



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

DISSERTAÇÃO Nº 630

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PIROAURITA A
PARTIR DE RESÍDUO DE MINA DE COBRE E SUA
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DO CORANTE
VERMELHO DO CONGO**

Dissertação apresentada por:

RAFAELA DA SILVA FERREIRA

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

**Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Elizabeth Maria S. Rodrigues
(UFPA)**

**Belém –
Pará 2023**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de
acordo com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal
do Pará**

**Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados
fornecidos pelo(a) autor(a)**

-
- F383s Ferreira, Rafaela da Silva.
Síntese e caracterização da piroaurita a partir de resíduo de mina
de cobre e sua aplicação na adsorção do corante vermelho /Rafaela da
Silva Ferreira. — 2023.
56 f. : il. color.
- Orientador(a): Prof. Dr. José Augusto Martins Correa Coorientação:
Profª. Dra. Elizabeth Maria S. Rodrigues Dissertação (Mestrado) -
Universidade Federal do Pará,
Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e
Geoquímica, Belém, 2023.
1. Rejeito. 2. Sequeirinho. 3. Síntese de Piroaurita.
4. Vermelho do Congo. 5. Adsorção. I. Título.

CDD 551.9



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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PIROAURITA A
PARTIR DE RESÍDUO DE MINA DE COBRE E SUA
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO
DO CONGO**

Dissertação apresentada por
RAFAELA DA SILVA FERREIRA

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de GEOLOGIA e GEOQUÍMICA, linha de pesquisa de MINERALOGIA E GEOQUÍMICA.

Data da Aprovação: 24 / 03 // 2023

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Augusto M. Corrêa
(Orientador – UFPA)

Prof. Dr. Nélcio Teixeira Machado
(Membro – UFPA)

Prof.ª Dr.ª Andréia Cardoso Pereira
(Membro – UFPA)

Dedico este trabalho a minha família e,
em especial, à minha filha Heloisa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que sempre me ajudou a superar os obstáculos, me dando forças e me capacitando para concluir essa dissertação de mestrado que tanto me ajudou a evoluir.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e o Programa de Excelência Acadêmica – PROEX.

Agradeço a minha família, especialmente, a minha mãe por seu apoio incondicional e a minha filha por ser minha motivação.

Agradeço imensamente ao Rogério, meu parceiro de vida, por nunca medir esforços para me fazer feliz.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. José Augusto pelos ensinamentos, pela oportunidade e a paciência com as minhas dificuldades.

Agradeço a minha coorientadora Prof. Dra. Elizabeth Rodrigues quem me apresentou o PPGG e acreditou na minha capacidade em um momento tão delicado para mim.

Meus mais sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Ossalim por todo empenho e dedicação na condução dos testes de adsorção.

Agradeço aos grandes amigos que o mestrado me deu, Renata e Aldemir que contribuíram para fazer meus dias mais leves.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG), do Instituto de Geociências (IG) da Universidade Federal do Pará (UFPA), pelo conhecimento fornecido, pelo corpo docente e pela infraestrutura. Agradeço à coordenação do PPGG e à secretaria, Cleida Freitas e à Joalice Lopes, por todo auxílio prestado durante o mestrado.

Agradeço ao laboratório de Laboratório de Caracterização Mineral (LMC), Setor Raios-X e Setor de Análises, especialmente, à Profa. Dra. Simone Patrícia Aranha da Paz e ao Prof. Dr. Rômulo Angélica.

Ao laboratório de Microanálises, nas pessoas do Prof. Dr. Claudio Nery Lamarão e da Msc. Gisele Tavares Marques, agradeço pelo suporte na obtenção das imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Agradeço a VALE/FAPESPA/FAPEMIG pelo financiamento do projeto “Do minério ao sub-produto; um estudo de monitoramento ambiental e aproveitamento de resíduos e rejeitos”.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram de maneira direta e/ ou indireta para a elaboração e conclusão deste trabalho.

