



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO nº 444

**SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLS)
A PARTIR DO REJEITO DO MINÉRIO DE COBRE DA MINA
DO SOSSEGO, PA**

Dissertação apresentada por:

KAREN MONTEIRO CARMONA

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)

BELÉM

2015



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLS)
A PARTIR DO REJEITO DO MINÉRIO DE COBRE DA MINA
DO SOSSEGO, PA**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

KAREN MONTEIRO CARMONA

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA

Data de aprovação: 23 / 02 / 2015

Banca Examinadora:

Prof. JOSÉ AUGUSTO MARTINS CORRÊA
(Orientador-UFPA)

Prof. BRUNO APOLO MIRANDA FIGUEIRA
(Membro)

Prof. ROBERTO DE FREITAS NEVES
(Membro)

Dados Internacionais de Catalogação de Publicação (CIP)
(Biblioteca do Instituto de Geociências/UFPA)

Carmona, Karen Monteiro, 1991-

Síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDLs) a partir do rejeito do minério de cobre da Mina do Sossego, PA / Karen Monteiro Carmona. – 2015.

xv, 70 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: José Augusto Martins Corrêa

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2015.

1. Síntese inorgânica. 2. Hidróxidos duplos lamelares. 3. Reaproveitamento (sobras, refugos, etc.) - Pará. 4. Geoquímica ambiental - Pará. I. Título.

CDD 22. ed. 541.39

Dedico este trabalho aos meus pais, por sempre acreditarem e investirem em mim. Mãe, seu cuidado e dedicação foram essenciais na minha caminhada. Pai, sua sabedoria sempre me serviu de espelho na luta pelos meus objetivos. E ao meu futuro marido, David Prill, muito obrigada pelo carinho, pela paciência, pelo incentivo e por sempre acreditar em mim e no meu potencial.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser minha fortaleza nos meus momentos de dúvidas e fraquezas. A Ele que não me deixa desistir diante das dificuldades.

Aos meus pais, Carlos Augusto que sempre pôs minha educação em primeiro lugar e a minha mãe Laura que deu o melhor de si para me guiar dentro dos caminhos da ética e moral além de sempre estar ao meu lado, principalmente, nos momentos difíceis. A eles que me ensinaram a sonhar, e mais que isso, a dar o primeiro passo e a lutar pela realização dos meus sonhos e dos meus ideais.

Ao meu noivo David Prill por sempre acreditar em mim e no meu potencial, dando-me força e incentivo para a conclusão deste trabalho.

Aos professores do Instituto de Geociências que contribuíram de forma direta ou indireta à minha formação profissional, em especial, a professora Vânia Barriga pela orientação, conselhos, amizade e por torcer pelo meu sucesso.

Ao meu orientador Professor José Augusto Côrrea, pela ajuda na elaboração deste trabalho e instrução no campo da pesquisa científica.

Aos técnicos de laboratório do Instituto de Geociências, Natalino e Leila, pelas longas horas no laboratório e pela ajuda em alguns procedimentos químicos além das discussões produtivas.

A CAPES pela bolsa concedida e pela oportunidade de concretizar mais um importante passo na minha vida profissional e acadêmica.

Ao PPGG pelo fornecimento da infra-estrutura necessária à realização deste trabalho.

As amizades feitas no decorrer do Mestrado, em especial, aos meus amigos Luís Carlos Cristo, Cláudia Danielle, Liliane Silva, Juliany Tainá, Adrini Rêgo, Roberta Bianca e Suzianny Santos.

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”
Simone de Beauvoir

RESUMO

Se inadequada a disposição dos rejeitos da mineração pode causar graves problemas ambientais. O aproveitamento dos rejeitos da mineração é uma solução alternativa capaz de minimizar os impactos ambientais decorrentes dessa atividade e do seu processo produtivo, devido à redução do volume de rejeitos, além dos benefícios financeiros gerados na venda destes materiais como subproduto e matéria-prima para diferentes setores industriais. Esta pesquisa tem como objetivo o aproveitamento do rejeito de cobre da usina de flotação proveniente da cava Sequeirinho da mina do Sossego, situada na Província Mineral de Carajás (PMC), sudeste do Pará, como material de partida nas sínteses de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs). Os HDLs são argilas aniônicas sintéticas ou naturais que possuem estruturas formadas pelo empilhamento de lamelas octaédricas positivamente carregadas contendo cátions di- e trivalentes em seu interior e hidroxilas nos vértices, com água e ânions ocupando o domínio interlamelar. Podem ser representados genericamente pela fórmula: $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O$, onde M^{2+} representa um cátion divalente, M^{3+} um cátion trivalente e A^{n-} um ânion intercalado com carga n^- . Foram realizados 24 experimentos de sínteses de HDLs pelo método de coprecipitação a pH variável. Como material de partida foi utilizado o rejeito da usina de flotação da cava Sequeirinho. A caracterização dos HDLs foi feita por difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (DTA-TGA), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (EIV) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Inicialmente, foram feitas 4 sínteses com diferentes razões molares $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+})$. Estes experimentos tiveram como variáveis pré-estabelecidas: tempo de gotejamento de 4 horas, pH 14, grau de agitação rápido e 5 dias no tratamento hidrotérmico a 80°C. Como resultado houve a formação de Iowaita $Mg_4Fe(OH)_8OCl \cdot xH_2O$, Nitratina ($NaNO_3$) e Brucita ($Mg(OH)_2$). Para as 20 sínteses restantes, o nitrato de magnésio foi substituído por cloreto de magnésio. As variáveis pré-estabelecidas foram as mesmas dos experimentos anteriores, com exceção do período do tratamento hidrotérmico (15 dias). Foram adotadas as 4 razões molares utilizadas nos experimentos iniciais. Para cada razão foram feitas 5 sínteses, cada qual adotando um valor diferente de pH (10, 11, 12, 13 e 14). Como resultado, houve a formação de Piroaurita ($Mg_6Fe_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$). A maioria dos resultados obtidos apresenta a seguinte paragênese: Piroaurita e Calcita. A caracterização dos novos compostos através da difratometria de raios X permitiu calcular: os valores de espaçamentos basais ($d_{003} = 7,62-7,94 \text{ \AA}$); os valores dos parâmetros $a=b$ (entre 3,0797 e 3,1042 \AA) e c (entre 22,86 e 23,82 \AA); e a espessura do espaçamento interlamelar (2,82-3,14

Å). O pH das sínteses é diretamente proporcional ao ordenamento estrutural. Essa informação foi corroborada pelas micrografias de MEV onde, também foi possível observar o aumento no tamanho dos cristalitos a medida que o pH se torna mais básico. A decomposição térmica da piroaurita sintetizada ocorre em 4 etapas: na primeira e na segunda etapa (25-101°C e 101-197°C) ocorre à perda da água adsorvida e a eliminação da água de intercalação, respectivamente. Posteriormente, há a descarbonatação (333-357°C), seguida pela desidroxilação (378-395°C). O ânion intercalado na estrutura dos HDLs foi determinado por EIV e corresponde ao carbonato ($1363\text{-}1377\text{cm}^{-1}$ e $2339\text{-}2362\text{ cm}^{-1}$).

Palavras-chave: Síntese inorgânica. Hidróxidos duplos lamelares. Reaproveitamento (sobras, refugos, etc) - Pará. Geoquímica ambiental - Pará.

ABSTRACT

If inadequate the disposal of mining tailings can cause serious environmental problems. The mining tailings reuse is an alternative solution capable of minimizing the environmental impacts of mining activity and its production process, due to the tailings volume reduction and the financial benefits generated by the sale of these materials as by-product and raw material for different industrial sectors. This research aims the use of copper tailings from Sequeirinho flotation plant, Sossego mine, situated in the Carajás Mineral Province (CMP), southeast of Pará, as starting material on Layered Double Hydroxides (LDHs) synthesis. LDHs are natural or synthetic anionic clays containing structures formed by the octahedral stacking layers positively charged containing di- and trivalent cations in their interior and hydroxyl inside the vertices, with water and anions occupying the interlayer domain. They are represented by the formula: $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O$ where M^{2+} represents a divalent cation, M^{3+} a trivalent cation and A^{n-} an anion intercalated with n^- charge. 24 LDHs synthesis experiments were performed by co-precipitation method. As starting material, has been used the Sequeirinho flotation plant tailings. The characterization of LDHs was made by X ray diffraction (XRD), thermal analysis (DTA-TGA), infrared spectroscopy (IR) and scanning electron microscopy (SEM). Initially, 4 syntheses were made with different molar ratios $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+})$. These experiments had as pre-set variables: 4h dripping time, pH 14, vigorous agitation and hydrothermal treatment period of 5 days at 80°C. As result, there was the formation of Iowaite $Mg_4Fe(OH)_8OCl \cdot xH_2O$, Nitratine ($NaNO_3$) and Brucite ($Mg(OH)_2$). For the 20 remaining syntheses, magnesium nitrate was replaced by magnesium chloride. The pre-set variables were the same as the previous experiments, except for the hydrothermal treatment period (15 days). It was adopted the 4 molar ratios used in the initial experiments. For each ratio, 5 syntheses were made each one with a different pH value (10, 11, 12, 13 and 14). The result was the formation of Pyroaurite ($Mg_6Fe_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$). The majority of the results presented the following paragenesis: Pyroaurite and Calcite. The new compounds X ray diffraction characterization allowed to calculate: the basal spacing values ($d_{003} = 7.62-7.94 \text{ \AA}$); $a = b$ (between 3.0797 and 3.1042 \AA) and c parameter values (between 22.86 and 23.82 \AA); and the thickness of the interlayer spacing (2.82 - 3.14 \AA). The synthesis pH is directly proportional to the structural planning. This information was confirmed by SEM micrographs in which was also possible to observe the increase on the crystallites size as the pH becomes more alkaline. The synthesized pyroaurite thermal decomposition occurs in 4 stages: in the first and second stages (25-101° C and 101-197°C)

occur the loss of adsorbed water and the elimination of intercalation of water, respectively. Subsequently, there is the decarbonation (333-357°C), followed by dehydroxylation (378-395°C). The LDHs intercalated anion was determined by IR and it corresponds to carbonate (1363-1377 cm^{-1} and 2339-2362 cm^{-1}).

Key words: Inorganic synthesis. Layered double hydroxides. Reuse (mining tailings, rests, etc) - Pará. Environmental geochemistry - Pará.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Mapa geológico regional da Província Mineral de Carajás. Interpretado a partir da Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo GIS Brasil (CPRM, 2004) e com interpretação estrutural	1
Figura 2 - Diagrama esquemático mostrando a evolução metalogenética do depósito Sossego. (A) Formação dos corpos mineralizados de Sequeirinho, Pista e Baiano a 2,71-2,68Ga na intercepção das zonas de cisalhamento dúctil WNW-ESE e NE-SW. (B) Formação dos corpos mineralizados de Sossego e Curral a aproximadamente 1,90-1,88Ga após a exumação dos sistemas IOCG Neoarqueanos.....	6
Figura 3 - Etapas de beneficiamento do minério de cobre da mina Sossego.	8
Figura 4 - Figura esquemática de uma cava de mina durante (a) e depois (b) das atividades de extração do minério.....	11
Figura 5 - Representação esquemática da estrutura da brucita.....	17
Figura 6 - Representação esquemática da estrutura dos HDLs. (a) estrutura; (b) unidade octaédrica.....	17
Figura 7 - Esquema representando os possíveis politipos para os HDLs.....	18
Figura 8 - Representação esquemática simplificada do processo de reconstrução do HDL ("efeito memória")..	21
Figura 9 - Difratoograma de raios X do rejeito da usina de flotação da Cava Sequeirinho.....	32
Figura 10 - Comparação entre difratograma do rejeito de cobre da cava Sequeirinho (em vermelho) e o difratograma do resíduo, produto da digestão ácida (em azul).....	33
Figura 11 - Difração de raios X dos compostos sintetizados no experimento 1 (HDL-K1), experimento 2 (HDL-K2), experimento 3 (HDL-K3) e experimento 4 (HDL-K4).	34
Figura 12 - Difratoogramas dos compostos sintetizados com razão $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+}) = 0,23$	35
Figura 13 - Difratoogramas dos compostos sintetizados com razão $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+}) = 0,29$	36
Figura 14 - Difratoogramas dos compostos sintetizados com razão $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+}) = 0,32$	36
Figura 15 - Difratoogramas dos compostos sintetizados com razão $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+}) = 0,49$	37

Figura 16 - Micrografias referentes às amostras sintetizadas com razão $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+}) = 0,23$: (A) HDL-K10A, (B) HDL-K10B, (C) HDL-K10C, (D) HDL-K10D e (E) HDL-K10E.....	38
Figura 17 - Micrografias referentes às amostras sintetizadas com razão $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+}) = 0,29$: (A) HDL-K11A, (B) HDL-K11B, (C) HDL-K11C, (D) HDL-K11D e (E) HDL-K11E.....	39
Figura 18 - Micrografias referentes às amostras sintetizadas com razão $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+}) = 0,32$: (A) HDL-K12A, (B) HDL-K12B, (C) HDL-K12C, (D) HDL-K12D.....	40
Figura 19 - Micrografias referentes às amostras sintetizadas com razão $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+}) = 0,49$: (A) HDL-K13A, (B) HDL-K13B, (C) HDL-K13C. Os micrografias (D) e (E), correspondem a cristais de calcita.....	41
Figura 20 - Curvas das análises termodiferencial e termogravimétrica da amostra HDL-K10A.	44
Figura 21- Curvas das análises termodiferencial e termogravimétrica da amostra HDL-K11E.	45
Figura 22 - Curvas das análises termodiferencial e termogravimétrica da amostra HDL-K13E.	46
Figura 23 - Espectro de infravermelho da amostra HDL-K10A.....	47
Figura 24 - Espectro de infravermelho da amostra HDL-K11E.....	47
Figura 25 - Espectro de infravermelho da amostra HDL-K13A.....	48
Figura 26 - Espectro de infravermelho da amostra HDL-K13E.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDLs.	19
Tabela 2 - Possíveis ânions interlamelares e seus respectivos exemplos.....	20
Tabela 3 - Reagentes empregados nas sínteses de HDLs.....	27
Tabela 4 - Nomenclatura das amostras e variações dos parâmetros que constituem a síntese de HDLs a pH variável.....	28
Tabela 5 - Composição química do rejeito da usina de flotação da cava Sequeirinho expressa em óxido.....	31
Tabela 6 - Lista de proporções e razões moleculares utilizadas nos 4 experimentos iniciais de síntese de HDLs.	Erro! Indicador não definido. 33
Tabela 7 - Nomenclatura dos experimentos de síntese de HDLs de acordo com a razão molar $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+})$ e o pH. Em destaque, os experimentos com a formação de uma única fase (Piroaurita).	35
Tabela 8 - Valores do espaçamento basal $d_{(003)}$, espessura do espaço interlamelar e parâmetros $a=b$ e c da cela unitária da piroaurita, segundo às equações propostas por Debye-Scherrer.	43

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
EPÍGRAFE	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	xi
LISTA DE TABELAS	xiii
1	
INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	2
1.1.1 Gerais	2
1.1.2 Específicos	2
1.2 JUSTIFICATIVA.....	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 GEOLOGIA DA PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS.....	3
2.2 GEOLOGIA DO DEPÓSITO DE SOSSEGO.....	5
2.3 BENEFICIAMENTO DO MINÉRIO.....	7
2.4 PROBLEMAS AMBIENTAIS CAUSADOS PELA MINERAÇÃO.....	9
2.5 APROVEITAMENTO DE REJEITOS NA MINERAÇÃO.....	13
2.6 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	15
2.6.1 Estrutura das argilas aniônicas	16
2.6.2 Propriedades	21
2.6.3 Aplicações	23
2.6.4 Métodos de síntese direta	25
2.6.5 Métodos de síntese indireta	26
3 PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1 REAGENTES.....	27
3.2 DIGESTÃO ÁCIDADAS AMOSTRAS.....	27
3.3 SÍNTESE DE HDLs.....	27

3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	28
3.4.1 Espectrometria por Fluorescência de Raios X.....	29
3.4.2 Difratometria de Raios X.....	29
3.4.3 Análises termogravimétricas.....	29
3.4.4 Espectrometria vibracional na região do infravermelho.....	29
3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
5 CONCLUSÕES.....	49
REFERÊNCIAS.....	51

1 INTRODUÇÃO

Segundo Brito *et al.*(2010), com a abertura da mina Sossego, em 2004, o Brasil saiu da posição de importador para exportador mundial de minério de cobre. No entanto, apesar do balanço atual entre a produção e o consumo interno colocar o Brasil no seleto grupo de países autossuficientes, é importante considerar uma futura pressão na demanda desse metal, devido ao aumento da população mundial e o crescimento acentuado de alguns setores como infraestrutura energética e construção civil.

Nesse aspecto, surge a necessidade de que sejam implementadas ações que resultem na ampliação das reservas de cobre. O que significa um aumento na produção de rejeitos e, conseqüentemente, em uma maior agressão ao meio ambiente imposta pela mineração.

No setor da mineração de cobre, a questão ambiental é um ponto preocupante, uma vez que a poluição pode ser registrada nos diversos ramos da cadeia estrutural produtiva do minério de cobre. Durante os processos de lavra e empilhamento do estéril, a exposição de minerais sulfetados pode produzir uma solução aquosa ácida, denominada drenagem ácida de mina (DAM), devido a sua facilidade de oxidação em contato com a atmosfera e água.

A deposição do rejeito resultante do processo de beneficiamento do minério de cobre, é outro fator a se levar em consideração, uma vez que esta se inadequada pode também acarretar uma série de problemas ambientais como a DAM, a contaminação de recursos hídricos superficiais e subterrâneos, a contaminação dos solos, etc.

Nos últimos anos, devido ao aumento na demanda de recursos minerais, a escassez de jazidas com elevados teores e o aumento das preocupações ambientais, o aproveitamento de rejeitos da mineração têm se intensificado em todo o mundo. De acordo com Reis (2005), a partir de estudos mineralógicos mais detalhados e da descoberta de novas rotas de processamento mineral, pode-se recuperar frações minerais das barragens de rejeitos ou dar uma nova destinação para esses materiais.

Um aspecto importante resultante destas ações é a redução dos impactos ambientais gerados pela mineração, devido à redução do volume dos rejeitos, além dos benefícios financeiros gerados na venda desse rejeito como subproduto e matéria-prima para diferentes setores industriais ou pela conscientização ambiental através da reutilização destes materiais.

Diante disso, este trabalho tem como proposta o desenvolvimento de técnicas de aproveitamento do rejeito da usina de flotação de cobre da mina do Sossego como material de partida para a síntese de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Aproveitamento do rejeito da usina de flotação de cobre, proveniente da Cava Sequeirinho (mina do Sossego), situada na Província Mineral de Carajás, sudeste do Pará, como material de partida nas sínteses de HDLs.

1.1.2 Específicos

- Caracterização química e mineralógica de amostras provenientes da barragem de rejeitos da Mina do Sossego;
- Síntese de HDLs a partir do rejeito da Mina do Sossego;
- Caracterização mineralógica dos HDLs quanto à estrutura cristalina
- Determinação dos valores das células unitárias (parâmetros a e c);
- Determinação das espécies aniônicas no domínio interlamelar;
- Avaliação da estabilidade térmica dos compostos sintetizados;
- Análise dos efeitos dos parâmetros de reações como concentração e pH, com a finalidade de serem determinadas as condições ótimas de síntese.

1.2 JUSTIFICATIVA

As atividades de extração mineral são importantes para o desenvolvimento social. No entanto, são responsáveis por impactos ambientais negativos muitas vezes irreversíveis. A crescente preocupação com a conservação ambiental tem levado cada vez mais ao aproveitamento de rejeitos da mineração, quer pelo emprego de novas tecnologias de beneficiamento de “minérios” de teores mais baixos quer pela utilização dos mesmos para outras aplicações. Dentro deste contexto, esse trabalho apresenta como proposta a utilização do rejeito da usina de flotação de cobre da mina do Sossego na síntese de HDLs como possibilidade de aproveitamento deste material.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GEOLOGIA DA PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS

A Província Mineral de Carajás (PMC), maior província mineral brasileira, está situada na parte oriental do Cráton Amazônico no sudeste do Pará. Segundo Tassinari *et al.* (2000), sua designação como província deve-se à enormidade de riquezas minerais, com a produção e potencial crescentes para Fe, Mg, Cu, Au, Ni, U, Ag, Pd, Pt e Os, entre outros.

A província foi formada e estabilizada tectonicamente no Arqueano, tendo sido extensivamente afetada por evento magmático paleoproterozóico, representado por diversas intrusões de granitos anorogênicos. A PMC consiste de uma bacia neoarqueana deformada em sigmóide. A forma sigmóide (figura 1) é definida por vários lineamentos determinantes na direção WNW-ESE, com as zonas de falhas denominadas de Carajás e Cigano. Alguns sistemas de falhas nordeste e noroeste atravessam a região (Silva *et al.*, 2006).

