi Pb $^{2+}$ > Cu $^{2+}$ > Cd $^{2+}$ > Fe $^{2+}$ > Zn $^{2+}$ > Mn $^{2+}$ .

#### Abstract

This work investigates the removal of heavy metals of acid effluents by a Brazilian peat with high decomposition grade, emphasizing the mechanisms of adsorption of the metallic ions in the peat/solution interface.

After physical, chemical and constitutional characterization of the peat, batch adsorption essays were made laboratory scale, with synthetic nitrate solutions

of the ions lead and zinc (concentrations varying from 30 to 150 mg/L) and with natural acid effluent, from a coal mine of Santa Catarina State. Electrokinetic determinations of the peat suspensions with those electrolytes were also accomplished.

The removal of the metal was over 99% for lead and 87% for zinc, in peat suspensions of 22g/L and 168g/L, respectively. The adsorption data adjusted to Freundlich equilibrium isotherm. The lead concentration in the treated solution fitted the requirements for effluent discharge, while the same was not observed for zinc.

It was evidenced by the constants of Freundlich and ratified by the measures of zeta potential, that the peat catches the divalent cations lead and zinc by two different mechanisms. The lead adsorbs specifically in the active sites of the peat surface, by coordination reactions with the polar functional groups; while zinc undergoes non-specific adsorption as counter-ion in the peat interface.

The selectivity sequence determined in the peat adsorption essays, accomplished with the effluents of coal mining, was Pb  $^{2+}$ > Cu $^{2+}$  >Cd $^{2+}$  >Fe $^{2+}$  > Zn $^{2+}$  > Mn $^{2+}$ .

### 1-Introdução

A presença de metais pesados (chumbo, zinco, cádmio, mercúrio etc.) em efluentes de mineração, constitui um sério problema ambiental, pois tais metais, mesmo quando em concentrações tão baixas quanto de 1 a 5 mg/L, podem causar intoxicação aguda, ou mesmo a morte quando regularmente ingeridos (Down et al., 1978; Chistman et. al., 1973). Tal impacto ambiental, encontra-se associado à lavra e beneficiamento de:

- i. Minerais oxidados que contêm os referidos metais (smithsonita, willemita, cerussita etc). Esse caso se apresenta como menos crítico, devido à menor solubilidade em água dos minerais oxidados/silicatados (independente do pH), como também de sua menor ocorrência na natureza em forma de jazidas (Perrin, 1975);
- ii. Carvão e minerais sulfetados (pirita, galena, esfalerita), onde a solubilização dos metais pesados é decorrente de reações químicas entre os sulfetos, o ar e a água; com ou sem a participação de micro-organismos, mas sempre acompanhada de geração de ácido sulfúrico. A esse fenômeno, a literatura denomina geração de água ácida (Down, 1978).

No Brasil, a questão se mostra extremamente crítica na Bacia Carbonífera de Santa Catarina (Sanchez et al., 1996), onde 2/3 das águas dos rios da Micro-Região de Criciúma se encontram acentuadamente poluídas. Uma composição química típica de águas superficiais da região é apresentada na tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Caracterização química	de águas superficiais	da Micro-Região de
Criciúma - SC	<b>3</b>	more megico de

Parâmetros	Ponto de coleta 1	Ponto de coleta 2	Ponto de coleta 3
рН	2,79	2,31	3,47
Sulfatos , mg/L	3.299,00	28.620,00	n.d.
Ferro total , mg/L	241,08	3.740,00	421,18
Cádmio , mg/L	0,01	0,25	0,03
Chumbo , mg/L	0,08	0.65	1,02
Manganês , mg/L	24,71	30,70	7,80
Zinco , mg/L	3,37	84,5	8,21

Fonte: NUPEA/UNESC, 1998

O impacto ambiental de águas ácidas contendo metais pesados, pode ser minimizado através de medidas profiláticas ou saneadoras (Leal Filho, 1995):

- i. Técnicas modernas de manuseio e deposição de estéreis e rejeitos, assim como o uso de inibidores químicos e bacteriológicos para prevenir a oxidação dos sulfetos, se constituem em medidas profiláticas utilizadas em minas européias (como em Neves Corvo - Portugal e Tara - Irlanda);
- ii. Tratamento químico dos efluentes, como neutralização/precipitação e/ou redução de Fe <sup>+3</sup> para Fe <sup>+2</sup>, se constituem em medidas saneadoras.

No Brasil, o tratamento usual desses efluentes tem sido feito por correção do pH com cal virgem, carbonato de sódio ou hidróxido de sódio, e a conseqüente precipitação dos hidróxidos metálicos. Na forma como hoje é praticado pelas minerações de carvão da Micro-Região de Criciúma — neutralização realizada diretamente na bacia de rejeitos - este se apresenta por demais oneroso (alto consumo de cal ou hidróxido de sódio ) e comprovadamente ineficiente, já que grande volume de lama é gerado, com limitada remoção dos metais pesados. Os padrões de qualidade do efluente para descarte, dificilmente são atingidos. Esse quadro, associado ao valor nem sempre favorável do carvão vendável, levou muitas empresas mineradoras à omissão de sua prática.

A necessidade de se conciliar as atividades mineiras com o respeito ao meio ambiente, encoraja o desenvolvimento de tecnologias alternativas – potencialmente mais atrativas sob o ponto de vista técnico e econômico – para a remoção de metais pesados dos efluentes de mineração. Nesse contexto, o estudo de mecanismos se constitui em ferramenta de grande utilidade para alavancar tal desenvolvimento. A ênfase deste trabalho repousa no estudo e interpretação das interações dos íons metálicos Pb e Zn com uma turfa fluminense bastante degradada, que levam à captura e retenção desses cátions a partir de uma solução aquosa ácida.