"Ore como se tudo dependesse de Deus e trabalhe como se tudo dependesse de você"
(Santo Inácio de Loyola)

RESUMO

Neste estudo o rejeito da flotação de cobre da cava Sequeirinho da mina do Sossego, localizada na região de Carajás, sudeste do Estado do Pará (Brasil), foi utilizado como material de partida para síntese de Piroaurita, com potencial de adsorção de corante orgânico. A caracterização do rejeito foi realizada por técnicas de Fluorescência de Raios X (FRX) e Difração de Raios X (DRX). Em seguida, o material foi lixiviado (HCl 1:1 H₂O) e a solução resultante, filtrada e usada como material de partida da Piroaurita. A solução foi submetida ao método de coprecipitação com o pH constante (14) com razão molar Mg/Fe 6:1, com o tempo de gotejamento de 4 horas, banho hidrotérmico de 24h e agitação rigorosa. A Piroaurita foi então caracterizada por técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Análise Térmica Gravimétrica (ATG), Área de Superfície Específica (ASE) e Poros Totais (TPV). A Piroaurita foi testada na adsorção do corante Vermelho do Congo (VC). Foram testadas concentrações de VC de 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 80 mg·L⁻¹ na proporção de 10 mL para 0,025 mg de piroaurita. O modelo de adsorção que melhor ajustou os dados experimentais obedece ao modelo de Langmuir ($R^2 = 0,9614$), enquanto que, a cinética indicou um modelo de pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,9977$). Além disso, a temperatura de 40°C mostrou-se a mais apropriada para a adsorção do corante VC. Por fim, os parâmetros termodinâmicos de entropia ($\Delta S^\circ = 0,0886 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e entalpia ($\Delta H^\circ = 8,2999 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) demonstram que o processo de adsorção foi naturalmente espontâneo e endotérmico.

Palavras-chave: rejeito. Sequeirinho. síntese. piroaurita. vermelho do Congo. adsorção

ABSTRACT

In this study, the copper flotation tailings extracted from the Sequeirinho pit of the Sossego mine, Carajás region, Southeast of the State of Pará (Brazil), has been used as raw material for the synthesis of Pyroaurite, a potential absorbent of organic dyes. Initially, tailings characterization was performed through X-Ray Fluorescence (XRF) and X-Ray Diffraction (XRD) techniques. Next, a sample of this characterized material was leached (HCl 1:1 H₂O), the obtained solution was filtered and used in the procedures of Pyroaurite synthesis. This solution was kept in the coprecipitation method at constant pH (14) with Mg/Fe molar ratio equal to 6:1, a dripping time of 4 hours, hydrothermal bath of 24 hours at high agitation rate. After, the synthesized Pyroaurite was submitted to characterization by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal gravimetric analysis (TGA), Specific Surface Area (ASE) and total pore volume (Wo) techniques. Then, the synthesized Pyroaurite was evaluated for the adsorption process of Congo Red (CR) dye, where 0.025 mg of Pyroaurite were added to 10 mL of CR samples at concentrations of 5, 10, 20, 30, 40, 50 and 80 mg·L⁻¹, respectively. The adsorption results fitted to the Langmuir model ($R^2 = 0.9614$), while the kinetics suggested the pseudo-second order model ($R^2 = 0.9977$). In addition, the temperature of 40°C showed to be the most pleasant for the adsorption of the CR dye. Finally, the thermodynamic parameters of entropy ($\Delta S^\circ = 0.0886 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) and enthalpy ($\Delta H^\circ = 8.2999 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) show that the adsorption process was found to be naturally spontaneous and endothermic.