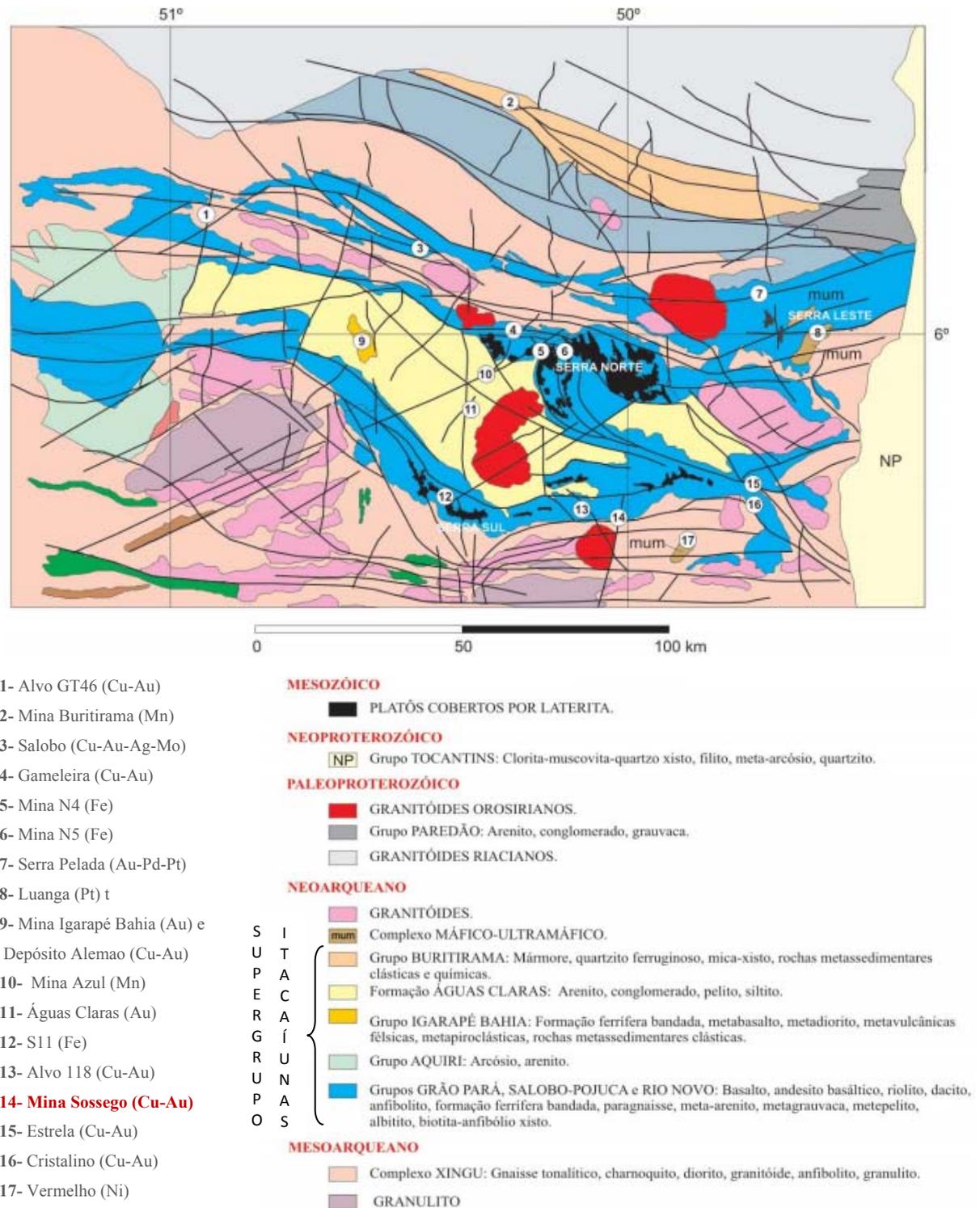


Figura 1 - Mapa geológico regional da Província Mineral de Carajás. Interpretado a partir da Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo GIS Brasil (CPRM, 2004) e com interpretação estrutural. Interpretação estrutural com base em Veneziani *et al* (2004).
 Fonte: Silva *et al.* (2006).

A bacia possui embasamento mesoarqueano e neoarqueano composto por terrenos granitos-gnáissicos tipo tonalito-trondhjemitó-granodiorito (TTG) pertencentes ao Complexo Xingu (Silva *et al.*, 1974), sotopostos às sequências metavulcanossedimentares.

Os maiores depósitos de Cu-Au, atualmente conhecidos na região da Serra de Carajás, encontram-se hospedados em rochas do Supergrupo Itacaiunas: Grupos Igarapé Bahia (Au Bahia e Cu-Au Alemão), Salobo-Pojuca (Cu-Au Salobo, Cu-Au Gameleira e Cu-Zn Pojuca) e Grão Pará (Cristalino, **Sossego** e Alvo 118). Depósitos menores, como Águas Claras e Breves, estão hospedados nos arenitos da Formação Águas Claras (Monteiro *et al.*, 2008a).

As grandes falhas transcorrentes E-W que cortam as rochas do Supergrupo Itacaiunas e da Formação Águas Claras compõem a Zona de Cisalhamento Itacaiunas que é formada pelos sistemas transcorrentes Cinzento e Carajás. O sistema transcorrente Carajás, no qual se insere o depósito Sossego, é marcado por uma estrutura sigmoidal atravessada longitudinalmente pela Falha Carajás, de direção NWN-ESE. O fraturamento das rochas ao longo desta falha permitiu a circulação de fluidos responsáveis pela mineralização de Cu e Au (Pinheiro & Holdsworth, 2000).

2.2 GEOLOGIA LOCAL

O depósito IOCG ("Iron Oxide Copper Gold") de Sossego, situado na Serra Sul da PMC, hospeda-se em granito, gabro intrusivos e rochas metavulcânicas félsicas no contato entre os gnaisses do Complexo Xingu, a sul, e as metavulcânicas básicas a ácidas do Supergrupo Itacaiunas, a norte. Essas intrusões têm formas alongadas, delimitadas por zonas de cisalhamento de direção ESE-WNW, caráter sin-tectônico e foram variavelmente cisalhadas e submetidas à intensa atividade hidrotermal. Na Mina do Sossego, a mineralização está disposta em cinco corpos: Pista, Sequeirinho, Baiano, Sossego e Curral.

De acordo com Moreto *et al.* (2013), o intervalo mineralizante IOCG principal (2,71-2,68Ga), responsável pela formação das jazidas Sequeirinho-Pista-Baiano (Figura 2A), aparentemente, não está diretamente relacionado a eventos magmáticos. Para estes sistemas é proposto que a circulação regional de fluidos hidrotermais quentes ($> 500^{\circ} \text{C}$) e salinos, que promoveu a lixiviação dos metais das rochas hospedeiras e a deposição de minério subsequente, está relacionada com a inversão tectônica da Bacia de Carajás (ca. 2,7 Ga), em resposta a uma fase regional de transpressão sinistral controlada por um encurtamento oblíquo de direção NNE. Este evento tectônico provocou a reativação dos sistemas de falhas transcorrentes Carajás e Cinzento e, provavelmente, da zona de cisalhamento dúctil, onde os depósitos IOCG estão localizados.

Ainda segundo Moreto *et al.* (2013), o evento hidrotermal no Rhyaciano (2,05 Ga), poderia ter sido desencadeado por fontes de calor relacionadas com outra reativação de zonas

de cisalhamento regionais nucleadas durante o Arqueano, em resposta a uma inversão tectônica fraca da Bacia de Carajás entre 2,0-1,8 Ga, sob transtensão dextral.

Finalmente, para o evento Orosiriano (1,9-1,87 Ga), responsável por depósitos IOCG rasos inseridos após a exumação dos sistemas Neoarqueano Sossego-Curral (Figura 2B), é provável que espalhamento do magmatismo anorogênico (1,88 Ga) na província de Carajás forneceu calor suficientemente elevado provocando à circulação de fluidos hidrotermais em escala regional, ao longo das descontinuidades da crosta terrestre. Essas soluções salinas (> 400 °C) podem ter causado a retrabalhamento dos depósitos Neoarqueanos IOCG, levando a remobilização dos elementos, alteração hidrotermal e deposição de minérios adicionais.

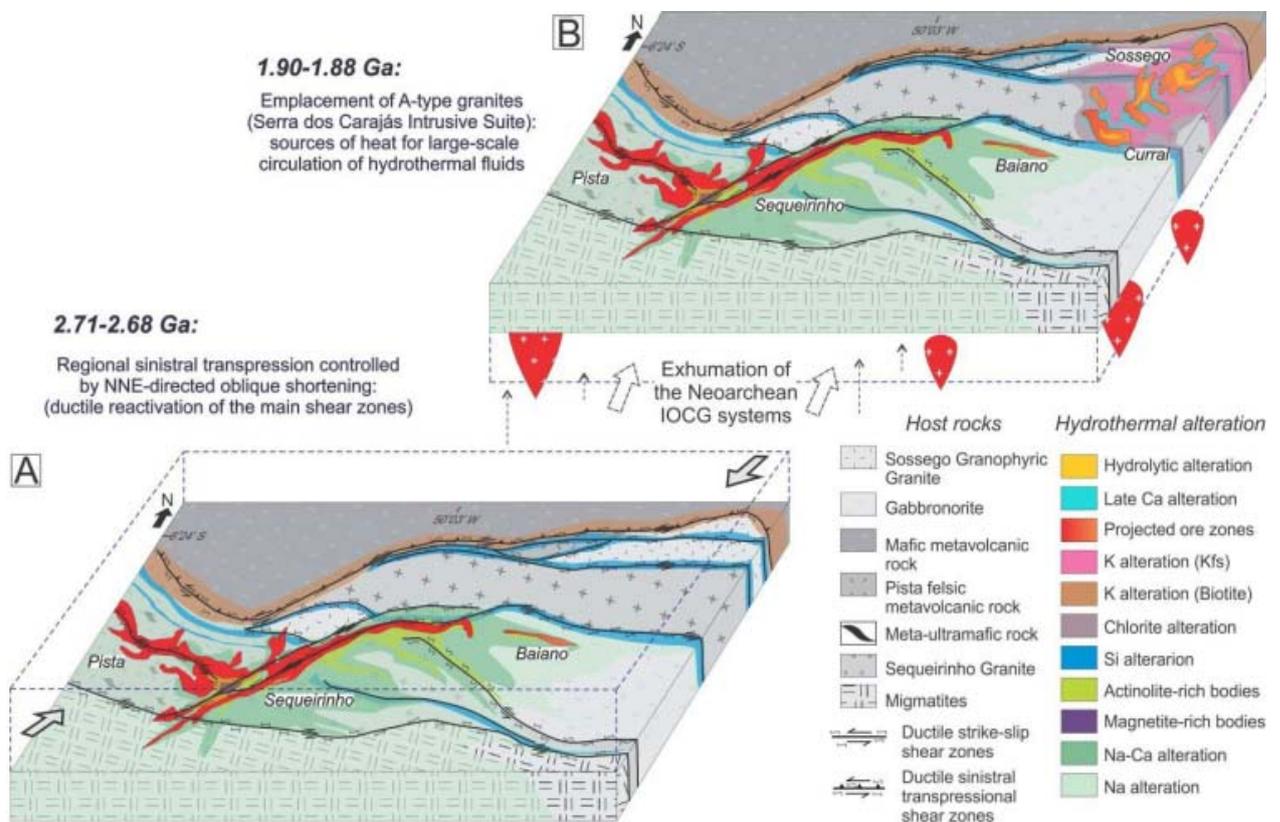


Figura 2 - Diagrama esquemático mostrando a evolução metalogênica do depósito Sossego. (A) Formação dos corpos mineralizados de Sequeirinho, Pista e Baiano a 2,71-2,68Ga na intercepção das zonas de cisalhamento dúctil WNW-ESE e NE-SW. (B) Formação dos corpos mineralizados de Sossego e Curral a aproximadamente 1,90-1,88Ga após a exumação dos sistemas IOCG Neoarqueanos.

Fonte: Moreto *et al.* (2013).

Os depósitos de maior importância são os depósitos de Sequeirinho e Sossego. A mineralogia destes corpos difere fortemente entre si devido ao tipo de rocha hospedeira e também do tipo e intensidade das alterações hidrotermais predominantes em cada depósito. Segundo Monteiro *et al.* (2008a), nos corpos situados mais a oeste (Pista, Sequeirinho e Baiano) as alterações iniciais sódica e sódica-cálcica são bem desenvolvidas. Já nos corpos

Sossego e Curral estas alterações são pouco desenvolvidas ou quase ausentes, predominando as alterações potássica clorítica.

A mineralização do depósito Sequeirinho é estruturalmente controlada cortando rochas vulcânicas félsicas, granito e unidades de rochas hospedeira (gabro). Essas rochas foram alteradas através de processo hidrotermal para rochas ricas em actinolita e magnetita. A maioria das rochas na capa do corpo são rochas graníticas/tonalíticas com presença de diques ou de rochas máficas remanescentes. A lapa é definida por um contato brusco que separa a zona mineralizada de biotita xisto alterado da sequência vulcânica Carajás (localmente rochas vulcânicas félsicas). A mineralização está presente através de veios calcopiríticos nas fraturas hidráulicas de brechas hidrotermais e também ocorre através de mineralização disseminada (Diedrich, 2012).

O minério do corpo Sequeirinho apresenta, em geral, aspecto brechóide; os sulfetos estão dispersos na matriz, os clastos são de actinolita, magnetita, apatita e alanita e os fragmentos são de actinolitos e magnetititos (Monteiro *et al.*, 2008a).

2.3 BENEFICIAMENTO DO MINÉRIO

Em 2004, foram iniciadas as operações do Projeto Sossego, o qual compreende um complexo mineiro de lavra a céu aberto, beneficiamento do minério de cobre e transporte do concentrado por meio do terminal rodo-ferroviário em Parauapebas-PA e, posteriormente, pelo terminal marítimo de Ponta da Madeira em São Luís-MA. O projeto Sossego processa 15.000.000 t/ano de minério, com teor médio de cobre de 1%, e produz, aproximadamente, 467.000 t/ano de concentrado, com teor médio de 30% de cobre.

As reservas lavráveis da Mina garantem 15 anos de produção de concentrado de cobre, sendo as instalações de beneficiamento do minério constituídas, basicamente, de:

- Britagem primária em britador primário;
- Transporte de minério britado em transportadores de longa distância, com total de 4 km de comprimento;
- Moagem primária em moinho SAG (Semi-autógeno), de 38' x 21' e 20 MW de potência instalada;
- Moagem secundária em dois moinhos de bolas, de 22' x 31,5' e 8,5 MW de potência instalada por moinho;
- Duas linhas de bombeamento de polpa para fechamento de circuito de moagem secundária em bombas de polpa 550 MMC, de 1.250 KW de potência por bomba;
- Rebritagem em dois rebritadores de cone;

- Flotação em 20 células mecânicas convencionais de 160 m³ e 6 colunas;
- Remoagem em moinhos verticais;
- Filtragem em dois filtros prensa verticais;
- Terminal ferroviário de embarque de concentrado com 70 vagões;

Na Mina do Sossego, após a lavra do minério e a britagem primária, realizada nas proximidades do corpo mineralizado, o minério segue para a usina, onde passa por processos de moagem e concentração (figura 3).

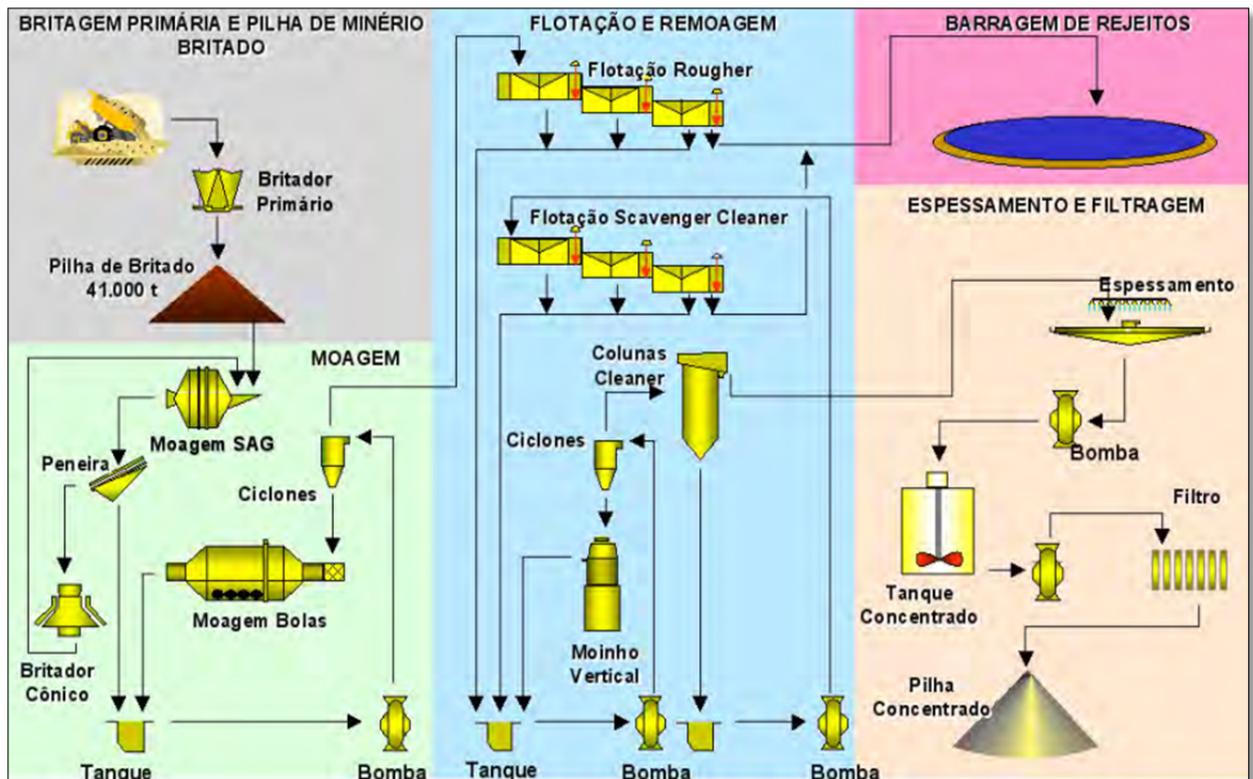


Figura 3 - Etapas de beneficiamento do minério de cobre da mina Sossego.
Fonte: Shimizu (2012).

Segundo Bergerman (2009), na usina de beneficiamento a etapa de moagem inicia-se no moinho SAG, onde a redução do material ocorre pela ação do próprio minério combinada com esferas de aço. A classificação da descarga do SAG é realizada por duas peneiras vibratórias em que o material retido nas peneiras, chamado de *pebbles* (diâmetro acima de 13mm), é conduzido ao circuito de rebitagem em britadores cônicos, retornando ao moinho SAG. Enquanto que o material passante é bombeado para o circuito de classificação (ciclonação).

Na ciclonação, há a classificação de dois fluxos: um com maior parte de água e partículas mais finas (*overflow*) e outro com água e partículas mais grossa (*underflow*), sendo

este último redirecionado para ser cominuído novamente pelo moinho de bolas. O *overflow* passa por um analisador de tamanho de partículas e segue para o processo de flotação.

A flotação é composta por três etapas: *rougher*, *cleaner* e *scavenger-cleaner*. Durante a flotação *rougher*, o rejeito é descartado por gravidade para a barragem de rejeitos, de onde é retirada água para recircular pelo processo. Enquanto que o concentrado, coletado pela espuma, é bombeado para alimentar a nova etapa de ciclonagem.

De acordo com Silva (2005), a espuma contendo o minério concentrado flui para as calhas de concentrado sendo desagregada e dividida em dois fluxos de polpa. Essa polpa contém 90% do cobre que estava inicialmente na alimentação e segue por gravidade para o circuito de classificação e remoagem. Nesse circuito, a granulometria do minério é reduzida para aumentar a eficiência do processo de concentração seguinte. O produto do circuito de classificação e remoagem possui 80% de sua massa com granulometria menor que 0,044mm e é bombeado para o circuito de flotação *cleaner* para aumentar o teor de cobre concentrado.

Na flotação *cleaner*, os minerais de interesse, também, são concentrados na espuma na parte superior das colunas, a qual é desagregada por jatos de água e segue para o espessador de concentrado. Parte dos minerais de ouro e cobre sai no rejeito pelo fundo das colunas e é bombeado para a flotação *scavenger-cleaner*. O rejeito deste último estágio também é lançado na barragem.

Segundo Silva (2005), o concentrado produzido no circuito de flotação é direcionado para um espessador com diâmetro de 20 metros. A decantação da polpa promove um desaguamento do concentrado, o que resulta em água recirculável para o processo no seu *overflow* e uma polpa no *underflow* com cerca de 60% de sólidos, que é bombeada para um estágio de filtros tipo prensa de placas verticais. Para auxiliar no processo de espessamento é utilizada a poliacrilamida aniônica como reagente floculante.

O concentrado filtrado possui, aproximadamente, 8,5% de umidade e cai diretamente sobre uma pilha coberta por um galpão, sendo este o produto final da planta.

2.4 PROBLEMAS AMBIENTAIS CAUSADOS PELA MINERAÇÃO

A mineração é uma atividade que, por sua própria natureza, altera as condições ambientais. Os trabalhos de lavra iniciam-se com a pesquisa para a caracterização do corpo e qualidade do minério e se estendem até as fases de beneficiamento e transporte. A extração de um volume expressivo de materiais rochosos, em todas as suas fases, envolve atividades que promovem impactos para o meio físico e biótico e acarretam problemas sócio-econômicos.

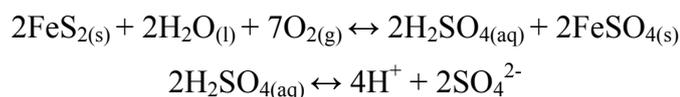
Alguns desses impactos dependem de fatores como tipo de minério, técnicas de extração e beneficiamento, o que requer diferentes medidas para a recuperação ambiental.

Os impactos ambientais provocados pela atividade mineral são vários, dentre eles: alteração do lençol de água subterrânea, poluição sonora, visual, da água, ar e solo, impactos sobre a fauna e a flora, assoreamento, erosão, mobilização da terra, instabilidade de taludes, encostas e terrenos, lançamentos de fragmentos e vibrações (CPRM, 2002).

Segundo Klein & Hurlbut (1997), depósitos sulfetados, como é o caso da Mina do Sossego, são fontes dos principais metais base Cu, Zn, Pb além de metais preciosos como Au e Ag. Exceto o Au, estes metais são cálcófilos, ou seja, têm afinidade pelo S, formando, assim, os depósitos de minerais sulfetados. Apesar do Au ser um elemento siderófilo, com afinidade pelo ferro, este é comumente encontrado junto à paragéneses sulfetadas, como elemento-nativo.

As atividades de mineração sobre esses bens minerais, normalmente, acarretam grandes passivos ambientais, tais como as grandes cavas ou "lagos" deixadas ao término da extração do minério. Essas cavas são escavadas em uma série de patamares que facilitam o acesso ao minério e mantém a estabilidade das paredes das cavas. Em áreas onde o lençol freático é alto (próximo à superfície), é necessário que durante a operação haja o bombeamento da água para a extração do minério o que, conseqüentemente, expõe porções dos corpos mineralizados e de rochas, antes submersos, para a atmosfera oxidando os minerais sulfetados.