Considerando-se a variedade de turfas existentes, a caracterização física, química e mineralógica da turfa em estudo, impõem-se como fundamental. Um dos fatores que dificulta a comparação e extrapolação de pesquisas veiculadas na literatura repousa justamente na falta de individualização das turfas enfocadas.

Para a investigação física e química, os ensaios analíticos específicos para materiais carbonáceos, para solos, e a espectroscopia de infravermelho, foram aplicados. Na determinação constitucional, identificação mineralógica e estrutural, técnicas instrumentais de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microssonda eletrônica e raios-X foram empregadas; e na textura, a adsorção de nitrogênio por BET.

A investigação dos mecanismos da interação turfa-cátions metálicos foi realizada sob o enfoque químico e o eletrostático, através de ensaios de adsorção e medidas de mobilidade eletroforética/potencial Zeta.

#### 2 - Desenvolvimento da Pesquisa

#### 2.1 - Ensaios de Adsorção em turfa

Os ensaios foram realizados em batelada, escala de laboratório, com dois tipos de efluentes :

- a) soluções sintéticas dos cátions chumbo e zinco; e
- b) um efluente natural de uma mineração de carvão (SC).

Para os ensaios, a amostra de turfa foi classificada abaixo de 590 μm e massas variáveis foram empregadas, propiciando concentrações em suspensão no intervalo de 10 a 170 g/L . O teor do metal retido na turfa era calculado pela diferença entre a concentração inicial e a residual dos íons em solução, determinada pela técnica de espectrometria de emissão de plasma. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, 28 - 30 °C., considerada como constante.

#### 2.1.1 - Com Soluções Sintéticas

As soluções contendo os íons chumbo e zinco foram preparadas a partir de seus sais de nitrato  $(Pb(NO_3)_2$  e  $Zn(NO_3)_2.6H_2O)$  pureza analítica, dissolvidos em água destilada e deionizada. A concentração inicial dos íons em solução foi fixada em torno de 150 ppm (mg/L), para englobar as variações encontradas em efluentes de mineração e industriais. A determinação da concentração do metal em solução foi realizada por espectrometria de emissão de plasma. Os ensaios foram realizados em batelada, sendo a agitação do meio promovida em um disco giratório vertical. Frascos especiais com capacidade para 100 cm³-, contendo a suspensão aquosa turfa-metais pesados, eram acoplados radialmente ao disco, propiciando uma agitação da solução por tombamento e inversão. Atingido o equilíbrio, em um tempo prédeterminado de até 200min., as amostras eram centrifugadas e filtradas em seringas com filtro de membrana milipore de 0,45  $\mu$ m, para análise.

#### 2.1.2 - Com Efluente de Mina de Carvão

A solução natural empregada no ensaio de adsorção em turfa, foi uma amostra resultante de infiltração e percolação de bacia de decantação dos

rejeitos da Usina de Mineração de Carvão Cooperminas localizada em Forquilhinha, na Micro-Região de Criciúma - SC. A amostra e sua análise foram gentilmente cedidas pela Cooperminas. A caracterização da amostra quanto a presença e concentração dos metais, foi realizada por espectrometria de absorção atômica, e se encontra reproduzida na tabela 4.1 . Na tabela foi incluído o valor máximo de concentração dos metais permitido para deságüe (M máx.), definido por Resolução do CONAMA. .Observa-se que o efluente necessita apenas de um tratamento de polimento, para redução do teor de ferro, mangânes, zinco e correção de pH.

Os ensaios de sorção em turfa foram realizados em béqueres, com agitação magnética e a temperatura ambiente. A concentração empregada da turfa em solução foi de 50 g/L e o volume de efluente de 300 cm <sup>3</sup>, em seu pH original. O tempo de contato turfa/efluente foi de 180 min., com amostragens periódicas da solução, a cada 60 min.

l abela 2.1 - Análise da amostra do efluer	nte de mineração de carvão
--	----------------------------

Amostra,	Efluente de	M <sub>máx</sub> .
teor em mg/L	mineração	(CONAMA)
Arsênio	0,009	0,5
Cádmio	0,010	0,2
Chumbo	< 0,05	0,5
Cobre	0,29	1,0
Ferro total	386,0	15,0
Fe <sup>+2</sup>	370,0	15,0
Manganês	10,50	1,0
Mercúrio	< 0,002	nd
Selênio	< 0,005	nd
Zinco	5,97	5,0
рН	2,49	5 - 9

# 2.2 - Medidas de Mobilidade Eletroforética / Potencial Zeta

Nas determinações empregou-se um equipamento totalmente automatizado, modelo ZetaMaster (PCS v1.23) da Malvern Instruments, nas condições operacionais padrão (Malvern, 1994).

Para os ensaios a turfa foi previamente cominuída em gral para uma granulometria inferior a 37  $\mu$ m, sendo colocada em solução do eletrólito cerca de 3 a 4 h antes das determinações. Como requer a técnica, as suspensões aquosas de turfa eram muito diluídas. Os ajustes de pH, quando necessários, foram feitos no momento da medida pela adição de soluções básicas, 0,01 e 0,1M de NaOH, ou ácida, HNO $_3$  0,1M.

## Condições dos ensaios :

a) determinações em função da variação do pH do meio. Os ensaios realizados estão detalhados na tabela 3.1.

 b) determinações em pH constante e concentração crescente dos cátions metálicos em solução.