Keywords: copper tailings. Sequeirinho. synthesis. pyroaurite. Congo red. adsorption

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Localização geográfica da Província Mineral do Carajás.....	5
Figura 2. Plano Diretor da Mina do Sossego.....	6
Figura 3. Estrutura do HDL.....	10
Figura 4. Molécula do Corante Vermelho do Congo.	16
Figura 5. Tipos de isotermas de fisiossorção.....	19
Figura 6. (a) Cava do Sequeirinho. (b) Local de coleta das amostras.	22
Figura 7. Difratoograma do Rejeito da Mina após o processo de flotação.	27
Figura 8. Difratoogramas do Rejeito (a) antes da digestão ácida (b) após a digestão ácida.	28
Figura 9. MEV da Piroaurita sintética.	29
Figura 10. Difratoograma da Piroaurita sintética.	30
Figura 11. Espectro FT-IR da Piroaurita sintética.....	31
Figura 12. Análise térmica da Piroaurita sintética.....	32
Figura 13. Isoterma de fisiossorção de N ₂ da piroaurita sintética.	33
Figura 14. Isoterma a 25°C da adsorção do Corante VC na Piroaurita sintética.....	34
Figura 15. Modelos cinéticos aplicados na adsorção do VC pela Piroaurita sintética.	35
Figura 16. Difusão intrapartícula do corante VC.	37
Figura 17. Espectros FT-IR. (a) Piroaurita sintética (preto). (b) Piroaurita após a adsorção (verde). (c) VC (vermelho).....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. FRX do rejeito da usina da cava Sequeirinho.....	26
Tabela 2. Dados de DRX do Rejeito.	27
Tabela 3. Dados da adsorção do VC na Piroaurita sintética para os modelos de Langmuir e Freundlich.	34
Tabela 4. Modelos cinéticos do VC.....	36
Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos para remoção do VC com a Piroaurita sintética.....	38

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	viii
ABSTRACT	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	ix
LISTA DE TABELAS	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 GERAL	3
2.2 ESPECÍFICOS.....	3
3 JUSTIFICATIVA	4
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4.1 PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS	5
4.1.1 Depósito do Sossego	6
4.1.2 Problemas ambientais causados pela mineração	7
4.1.3 Aproveitamento de Rejeitos da Mineração	7
4.2 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	8
4.2.1 Estrutura.....	9
4.2.2 Propriedades.....	11
4.2.3 Estabilidade Térmica.....	11
4.2.4 Efeito de Memória	12
4.2.5 Troca Iônica.....	12
4.2.6 Área superficial e porosidade	13
4.2.7 Métodos de Sínteses	13
4.3 CORANTES ORGÂNICOS SINTÉTICOS	15
4.3.1 Corantes Azo	16
4.3.2 Vermelho do Congo	16
4.3.3 Métodos de Tratamentos para Remoção de Corantes em Solução	17
4.4 ADSORÇÃO	17
4.4.1 Isotermas de Adsorção	18
4.4.1.1 Isoterma de Langmuir	19
4.4.1.2 Isoterma de Freundlich	20
4.4.2 Cinética de Adsorção	20
5 MATERIAIS E MÉTODOS	22
5.1 SÍNTESE DA PIROAURITA	22

5.1.1	Reagentes	22
5.1.2	Digestão Ácida	22
5.1.3	Caracterização do Material de Partida	23
5.1.3.1	Composição mineralógica.....	23
5.1.3.2	Composição química.....	23
5.1.4	Síntese da Piroaurita	24
5.1.5	Caracterização do Piroaurita sintética	24
5.1.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	24
5.1.5.2	Difração de Raios X (DRX).....	24
5.1.5.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	24
5.1.5.4	Estabilidade térmica.....	25
5.1.5.5	Área superficial específica (ASE) e volume total de poros (VTP).....	25
5.2	ESTUDO DE ADSORÇÃO DO VERMELHO DO CONGO COM A PIROAURITA SINTÉTICA	25
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
6.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE PARTIDA	26
6.1.1	FRX	26
6.1.2	DRX	26
6.2	CARACTERIZAÇÃO DA PIROAURITA SINTÉTICA	28
6.2.1	MEV	28
6.2.2	DRX	29
6.2.3	FT-IR	30
6.2.4	Análise Térmica	31
6.2.5	ASE e VTP	32
6.3	ADSORÇÃO	33
6.3.1	Isoterma	33
6.3.2	Cinética	35
6.3.3	Termodinâmica	37
6.3.4	FT-IR da Piroaurita sintética após os Testes de Adsorção	38
7	CONCLUSÕES	39
	REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