A oxidação dos minerais sulfetados nas paredes das cavas, em contato com a água, do próprio lençol freático ou água meteórica que se acumula nas cavas, promove o processo de acidificação da água presente neste sistema (figura 4a), enriquecendo-a em SO_4^{2-} , metais dissolvidos e outros elementos traços (Marques, 2010). A pirita e calcopirita reagem com moléculas de oxigênio e água formando ácido sulfúrico como um de seus produtos. Por ser um ácido forte, ele se dissocia total e rapidamente em íons H^+ e SO_4^{2-} :



Ao término das atividades de mineração (ao se exaurir a capacidade da mina), há o encerramento do bombeamento e, conseqüentemente, a recuperação do lençol freático, o que resulta no preenchimento da cava e na intensificação do processo de acidificação das águas, por meio de reações de oxidação com os minerais presentes nas paredes da mina ainda sem contato com a água.

Após a inundação da cava (figura 4b), a oxidação dos sulfetos pela atmosfera abaixo da superfície da água será limitada devido a baixa solubilidade de O_2 na água. Já os sulfetos presentes acima da superfície da água, serão continuamente oxidados mesmo após o encerramento da atividade mineira. Segundo Marques (2010), as lagoas ácidas de mina podem estar conectadas ou não às drenagens superficiais, através do escoamento superficial (transbordamento ou rompimento de diques) e dos fluxos de água subterrânea. Dessa forma, as águas ácidas podem atingir importantes corpos d'água (rios e aquíferos) de uma determinada localidade ou região, originando as drenagens ácidas de mina (DAM).

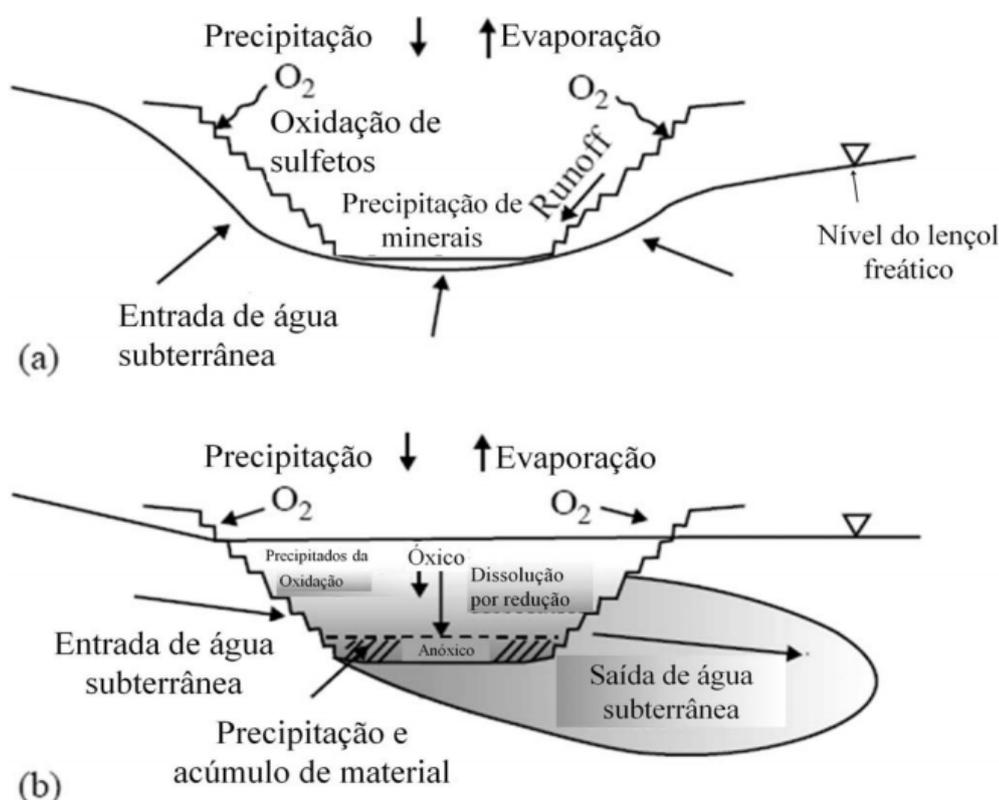


Figura 4 - Figura esquemática de uma cava de mina durante (a) e depois (b) das atividades de extração do minério.

Fonte: Miller *et al.* (1996) *apud* Marques (2010).

Ainda segundo Marques (2010), a profundidade relativa da cava, representada pela razão entre a profundidade máxima e o diâmetro médio da cava, é maior do que em lagos naturais, resultando em menor mistura em profundidade. Logo, a grande profundidade relativa, típica das cavas de mineração somada às altas concentrações de sólidos dissolvidos, resultam em uma estratificação estável da água.

A mistura limitada de algumas cavas pode resultar no desenvolvimento de uma zona anóxica permanente na base limitante para a oxidação do $Fe_{(II)}$, além de fornecer um ambiente

adequado para bactérias anaeróbicas, incluindo bactérias ferro-redutoras e sulfato-redutoras. Nas porções óxicas da coluna d'água, a oxidação do $\text{Fe}_{(II)}$ e precipitação de $\text{Fe}_{(III)}$ como óxido-hidróxidos podem ocorrer e com isso retirar metais traço da coluna d'água. Dessa forma, a parte superior da cava, porção mais óxica, pode conter baixas concentrações de constituintes dissolvidos em relação a águas mais profundas da mesma. A distribuição destes constituintes na cava afetará, portanto, a qualidade da água que será descarregada em sistemas aquíferos adjacentes e em descargas superficiais.

Além das lagoas ácidas, o rejeito de rocha ou material de ganga e outras etapas do processo de beneficiamento do minério sulfetado, como a cominuição (tritramento e moagem do material geológico para a concentração do minério) podem gerar DAM. Segundo Ritchie (1994) *apud* Marques (2010), várias toneladas de rejeito são produzidas na exploração do minério, seja em mineração de cava ou de subsuperfície, sendo acumuladas em pilhas a céu aberto, as quais podem atingir dezenas de metros favorecendo a oxidação de sulfetos pela entrada de ar e águas meteóricas, resultando em águas de baixa qualidade, devido à presença em grandes concentrações de metais pesados.

Águas ácidas provenientes de minas comumente contêm altas concentrações de metais dissolvidos e em material particulado. A acidificação de áreas alagadas pode elevar as concentrações de metais e aumentar o potencial de biodisponibilidade em plantas aquáticas e biota de água doce e podem influenciar na assimilação de metais em plantas submersas e expostas ao ar (Albers; Camardese, 1993; Sparking; Lowe, 1998 *apud* Marques, 2010).

Metais liberados de minas e rejeitos de mineração podem prejudicar a biota aquática de determinados corpos d'água. Já que os metais que entram na cadeia trófica e se acumulam em tecidos biológicos de organismos aquáticos a partir da água, comida, partículas em suspensão e sedimentos (bioacumulação). Dessa forma, há o aumento na concentração e, conseqüentemente, acumulação de metais no organismo a medida que estes são assimilados e estocados mais rápido do que o organismo pode metabolizar e excretar.

Metais como ferro, cobre, cádmio, cromo, chumbo, mercúrio, selênio e níquel podem produzir espécies reativas com oxigênio, resultando em peroxidação de lipídios, danificação do DNA, diminuição de sulfidrilas e homeostase do cálcio. A toxicidade promovida pela oxidação destes metais geralmente envolvem sintomas de neurotoxicidade e hepatotoxicidade. (Stohs & Bagchi, 1995 *apud* Marques, 2010).

A drenagem ácida de mina é considerada um dos tipos mais graves de poluição devido sua extensão e dificuldade de resolução, bem como os custos econômicos da recuperação tradicional. Os rios afetados por este tipo de poluição são caracterizados pela sua acidez e

elevado teor de sulfatos e metais pesados tanto na água quanto nos sedimentos. A DAM afeta ecossistemas em larga escala, ocasionando desde casos de poluição associada à bioacumulação e biomagnificação até o desaparecimento da fauna dos rios e contaminação dos recursos hídricos tornando a água para consumo humano, uso agrícola ou industrial inutilizável.

2.5 APROVEITAMENTO DE REJEITOS NA MINERAÇÃO

Segundo Reis (2005), a preocupação com a conservação ambiental tem promovido cada vez mais a idéia de aproveitamento de rejeitos da mineração, quer pelo emprego de novas tecnologias de beneficiamento desses "minérios" de teores mais pobres quer pela utilização dos mesmos para outras aplicações. No entanto, para a verificação da possibilidade do aproveitamento desses rejeitos, faz-se necessária a caracterização tecnológica dos mesmos por meio da caracterização mineralógica, granulométrica, química e ensaios tecnológicos específicos para um determinado emprego.

A caracterização tecnológica, até bem pouco tempo, era pouco aplicada a rejeitos de usinas de beneficiamento de minérios, sendo esses descartados sem maiores conhecimentos de suas características físicas, químicas e mineralógicas e de sua resposta ao processo de refino. Nos últimos anos, isto vem mudando, não só pela maior preocupação com questões ambientais, como também, em alguns casos, devido à escassez do minério e à depleção de reservas, com a conseqüente diminuição dos teores das minas (Borges, 2008).

O conhecimento dos rejeitos favorece a viabilização de seu aproveitamento como subproduto na própria usina, ou em outro segmento industrial. Dessa forma, viabiliza-se o seu reuso minimizando impactos ambientais, além de se criar receita, seja pela venda do rejeito como matéria-prima para outros fins, seja pela obtenção de patentes.

O aproveitamento dos rejeitos de mineração podem proporcionar às empresas de mineração, meios de obtenção de um melhor retorno econômico, tornando um projeto extremamente atraente do ponto de vista social, econômico e ambiental. Nas últimas décadas têm-se aumentado o interesse nesses materiais e, conseqüentemente, o número de trabalhos publicados sobre o desenvolvimento de técnicas de reaproveitamento de rejeitos da mineração.

Silva (2008) analisou a possibilidade de aproveitamento do rejeito de calcário do Cariri cearense na formulação de argamassa. Neste trabalho foram feitos ensaios a fim de incorporar o resíduo industrial de calcário em argamassas de cimento e areia. O traço utilizado para a argamassa foi de 1:3 com fator água/cimento igual a 0,60. Nesta pesquisa, houve a

adição do calcário na argamassa em duas etapas distintas: A primeira com substituição da areia média pelo calcário em proporções de 5%, 10%, 15%, 20% e 25% do peso da areia, mantendo-se constante o peso do cimento e o fator água/cimento. A segunda com a substituição do cimento Portland V-ARI-RS pelo calcário, também em proporções de 5%, 10%, 15%, 20% e 25% do peso do cimento, mantendo-se constante o peso da areia e o fator água/pó (cimento + calcário). A partir desse estudo foi possível concluir que a utilização do rejeito de calcário da Pedra Cariri como substituto parcial da areia na formulação de argamassa é possível, pois o mesmo apresentou uma pequena queda na resistência à compressão, comparado com o traço sem adição, permanecendo com valores acima de 14 Mpa em quase todos os blended, com exceção do traço com adição de 20%. Já o aproveitamento do rejeito de calcário como substituto parcial do cimento na formulação de argamassa não atende às normas da ABNT, devido a queda na resistência com o aumento da idade de rompimento, exceto quando o teor de adição de calcário entre 15 e 20% do cimento.

Ribeiro (2011) estudou a possibilidade de reaproveitamento de rejeitos finos do processamento mineral de quartzito, provenientes da região do Seridó, do município de Várzea-Paraíba, na elaboração de cerâmica vermelha, uma vez que resíduos de rochas ornamentais como mármore, granitos e quartzitos são compatíveis com as composições químicas e físicas pré-requisitadas para uma massa cerâmica. Além de uma granulometria compatível, sua aplicação na indústria cerâmica se deve também a seu comportamento não plástico, característico de material cerâmico. Teores de ferro, contidos no resíduo, são aceitáveis na composição química da cerâmica vermelha tradicional, amplamente utilizada na construção civil para fabricação de telhas, tijolos maciços, blocos estruturais, blocos de vedação, lajotas, elementos vazados e agregados leves. Segundo esse estudo, os corpos cerâmicos sinterizados à 800°C e 1050°C apresentaram uma tendência de diminuição da retração linear e de sua densidade com aumento do rejeito na composição da matriz cerâmica. Os valores da retração linear obtidos (0,2 -6,9%) estão dentro dos limites para a fabricação de cerâmica vermelha de acordo com a norma ABNT, NBR MB-305, devido, principalmente, à abundante presença de quartzo no resíduo, que permite boa estabilidade dimensional. Os resultados mostraram que, em geral, os corpos cerâmicos apresentam uma tendência de aumento na absorção de água com aumento do rejeito na composição da matriz cerâmica, mas em ambas as temperaturas os corpos sinterizados atendem as especificações para tijolos maciços e blocos cerâmicos (<25% de resíduo incorporado), e também para telhas (<18% de resíduo incorporado) em termos de absorção de água de acordo com a norma ASTM, C 378-88.

Rebello *et al.* (2012) utilizou escória de alto forno (mistura entre a ganga do minério de ferro com as cinzas do coque ou carvão vegetal e do calcário, utilizado como fundente no processo de fabricação do ferro-gusa) como material de partida na síntese de Hidróxidos duplos lamelares. Como resultado foi possível preparar uma variedade de HDLs, com estruturas semelhantes à da hidrotalcita, com elevada pureza de fase e grau de ordenamento estrutural.

Em 2012, a empresa MMX associou-se a uma empresa de investigação e pesquisa em ecotecnologias (Verti) para a condução de um estudo estruturado de Alternativas Tecnológicas e Modelagem de Negócios para Reaproveitamento do Rejeito de Minério de Ferro. O rejeito analisado é produto de uma rota de beneficiamento de Itabiritos compactos e friáveis da região de Serra Azul, Minas Gerais. Considerando-se como pesos maiores na tomada de decisão econômico-financeira as características de significância do volume empregado e a necessidade ou não de pré-tratamento, Bomtempo *et al.* (2014) concluíram que a melhor aplicabilidade do rejeito de minério de ferro seria argamassa, pavimentação e cerâmica. Na primeira alternativa, podem ser aplicados até 85% de rejeitos com bons resultados, tendo como opção a fabricação de diversos tipos de produtos como, por exemplo, blocos de pavimentação e blocos de alvenaria. O aumento nos teores de ferro no rejeito leva à perda de resistência a compressão do produto. Na pavimentação, o rejeito da mineração de ferro pode ser utilizado nas camadas de base, sub-base e reforço de subleito em pavimentos, sendo possível utilizar 100% do rejeito. Os teores de Fe/SiO₂ não são os mais importantes para essa aplicação. A tecnologia Cerâmica é a aplicação que demanda granulometria mais próxima da apresentada pelo rejeito da MMX. Os melhores resultados foram obtidos com a participação de até 20% do rejeito global no produto cerâmico global.

2.6 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs)

Segundo Crepaldi & Valim (1997), o termo "argilas aniônicas" é usado para designar hidróxidos duplos lamelares, sintéticos ou naturais, contendo no domínio interlamelar espécies aniônicas. Os HDLs possuem ocorrências naturais relativamente raras associadas a rochas metamórficas e a depósitos salinos.

Apesar de não serem abundantes na natureza, os HDLs podem ser sintetizados em laboratório através de rotas simples e de baixo custo, o que permite a obtenção de sólidos com elevada pureza de fase e com alto grau de ordem estrutural, com as mais variadas propriedades, ajustadas de acordo com a finalidade desejada.

A síntese de HDLs teve seu início em 1930 com Feitknecht (Reichle, 1986), que reagiu soluções diluídas de sais metálicos com hidróxido de sódio. Os HDLs são caracterizados pela elevada capacidade de modificação da sua composição, o que gera diferentes afinidades químicas nas camadas interlamelares quanto ao ânion a ser intercalado e a quantidade de água presente na estrutura do composto produzido (Reis, 2004 *apud* Vieira, 2009).

Desse modo, dependendo de sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas, os HDLs podem apresentar inúmeras aplicações, tais como: trocadores aniônicos, catalisadores, precursores ou suporte para catalisadores, adsorventes, na síntese de materiais cerâmicos avançados, na preparação de eletrodos modificados e também em aplicações medicinais como antiácidos.

2.6.1 Estrutura das argilas aniônicas

Os hidróxidos duplos lamelares apresentam estruturas bidimensionalmente organizadas e “poros” flexíveis como os argilo-minerais. Esses materiais são capazes de incorporar espécies negativas na região interlamelar de modo a neutralizar as cargas positivas das lamelas. Os HDLs podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



Onde:

M^{2+} Cátion metálico divalente;

M^{3+} Cátion metálico trivalente;

A^{m-} Ânion intercalado (encontrado na região interlamelar);

m- Carga do ânion;

x razão molar.

A estrutura dos HDLs consiste de camadas octaédricas empilhadas, do tipo brucita ($Mg(OH)_2$). As lamelas da brucita são neutras com os cátions magnésio situados no centro dos octaedros e hidroxilas em seus vértices. Estes octaedros compartilham arestas formando uma estrutura como mostrada na figura 5.

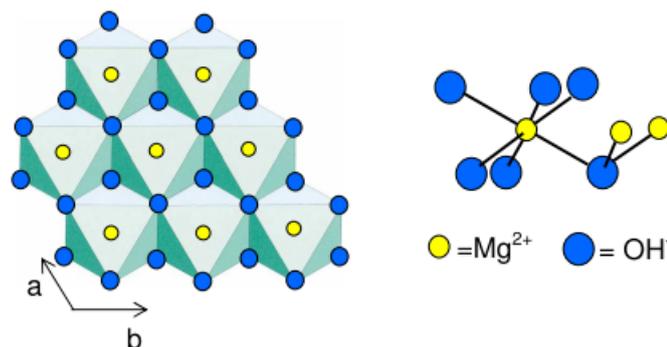


Figura 5 - Representação esquemática da estrutura da brucita.
Fonte: Cunha (2007).

Quando certa quantidade de íons divalentes M^{2+} (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}) é isomorficamente substituída por íons trivalentes M^{3+} (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+}), uma carga residual positiva é gerada na camada lamelar. A carga positiva das lamelas é neutralizada pela presença de ânions interlamelares A^{m-} (CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-}) que, juntamente com moléculas de água promovem o empilhamento das camadas formando estruturas do tipo da hidrotalcita, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3) \cdot 4H_2O$, comum a todos os HDLs (figura 6).

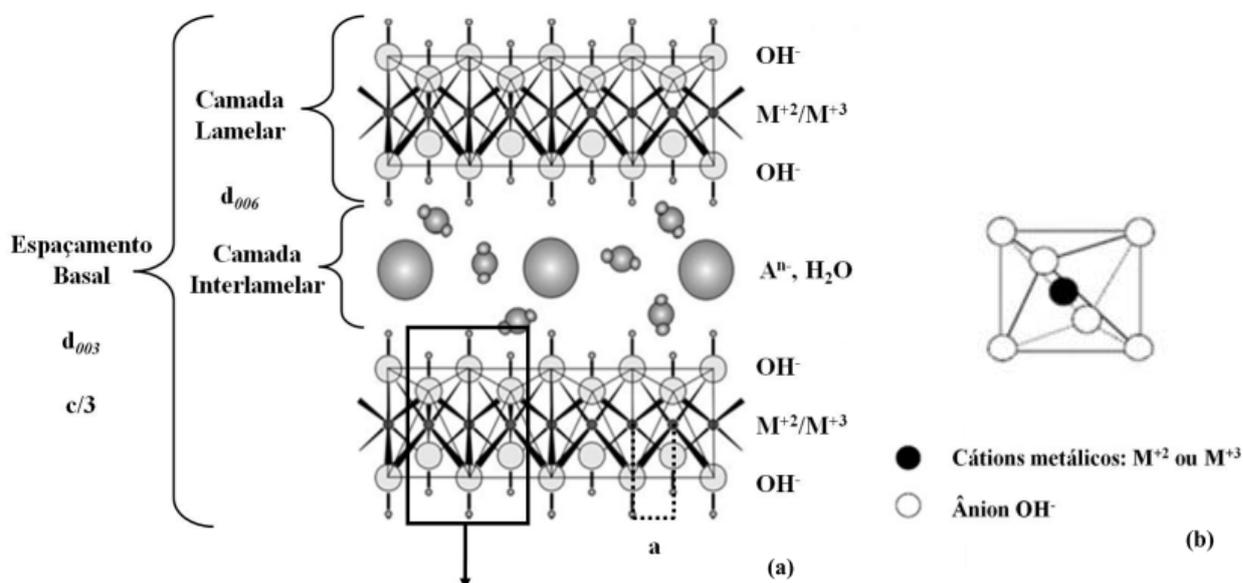


Figura 6- Representação esquemática da estrutura dos HDLs. (a) estrutura (Barriga *et al.*, 2002); (b) unidade octaédrica (Goh *et al.*, 2008).
Fonte: Vieira (2009).

O espaçamento basal representado na figura acima corresponde à célula unitária dos HDLs composta por duas camadas lamelares, constituída por cátions divalentes e trivalentes, e uma camada interlamelar com ânions hidratados intercalados. De modo geral, a célula

unitária é hexagonal, exceto na proporção $M^{II}/M^{III}=1$, na qual é ortorrômbica (Silvério, 2004 *apud* Vieira, 2009).

Segundo Vieira (2009), os HDLs apresentam difratogramas com padrões de reflexões característicos. As reflexões $(00l)$ correspondem ao espaçamento basal e estão relacionadas ao empilhamento das camadas, reflexões (hkl) são associadas à organização estrutural do interior das camadas e reflexões $(0kl)$ representam a ordenação de uma camada em relação à outra.

Os HDLs são classificados em dois tipos de sistemas cristalinos, que diferem na sequência de empilhamento das lamelas (figura 7): a) um sistema romboédrico, com o parâmetro "c" da célula hexagonal sendo igual a três vezes o espaçamento basal d , pertencendo ao grupo 3R; b) um sistema hexagonal com "c" igual a duas vezes o espaçamento basal d , pertencendo ao grupo espacial 2H e c) uma terceira sequência de empilhamentos designada 1H, também pertencente ao sistema hexagonal, com a distância interlamelar igual a "c".