Para a determinação do potencial Zeta da turfa na presença do cátion Pb<sup>2+</sup> e do Zn<sup>2+</sup>, separadamente, as concentrações molares iônicas das soluções aquosas empregadas para ambos, foram : 10<sup>-4</sup> , 10<sup>-3</sup> , 10<sup>-2</sup> e 10<sup>-1</sup> M ; preparadas a partir dos seus sais de nitrato, de forma semelhante ao procedimento a). Como eletrólito de suporte permaneceu o nitrato de sódio em igual concentração, e o pH do meio foi mantido entre 2,7 - 3,0 .

**Tabela 2.1 -** Ensaios para determinação do potencial Zeta da turfa em função do eletrólito e do pH do meio.

Parâmetros	1	2	3
solução do eletrólito :	H₂O deionizada	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 10 <sup>-3</sup> M	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O 10 <sup>-3</sup> M
concentração iônica :		Pb <sup>2+</sup> 0,68 . 10 <sup>-3</sup> M	Zn <sup>2+</sup> 1,63 . 10 <sup>-3</sup> M
eletrólito de suporte :	NaNO₃ 10 <sup>-3</sup> M	NaNO₃ 10 <sup>-3</sup> M	NaNO₃ 10 <sup>-3</sup> M
pH original :	3,58	3,02	3,25
temperatura da célula (ºC) :	24,6	25,4 - 26,4	25,0

#### 3 - Resultados

A turfa em questão exibe um avançado estágio de degradação (índice de humificação de H8-H9); resultando em uma granulometria muito fina (70% < 590 μm); teor de matéria orgânica relativamente elevado (65,3%) e teor de cinzas muito baixo (3,0%). Trata-se ainda de um material amorfo, não poroso (diâmetro médio de poros de 17,1 nm), apresentando área específica de apenas 0,920 m²/g acompanhada de grande heterogeneidade estrutural e constitucional, verificando-se constituintes que vão desde os remanescentes da celulose até matéria grafitizada. Sua capacidade de troca de cátions é da ordem de 53,7 cmol/kg (similar à de solos mínero-húmicos) e quando em suspensões aquosas exibe um pH bastante ácido (pH=3)

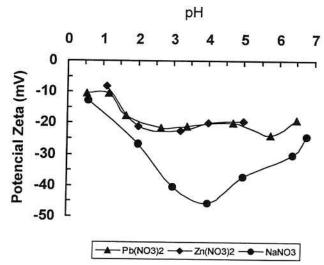
A turfa possui uma estrutura química complexa e predominantemente aromática, proveniente de seus principais constituintes orgânicos : celulose, lignina e matéria húmica.; exibindo em sua superfície grupos polares funcionais, entre outros : carbonila, fenol, sulfônico, carboxila e carboxilato; identificados em sua estrutura por técnica de espectroscopia no infravermelho.

Os resultados das medidas de potencial zeta são exibidos na figura 3.1 e 3.2; de onde se observa que :

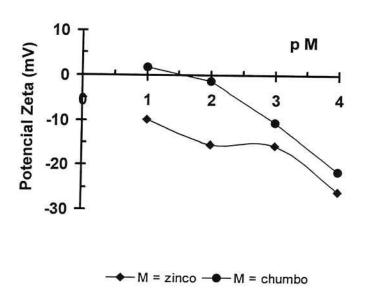
i. As partículas de turfa, na ausência dos íons metálicos Pb<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, apresentaram potencial Zeta variando entre -10 e -50 mV em todo o intervalo

de pH testado (0,5 < pH < 7,0). O máximo valor absoluto encontrado para o potencial Zeta, ocorreu em pH = 4;

ii. Na presença dos íons Pb<sup>2+</sup> ou Zn<sup>2+</sup>, o potencial Zeta das partículas permaneceu negativo, contudo apresentando, nítida redução em sua magnitude, que permaneceu no intervalo entre 5 e 25 mV. A carga negativa encontrada na interface turfa/solução, poderia ser explicada pela dissociação/ionização dos grupos polares orgânicos (carboxila, sulfônico etc.).



**Figura 3.1** - Potencial Zeta da turfa em solução dos íons Pb  $^{2+}$  e Zn  $^{2+}$  em função do pH; concentração dos eletrólitos: 1,09.10 $^{-3}$  M de nitrato de chumbo (0,68.10 $^{-3}$  M Pb  $^{2+}$ ) e 7,42.10 $^{-3}$  M de nitrato de zinco (1,63.10 $^{-3}$  M Zn  $^{2+}$ ); eletrólito de suporte NaNO3 10 $^{-3}$  M.



**Figura 3.2** - Potencial Zeta da turfa em função da concentração molar dos íons Pb  $^{2+}$  e Zn  $^{2+}$ ; pH 2,7 - 3,0 ; eletrólito de suporte NaNO3 10  $^{-3}$  M.

No que diz respeito ao comportamento das partículas de turfa em presença dos íons Pb²+ e Zn²+, verifica-se na figura 3.2 que o Pb²+ é capaz de reverter o sinal do potencial Zeta da turfa, de negativo para positivo, quando em concentrações muito altas (> 10-² M ou pPb²+>2). Esse comportamento, indica que o íon chumbo é íon determinador de potencial e ancora na superfície da turfa através de adsorção específica. De onde se infere, que a adsorção é irreversível e que o chumbo apresenta grande afinidade por sítios da interface turfa/solução. Em relação ao íon Zn²+, verifica-se na figura 5.3, que este não foi capaz de reverter o sinal do potencial Zeta. Tal comportamento sugere que o metal se adsorve como contra-íon na interface turfa/solução. A adsorção, por conseqüência é de natureza não-específica e facilmente reversível

Os resultados dos ensaios de adsorção são apresentados na tabela 3.1 para o chumbo e o zinco e na figura 3.3 para o zinco. De onde se observa que remoções tão altas quanto 99% para o chumbo e 70% para o zinco são alcançadas.