O enorme potencial mineralógico existente no subsolo da Região Norte a consolida como um território privilegiado para as atividades relacionadas à indústria extrativa mineral. Recentemente, no primeiro trimestre de 2020 o Pará foi responsável por 44% da arrecadação da Compensação Financeira pela Exploração Mineral (CFEM), que caracteriza os royalties da mineração, arrecadando cerca de 519,16 milhões de reais (ANM 2020).

No Pará, destaca-se a Província Mineral de Carajás, localizada à Sudeste do estado, destacando os municípios de Parauapebas e Canãa dos Carajás, como os principais produtores de minério. Parauapebas é o maior produtor de minério de ferro do país, enquanto que Canãa dos Carajás é o principal produtor de minério de cobre (Teixeira 2010). Em Canãa dos Carajás, localiza-se a Mina do Sossego, descoberta em 1997 pela multinacional Phelps Dodge e implementada em 2012 pela companhia Vale do Rio Doce, sendo esse o maior projeto de exploração de cobre no Brasil.

A mina do Sossego é composta por duas áreas mineralizadas denominadas de “Cava Sossego” e “Cava Sequeirinho”, constituindo uma reserva de aproximadamente 250 milhões de toneladas de minério de cobre, com ouro associado (Lopes & dos Santos 2018). Contudo, essa mesma região é a maior produtora mundial de resíduos, com cerca de 65 bilhões de toneladas por ano, onde 14 bilhões são rejeitos constituídos por partículas finas (<150 μm) (Golka *et al.* 2004).

Os processos industriais ligados a produção de metais básicos são necessários para a obtenção de produtos essenciais para a subsistência humana, entretanto, estes podem acarretar consequências negativas à própria humanidade, particularmente no que se refere aos danos ambientais. Assim, é fundamental e urgente a mitigação dos impactos ambientais de modo que não se sobreponham aos benefícios extrativistas (Karapanagioti 2016).

Tecnicamente, os subprodutos de processos industriais, de uma forma geral podem ser classificados como inorgânicos e orgânicos. Neste cenário, relaciona-se os rejeitos da indústria mineradora como inorgânicos, e os da indústria têxtil (por exemplo), como orgânicos. Assim, pretende-se utilizar rejeitos inorgânicos (oriundos da Mina do Sossego) como matéria-prima para a produção de nano-materiais (particularmente, Hidróxidos Duplos Lamelares) com alto potencial tecnológico na captura de rejeitos orgânicos (particularmente, corantes).

Dessa forma, fornecendo uma alternativa sustentável para os rejeitos oriundos das indústrias de mineração e têxtil, e contribuindo para o aprimoramento na gestão de resíduos industriais, agregando valor aos rejeitos. Em relação aos impactos ambientais causados pela

indústria têxtil, destaca-se o descarte de efluentes têxteis nas águas, causando uma série de alterações físicas, físico-químicas e biológicas. Os corantes são substâncias perigosas e modificam algumas características físicas e químicas das águas como: alta intensidade de cor, solubilidade na água e toxicidade (Karapanagioti 2016).

Assim, este estudo demonstra o aproveitamento de resíduos de mineração como ponto de partida para síntese de nanomateriais que possam ser utilizados para a remoção de resíduos da indústria têxtil. Neste contexto, destaca-se os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), que são minerais sintéticos com capacidade de adsorver íons e moléculas orgânicas (de Roy *et al.* 1992). Esta característica é relevante, principalmente, quando se considera a remoção de vários poluentes em águas (Li *et al.* 2020).