O politipo 3R é o mais encontrado nos HDLs naturais e sintéticos, o 2H está associado à formação em condições de elevadas temperatura e pressão (Silvério, 2004). De acordo com Crepaldi & Valim (1997), o grupo espacial 1H é raro e está, essencialmente, relacionado a uma variedade de HDLs altamente hidratados contendo sulfato. A existência dos tipos 1H e 2H está intimamente ligada ao estado de hidratação dos HDLs.

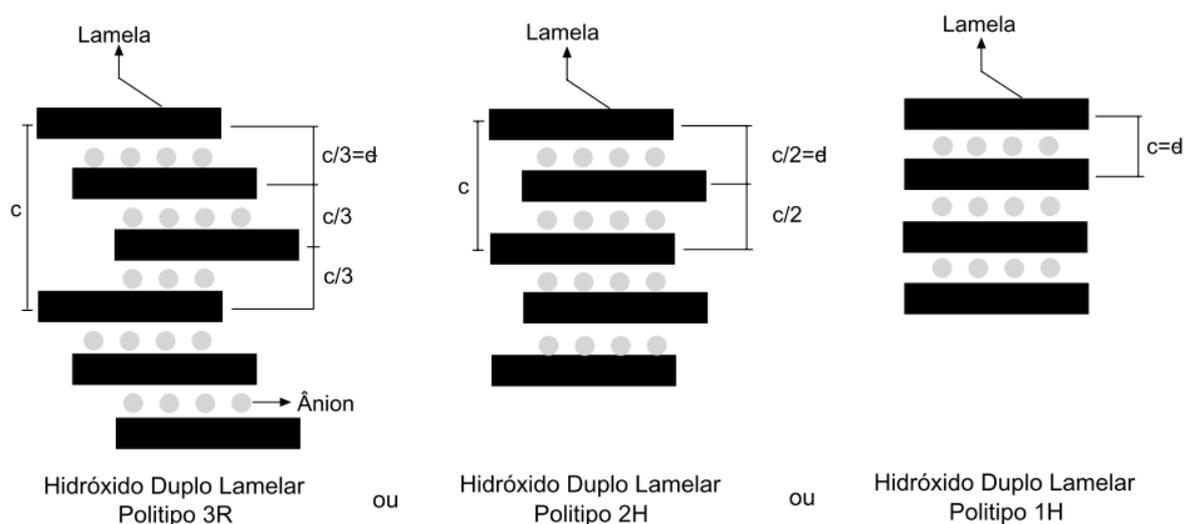


Figura 7 - Esquema representando os possíveis politipos para os HDLs.
Fonte: Crepaldi e Valim (1997).

De forma geral, os compostos sintéticos possuem simetria romboédrica pertencendo ao grupo espacial 3R. Considerando o empilhamento 3R das camadas de reflexões (003) , (006) e (110) , é possível calcular os parâmetros de rede "a" e "c" da célula unitária. O

parâmetro a corresponde à média da distância entre dois íons metálicos situados nas camadas, sendo em função do raio dos cátions metálicos utilizados. O parâmetro c é igual a três vezes o espaçamento basal d para diferentes ânions inorgânicos e é diretamente influenciado pela carga dos cátions, a natureza do ânion interlamelar e a quantidade de água presente na estrutura (Zhao *et al.*, 2002 *apud* Vieira, 2009).

Nos últimos anos, uma grande variedade de HDLs contendo diferentes cátions metálicos tem sido estudada e sintetizada. Diversas combinações de cátions divalentes e trivalentes, com variações na proporção entre os mesmos, são possíveis. Os cátions metálicos utilizados para as sínteses devem possuir coordenação octaédrica e raio iônico na faixa de 0,50-0,74Å, para que ocorra a formação da estrutura. A tabela abaixo mostra as várias combinações de cátions di- e trivalentes que já foram estudadas e produziram HDLs (CREPALDI e VALIM, 1997).

Tabela 1 - Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDLs.

CÁTIONS DIVALENTES	TRIVALENTES								
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Se	Ga	Ti*
Mg	X	X	X				X		
Ni	X	X	X	X		X			
Zn	X		X						
Cu	X		X						
Co	X			X					X
Mn	X				X			X	
Fe	X	X							
Ca	X								
Li**	X								

* tetravalente, **monovalente

Fonte: Crepaldi & Valim (1997).

A razão entre os cátions bi e trivalentes nos HDLs (M^{2+}/M^{3+}) pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de x (na fórmula geral) de $0,5 > x > 0,14$. Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo grande influência sobre o grau de ordenamento dos cristais e a capacidade de troca iônica dos materiais, ou seja, um aumento nesta razão diminui o ordenamento cristalino do material. O efeito é complexo sobre as propriedades de troca iônica: uma redução na razão ou o aumento da densidade de carga, dificulta cineticamente a troca e o contrário diminui a capacidade de troca total (Crepaldi & Valim, 1997).

Segundo Kovanda *et al.* (2005) *apud* Vieira (2009), a cristalinidade dos compostos produzidos é diretamente influenciada pela proporção dos cátions, sendo que a cristalinidade diminui com a redução da razão molar, devido ao desordenamento das distâncias dos cátions nas camadas lamelares acompanhadas pelo aumento de cátions M^{3+} incorporados dentro das lamelas.

O aumento da cristalinidade do composto pode ser obtido por meio do tratamento térmico ou banho hidrotérmico da amostra em uma determinada temperatura que não exceda a temperatura de decomposição do HDL. O aumento da temperatura e do tratamento hidrotérmico resulta na diminuição da área superficial devido a melhora da cristalinidade.

Durante a preparação dos HDLs é importante considerar a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion a ser intercalado, uma vez que, quanto maior a capacidade de estabilização do ânion, maior a facilidade de formação do HDL. Outro fator importante é a habilidade do ânion para a troca iônica. Segundo Lukschin *et al.*(2004) *apud* Vieira (2009), diversos ânions de tamanhos diferentes (3-50Å) são capazes de preencher a região interlamelar dos HDLs, podendo ser orgânicos ou inorgânicos (tabela 2). Não há limitações quanto à natureza dos ânions que podem ser intercalados.

Tabela 2- Possíveis ânions interlamelares e seus respectivos exemplos.

ESPÉCIES ANIÔNICAS	EXEMPLOS
Carboxilatos	Tereftalato, benzoato, ânions de ácidos graxos
Polímeros aniônicos	Poli (acrilato), poli (acrilonitrila), poli (estirenosulfato)
Macrociclos	Ftalocianinas, porfinas
Biomoléculas	Peptídeos, ATP
Sulfatos orgânicos	Dodecil-sulfato, octil-sulfato
Fosfonatos	Benzeno-difosfonato, fenil-fosfonato
Haletos	F^- , Cl^- , B^- , I^-
Oxiânions	CO_3^{-2} , SO_4^{-2} , NO_3^- , CrO_4^{-2} , $Cr_2O_7^{-2}$
Iso e heteropolioxo-metalatos	$[Fe(CN)_6]^{-4}$, $[NiCl_4]^{-2}$, $[IrCl_6]^{-2}$
Compostos lamelares	$Mg_2Al(OH)_6 + [Mg_3(OH)_2/Si_3AlO_{10}]$

Fonte: Vieira (2009).

2.6.2 Propriedades

a) Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica dos HDLs é determinada através da análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG). A decomposição desses compostos pode ser caracterizada por, basicamente, três transições endotérmicas, as quais dependem qualitativa e quantitativamente de muitos fatores, como: composição química, quantidades relativas de M^{+2} e M^{+3} , tipos de ânions, cristalinidade da amostra e atmosfera usada na decomposição.

Existem faixas de temperatura onde certas espécies são decompostas. Estas faixas variam de um material para outro. Em geral, a primeira etapa de decomposição térmica ocorre à temperatura ambiente de até 200°C e corresponde à eliminação das moléculas de água adsorvidas e de hidratação. Entre 300°C e 500°C, há a decomposição de parte das hidroxilas e dos ânions intercalados, formando oxi-hidróxidos mistos.

Em temperaturas superiores a 500°C, acontece a decomposição dos grupos de hidroxila residuais (desidroxilação) por condensação e formação de água, o que resulta no colapso da estrutura lamelar e a predominância de óxidos mistos amorfos.

b) Efeito Memória

Os oxi-hidróxidos mistos produzidos após a calcinação apresentam a mesma morfologia do HDL precursor, uma vez que durante a calcinação, o vapor de água e o dióxido de carbono escapam sem causar danos na morfologia cristalina ou perda de cátions das camadas lamelares. É essa característica que confere aos HDLs calcinados a propriedade de regenerar a estrutura lamelar quando em contato com uma solução aquosa contendo os ânions de interesse para serem intercalados. Esse fenômeno denomina-se "efeito memória" dos óxidos mistos (figura 8). No entanto, se a calcinação for acima de 600°C, há a perda da propriedade de reconstituição da camada interlamelar dos compostos, posto que há a decomposição completa das hidroxilas e a consequente formação de fases cristalinas estáveis dos óxidos.

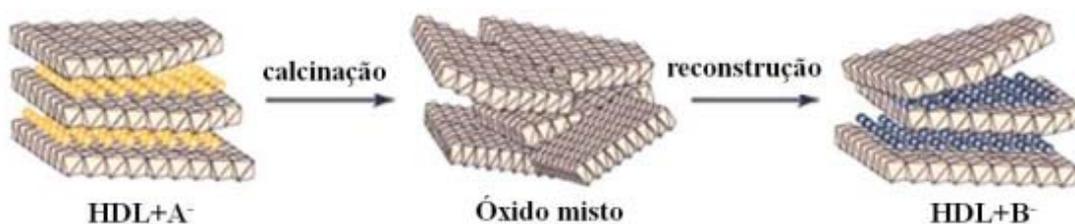


Figura 8- Representação esquemática simplificada do processo de reconstrução do HDL ("efeito memória").
Fonte: Vieira (2009).

A habilidade de recuperação da estrutura lamelar fornece aos HDLs a possibilidade de reciclagem e reutilização, sendo esta uma importante característica em aplicações industriais. Por exemplo, o uso de HDLs como adsorventes no tratamento de efluentes industriais não depende apenas da sua capacidade de adsorção, mas também da capacidade de regeneração e quantidade de reutilização.

Segundo Crepaldi (2002), os HDLs possuem de quatro a cinco ciclos de regeneração-reutilização com níveis de remoções viáveis e adequadas. Após sucessivos ciclos, ocorre a redução do ordenamento estrutural e, conseqüentemente, redução da capacidade de adsorção e intercalação de ânions.

c) Capacidade de Troca Iônica

Marangoni (2005) *apud* Santos (2009) afirma que os ânions hidratados interlamelares são livres para se movimentar, o que atribui a esses compostos a capacidade de troca iônica. Os íons passíveis de serem trocados podem ser inorgânicos, orgânicos e até complexos com variados estados de oxidação.

Essa propriedade possibilita a síntese de novos compostos através da troca do ânion interlamelar. Em geral, a reação de troca iônica é realizada pela dispersão do HDL precursor em solução aquosa contendo o ânion de interesse em excesso. Para manter a razão M^{2+}/M^{3+} do HDL precursor durante a troca iônica, a lamela do hidróxido precisa ser estável a esse pH. Portanto, o pH da solução pode favorecer ou não a troca, já que este tem que ser compatível com a faixa de estabilidade do HDL precursor e com a do ânion.

A facilidade de troca dos ânionica ocorre de acordo com a seguinte sequência de interação lamelar: $CO_3^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > SO_4^{2-} > Br^- > NO_3^- > I^-$. Os HDLs contendo o íon carbonato não são eficientes para a troca iônica, já que estes ânions tornam as lamelas muito estáveis. Diante disso, HDLs intercalados com cloretos e nitratos são mais utilizados como trocadores ânionicos.

d) Porosidade e Área Superficial

O tratamento hidrotérmico é um dos fatores que afeta a área superficial dos HDLs. Outros fatores que têm influência na área superficial são: o tempo utilizado para este tratamento, a velocidade de adição (na coprecipitação e no método do sal-óxido) e a concentração das soluções utilizadas. Estes fatores afetam a coagulação, a forma e porosidade das partículas formadas, e assim têm influência sobre a área superficial do produto (Crepaldi & Valim, 1997).

2.6.3 Aplicações

Dependendo de sua composição química, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas, os HDLs podem apresentar várias aplicações. Dentre as principais pode-se citar o uso como adsorventes e trocadores aniônicos, como catalisadores e suporte para catalisadores e em aplicações industriais, ambientais e medicinais.

a) Aplicação como Adsorventes e Trocadores Aniônicos

Segundo Cardoso (2006), devido à remoção de contaminantes por HDLs ser considerada uma alternativa economicamente viável, diversos estudos relatam o uso de HDLs no tratamento de águas contaminadas por agentes tóxicos orgânicos e inorgânicos, corantes sintéticos e metais pesados. Além disso, a grande área superficial apresentada pelos HDLs torna-os adsorventes potenciais.

A remoção de poluentes orgânicos, como surfactantes e pesticidas, e inorgânicos de águas residuárias é de grande interesse tendo em vista seus impactos na degradação ambiental dos recursos naturais. Inúmeros autores têm relatado a remoção desses e outros compostos em soluções concentradas e efluentes industriais.

Florêncio (2009), por exemplo, estudou o comportamento de HDLs de $Zn/Al-CO_3$ na adsorção de nitrato. Após a calcinação, os HDLs foram submetidos a tratamentos hidrotérmicos (1h, 3h e 5h), temperatura (60, 80 e 100°C), pH e tempos variados, a fim de verificar as condições ótimas de adsorção. Este trabalho demonstrou que o tratamento hidrotérmico e envelhecimento melhoraram a cristalinidade dos compostos. Além disso, as experiências com adsorção revelaram que a melhor temperatura de calcinação foi 600°C, o tempo de contato ótimo do HDL e a solução de nitrato foram de 48 horas, e a taxa de remoção de nitrato foi de 70%.

No estudo da remoção de 2,4,6 trinitrofenol (TPN) e dodecilbenzilsulfonato (DBS), Ulibarri *et al.* (2001) utilizaram o HDL tipo $Mg-Al-CO_3$ e o $Mg-Al-Cl$, sendo que o $Mg-Al-Cl$ apresentou melhor eficiência na remoção do TNP e DBS por troca iônica, enquanto que o $Mg-Al-CO_3$ calcinado foi o que apresentou melhor eficiência na remoção por reconstrução lamelar.

b) Aplicação em Catálise e Precursores de Catálises

Segundo Crepaldi & Valim (1997), as argilas aniônicas tanto naturais como sintéticas têm sido utilizadas como catalisadores heterogêneos, devido à grande superfície básica que apresentam. Estes materiais podem servir ainda como suporte para catalisadores de duas

formas: o catalisador, na forma aniônica, pode ser adsorvido na superfície do material; ou pode ser intercalado entre as lamelas dos HDLs.

Os HDLs podem servir de precursores para catalisadores, através da sua calcinação e, conseqüente formação de óxi-hidróxido ou óxido duplo, que normalmente apresentam uma superfície com área elevada e um grande número de sítios básicos.

c) Aplicações Farmacêuticas

A biocompatibilidade do HDL com composição da hidrotalcita o torna um interessante aliado nas áreas medicinal e farmacológica, nas quais suas propriedades como antiácido são estudadas já há algum tempo.

O HDL de Mg-Al-CO₃ encontrado comercialmente com o nome de TALCIDTM, antiácido patenteado pela empresa Bayer AG, apresenta as propriedades que um bom antiácido deve possuir, tais como: rápido efeito de neutralização, efeito tamponante na faixa de pH 3-5, evitando assim que o pH do suco gástrico se torne muito alcalino e atividade estável, mesmo na presença de outros componentes do suco gástrico (Cunha, 2007).

Segundo Cunha (2007), materiais inorgânicos que apresentam, geralmente, propriedades promissoras (baixa toxicidade, biodisponibilidade, superfície que pode ser funcionalizada, biocompatibilidade e promoção da liberação sustentada) têm grande potencial para serem utilizados como carregadores. Daí, o crescente interesse na pesquisa e desenvolvimento de materiais para serem utilizados como novos carregadores não-virais de drogas.

As propriedades dos HDLs podem ser combinadas com as propriedades do composto intercalado, resultando em um híbrido no qual a estabilidade química, térmica e/ou fotoquímica, entre outras, é sensivelmente aumentada em relação ao fármaco livre. Além disso, o material intercalado poderá sofrer um processo de liberação sustentada, decorrente da dissolução da matriz lamelar em função do ataque ácido ou de uma reação de troca aniônica. Essas propriedades permitem que o HDL seja um dos materiais inorgânicos apontado como promissor para o uso como suporte para o armazenamento e liberação sustentada da substância intercalada, que pode ser um fármaco como os antiinflamatórios não-esteróides, drogas anti-cancerígenas, um regulador de crescimento vegetal, herbicidas, etc. (Cunha, 2007).

Desde as primeiras publicações em 2001 sobre a intercalação de espécies de interesse farmacológico em HDLs, observa-se não apenas o aumento no número de trabalhos, como também o depósito de patentes pelos grupos de O'Hare (2002,2004), Choy (2006) e Marenzi

et al. (2007), que trabalham na síntese e caracterização de HDLs há muitos anos.

Recentemente, outras patentes foram encontradas relatando o uso de HDLs para liberação sustentada de bisfosfonatos para o tratamento de osteoporose (Stockel, 2006 *apud* Cunha, 2007) e HDLs contendo íons Fe^{3+} nas lamelas para o tratamento de deficiências de ferro no organismo (Slaghek et al., 2007 *apud* Cunha, 2007).

2.6.4 Métodos de síntese direta

a) Coprecipitação ou Método Sal-base

Este é o método mais utilizado na preparação de HDLs. Ele foi originalmente desenvolvido por Feitknecht (1938), o qual utilizou soluções diluídas para preparar um HDL do sistema Mg-Cr- CO_3 . O método de co-precipitação variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions di- e trivalentes sobre uma solução básica contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. Crepaldi & Valim (1997) afirmam que além das concentrações das soluções, para uma síntese por coprecipitação, deve-se levar em consideração a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação e a temperatura da mistura.

b) Método do Sal-óxido

Método desenvolvido por Bøehm *et al.* (1977) para a síntese de um HDL do sistema Zn-Cr-Cl e adaptado por Roy *et al.* (1992) para preparação de HDLs de outros sistemas, como Zn-Cr- NO_3 , Zn-Al-Cl e Zn-Al- NO_3 . Esse método consiste na reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e ânion a ser intercalado. O procedimento consiste em adicionar quantidades constantes da solução do metal trivalente sobre a suspensão do óxido do metal divalente, aguardando-se um determinado tempo entre a adição de uma alíquota e outra, até que o pH fique constante (Crepaldi & Valim, 1997).

c) Síntese Hidrotérmica

Segundo Crepaldi & Valim (1997), neste método, os cátions di- e trivalente, são utilizados como óxidos. Estes óxidos são suspensos em água onde se adiciona uma solução contendo o ácido cuja base conjugada se pretende intercalar. Em alguns casos no lugar da solução de ácido, se utiliza seu anidrido (CO_2 , NO_2), sendo estas reações realizadas sempre sob alta pressão e temperatura. Este método apresenta uma grande vantagem em relação aos outros, que é evitar a presença de sais.

2.6.5 Métodos de síntese indireta

a) Troca Iônica Direta em Solução

De acordo com Ribeiro (2008), este método consiste em utilizar um HDL precursor, geralmente contendo ânions interlamelares de cloretos ou nitratos. O HDL precursor é colocado em contato com uma solução concentrada do ânion de interesse. Neste método, a eficiência de troca é bastante variada, pois o ânion substituinte deve apresentar maior capacidade de estabilização da lamela (maior tendência a ser intercalado) e/ou estar em maior proporção que o ânion do HDL precursor.

b) Troca Iônica do Ânion Interlamelar do Precursor em Meio Ácido

Segundo Cardoso (2006), este método é realizado usando um HDL precursor contendo ânions carbonato ou ânions orgânicos susceptíveis ao ataque ácido. No caso do carbonato, o ânion a ser substituído é eliminado no meio reacional na forma de dióxido de carbono, sendo possível utilizar uma solução diluída do ânion a ser intercalado. Para a intercalação de ânions orgânicos é necessário que as espécies sejam estáveis em meio ácido. Neste caso, uma solução do ácido cuja base conjugada se deseja intercalar é adicionada a uma suspensão de um HDL contendo um ânion interlamelar susceptível ao ataque ácido.

c) Substituição Aniônica por Regeneração do Precursor Calcinado

O HDL precursor contendo o ânion carbonato é calcinado para a eliminação do ânion carbonato. Após a calcinação obtém-se um óxi-hidróxido duplo que colocado em contato com a solução aquosa contendo o ânion a ser intercalado dá origem a um novo HDL. Este método, porém, está limitado a HDLs que apresentam a propriedade de regeneração, mais conhecida como “efeito memória” (Reis, 2004 *apud* Santos, 2009).

d) Substituição em Fase Dupla

Neste método utiliza-se um HDL precursor contendo o ânion dodecilsulfato (DS) intercalado. A troca aniônica é realizada através da adição de um tensoativo catiônico numa suspensão que contenha o precursor, o ânion a ser trocado em contato com uma fase orgânica onde o sal formado entre os tensoativos aniônico e catiônico seja solúvel (Cardoso, 2002).

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES

Como fonte dos elementos nas sínteses de HDLs foi utilizado o rejeito da usina de flotação da cava Sequeirinho proveniente da mina do Sossego situada em Canaã dos Carajás, sudeste do Pará. Além do rejeito foram utilizados reagentes de pureza analítica como HCl, NaOH, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (tabela 3).

Tabela 3 - Reagentes empregados nas sínteses de HDLs.

REAGENTES	FÓRMULA	PROCEDÊNCIA	PUREZA
Hidróxido de sódio	NaOH	Sigma-Aldrich	98%
Cloreto de magnésio hexahidratado	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	99%
Nitrato de magnésio hexahidratado	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	98%

Fonte: Do autor.