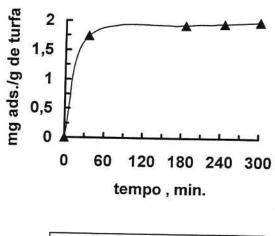
**Tabela 3.1** - Remoção dos íons  $Pb^{2+}$  (31,8mg/L) e  $Zn^{2+}$  (33,3mg/L) em suspensão aquosa de turfa ( $C_{turfa} = 17g/L$ ), em função do tempo de contato.

tempo (min.)	mg Pb <sup>2+</sup> /g <sub>turfa</sub>	%	mg Zn <sup>2+</sup> /g <sub>turfa</sub>	%
10	> 1,86 (*)	> 99,3	0,96	49,0
25	> 1,86	> 99,3	1,08	55,1
65	> 1,86	> 99,3	1,21	61,7
120	> 1,86	> 99,3	1,42	72,4
140	> 1,86	> 99,3	1,48	75,5
1200	> 1,86	> 99,3	1,38	70,4
adsorção máx. (teórica)	1,87	100	1,96	100

<sup>(\*)</sup> calculado a partir da concentração residual de Pb<sup>2+</sup> em solução, < 0,01 ppm (mg/L), limite de detecção da técnica adotada -ICP.

Os coeficientes de distribuição calculados pelas isotermas de adsorção no equilíbrio, para o zinco e o chumbo foram, respectivamente de : K  $_{d,\ Zn}$  = 0,15 l /g e K  $_{d,\ Pb}$  = 1,78 l /g ; e o fator de separação entre o chumbo e o zinco de  $\alpha$   $_{Pb,\ Zn}$  = 11,8 . O resultado demonstra uma grande seletividade da turfa pelo Pb, cerca de doze vezes maior em relação ao zinco. Esse fator se manteve constante mesmo quando calculado a partir de valores do equilíbrio de adsorção de soluções individuais dos cátions.

## Adsorção de zinco



- 40g/L turfa, 106mg/L Zn

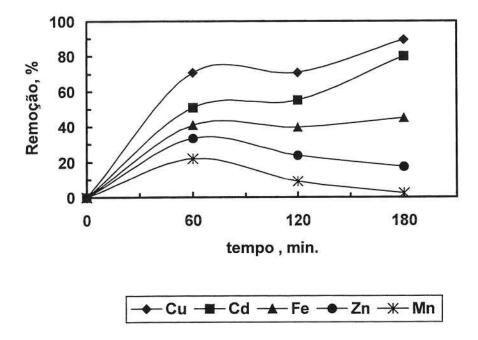
**Figura 3.3** - Remoção de zinco  $(1,63.10^{-3} \text{ M de Zn}^{2+})$  pela turfa  $(C_{turfa}=40 \text{mg/L})$ , a partir de uma solução de nitrato, expressa em mg de metal adsorvido/g turfa em função do tempo de contato.

Os dados do equilíbrio de adsorção ajustaram-se à isoterma de Freundlich gerando os coeficientes da tabela 3.2; de onde se constata que , o valor do Kf , indicativo da capaciadade de adsorção, é 4,35 vezes maior para o chumbo, em relação ao zinco.

Tabela 3.2- Constantes de Freundlich

cátion	Kf mmol/g	Kf mg/g	1/n	n	R <sup>2</sup>
Pb	0,20	41,4	0,96	1,04	0,9763
Zn	0,15	9,51	2,0	0,5	0,9880

A remoção dos cátions metálicos do efluente de mina de carvão ocorreu segundo a figura 3.4., demonstrando uma seletividade da turfa em relação aos íons divalentes Cd e Cu, os quais deslocam os íons Zn e Mn da interface da turfa, competindo pelos sítios ativos disponíveis. A ordem de seletividade estabelecida seguiu a classificação de Pearson /Niboer (Stumm, Morgan, 1991) para os cátions metálicos de caráter "soft".



**Figura 3.4.** Remoção dos cátions metálicos de efluente de mina de carvão por adsorção em turfa (C<sub>turfa</sub>=50g/L) em função do tempo de contato.

#### 4. Conclusões.

Dentro do universo desta investigação é possível concluir:

- 1. A turfa em estudo se apresenta em avançado estágio de degradação (índice de humificação de H8-H9); resultando em uma granulometria muito fina (70% < 590  $\mu m$ ); teor de matéria orgânica relativamente elevado (65,3%) e teor de cinzas muito baixo (3,0%). Trata-se ainda de um material amorfo, não poroso (diâmetro médio de poros de 17,1 nm), apresentando área específica de apenas 0,920  $m^2/g$  acompanhada de grande heterogeneidade estrutural e constitucional, verificando-se constituintes que vão desde os remanescentes da celulose até matéria grafitizada.
- 2. Quando em contato com o meio aquoso, a turfa em estudo apresenta capacidade de troca de cátions da ordem de 53,7 cmol/kg (similar à de solos mínero-húmicos) e suspensões aquosas com pH natural bastante ácido (pH=3)
- 3. A turfa possui uma estrutura química complexa e predominantemente aromática, proveniente de seus principais constituintes orgânicos : celulose, lignina e matéria húmica. Por decorrência, estudos de espectroscopia no infravermelho indicaram que a turfa exibe em sua superfície grupos polares funcionais, entre outros : carbonila, fenol, sulfônico, carboxila e carboxilato.
- 4. A dissociação dos grupos funcionais da turfa em meio aquoso, seria o mecanismo responsável pela geração de carga negativa em sua interface,

resultando em um potencial eletrocinético (potencial Zeta) da ordem de -45mV em pH=3,5.