Neste estudo, o rejeito de mineração obtido da mina do Sossego (Cava Sequerinho), em Canaã dos Carajás, Sudeste do Pará foi utilizado como material de partida para a síntese da piroaurita (HDL de Mg/Fe). Estes foram testados na sua capacidade de adsorção envolvendo o corante industrial Vermelho do Congo (VC).

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Sintetizar e caracterizar um HDL do tipo Piroaurita obtidos a partir do rejeito da mina do Sossego e testar seu potencial como adsorventes de corantes.

2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar Piroaurita a partir de rejeitos da Mina do Sossego;
- Caracterizar o Piroaurita quanto à estrutura, composição química e composição mineralógica;
- Estudar o material do ponto de vista cinético e termodinâmico;
- Verificar potencial da Piroaurita sintetizada como adsorventes.

3 JUSTIFICATIVA

Os minerais de sulfeto, em particular a pirita, oxidam por reação com a água e o oxigênio atmosférico causando a contaminação dos recursos hídricos, superficiais e subterrâneo, a contaminação do solo entre outros (Lozano 2006). Nesse sentido, a gestão desse resíduo é essencial, para minimizar os danos causados ao meio ambiente. O aproveitamento dos rejeitos, além de proporcionar a redução dos impactos ambientais gerados pela mineração, produz uma redução do volume dos rejeitos na própria planta de beneficiamento da mineradora.

Ao agregar valor ao rejeito, sua comercialização como subproduto e matéria-prima para outros setores industriais, gera um retorno econômico para a empresa de mineração (Albuquerque 2004). Dentre as alternativas para a utilização de rejeitos de mineração, têm-se sua utilização como matéria-prima para a produção de materiais nano-estruturados (Samarco 2020). Neste contexto, destacam-se os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), cujo potencial provem de suas características, como: estabilidade térmica, efeito memória, capacidade de troca iônica e porosidade e área superficial, que favorecem sua aplicação como nano-carreador (Crepaldi & Valim 1998).

Estes fatores levam a utilização destes nano-materiais em vários campos de pesquisa, tais como: aplicação como adsorventes e trocadores aniônicos (Reis 2004), aplicação em catálise e precursores de catálise (Gonçalves 2020) e em aplicações farmacêuticas (Aguilera 2016). Particularmente, a grande área superficial nos HDL torna-os excelentes adsorventes de compostos orgânicos e inorgânicos.

Como adsorvente, os compostos HDL vêm destacando-se como removedores de corantes, que também são produtos de processos industriais que levam a sérios impactos ambientais. Esta relação entre os referidos compostos dá-se uma vez que o corante (um fluído) se associa ao HDL, levando a sua decomposição (Daud *et al.* 2019).

Diante do exposto, esta proposta estabelece-se como uma alternativa científica à necessidade de minimização de resíduos através da utilização na síntese de HDL, com potencial aplicação como removedor de resíduos industriais orgânicos, como, os corantes produzidos pela indústria têxtil.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS

A Província Mineral do Carajás, localizada no Sudeste do estado do Pará (Figura 1), considerada a maior província mineral do Brasil, hospeda no mínimo quatro depósitos de óxidos de ferro, cobre e ouro (OFCO) de classe mundial, denominados Salobo, Sossego, Cristalino e Igarapé Bahia-Alemão, além de outros menores. Os depósitos de OFCO de Carajás ocorrem na parte oriental do Cráton Amazônico no sudeste do Pará (de Souza Secco et al., 2016). Dois domínios tectônicos distintos englobam a Província Mineral do Carajás. O domínio ao sul, denominado Bloco Rio Maria; domínio ao norte, denominado Cinturão Itacaiúnas, que hospeda os grandes depósitos de Fe, Cu, Au, Mn, Ni e Zn.