3.2 DIGESTÃO ÁCIDA DAS AMOSTRAS

A amostra do rejeito foi pulverizada em um grau de ágata, em seguida, digerida em ácido clorídrico concentrado (HCl). O resíduo da digestão foi lavado com água deionizada, filtrado e caracterizado por difratometria de raios X. A solução ácida obtida foi codificada como solução mãe e utilizada na síntese de HDLs.

3.3 SÍNTESE DE HDLs

A síntese dos HDLs foi realizada pelo método de coprecipitação a pH decrescente segundo Reichle (1986). Esse método consiste na adição de uma solução A contendo os cátions sobre uma solução alcalina B a qual contém o ânion a ser intercalado.

Foram preparadas duas soluções: 1) uma solução A composta pela mistura da solução mãe e da solução de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; esta última sendo, posteriormente, substituída por uma solução de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e 2) uma solução B composta de NaOH em ambiente aquoso.

O experimento consistiu no gotejamento lento (4h) da solução A sobre a solução B, sob vigorosa agitação. O produto desse gotejamento é um gel, o qual foi submetido a um tratamento hidrotérmico a 80°C (em um período de 5 dias, nos primeiros experimentos, e em um período de 15 dias nos outros experimentos), seguido por filtração, lavagem com água deionizada e secagem a 100 °C.

Inicialmente, foram realizados 4 experimentos tendo como solução A a mistura da solução mãe e da solução de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e, posteriormente, 20 experimentos utilizando a mistura da solução mãe 1:10 e da solução de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (tabela 4).

Tabela 4 - Nomenclatura das amostras e variações dos parâmetros que constituem a síntese de HDLs a pH variável.

Amostra	Tempo de gotejamento	Temperatura do banho hidrotérmico	Tempo do banho hidrotérmico	pH
HDL-K1	4h	80°C	5 dias	14
HDL-K2	4h	80°C	5 dias	14
HDL-K3	4h	80°C	5 dias	14
HDL-K4	4h	80°C	5 dias	14
HDL-K5	4h	80°C	5 dias	14
HDL-K10A	4h	80°C	15 dias	14
HDL-K10B	4h	80°C	15 dias	13
HDL-K10C	4h	80°C	15 dias	12
HDL-K10D	4h	80°C	15 dias	11
HDL-K10E	4h	80°C	15 dias	10
HDL-K11A	4h	80°C	15 dias	14
HDL-K11B	4h	80°C	15 dias	13
HDL-K11C	4h	80°C	15 dias	12
HDL-K11D	4h	80°C	15 dias	11
HDL-K11E	4h	80°C	15 dias	10
HDL-K12A	4h	80°C	15 dias	14
HDL-K12B	4h	80°C	15 dias	13
HDL-K12C	4h	80°C	15 dias	12
HDL-K12D	4h	80°C	15 dias	11
HDL-K12E	4h	80°C	15 dias	10
HDL-K13A	4h	80°C	15 dias	14
HDL-K13B	4h	80°C	15 dias	13
HDL-K13C	4h	80°C	15 dias	12
HDL-K13D	4h	80°C	15 dias	11
HDL-K13E	4h	80°C	15 dias	10

Fonte: Do autor.

3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

O rejeito da usina de flotação da cava Sequeirinho teve a sua composição química e mineralógica determinada por fluorescência (FRX) e difração de raios X (DRX). Os HDLs foram caracterizados por DRX (método do pó), análises termogravimétricas (DTA e TGA), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (EIV) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.4.1 Espectrometria por Fluorescência de Raios X

A composição química do rejeito foi determinada por fluorescência de raios X, no Laboratório de Caracterização Mineral do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará. Foi utilizado um espectrômetro sequencial Axios Minerals, tubo de raios X cerâmico anodo de Rh de 2,4 kW, PANalytical. As concentrações semiquantitativas dos elementos foram estabelecidas através do programa IQ+ Semiquant. A aquisição de dados foi feita com o software SuperQ Manager e o tratamento dos dados com o software IQ⁺, também da PANalytical, sendo o resultado normalizado para 100%.

3.4.2 Difratometria de Raios X

As análises por difratometria de raios X foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineral do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará. Os difratogramas de raios X em amostra total (método do pó) foram obtidos por meio do difratômetro da marca PANalytical, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), com goniômetro PW 3050/60 (Theta/Theta), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60Kv com tubo de raios X cerâmico, anodo de Cu ($K\alpha_1$ 1,542 Å). Os espectros foram obtidos no intervalo angular de 5 a 75° e 3 a 75° 2 θ . A aquisição de dados dos registros foi realizada com o software X'Pert Data Colletor, e os difratogramas foram tratados no software X'pert Highscore Plus, que contém bancos de dados (ICDD e ICSD) para a identificação de fases e estrutura dos minerais.

3.4.3 Análise Termogravimétrica

As análises conjugadas DTA e TGA foram feitas em um Shimadzu DTG-60H analisador simultâneo DTA/TG (Kyoto/Japan). Utilizou-se uma faixa de temperatura de 25 a 1000°C, com velocidade de aquecimento a 20°C min⁻¹ sem fluxo de nitrogênio, em cadinhos de alumina (Al₂O₃). A aquisição de dados dos registros e o tratamento dos dados foram obtidos com o software TA60, versão 2.21, SHIMADZU - Laboratório de Cromatografia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

3.4.4 Espectrometria vibracional na região do infravermelho

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento Farmacêutico e Cosmético da Universidade Federal do Pará, através do espectrômetro com transformada de Fourier (SHIMADZU Corporation IR Prestige 21 Cat. No. 206-73600-36, Kyoto, Japão) acoplado a um

microcomputador utilizando discos de KBr com registros da faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias para análise da morfologia do produto das sínteses foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, por meio do microscópio eletrônico de varredura modelo LEO-1430. As amostras receberam uma cobertura de ouro por *sputtering*, fornecida pelo metalizador EMITEC - K550X, sob vácuo de 3×10^{-1} bar e corrente de 27mA. As condições de análises para imagens de elétrons secundários (ES) foram: corrente do feixe de elétrons de 90 μA , voltagem de aceleração constante de 10 Kv e distância de trabalho de 12-15 mm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A composição química do rejeito da usina de flotação da cava Sequeirinho, expressa em óxido, está listada na tabela 5. A análise química por FRX apresenta SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O e MgO como constituintes principais. Eles representam aproximadamente 90,4% da massa total do rejeito. Também estão presentes compostos de TiO₂, K₂O, SO₃ e P₂O₅, porém em concentrações menores. Os resultados da FRX mostram que o rejeito da cava Sequeirinho possui a quantidade necessária de Al₂O₃, Fe₂O₃ e MgO para a síntese de HDLs.

Tabela 5 - Composição química do rejeito da usina de flotação da cava Sequeirinho expressa em óxido.

CONSTITUINTES	CONCENTRAÇÃO %-MASSA
SiO ₂	59,0
TiO ₂	0,3
Al ₂ O ₃	13,7
Fe ₂ O ₃	7,2
Ção	4,6
MgO	4,7
K ₂ O	1,0
Na ₂ O	5,8
SO ₃	0,1
P ₂ O ₅	1,3
PF	2,1
Outros	0,2
Total	100,00

Fonte: Do autor.

A composição mineralógica do rejeito utilizado neste trabalho pode ser observada no difratograma de Raios X abaixo (figura 9). Foram identificadas sete fases cristalinas: quartzo (SiO₂), clorita (Mg,Fe)₃(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂·(Mg,Fe)₃(OH)₆, magnetita (Fe₃O₄), albita (NaAlSi₃O₈), ortoclásio (KAlSi₃O₈), biotita K(Mg,Fe)₃(OH,F)₂(Al,Fe)Si₃O₁₀ e actinolita Ca₂(Mg,Fe⁺²)₅Si₈O₂₂(OH)₂.

Os picos principais do **quartzo** (d₍₁₀₀₎= 4,26 Å, d₍₁₀₁₎= 3,34 Å, d₍₁₁₀₎= 2,45 Å, d₍₀₁₂₎= 2,28 Å, d₍₁₁₁₎= 2,24 Å e d₍₂₀₀₎= 2,12 Å), **albita** (d₍₀₀₁₎= 6,37 Å e d₍₂₀₁₎= 4,02 Å) e a **actinolita** (d₍₀₂₀₎= 9,05 Å, d₍₁₁₀₎= 8,41 Å) são estreitos, simétricos e possuem intensidades de média a alta. Já **abiotita** (d₍₀₀₁₎= 10,05 Å, d₍₁₁₋₂₎= 3,66 Å e d₍₀₀₃₎= 3,34 Å) e o **ortoclásio** (d₍₁₁₁₎= 3,93 Å, d₍₂₀₀₎= 3,85 Å) apresentam picos estreitos, no entanto, com intensidades de média a baixa. Os picos da **magnetita** (d₍₁₁₁₎= 4,84 Å, d₍₂₂₀₎= 2,96 Å, d₍₃₁₁₎= 2,53 Å, d₍₄₂₂₎= 1,71 Å, e d₍₅₁₁₎=

1,61Å) são largos, simétricos e possuem intensidade baixa. Nota-se a presença de dois picos principais, com $d_{(001)} = 14,10 \text{ \AA}$ e $d_{(002)} = 7,07 \text{ \AA}$, característicos do argilomineral **clorita**.

Os minerais que compõem o rejeito da usina de flotação possuem elevado grau de ordenamento estrutural pois apresentam picos, em sua maioria, estreitos, simétricos e com intensidade de média a alta, como é o caso do quartzo, albita, clorita e actinolita, ou variando de média a baixa (biotita, ortoclásio e magnetita), o que indica, provavelmente, deformação e/ou destruição da estrutura cristalina destes últimos, durante o processo de beneficiamento do minério de cobre.

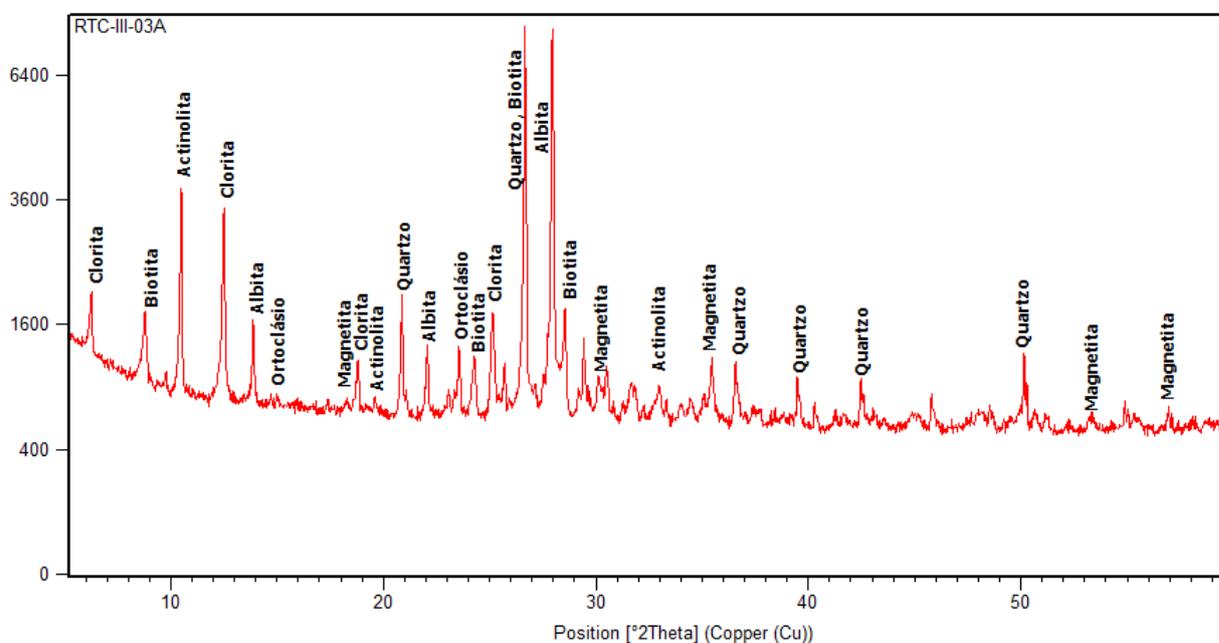


Figura 9- Difratograma de raios X do rejeito da usina de flotação da Cava Sequeirinho. Fonte: Do autor.

O difratograma do resíduo resultante da digestão ácida em HCl (figura 10) apresenta quartzo, albita, ortoclásio e actinolita, o que caracteriza a digestão ácida como parcial. Além disso, é possível notar a redução na intensidade de alguns picos, como é o caso da actinolita e da albita, provavelmente, porque parte desses minerais tiveram suas estruturas de silicatos quebradas liberando os íons para a solução mãe.

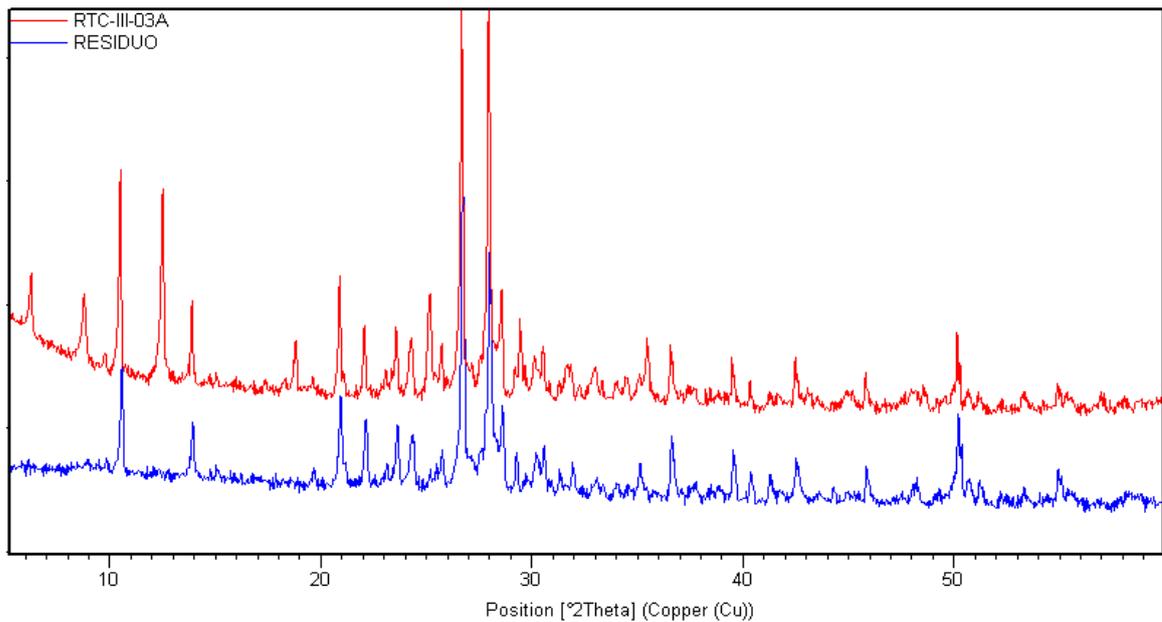


Figura 10 - Comparação entre difratograma do rejeito de cobre da cava Sequeirinho (em vermelho) e o difratograma do resíduo, produto da digestão ácida (em azul). Fonte: Do autor,

A solução obtida após a digestão ácida e utilizada na síntese de HDLs foi codificada como solução mãe. Para determinar a concentração dos elementos importantes para a síntese, foram adotados métodos químicos clássicos: a concentração do alumínio na solução mãe foi determinada por titrimetria por EDTA ($\text{Al}_2\text{O}_3=11,26\%$ em massa) enquanto que a concentração de ferro total foi determinada por espectrometria com ortofenantrolina ($\text{Fe}_2\text{O}_3=11,96\%$ em massa). As concentrações observadas confirmam a ocorrência de uma digestão parcial das amostras e indicam que as quantidades extraídas são suficientes para a síntese de HDLs no que diz respeito ao Fe e Al, entretanto, há necessidade de adição de Mg.

Inicialmente, foram realizados 4 experimentos de síntese de HDLs com diferentes razões molares $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ (tabela 6):

Tabela 6 - Lista de proporções e razões moleculares utilizadas nos 4 experimentos iniciais de síntese de HDLs.

Amostras	Proporção molecular	$x = \text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$
HDL-K1	8:1	0,23
HDL-K2	6:1	0,29
HDL-K3	5:1	0,32
HDL-K4	5:2	0,49

Fonte: Do autor.

Para estes experimentos utilizou-se 25 ml de solução mãe 1:10 (0,04 mol/L Fe), 20 ml de solução de hidróxido de sódio (7 mol/L) e 25 ml de solução de nitrato de magnésio

hexahidratado com as seguintes concentrações molares: HDL-K1= 0,85 mol/L, HDL-K2= 0,80 mol/L, HDL-K3= 0,93 mol/L, HDL-K4= 0,74 mol/L.

Esses experimentos tiveram como variáveis pré-estabelecidas: tempo de gotejamento de 4 horas, pH 14, grau de agitação rápido e 5 dias no banho hidrotérmico a 80°C. Como resultado (figura 11) houve a formação de **Iowaita** ($\text{Mg}_4\text{Fe}(\text{OH})_8\text{OCl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$), identificada através de DRX pela presença de dois picos principais característicos dos HDLs, correspondentes às reflexões basais $d_{(003)}$ 8,07Å e $d_{(006)}$ 4,03Å (ICSD 15202), **Nitratina** (NaNO_3), identificada através dos picos com reflexões basais $d_{(104)}$ 3,03Å, $d_{(006)}$ 2,80Å e $d_{(128)}$ 1,30Å (ICSD 016709) e **Brucita** ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) com $d_{(100)}$ 4,68Å e $d_{(012)}$ 1,78Å (ICSD 084477).

Figura 11 - Difração de raios X dos compostos sintetizados no experimento 1 (HDL-K1), experimento 2 (HDL-K2), experimento 3 (HDL-K3) e experimento 4 (HDL-K4). Fonte: Do autor.

O grau de ordenamento estrutural da nitratina é inversamente proporcional à razão $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ denominada de "x". A intensidade dos picos $d_{(104)}$ 3,03 e $d_{(128)}$ 1,30Å aumenta à medida que "x" aumenta, com exceção da amostra HDL-K4. Já o grau de ordenamento estrutural da iowaita é maior nas amostras HDL-K4, HDL-K3 e HDL-K1, e menor na amostra HDL-K2.

Para evitar a formação de nitratina, as soluções de nitrato de magnésio hexahidratado foram substituídas por soluções de cloreto de magnésio hexahidratado com as seguintes concentrações: HDL-K10= 1 mol/L, HDL-K11= 0,92 mol/L, HDL-K12= 1,09 mol/L e HDL-K13= 0,72 mol/L. Foram adotadas as 4 razões molares utilizadas nos experimentos anteriores, no entanto, para cada razão foram feitas 5 sínteses, cada qual com um valor diferente de pH (10, 11, 12, 13 e 14), em um total 20 experimentos (tabela 7).

As variáveis pré-estabelecidas foram: tempo de gotejamento de 4 horas, grau de agitação rápido e 15 dias no banho hidrotérmico a 80°C. Como resultado, houve a formação de Piroaurita ($\text{Mg}_6\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) identificada através de DRX (ICSD 00629599) pela presença de dois picos principais característicos dos HDLs, correspondentes às reflexões basais $d_{(003)}$ 7,80 e $d_{(006)}$ 3,90Å. A maioria dos experimentos apresenta piroaurita e calcita como paragênese.

Tabela 7 - Nomenclatura dos experimentos de síntese de HDLs de acordo com a razão molar $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ e o pH. Em negrito, os experimentos com a formação de uma única fase (Piroaurita).

pH	Razão $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$			
	x=0,23	x= 0,29	x= 0,32	x=0,49
14	HDL-K10A	HDL-K11A	HDL-K12A	HDL-K13A
13	HDL-K10B	HDL-K11B	HDL-K12B	HDL-K13B
12	HDL-K10C	HDL-K11C	HDL-K12C	HDL-K13C
11	HDL-K10D	HDL-K11D	HDL-K12D	HDL-K13D
10	HDL-K10E	HDL-K11E	HDL-K12E	HDL-K13E

Fonte: Do autor.

Nos experimentos com razão $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{3+}) = 0,23$ (figura 12) somente a amostra HDL-K10A (pH 10) apresentou uma única fase (Piroaurita). As demais amostras consistem de piroaurita e calcita. À medida que o pH das sínteses torna-se menos básico há uma diminuição na intensidade das reflexões basais (003) e (006) da piroaurita e o aparecimento da calcita, evidenciada pelos picos $d_{(104)}= 3,03\text{Å}$, $d_{(116)}= 1,87\text{Å}$ e $d_{(300)}= 1,44\text{Å}$.

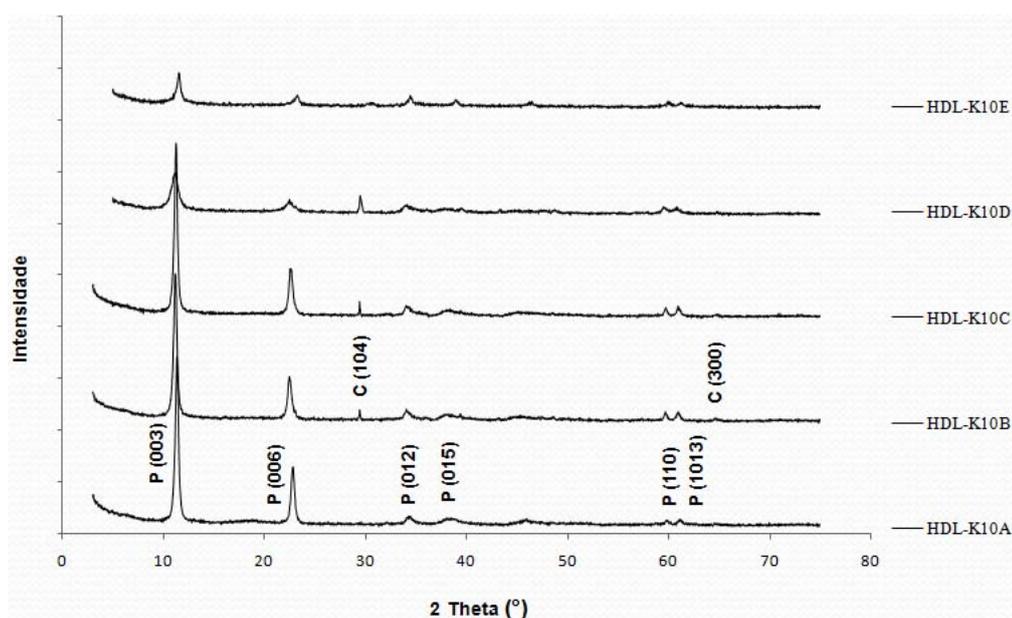


Figura 12 - Difratogramas dos compostos sintetizados com razão $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{3+}) = 0,23$. Fonte: Do autor.