- 5. Os grupos funcionais (contendo o radical O ) existentes na interface da turfa, que atuam como ligantes ("electron donnors"), são os promotores das reações de coordenação estabelecidas com os íons metálicos ("electron acceptors") na adsorção.
- 6. O chumbo se adsorve específicamente nos sítios ativos da superfície da turfa, ao se posicionar no Plano Interno de Helmholtz na Dupla Camada Elétrica, após se liberar de sua esfera de hidratação. Tal constatação é decorrência de seu comportamento como íon determinador de potencial (capacidade de reverter o sinal do potencial eletrocinético das partículasde turfa) e também das características de sua isoterma de adsorção (isoterma de Freundlich).
- 7. O zinco se adsorve não-especificamente na interface turfa/solução, como contra-íon, no Plano Externo de Helmholtz da Dupla Camada Elétrica e, como conseqüência, mantendo as moléculas de água que compõem sua esfera de hidratação ( [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> ). Tal constatação é decorrência de: i) seu comportamento como eletrólito indiferente, ou seja, sua evidente incapacidade de reverter o sinal do potencial eletrocinético das partículas de turfa; ii) características de sua isoterma de adsorção (isoterma de Freundlich).
- 8. A seletividade da adsorção dos íons metálicos na interface da turfa é governada: i) pela constante de hidrólise dos aquo-íons metálicos presentes em solução; ii) pelo caráter "soft" / "hard" desses mesmos íons (ditado pela eletronegatividade, raio iônico e carga do íon); e ainda iii) pela disponibilidade de sítios ligantes na interface da turfa (presença de grupos funcionais polares que apresentam pares eletrônicos disponíveis para coordenação). A ordem de seletividade determinada nos ensaios de adsorção em turfa, realizados em pH ~ 3,0 e tempo de equilíbrio de ~180min., com efluentes sintéticos e de uma mina de carvão, foi: Pb²+ >> Zn²+; Cu²+ > Cd²+ >Fe²+ > Zn²+ > Mn²+.

# Referências Bibliográficas.

- ALEXANDRE, N.Z. et al. Estudo de tratabilidade de efluentes líquidos de mineração de carvão com utilização de materiais alternativos, In: . Revista Tecnologia e Ambiente Criciúma, SC, FUCRI/UNESC, 1995. p.75-89.
- ALLEN, S.J. et al. Peat as an adsorbent for dyestuffs and metals in wastewater. Resources, Conservation and Recycling, v.11, p.25-39, 1994.
- ALLEN, S.J. et al. The adsorption of pollutants by peat, lignite and activated chars. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.68, n.4, april, p.442-452, 1997.

- BERNARDIN JR, F.E. Experimental design and testing of adsorption and adsorbates, In: Slejko, F.L. **Adsorption Technology** New York, Marcel Dekker Inc., 1985. cap.2, vol., p.37-82. (Chemical Industries, v. 19).
- BLOOM, P.R.; MCBRIDE, M.B. Metal ion binding and exchange with hydrogen ions in acid-washed peat. **Soil Science Society American Journal**, v.43, p.687-692, 1979.
- CHRISTMAN, R.F. et al. **The natural environment: wastes and control**. Pacific Palisadas, Good Year Publishing Company, Inc., 1973.
- COUILLARD, D. The use of peat in wastewater treatment. A review. **Water Resources Research**, v.28, n.6, p.1261-1274, 1994.
- DIJK, H.V. Cation Binding of Humic Acids. Geoderma, v.5, p.53-67, 1970.
- DOWN, C.G.; STOCKS, J. Environment Impact of Mining. London, Applied Sciences Publishers, 1978.
- EKMAN, E.; ASPLUND, D. **Peat in Wastewater Treatment**. Otaniemi, Technical Research Centre of Finland, 1975. (International Peat Society Symposium Peat Chemistry and Physics, Research Report n.5)
- FUCHSMAN, C.H. Peat industrial chemistry and technology. New York, Academic Press, 1980.
- FUERSTENAU, M.C., ed. Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume. v. 1, New York, AIME, 1976.
- GILES, C.H. ET AL. Studies in adsorption. **Journal of Chemical Society**, p.3973-3993, 1960.
- LEAL FILHO, L.S. Pesquisa de metodologias de monitoramento de efluentes de usinas de tratamento de minérios. São Paulo, USP/Escola Politécnica, 1994. (Relatório final de projeto de pesquisa)
- MERIAN, E., ed. Metals and their compounds in the environment. New York, VCH, 1991.
- MORGAN, J.J.; STUMM, W. Chemical process in the environmental, relevance of chemical speciation, In: Merian, E. **Metals and their compounds in the environment.** New York, VCH, 1991. p.67-103.
- PARKS, G.A. Adsorption in the marine environment, In: Riley, J.P.; Skirrow, G. Chemical oceanography 2ed. London, Academic Press, 1965. cap.4, vol.1, p.241-308.
- PERRIN, M.B. An introduction to the chemistry of rocks and minerals. London, Edward Arnold, 1975.