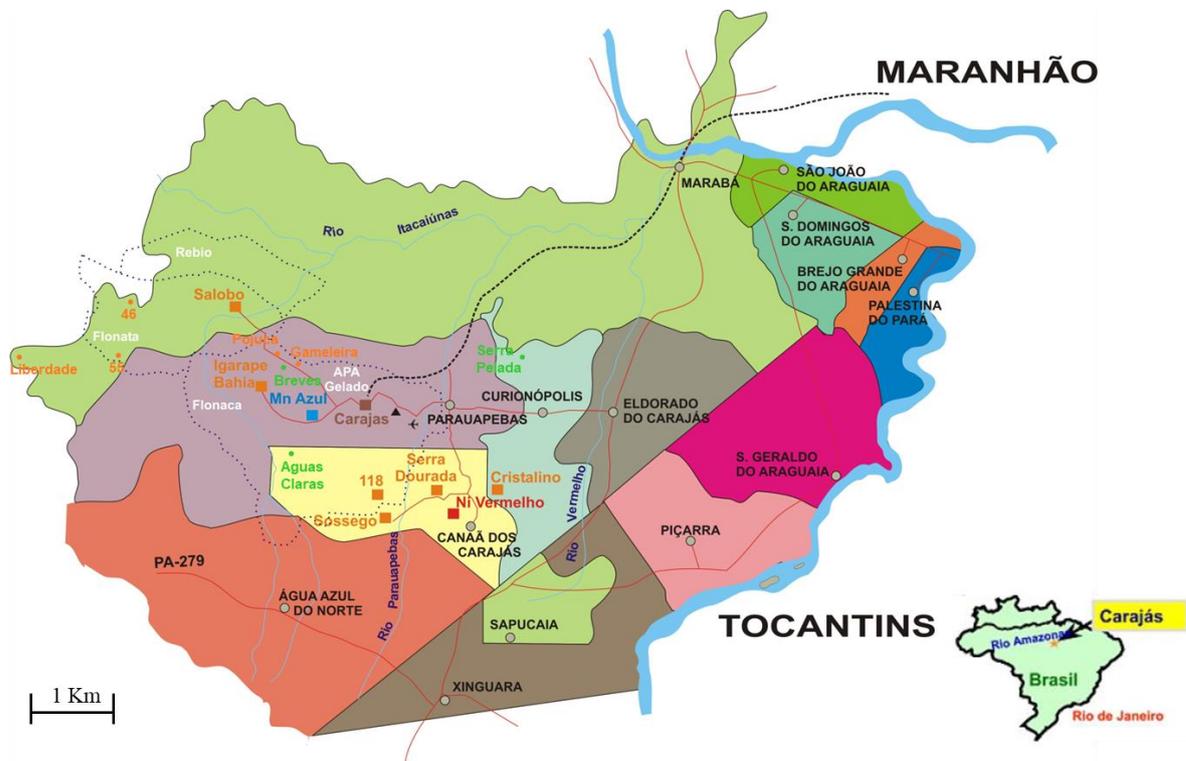


Figura 1. Localização geográfica da Província Mineral do Carajás.

Fonte. Companhia Vale (Material Interno)

Esses domínios são interpretados como produtos da justaposição de ambientes de arco Vulcano plutônico do tipo Andes Central, que posteriormente foram afetados por uma pluma mantélica intracontinental (Lindenmayer 1990). Estes domínios arqueanos diferem-se em seus potenciais metalogenéticos. O Cinturão Itacaiúnas hospeda os mais importantes depósitos minerais conhecidos atualmente no Cráton Amazônico (Fe, Cu, Au, Mn, Ni, Al). No Bloco Rio

Maria são conhecidos alguns depósitos de Au, além de pequenos depósitos de Cu como Boa Esperança e Cuca (José *et al.* 1990).

4.1.1 Depósito do Sossego

Localizado imediatamente ao sul da Serra Sul, o Depósito do Sossego foi descoberto em 1997 pela Phelps Dodge do Brasil Mineração Ltda. A mina do Sossego (Figura 2) foi então a primeira mina de cobre aberta em Carajás, iniciando sua produção no primeiro semestre de 2004. Possui um depósito com recursos de 245 milhões de toneladas de minério a 1,1% Cu e 0,28g/t de Au que estão contidas em duas cavas: Sossego e Sequeirinho. Nesta última estão localizadas as principais e a maior parte das reservas da mina do Sossego (de Souza Secco *et al.* 2016).