Nos experimentos com razão $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+}) = 0,29$ (figura 13) somente a amostra HDL-K11E (pH 10) formou uma fase única de piroaurita, as demais amostras consistem de piroaurita e calcita. O grau de ordenamento estrutural da piroaurita e da calcita aumenta à medida que o pH das sínteses torna-se mais básico. Em pH 14 (HDL-K11A), os picos da piroaurita e da calcita são estreitos e possuem intensidade alta, enquanto que em pH 10 (HDL-K11E), os picos já são largos e possuem intensidade baixa.

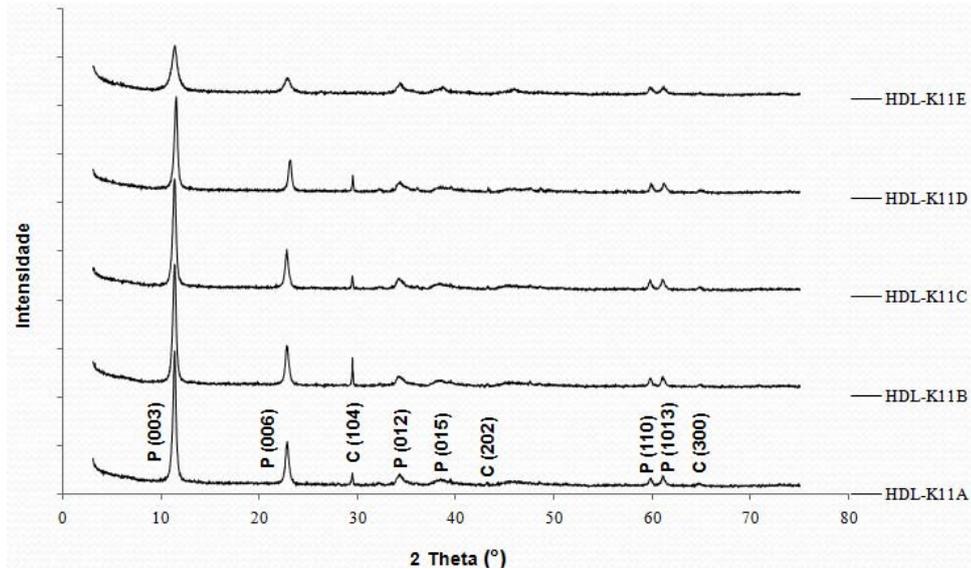


Figura 13 - Difratogramas dos compostos sintetizados com razão $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+}) = 0,29$. Fonte: Do autor.

Todos os experimentos com razão $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+}) = 0,32$ (figura 14) tiveram como resultado a formação de piroaurita e calcita, sendo que o grau de ordenamento estrutural desse compostos é diretamente proporcional ao pH.

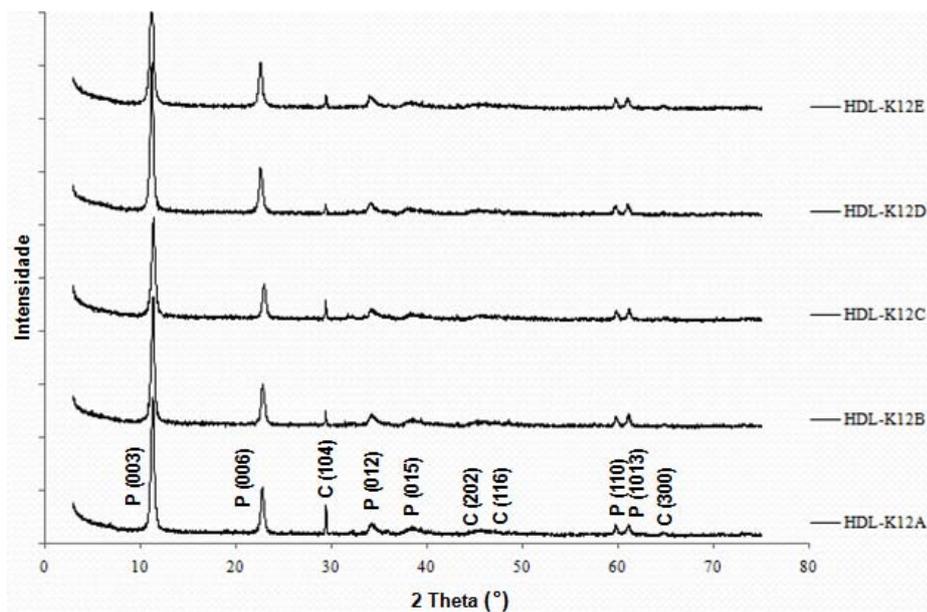


Figura 14 - Difratogramas dos compostos sintetizados com razão $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+}) = 0,32$. Fonte: Do autor.

Nos experimentos sintetizados com razão $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+}) = 0,49$ (figura 15) houve a formação de piroaurita em pH 14 (HDL-K13A) e pH 10 (HDL-K13E). As demais amostras sintetizadas consistem de piroaurita e calcita. O grau de ordenamento estrutural da piroaurita é maior em pH 14, as reflexões basais (003) e (006) são intensas, estreitas e simétricas. A partir do pH 13 nota-se o alargamento dos picos da piroaurita e o aparecimento de picos de calcita referentes às reflexões basais (104), (202) e (116), estes últimos têm sua intensidade reduzida à medida que o pH torna-se menos básico. Em pH 10, o grau de ordenamento estrutural da piroaurita é menor e não há a formação de calcita.

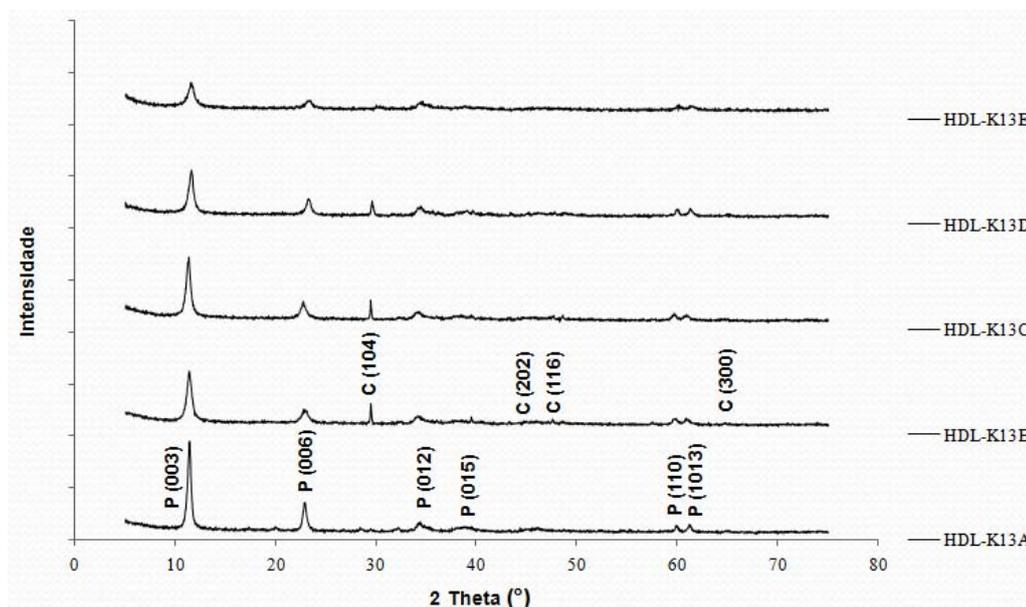


Figura 15 - Difratogramas dos compostos sintetizados com razão $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+}) = 0,49$.

De forma geral, observou-se que os HDLs sintetizados em pH 14 possuem maior grau de ordenamento estrutural, pois apresentam picos estreitos, simétricos e com intensidades alta, enquanto que os HDLs sintetizados em pH 10 apresentam menor grau de ordenamento estrutural e/ou redução do tamanho dos cristalitos, verificado através do alargamento das reflexões basais dos compostos. Esses dados foram corroborados pelas micrografias de MEV onde, também foi possível observar a diminuição no tamanho dos cristalitos a medida que o pH se torna menos básico. As micrografias de microscopia eletrônica de varredura mostram que os compostos sintetizados apresentam dimensões nanométricas. Em geral, são cristalitos compostos de lamelas hexagonais, formando aglomerados muito similar a texturas observadas nos argilominerais. Os compostos que apresentam os cristais mais bem desenvolvidos são aqueles que foram sintetizados a um pH extremamente básico (pH 14) e submetidos a um maior tempo de banho hidrotérmico (15 dias).

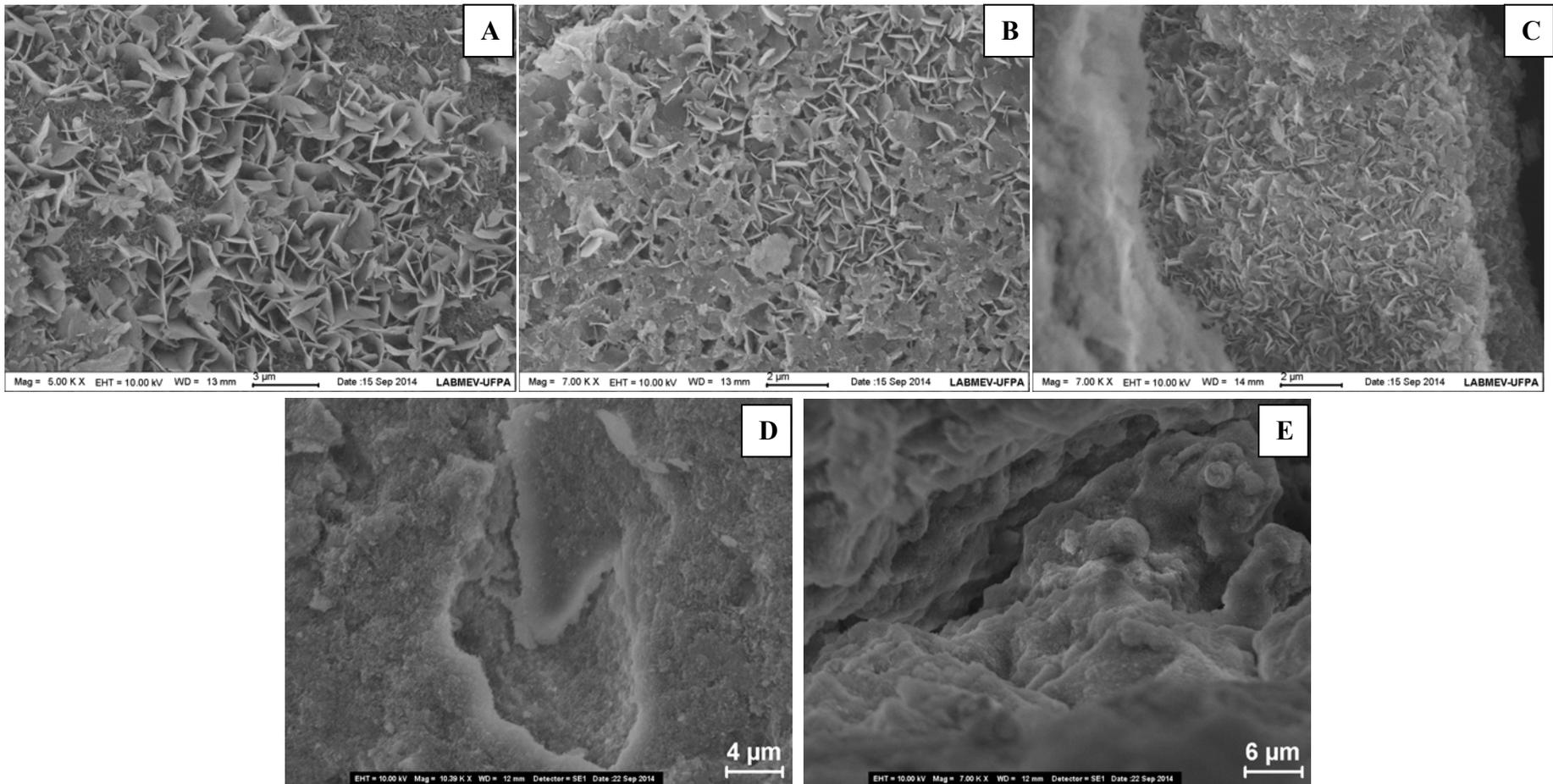


Figura 16 - Micrografias referentes às amostras sintetizadas com razão $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+}) = 0,23$: (A) HDL-K10A, (B) HDL-K10B, (C) HDL-K10C, (D) HDL-K10D e (E) HDL-K10E. Fonte: Do autor.

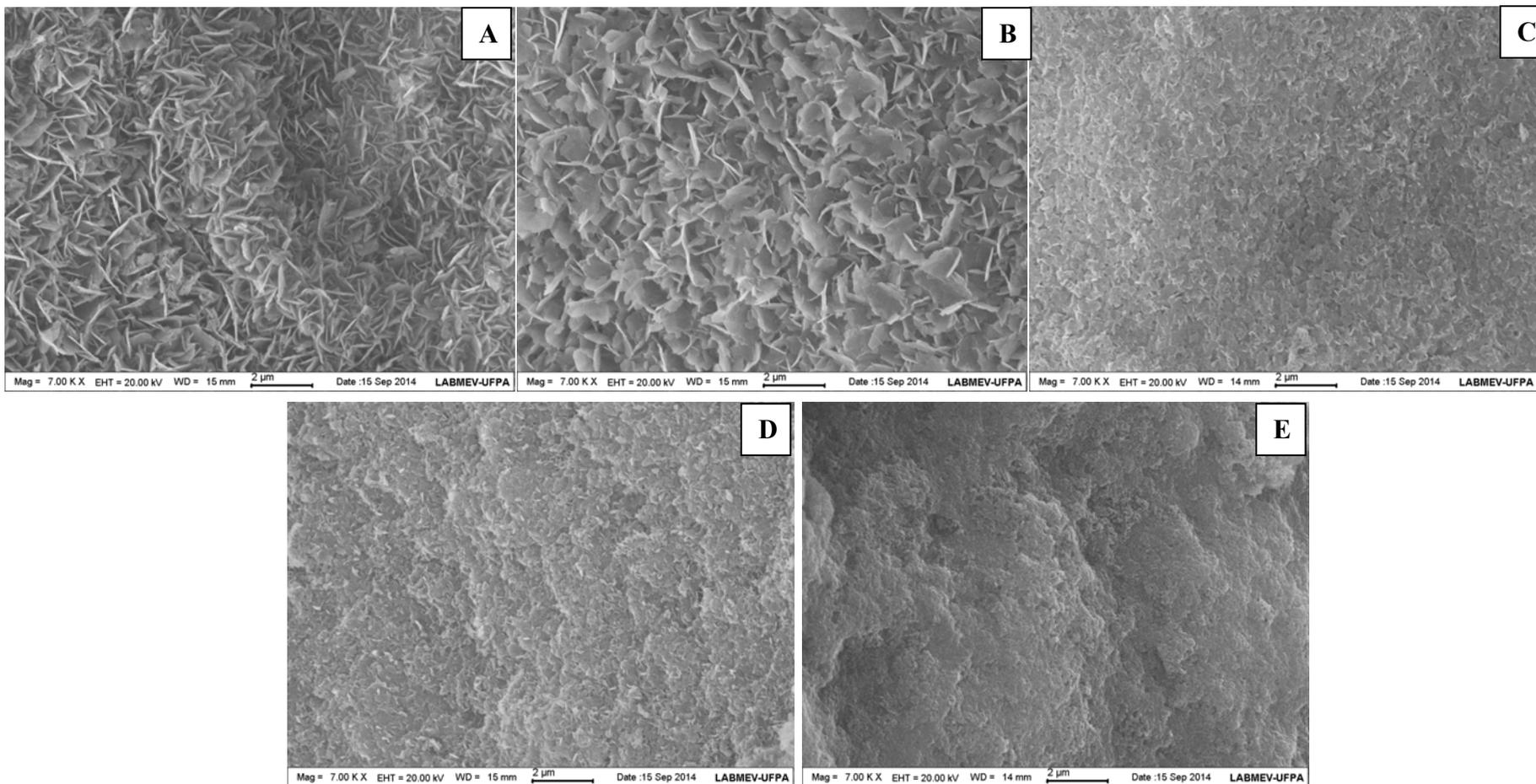


Figura 17 -Micrografias referentes às amostras sintetizadas com razão $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+}) = 0,29$: (A) HDL-K11A, (B) HDL-K11B, (C) HDL-K11C, (D) HDL-K11D e (E) HDL-K11E. Fonte: Do autor.

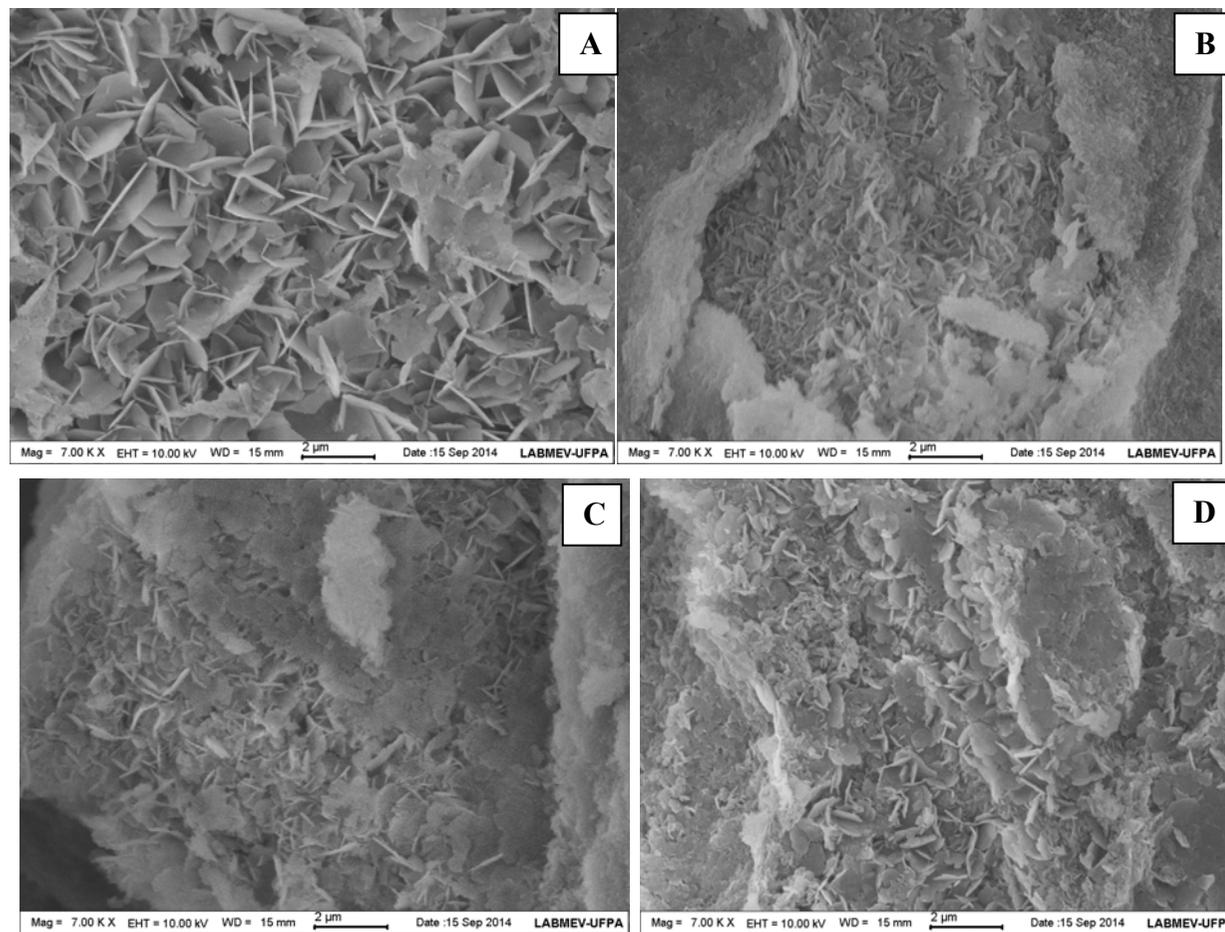


Figura 18 -Micrografias referentes às amostras sintetizadas com razão $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+}) = 0,32$: (A) HDL-K12A, (B) HDL-K12B, (C) HDL-K12C, (D) HDL-K12D. Fonte: Do autor.