- SANCHEZ, L.H.; SERGIO, M. E. et al. Cumulative impacts and environment liabilities in the Santa Catarina coalfield in Southern Brazil, In: **Proceedings International Conference Environment Technology** Australia, Perth University, 1994. p.75-84. (Environmental liabilities in a coal fields).
- SANTOS, M.D.C.; CORREIA, J.C.G. Projeto Utilização de Turfa. Relatório Final. RP 07/86. Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral, 1986.
- SOUZA, V.P. Drenagem ácida do esteril piritoso de uma mina de urânio de Poços de Calda: interpretação e implicações ambientais., 1995. 141p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da USP, Sao Paulo.
- SPOSITO, G. Trace metals in contaminated waters. Environmental Science and Technology, v.15, n.4, p.396-403, April, 1981.
- TUMMAVUORI, J.; AHO, M. On the ion exchange properties of peat. Part II. **SUO**, v.31, p.79-83, 1980.
- TUMMAVUORI, J.; AHO, M. On the ion exchange properties of peat. Part I. SUO, v.31, n.4, p.45-51, 1980.
- VIRARAGHAVAN, T.; AYYASWAMI, A. Use of peat in water pollution control: a review. Canadian Journal of Civil Engineering, v.14, p.230-233, 1987.
- WEBER JR, W.J. Adsorption, theory, concepts and models, In: Slejko, F.L. Adsorption Technology New York, Marcel Dekker Inc., 1985. cap.1, vol., p.1-32. (Chemical Industries, v.19).
- WOLF, A. et al. Effect of Ca<sup>2+</sup> ions on the absorption of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>, by humic substances. **Chemosphere**, v.6, n.5, p.207-213, 1977.

Pi . er E

#### **BOLETINS TÉCNICOS - TEXTOS PUBLICADOS**

- BT/PMI/001 Características Geométricas da Escavação Mecânica em Mineração: Exemplo de Escavadora de Caçamba de Arraste ANTONIO STELLIN JUNIOR
- BT/PMI/002 Prospecção Geoquímica Experimental na Ocorrência de Ouro Tapera Grande PAULO BELJAVSKIS, HELMUT BORN
- BT/PMI/003 Estudo de Processo de Dupla Flotação visando o Beneficiamento do Minério Carbonático de Fosfato de Jacupiranga JOSÉ RENATO BAPTISTA DE LIMA, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/004 Desenvolvimento de um Equipamento Não-Convencional em Beneficiamento Mineral: A Célula Serrana de Flotação Pneumática RICARDO NEVES DE OLIVEIRA, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/005 Aluste de Modelos Empíricos de Operação de Ciclones HOMERO DELBONI JUNIOR, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/006 Contribuição ao Estudo dos Explosivos Permissíveis AMILTON DOS SANTOS ALMEIDA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/007 Contribuição ao Dimensionamento de Pilares em Minas Subterrâneas de Manganês LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA, ANTONIO STELLIN JUNIOR
- BT/PMI008 Exploração Mineral: Conceitos e Papel do Estado LUIZ AUGUSTO MILANI MARTINS, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/009 Otimização do Projeto de Pátios de Homogeinização através do Método da Simulação Condicional FLAVIO MOREIRA FERREIRA, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/010 Considerações Gerais sobre Desmonte de Rocha: Análise de Custo Índice de Produtividade e Otimização da Malha de Perfuração MARCO ANTONIO REZENDE SILVA, FERNANDO AMOS SIRIANI
- BT/PMI/011 Aglomeração de Rejeitos de Fabricação de Brita para sua Reciclagem ARTHUR PINTO CHAVES, BRADDLEY PAUL
- BT/PMI/012 Método de Dimensionamento de Peneiras para a Classificação Granulométrica de Rochas ou Minérios FERNANDO AMOS SIRIANI
- BT/PMI/013 Processo de Beneficiamento para Obtenção de uma Carga Mineral Nobre a partir do Fosfogesso WALTER VALERY JUNIOR, ARTHUR PINTO CHÁVES
- BT/PMI/014 Estudo da Carboxi-Metil-Celulose como Aglomerante para Pelotização JOSÉ RENATO BAPTISTA DE LIMA, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/015 A Influência do Amido de Milho na Eficiência de Separação Apatita/Minerais de Ganga Via Processo Serrana LAURINDO DE SALLES LEAL FILHO, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/016 Beneficiamento de Criolita Natural Estado da Arte HENRIQUE KAHN, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/017 Estudo da Variação do Úndice Energético Específico Wi, segundo a Granulometria do Ensaio, Obtida através de um Moinho de Bolas Padrão, em Circuito Fechado MARIO SHIRO YAMAMOTO, FERNANDO AMOS SIRIANI
- BT/PMI/018 Fluorita FERNANDO FUJIMURA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/019 O Aproveitamento de Recursos Minerais: Uma Proposta de Abordagem a Nível Nacional CELSO PINTO FERRAZ, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/020 Comparação de duas Metodologias A de Bieniawski e a de Panek, para Dimensionamento de Tirantes em Galerias Subterrâneas de Seção Retangular em Camadas Estratificadas NESTOR KENJI YOSHIKAWA, LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA
- BT/PMI/021 Caracterização de Maçiços Rochosos através de Envoltórios de Resistência por Tratamento Estatístico utilizando Dados de Laboratório do IPT Simulando Condições Geotécnicas do Maçiço NESTOR KENJI YOSHIKAWA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/022 Avaliação de Impactos Ambientais na Mineração de Combustíveis Fósseis Sólidos GILDA CARNEIRO FERREIRA, ANTONIO STELLIN JUNIOR
- BT/PMI/023 O Lado Nocivo do Elemento Quartzo no Desgaste Abrasivo de Mandíbula de Britadores FERNANDO FUJIMURA
- BT/PMI/024 Conceitos Básicos de Iluminação de Minas Subterrâneas SÉRGIO MEDICI DE ESTON, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/025 Sistema Computadorizado para Ajuste de Balanço de Massas e Metalúrgico ANTONIO CARLOS NUNES, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/026 Caracterização Mineralógica/Tecnológica das Apatitas de alguns Depósitos Brasileiros de Fosfato SARA LAIS RAHAL LENHARO, HELMUT BORN
- BT/PMI/027 Classificação de Maciços quanto à Escarificabilidade GUILHERME DE REZENDE TAMMERIK, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO, LINDOLFO SOARES

- BT/PMI/028 Análise Comparativa de Métodos de Amostragem de Depósitos Auríferos FÁBIO AUGUSTO DA SILVA SALVADOR, HELMUT BORN
- BT/PMI/029 Avaliação da Qualidade de Corpos Moedores para o Minério Fosfático de Tapira MG GERALDO DA SILVA MAIA, JOSÉ RENATO B. DE LIMA
- BT/PMI/030 Contribuição ao Estudo da Cominuição Inicial à Partirt da Malha de Perfuração MARCO ANTONIO REZENDE SILVA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/031 Análises Químicas na Engenharia Mineral GIULIANA RATTI, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/032 Usos Industriais da Atapulga de Guadalupe (PI) SALVADOR LUIZ MATOS DE ALMEIDA, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/033 Minerais Associados às Apatitas: Análise de sua Influência na Produção de Ácido Fosfórico e Fertilizantes Fosfatados ROBERTO MATTIOLI SILVA, ANTÔNIO EDUARDO CLARK PERES
- BT/PMI/034 Beneficiamento dos Caulins do Rio Capim e do Jari ADÃO BENVINDO DA LUZ, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/035 Dimensionamento de Suportes em Vias Subterrâneas LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/036 Estudos da Modelagem Matemática da Moagem com Seixos para Talco de Diversas Procedências MARIO VALENTE POSSA, JOSÉ RENATO BAPTISTA DE LIMA
- BT/PMI/037 Mecânica de Rochas Aplicada ao Dimensionamento do Sistema de Atirantamento em Minas Subterrâneas LEONCIO TEÓFILO CARNERO CARNERO
- BT/PMI/038 Geometria de Minas a Céu Aberto: Fator Críitico de Sucesso da Indústria Mineral FÁBIO JOSÉ PRATI, ANTÔNIO JOSÉ NAGLE
- BT/PMI/039 Substituição do Aço por Polímero e Compósitos na Indústria Automobilística do Brasil: Determinantes e Consequências para o Mercado de Minério de Ferro WILSON TRIGUEIRO DE SOUSA, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO, ANTONIO JOSÉ NAGLE
- BT/PMI/040 Aplicação de uma Metodologia que Simule em Moinho de Laboratório Operações Contínuas de Moagem com Seixos para Talco - REGINA COELI CASSERES CARRISSO, JOSÉ RENATO BAPTISTA DE LIMA
- BT/PMI/041- A Indústria Extrativa de Rochas Ornamentais no Ceará FRANCISCO WILSON HOLLANDA VIDAL, ANTONIO STELLIN JÚNIOR
- BT/PMI/042 A Produção de Fosfato no Brasil: Uma Apreciação Histórica das Condicionantes Envolvidas GILDO DE A. DE SÁ C. DE ALBUQUERQUE, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/043 Flotação em Coluna Estado de Arte JULIO CESAR GUEDES CORREIA, LAURINDO SALIES LEAL FILHO
- BT/PMI/044 Purificação de Talco do Paraná por Flotação e Alvejamento Químico IVAN FALCÃO PONTES, LAURINDO SALLES LEAL FILHO
- BT/PMI/045- Pequena Empresa A Base para o Desenvolvimento da Mineração GILSON EZEQUIEL FERREIRA, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/046 Máquinas de Flotação ROGÉRIO CONTATO GUIMARÃES, ANTÔNIO EDUARDO CLARK PERES
- BT/PMI/047 Aspectos Tecnológicos do Beneficiamento do Carvão de Candiota (RS) ANTONIO RODRIGUES DE CAMPOS, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/048 Efeito das Dimensões de Provetas no Dimensionamento de Espessadores ELDON AZEVEDO MASINI, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/049 Água no Processamento Mineral RODICA MARIA TEODORESCU SCARLAT, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/050 Drenagens Ácidas do Estéril Piiritoso da Mina de Urânio de Poços de Caldas: Interpretação e Implicações Ambientais VICENTE PAULO DE SOUZA, LUIS ENRIQUE SÁNCHEZ
- BT/PMI/051 "Caracterização Tecnológica de Minérios Auríferos. Um Estudo de Caso: O Minério Primário da Jazida de Salamangone, AP." MARIA MANUELA MAIA LÉ TASSINARI, HENRIQUE KAHN
- BT/PMI/052 Ensino de Engenharia de Minas WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/053 Redistribuição de Tensões e Desenvolvimento da Zona Clástica em Túneis Circulares FERNANDO FUJIMURA
- BT/PMI/054 Projeto de Barragem para Reservação de Mistos de Minerais Pesados Rejeitados pelo Beneficiamento de Cassiterita na Mina do Pitinga MARCELO PIMENTEL DE CARVALHO, EDER DE SILVIO, LINDOLFO DE SILVIO
- BT/PMI/055 A Segurança e a Organização do Trabalho em uma Mineração Subterrânea de Carvão da Região de Criciúma Santa Catarina DORIVAL BARREIROS, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/056 Diagnóstico de Lixiviação para Mínérios de Ouro VANESSA DE MACEDO TORRES, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/057 O Estado da Arte em Tratamento de Minérios de Ouro RONALDO DE MOREIRA HORTA, ARTHUR PINTO CHAVES