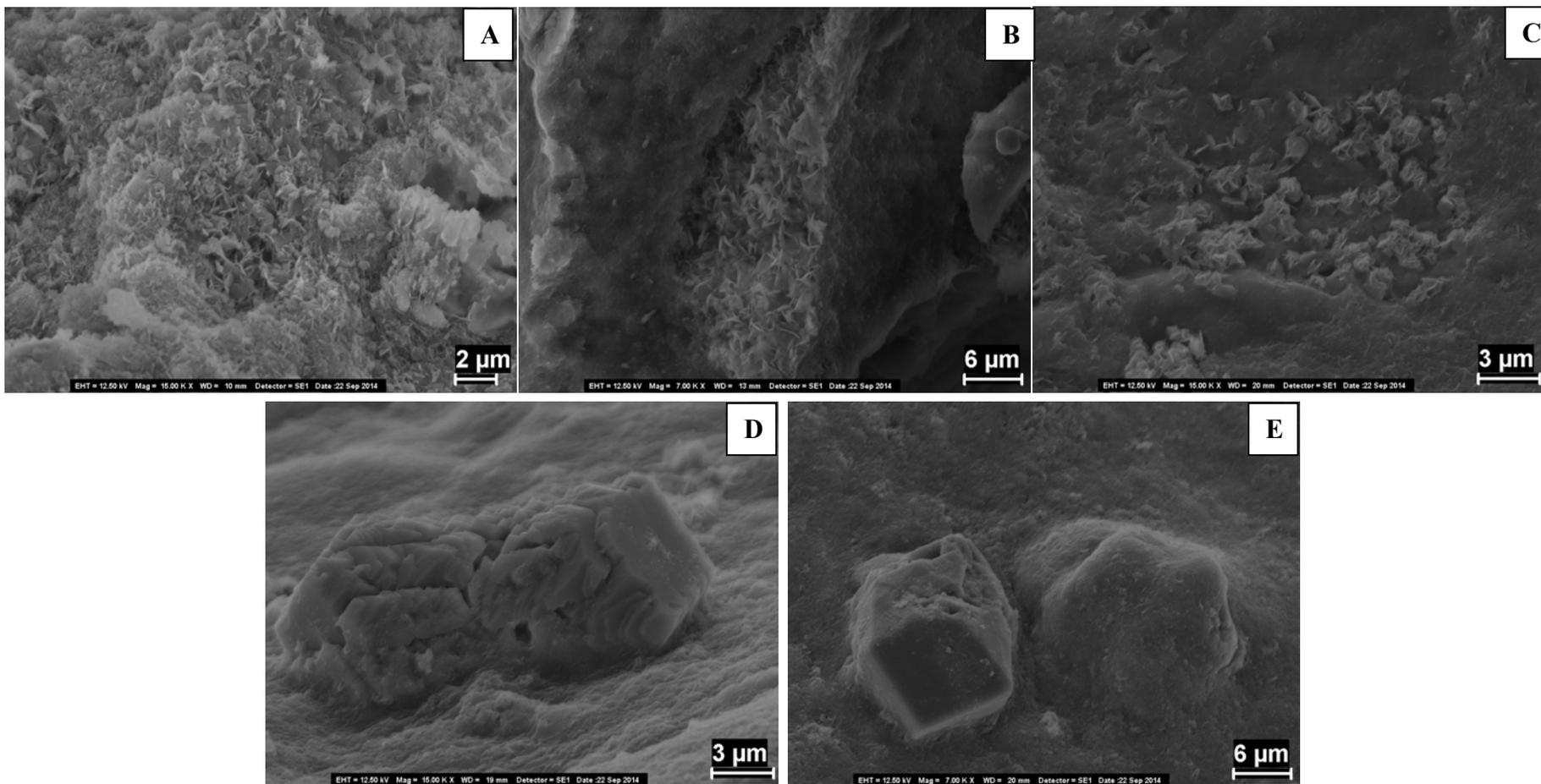


Figura 19 - Micrografias referentes às amostras sintetizadas com razão $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{3+}) = 0,49$: (A) HDL-K13A, (B) HDL-K13B, (C) HDL-K13C. Os micrografias (D) e (E), correspondem a cristais de calcita. Fonte: Do autor.

Os HDLs sintetizados com razão de 0,23 (figura 16) apresentam-se mais bem desenvolvidos e com cristalitos de maior tamanho em condições de síntese com valor de pH 14 (A). Em pH 13 (B) e 12 (C) ainda é possível observar o hábito hexagonal típico dos HDLs. Os HDLs sintetizados em pH 11 (D) e 10 (E) apresentam cristalitos com menor grau de ordenamento estrutural e menor tamanho aglomerados em uma superfície irregular.

A partir das micrografias dos HDLs sintetizados com razão de 0,29 (figura 17), pode-se observar que os cristalitos de maior tamanho e porosidade foram aqueles sintetizados em pH 14 (A) e 13 (B). O tamanho dos cristalitos, assim como a porosidade dos compostos, diminui à medida que o pH torna-se menos básico, como é o caso das amostras HDL-K11C, HDL-K11D e HDL-K11E sintetizadas, respectivamente, em pH 12, 11 e 10.

O mesmo padrão de ordenamento estrutural pode ser observado nos HDLs sintetizados com razão 0,32. Os cristalitos com maior tamanho, porosidade e grau de ordenamento estrutural são aqueles sintetizados em pH extremamente básico (pH 14) como é o caso da amostra HDL-12A (A). Já as amostras sintetizadas em pH menos básicos, 13 (B), 12 (C) e 11 (D), apresentam uma diminuição no tamanho dos cristalitos, assim como na sua porosidade e grau de ordenamento estrutural, uma vez que essas grandezas são diretamente proporcionais ao pH. As micrografias da figura 19 correspondem aos compostos sintetizados com razão 0,49 e pH 14 (A), 13 (B) e 12 (C). É possível também observar cristais romboédrais de calcita (D) e (E).

Os parâmetros cristalográficos a e c da cela unitária foram calculados através dos dados de XRPD. O espaçamento basal é dado pela equação de Bragg, a partir da reflexão de maior ordem possível, neste caso $d_{(003)}$. O sistema cristalino dos HDLs sintetizados (piroaurita) é o romboédrico com grupo espacial R-3m (3R), portanto, os valores do parâmetro c podem ser obtidos segundo as equações propostas por Debye-Scherrer, em que o parâmetro c consiste na multiplicação de $d_{(003)}$ pelo índice 3, ou seja, $c = 3d_{(003)}$. E o parâmetro a é calculado pela multiplicação de $d_{(110)}$ por 2, isto é, $a = 2d_{(110)}$. Assumindo o valor de 4,8 Å para a espessura da camada octaédrica da brucita (Whilton & Mann, 1997), é possível calcular a espessura do espaçamento interlamelar dos HDLs como sendo a diferença entre o $d_{(003)}$ e 4,8 Å (tabela 8).

Tabela 8 - Valores do espaçamento basal $d_{(003)}$, espessura do espaço interlamelar e parâmetros $a=b$ e c da cela unitária da piroaurita, segundo às equações propostas por Debye-Scherrer

Amostras	pH	$a = b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$d_{(003)}(\text{Å})$	Espaçamento interlamelar (Å)	Razão Molar $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$
HDL-K10A	14	3,094	23,48	7,83	3,03	
HDL-K10B	13	3,095	23,50	7,83	3,03	
HDL-K10C	12	3,096	23,51	7,84	3,04	0,23
HDL-K10D	11	3,091	23,19	7,73	2,93	
HDL-K10E	10	3,095	23,48	7,83	3,03	
HDL-K11A	14	3,093	23,43	7,81	3,01	
HDL-K11B	13	3,094	23,39	7,80	3,00	
HDL-K11C	12	3,091	23,27	7,76	2,96	0,29
HDL-K11D	11	3,097	23,60	7,87	3,07	
HDL-K11E	10	3,096	23,64	7,88	3,08	
HDL-K12A	14	3,093	23,42	7,81	3,01	
HDL-K12B	13	3,098	23,75	7,92	3,12	
HDL-K12C	12	3,097	23,58	7,86	3,06	0,32
HDL-K12D	11	3,104	23,82	7,94	3,14	
HDL-K12E	10	3,084	23,04	7,68	2,88	
HDL-K13A	14	3,090	23,39	7,80	3,00	
HDL-K13B	13	3,1015	23,42	7,81	3,01	
HDL-K13C	12	3,1042	23,46	7,82	3,02	0,49
HDL-K13D	11	3,0869	22,86	7,62	2,82	
HDL-K13E	10	3,0797	22,97	7,66	2,86	

Fonte: Do autor.

As análises térmicas conjugadas DTA e TGA foram realizadas em apenas 3 amostras em que a piroaurita apresentou-se como única fase (HDL-K10A, HDL-K11E e HDL-13E). As curvas da análise térmica da piroaurita mostram resultados muito semelhantes nos três experimentos. Para as amostras analisadas foi possível distinguir quatro picos endotérmicos relacionados às etapas de decomposição. De forma geral, na primeira e na segunda etapa ocorre a perda de água adsorvida e a eliminação da água de intercalação, respectivamente. Posteriormente, há a descarbonatação seguida pela desidroxilação.

A amostra HDL-K10A corresponde a piroaurita sintetizada com razão de 0,23 e pH 14 (figura 20). Os dois picos endotérmicos iniciais consistem na perda de água interlamelar (96,6 °C) e, posteriormente, na perda de moléculas de água adsorvidas na superfície do material identificada pelo pico endotérmico a 197,4°C. A descarbonatação ocorre a 357,5°C e a desidroxilação a 395,5°C. A somatória da decomposição da piroaurita corresponde a uma perda de, aproximadamente, 34% em massa.

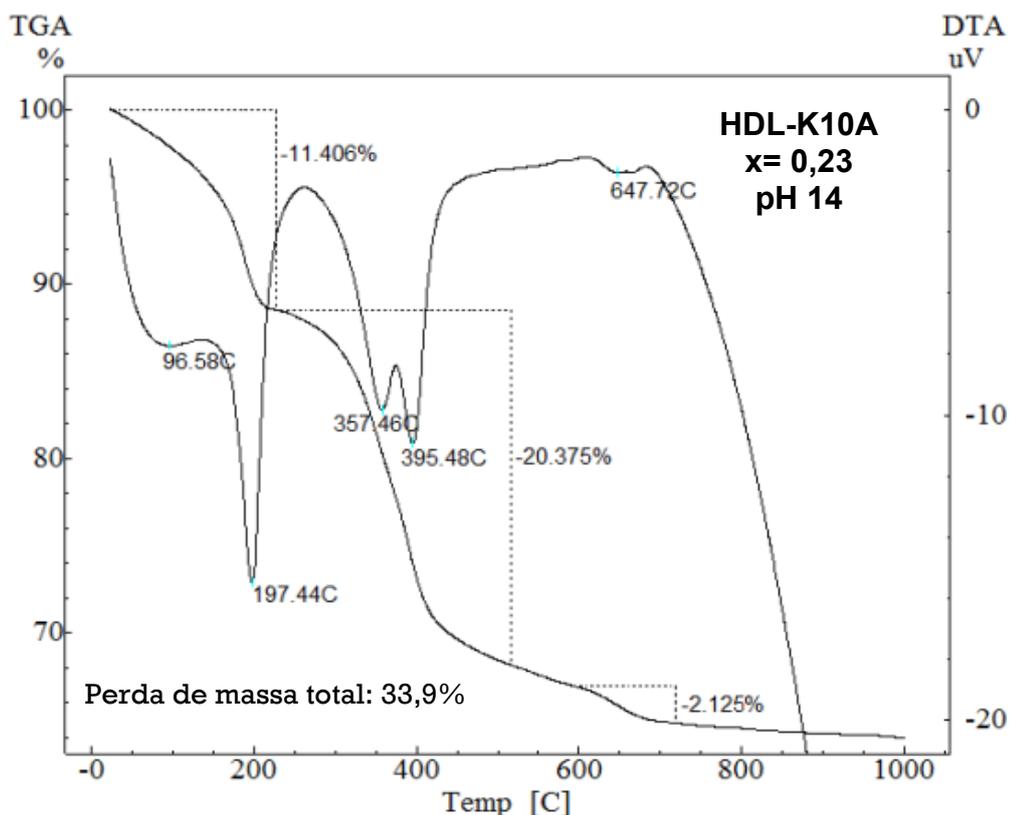


Figura 20 - Curvas das análises termodiferencial e termogravimétrica da amostra HDL-K10A. Fonte: Do autor.

A decomposição da piroaurita sintetizada com razão de 0,29 e pH 14, correspondente a amostra HDL-K10A (figura 21) mostra uma perda de água interlamelar (93,6°C) e adsorvida (191,9°C), descarbonatação(338,5°C) e desidroxilação (378,7°C). Essa amostra possui perda de massa total de aproximadamente 42%.

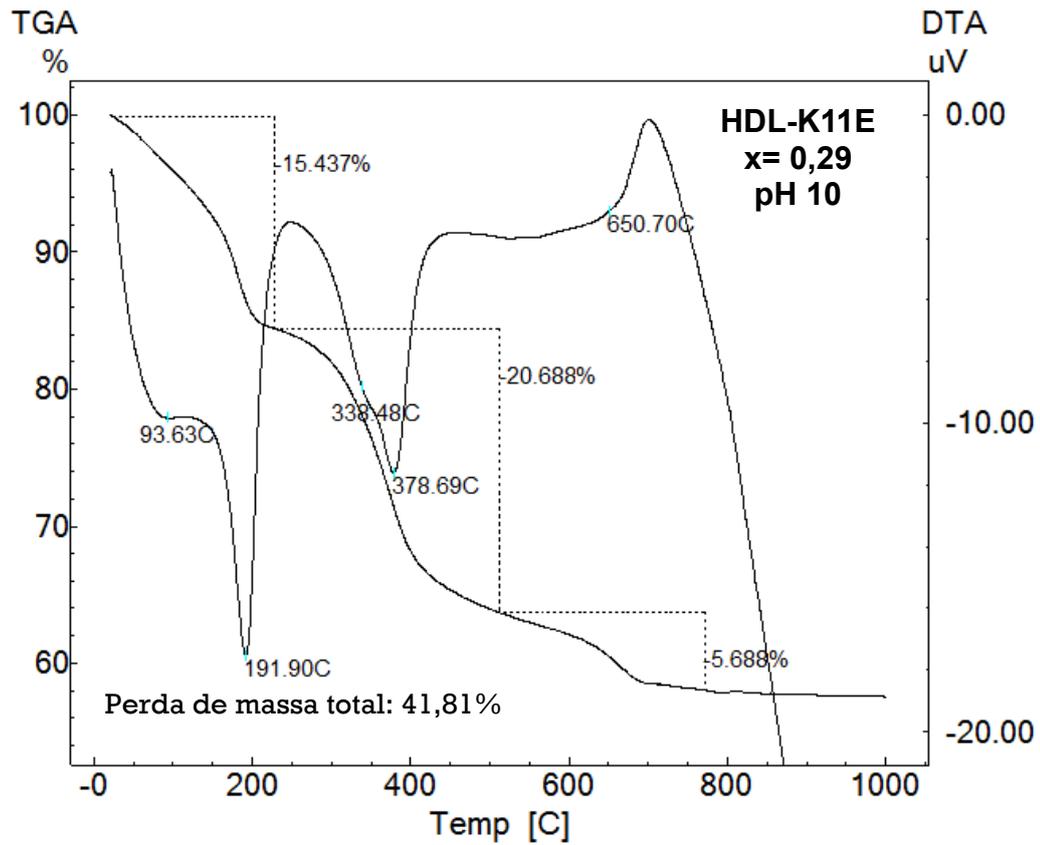


Figura 21- Curvas das análises termodiferencial e termogravimétrica da amostra HDL-K11E. Fonte: Do autor.

Em relação a amostra HDL-K13E (figura 22), observa-se que as primeiras etapas de decomposição correspondem à perda de água tanto interlamelar ($101,7^{\circ}\text{C}$) quanto adsorvida ($197,8^{\circ}\text{C}$) totalizando uma perda de massa de aproximadamente 7,62%. A terceira etapa de ocorre a $333,9^{\circ}\text{C}$ e é interpretada como a decomposição dos íons carbonatos. A quarta etapa de decomposição ($391,3^{\circ}\text{C}$), está relacionada à decomposição das hidroxilas. A somatória da decomposição das duas últimas etapas correspondem a uma perda de aproximadamente 10,04% em massa.

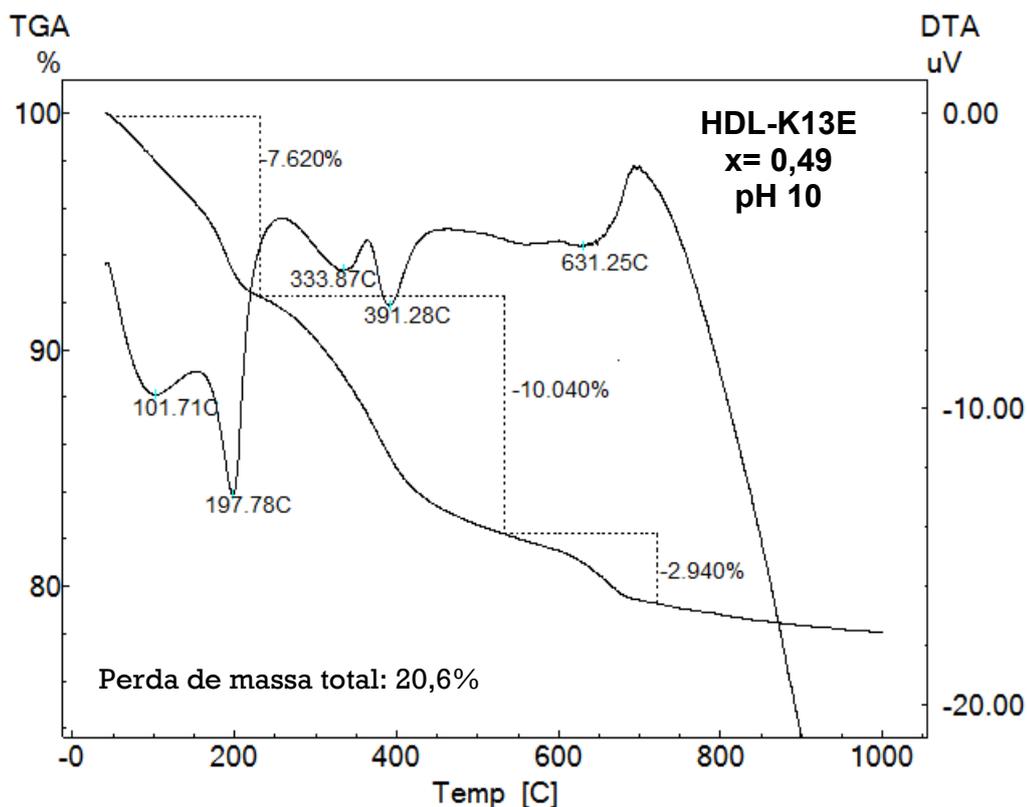


Figura 22-Curvas das análises termodiferencial e termogravimétrica da amostra HDL-K13E. Do autor.

A análise de espectroscopia na região do infravermelho foi realizada nas 4 amostras em que a piroaurita foi sintetizada como única fase (HDL-K10A, HDL-K11E, HDL-K13A e HDL-K13E). Os espectros dos compostos sintetizados (figuras 23-26) foram semelhantes em todos os experimentos. Todos os compostos sintetizados apresentaram uma banda larga e intensa em torno de 3.440 cm^{-1} , que é atribuída às vibrações de estiramento da ligação H-O dos grupos OH^- na camada de hidróxidos do tipo brucita (lamelas) e às moléculas de água presente nos compostos. Bandas em torno de $3.022\text{--}3.045\text{ cm}^{-1}$ são típicas de ligações de H entre a água e o ânion carbonato. Bandas com intensidade entre $2.339\text{--}2.362\text{ cm}^{-1}$ podem estar relacionadas ao estiramento C-O do CO_2 do ambiente. Bandas com intensidade, em torno de $1.643\text{--}1.651\text{ cm}^{-1}$ referem-se à deformação angular H-O das moléculas de água nas lamelas. Pode-se identificar uma banda intensa em torno de 1.300 cm^{-1} , atribuída à redução da simetria do carbonato e a desordem natural no espaço interlamelar. Todas as amostras apresentam a banda 1.043 cm^{-1} que corresponde a OH^- nas moléculas de água interlamelar. As bandas de baixa frequência, 680 , 711 e 740 cm^{-1} , são atribuídas à presença e deformação de ligações metal-oxigênio.

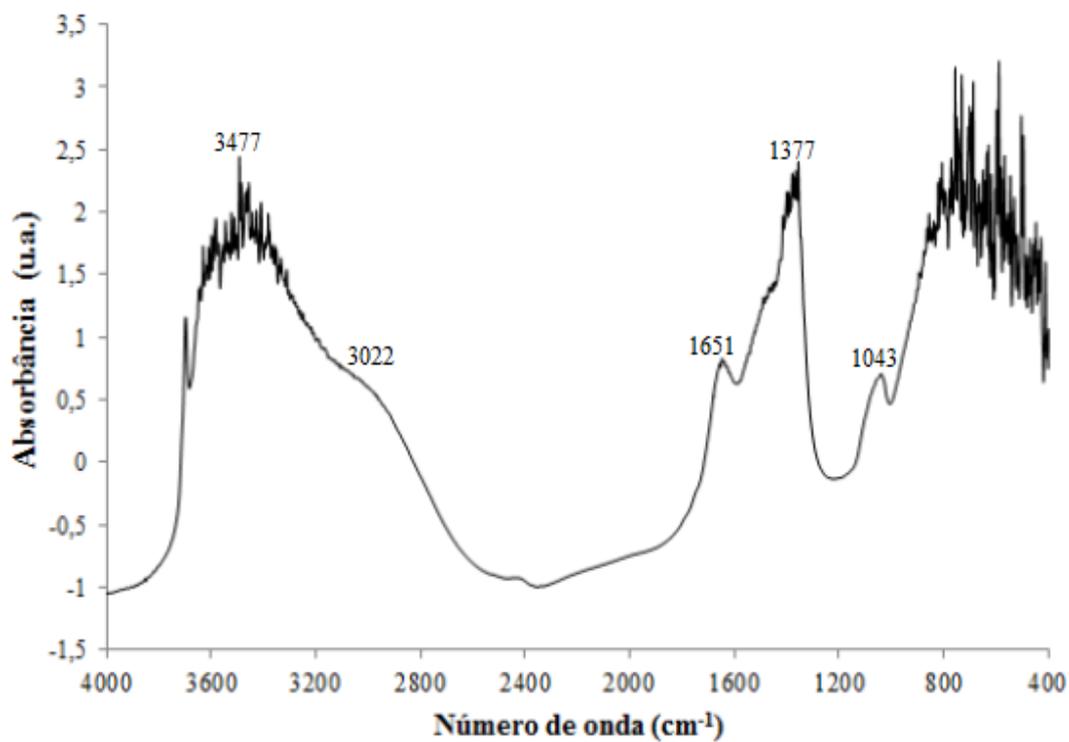


Figura 23 - Espectro de infravermelho da amostra HDL-K10A. Fonte: Do autor.