- BT/PMI/058 Vias Subterrâneas em Rocha Escavação por Explosivos WILDOR THEODORO HENNIES, LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA
- BT/PMI/059 Aumento da Seletividade na Separação da Fluorita/Calcita/Barita/Apatita por Flotação. Jazida de Mato Preto PR MONICA SPECK CASSOLA, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMC/060 Desenvolvimento de Processo para Extração de Gálio do Licor de Bayer por Resinas de Troca-Iônica de Poli (Acrilamidoxima) WALDEMARAVRITSCHER, LAURINDODESALLES LEALFILHO
- BT/PMI/061 Estudo de Aspectos Geomecânicos Aplicados ao Projeto de Minas Subterrâneas EDUARDO CÉSAR SANSONE, LINEU A. AYRES DA SILVA
- BT/PMI/062 Avaliação da Recuperação de Áreas Degradadas por Mineração na Região Metropolitana de São Paulo OMAR YAZBEK BITAR, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/063 Avaliação Técnica dos Processos de Cianetação/Adsorção da Mina de Fazenda Brasileiro ÁUREA MARIA DIAS, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/064 A Nova Configuração da Indústria de Fertilizantes Fosfatados no Brasil YARA KULAIF, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/065 Estudos de Flotação em Coluna com Finos de Fosfato da Ultrafértil em Escala Piloto JOSÉ PEDRO DO NASCIMENTO, LAURINDO DE SALLES LEAL FILHO
- BT/PMI/066 Flotação da Apatita da Jazida de Tapira MG LUIZ A. F. BARROS, LAURINDO DE SALLES LEAL FILHO-LUIZ A. F. BARROS, LAURINDO DE SALLES LEAL FILHO
- BT/PMI/067 Minerais Industriais: Conceituação, Importância e Inserção na Economia FRANCISCO REGO CHAVES FERNANDES, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/068 Atividades Micro-Sismicas e a Ruptura de Rochas FERNANDO FUJIMURA
- BT/PMI/069 Metodologia para Caracterização Tecnológica de Matérias Primas Minerais LÍLIA MASCARENHAS SANT'AGOSTINO, HENRIQUE KAHN
- BT/PMI/070 Aplicação de Modelos Numéricos ao Projeto de Escavação por Explosivos de Túneis e Galerias LUIZ CARLOS RUSILO, LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA
- BT/PMI/071 O Estado da Arte da Cianetação de Minérios Auríferos ROBERTO GOULART MADEIRA, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/072 Revisão da Indústria Mineral de Titânio ANTÔNIO HELENO DE OLIVEIRA, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/073 Sistematização de Casos de Instabilidades em Encostas Rochosas no Município de Santos, Através de Nova Metodologia de Avaliação de Estabilidade NESTOR KENJI YOSHIKAWA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/074 A Minero-Metalurgia e suas Ligações com a Geologia e suas Engenharias de Minas, Metalúrgica e Química RICARDO ALVARES DE CAMPOS CORDEIRO, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/075 A Redução da Umidade de Minérios de Ferro com o Emprego de Microcondas FERNANDO LEOPOLDO VON KRÜGER, ANTÔNIO EDUARDO CLARK PERES
- BT/PMI/076 Estimação de Parâmetros do Modelo Cinético de Moagem CLÁUDIO FERNANDES, ANTÔNIO EDUARDO CLARK PERES
- BT/PMC/077 A Bauxita e a Indústria do Alumínio JOSÉ CRUZ DO CARMO FLÔRES, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMC/078 Técnicas de Tratamento de Minérios para Reciclagem de Vidro CLEUSA CRISTINA BUENO MARTHA DE SOUZA, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/079 Comparação entre Cylpebs e Bolas na Moagem Secundária da Samarco Mineração JOAQUIM DONIZETTI DONDA, ANTONIO EDUARDO CLARK PERES
- BT/PMI/080 Calcários Dolomíticos da Região de Ouro Preto para usos na Metalurgia e como Rochas Ornamentais MARCÍLIO DIAS DE CARVALHO, PAULO ROBERTO GOMES BRANDÃO
- BT/PMI/081 Estudo de Reoxidação e Redução de Ferro Contido em Caulins ADÃO BENVINDO DA LUZ, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/082 Recuperação do Gálio Existente no Licor de Bayer de Poços de Caldas por Flotação Iônica: Estudo dos Coletores ANA MARGARIDA MALHEIRO SANSÃO, LAURINDO DE SALLES LEAL
- BT/PMI/083 Contribuição ao Conhecimento de Argilas de Cuba GUILLERMO RUPERTO MARTÍN CORTÉS, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/084 Determinação da Rugosidade da Superficie de Descontinuidades Rochosas JOSÉ MARGARIDA DA SILVA, LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA
- BT/PMI/085 Serragens de Granitos para Fins Ornamentais ANTONIO STELLIN JR
- BT/PMI/086 Evolução Magmática e Modelo Metalogenético dos Granitos Mineralizados da Região de Pitinga, Amazônas, Brasil SARA LAIS RAHAL LENHARO, HELMUT BORN

- BT/PMI/087 Considerações sobre o Dimensionamento de Equipamentos de Carga e Transporte em Mineração a Céu Aberto – IESO DO COUTO COUTINHO, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO, GIORGIO FRANCESCO CESARE DE TOMI
- BT/PMI/088 Tratamento do Minério de Transição de Cobre e Ouro de Igarapé Bahia, Carajás, PA DACILDO RODRIGUES DE SOUZA, PAULO ROBERTO GOMES BRANDÃO
- BT/PMI/089 Variáveis que Interferem nos Problemas Ambientais Gerados Durante os Desmontes de Rochas VALDIR COSTA E SILVA, LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA
- BT/PMI/090 Caracterização Mineralógica do Minério de Cobre e Ouro Secundário de Igarapé Bahia LUIS RODRIGUES ARMÔA GARCIA, PAULO ROBERTO GOMES BRANDÃO
- BT/PMI/091 O Topázio na Região de Ouro Preto: Minas do Vermelhão e Capão do Lana JAIR MAZON JÚNIOR, HELMUT BORN
- BT/PMI/092 A Mineralização Aurifera de Fazenda Brasileiro BA Aspectos Geológicos e Planejamento de Lavra MARCO ANTONIO DE MORAES SILVA, HELMUT BORN