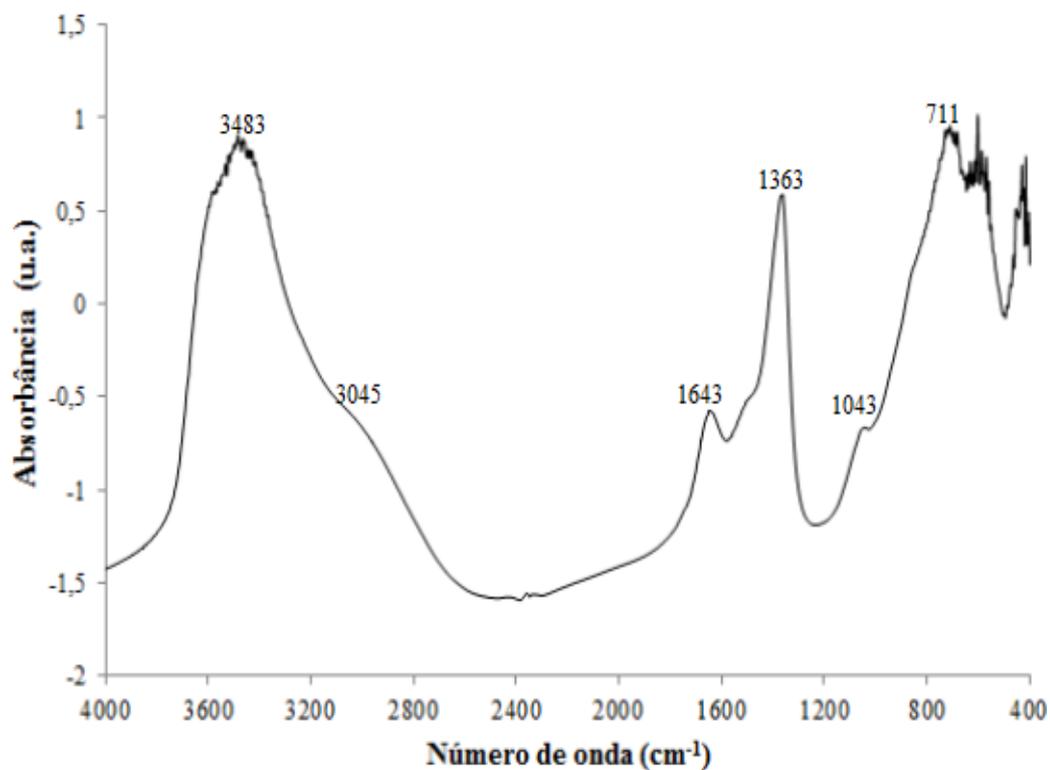


Figura 24 - Espectro de infravermelho da amostra HDL-K11E. Fonte: Do autor

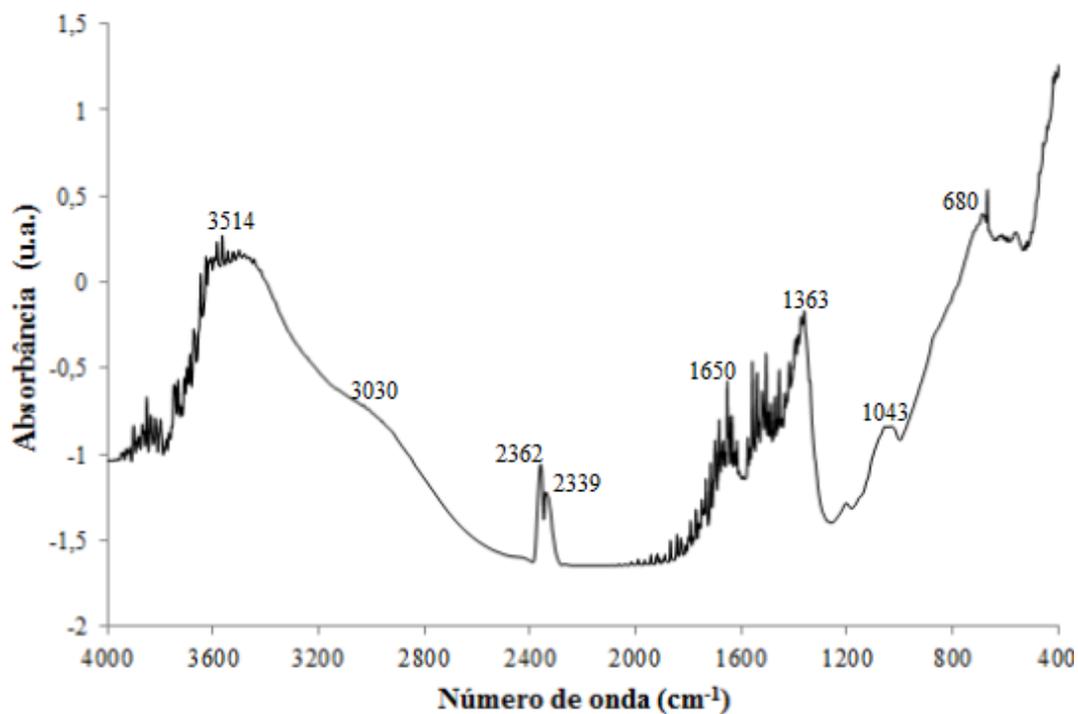


Figura 25 - Espectro de infravermelho da amostra HDL-K13A. Fonte: Do autor.

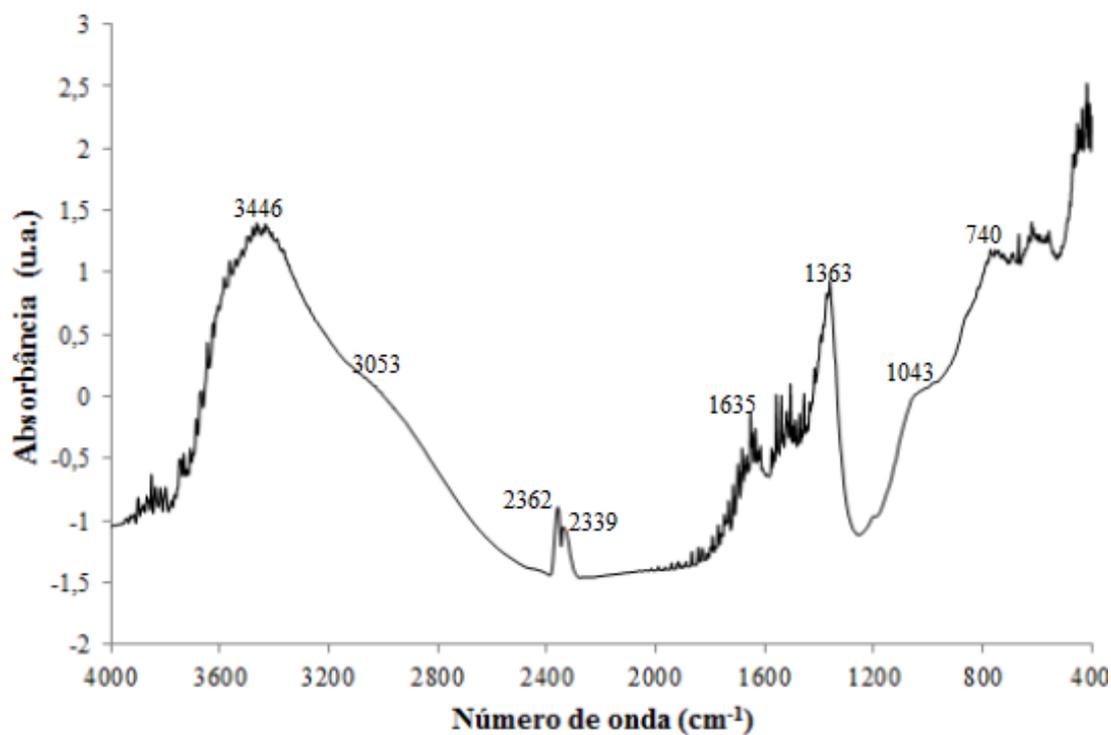


Figura 26 - Espectro de infravermelho da amostra HDL-K13E. Do autor.

5 CONCLUSÕES

- De acordo com as condições utilizadas neste trabalho, foi possível desenvolver um método de síntese de HDLs a partir do rejeito da usina de flotação de cobre da Mina do Sossego e de reagentes de grau de pureza analítica.
- Foram realizadas 24 sínteses pelo método de co-precipitação a pH variável. Nas 4 sínteses iniciais utilizou-se diferentes razões molares $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{3+})$, tempo de gotejamento de 4h, velocidade de agitação rápida e 5 dias no banho hidrotérmico. Como resultado houve a formação de Iowaita, Nitratina e Brucita.
- Para evitar a formação de Nitratina, nas 20 sínteses restantes, o nitrato de magnésio hexahidratado foi substituído por cloreto de magnésio hexahidratado. E para evitar a formação de brucita diminuiu-se a concentração da solução de cloreto de magnésio hexahidratado.
- Para as 20 sínteses restantes, as razões molares e as variáveis pré-estabelecidas foram as mesmas dos experimentos anteriores, com exceção do tempo do banho hidrotérmico que aumentou de 5 para 15 dias e dos valores de pH (14-10). Houve a formação de piroaurita como única fase em apenas 4 (HDL-K10A, HDL-K11E, HDL-K13A e HDL-K13E) desses 20 experimentos, enquanto que a maioria dos resultados obtidos apresentaram como paragênese piroaurita e calcita.
- De forma geral, observou-se que o grau ordenamento estrutural dos compostos é diretamente proporcional ao pH das sínteses, ou seja, HDLs sintetizados em pH 14 possuem maior grau de ordenamento estrutural, pois apresentam picos estreitos, simétricos e com intensidades alta, enquanto que os HDLs sintetizados em pH 10 apresentam menor grau de ordenamento estrutural e/ou redução do tamanho dos cristalitos, verificado através do alargamento das reflexões basais dos compostos.
- Esses dados foram corroborados pelas micrografias de MEV onde, também foi possível observar o aumento no tamanho dos cristalitos a medida que o pH se torna mais básico. Os cristalitos com maior tamanho, porosidade e grau de ordenamento estrutural são aqueles sintetizados em pH extremamente básico (pH 14). Já as amostras sintetizadas em pH menos básicos (13, 12 e 11), apresentam uma diminuição no tamanho dos cristalitos, assim como na sua porosidade, uma vez que estas grandezas são diretamente proporcionais, e grau de ordenamento estrutural. Os cristalitos de piroaurita consistem de lamelas hexagonais.

- Os parâmetros cristalográficos da cela unitária da piroaurita foram calculados através dos dados de XRPD:
 - Valores de espaçamentos basais ($d_{003} = 7,62 - 7,94 \text{ \AA}$);
 - Valores dos parâmetros $a=b$ (entre $3,0797$ e $3,1042 \text{ \AA}$)
 - Valores do parâmetro c (entre $22,86$ e $23,82 \text{ \AA}$);
 - Espessura do espaçamento interlamelar ($2,82 - 3,14 \text{ \AA}$).
- A decomposição térmica da piroaurita sintetizada ocorre em 4 etapas: na primeira e na segunda etapa ($25-100^\circ\text{C}$ e $100-197^\circ\text{C}$) ocorre à perda da água adsorvida e a eliminação da água de intercalação, respectivamente. Posteriormente, há a descarbonatação ($333-357^\circ\text{C}$) e em seguida inicia-se a desidroxilação ($378-395^\circ\text{C}$).
- O ânion intercalado na estrutura dos HDLs foi determinado por EIV, os espectros mostram bandas de absorções registradas nos intervalos $1.363-1.377\text{cm}^{-1}$ e $2.339-2.362 \text{ cm}^{-1}$ indicativas da presença do ânion carbonato.

REFERÊNCIAS

- Albers P. H., Camardese M. B. 1993. Effects of acidification on metal accumulation by aquatic plants and invertebrates. Constructed wetlands. *Environmental Toxicology and Chemistry*. v.12, p. 959–967.
- Barriga C., Gáitan M., Pavlovic L., Ulibarri M. A., Hermosin M. C., Cornejo J. 2002. Hydrotalcites as sorbent for 2,4,6-trinitrophenol: influence of the layer composition and interlayer anion. *Journal of Materials Chemistry*. v. 12. p. 1027-1034.
- Bergerman M. G. 2009. Modelagem e simulação do circuito de moagem do Sossego. São Paulo: Escola politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e do Petróleo. (Dissertação de Mestrado).
- Bontempo F. A., Peixoto A. C., Resende E. C. 2014. Estudo de alternativas tecnológicas e modelagem de negócios para aplicação de rejeito da mineração de ferro. Contribuição técnica: 43º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas. 14º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 1º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, Belo Horizonte, MG, Brasil.
- Borges A. A. (2008). Caracterização da parcela magnética de minério fosfático de carbonatito Ouro Preto. *Revista Escola de Minas*, v. 61, nº1, 29-34.
- Brito R. S. C., Silva M. G., Kuyumjian R. M. 2010. Modelos de depósitos de cobre do Brasil e sua resposta ao intemperismo. Brasília: CPRM. 190 p.
- Cardoso L. P. 2002. Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO₃. Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo. Departamento de Química. 87p. (Dissertação de Mestrado).
- Cardoso L. P. 2006. Estudo da aplicação de hidróxidos duplos lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas. Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo. Departamento de Química 162p. (Tese de Doutorado).
- Choy J. H. 2006. Sc. Tech. Hybrid. Mat. Solid State, Phenom., 111: 1-6.
- CPRM. 2002. Perspectivas do Meio Ambiente do Brasil – Uso do Subsolo. MME - Ministério de Minas e Energia. Disponível em www.cprm.gov.br. Acesso em 15 Nov 2013.
- Crepaldi E. L., Valim J. B. 1997. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Revista Química Nova*, v. 21, nº 3, 300-311.
- Cunha V. R. R. 2007. Intercalação de fármacos com atividade antiinflamatória (ácido mefenâmico e piroxicam) em hidróxido duplo lamelar. São Paulo: Universidade de São Paulo. Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química. 130p. (Dissertação de Mestrado).

- Diedrich C. 2012. Incorporação da variabilidade dos teores para análise de riscos de recursos minerais e sequenciamento de lavra. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Escola de Engenharia. 187p. (Dissertação de Mestrado).
- Feitknecht W. 1938. *Helvetica Chimica Acta*.21. 766.
- Florêncio R. S. 2009. Síntese e caracterização de Hidróxidos duplos laminares para a remoção de nitrato. Belém: Universidade Federal do Pará. Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências. 80p. (Dissertação de Mestrado).
- Goh K. H., Lim T. T., Dong Z. 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*. v. 42. 1343- 1368.
- Klein C., Hurlbut C.S. 1997. *Manual of Mineralogy (after James Dana)* 21.ed. USA: John Wiley ; Sons, 681 p.
- Kovanda F., Kolousek D., Cílova Z., Hulinsky V. 2005. Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions. *Applied Clay Science*.v. 28.101-109.
- Lukashin A. V., Lukashina E. V., Eliseev A. A., Badun G. A. 2003. A study of the anion exchange in Layered Double Hydroxides with the use of a Tritium Label. *Doklady Chemistry*, v.396. n° 2. 208-211.
- Marangoni R. 2005. Imobilização de nanopartículas de ferro em óxidos isolantes e semicondutores. Curitiba: Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química. 115p. (Dissertação de Mestrado).
- Marenzi G., Bolognese A., Calignano A., Costantino U., Vittoria V. 2007. Controlled-delivery system of pharmacology active substances, preparation process and medical use thereof. WO 2007/010584.
- Marques E. D. 2010. Impactos da mineração de areia na bacia sedimentar de Sepetiba, RJ: Estudo de suas implicações sobre as águas do aquífero Piranema. Niterói: Universidade Federal Fluminense. Programa de Pós-Graduação em Geoquímica. 203p. (Tese de Doutorado).
- Miller G. C., Lyons W. B., Davis A. 1996. Understanding the water quality of pit lakes. *Environmental Science & Technology*, v. 30(3), A118 – A123.
- Monteiro L.V.S., Xavier R.P., Carvalho E.R., Hitzman M.W., Johnson C.A., Souza Filho C. R., Torresi I. 2008a. Spatial and temporal zoning of hydrothermal alteration and mineralization in the Sossego iron oxide-copper-gold deposit, Carajás Mineral Province, Brazil: paragenesis and stable isotope constraints. *Miner Depos*. v. 43. 129-159.
- Moreto C. P. N., Monteiro L. V. S., Xavier R. P., Creaser R., Dufrane A., Melo G. H. C., Silva M. A. D. 2013. U-Pb and RE-OS geochronological constraints on the timing of iron Oxide-Cu-Au systems in the southern copper belt, Carajás Province. *in: Anais do 13º Simpósio de Geologia da Amazônia*. 1032-1035p.
- O'hare D. M. 2002. Drug delivery system comprising a drug intercalated between a Layered Double Hydroxide. WO 0247729.

- O'hare D. M. 2004. Drug delivery system, US pat. 20040052849.
- Pinheiro R. V. L., Holdsworth R. E. 2000. Evolução Tectonoestratigráfica dos Sistemas Transcorrentes Carajás e Cinzento, Cinturão Itacaiúnas, na Borda Leste do Craton Amazônico, Pará. *Revista Brasileira de Geociências*, SBG - São Paulo, v. 30, n. 4, p. 597-606.
- Rebello M. M., Cunha M. V. P. O, Côrrea J. A. M. 2012. Hidróxidos duplos lamelares à base de escória de alto forno. *Revista Química Nova*, v. 35, nº 5, 883-888.
- Reichle W. T., Kang S. Y., Everhardt D. S. 1986. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. *Journal of Catalysis* 101, 352-359.
- Reis M. J. 2004. Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares. Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo. Programa de Pós-Graduação em Química. 90p. (Dissertação de Mestrado).
- Reis E. L. 2005. Caracterização de resíduos provenientes da planta de beneficiamento do minério de manganês sílico-carbonatado da RDM – Unidade Morro da Mina. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Engenharia Mineral. 124p. (Dissertação de Mestrado).
- Ribeiro C. 2008. Intercalação de Ânion Enalaprilato em Hidróxido Duplo Lamelar recoberto com Xiloglucana: Estudos de Liberação In Vitro. Curitiba: Universidade Federal do Paraná. (Dissertação de Mestrado).
- Ribeiro W. S. 2011. Reaproveitamento dos rejeitos de quartzito na elaboração de cerâmica vermelha da região de Seridó-Pb. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (Relatório de PIBIC).
- Ritchie A. I. M. Sulfide oxidation mechanisms: controls and rates of oxygen transport. In: Jambor J. L., Blowes D. W. (Eds.) *The Environmental Geochemistry of Sulfide*. Mineralogical Association of Canada, Nepean, ON, v. 22, p. 201–246, 1994.
- Roy A. D., Forano C., El Malki K., Besse J. P. 1992. Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry. In: Occelli M. L., Robson H. E. (Ed) *Synthesis of Microporous Materials*. New York, Van Nostrand Reinhold. p. 108-169.
- Santos S. S. 2009. Síntese de Hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO₂: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. Belém: Universidade Federal do Pará. Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica. 68p. (Dissertação de Mestrado).
- Shimizu V. K. 2012. Classificação e caracterização de tipos de minério de cobre da Mina do Sossego, região de Carajás. São Paulo: Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. 121p. (Dissertação de Mestrado).
- Silva G.G., Lima M. I. C., Andrade A. R. F., Issler R. S., Guimarães, G. 1974. Geologia. Folha SB.22 - Araguaia e parte da SC. 22.- Tocantins. DNPM/Radam. v.4, p.1-72. (Relatório técnico).

- Silva F. M. 2005. Modelagem do circuito de moagem da usina do Sossego (CVRD) através de redes neurais artificiais. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. Escola de Engenharia. 156p. (Dissertação de Mestrado).
- Silva M. G., Teixeira J. B. G., Pimentel M. M., Vasconcelos P. M., Arielo A., Rocha W. J. S. F. 2006. Geologia e mineralizações de Fe-Cu-Au do alvo GT 46 (Igarape Cinzento) Carajas. In Onildo João Marini, Emanuel Teixeira de Queiroz and Benedicto Waldir Ramos (Ed.), Caracterização em depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia. Brasília: DNPM-CT/Mineral-ADIMB; República das Letras. p. 94-151.
- Silva, A. D. A. 2008. Aproveitamento de rejeito de calcário do Cariri Cearense na formulação de argamassa. Recife: Universidade Federal de Pernambuco. p. 79. (Dissertação de Mestrado).
- Silverio F. 2004. Adsorção de Aminoácidos em Hidróxidos Duplos Lamelares: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio. Ribeirão Preto: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP. (Dissertação de Mestrado).
- Slaghek T. M., Batenburg L. F., Fischer H. R. 2007. Preparation for treatment of mineral deficiency. WO 2007/067043.
- Sparkling D.W., Lowe T.P. 1998. Metal concentrations in aquatic macrophytes as influenced by soil and acidification. *Water Air Soil Pollut.*v.108, p. 203–221.
- Stockel R. F. 2006. Bisphosphonates inorganic carriers. US pat. 20060013893.
- Stohs S. J., Bagchi D. 1995. Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions. *Free Radical Biology and Medicine.*v.18, p. 321–336.
- Tassinari, C. C. G., Bettencourt J. S., Geraldés M. C., Macambira M. J. B., Lafon J. M. 2000. The Amazonian Craton in Cordani *et al.* (Eds) Tectonic Evolution of South America, Rio de Janeiro, XXXI International Geological Congress. p. 41-95.
- Ulibarri M. A., Pavlovic L., Barriga C., Hermosín M. C., Cornejo J. 2001. Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity. *Applied Clay Science.* v.18.nº1. 17-27.
- Veneziani P., Santos A. R., Paradella W. R. 2004. A evolução tectono-estratigráfica da Província Mineral de Carajás: Um modelo com base e dados de sensores remotos orbitais (SAR-C RADARSAT-1, TM LANDSAT-5), aerogeofísica e dados de campo. *Revista Brasileira de Geociências.* v. 34. p. 67-68.
- Vieira A. C. 2009. Síntese, Caracterização e Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. 126p. (Dissertação de Mestrado).
- Zhao Y., Li F., Zhang R., Evans D.G., Duan X. 2002. Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. *Chemistry of Materials.*v.14.nº10. 4286-4291.

Whilton N. T., Vickers P. J., Mann S. 1997. Biorganic clays: Synthesis and characterization of amino- and polyamino acid intercalated layered double hydroxides. *Journal of Materials Chemistry*. v. 7. 1623-1629.