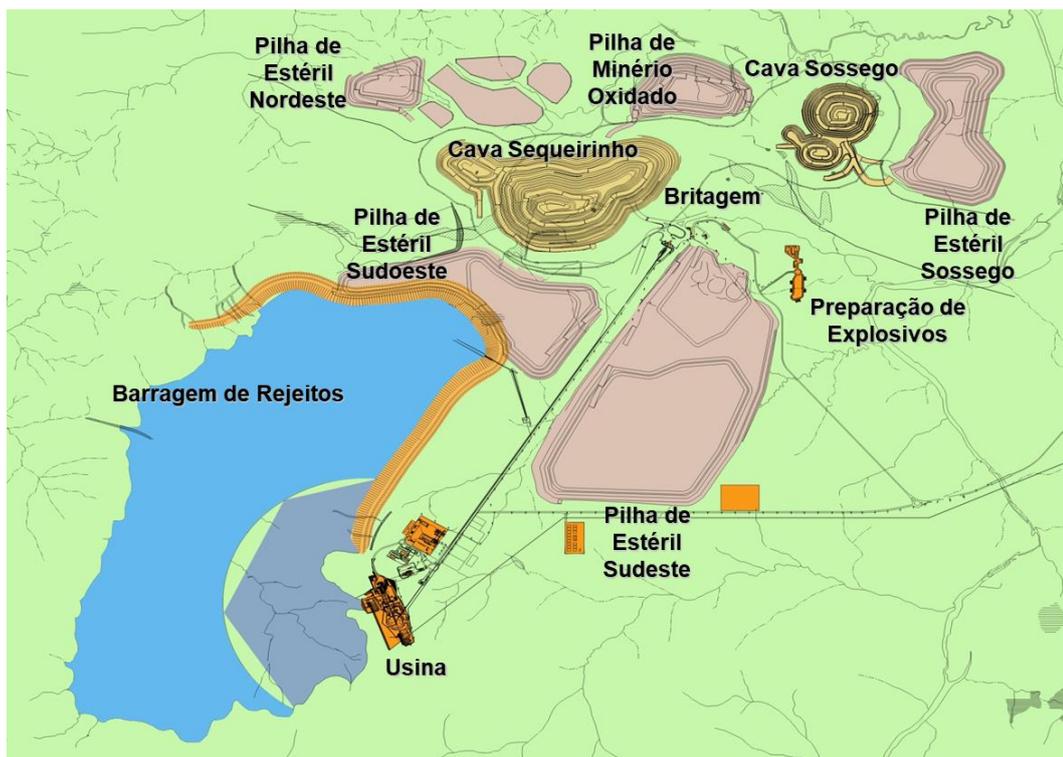


Figura 2. Plano Diretor da Mina do Sossego.

Fonte. Companhia Vale (Material Interno)

4.1.2 Problemas ambientais causados pela mineração

Junto com o crescimento da humanidade, a indústria de mineração também cresceu paralelamente para suprir a demanda de matéria-prima para diversos fins, juntamente com o desenvolvimento de infraestrutura. Existem dois métodos de mineração, ou seja, mineração de superfície e mineração subterrânea. Na mineração de superfície, o estéril será removido e despejado de lado, assim, o desperdício produzido será muito maior do que com o minério extraído com base na taxa de decapagem. Quase toda mineração produz rocha residual. (Ramanaidou & Wells 2014).

Os efeitos ambientais relacionados à mineração estão associados as diversas fases de exploração dos bens minerais, desde a abertura da cava, ao uso de explosivos no desmonte de rocha, ao transporte e beneficiamento do minério, afetando os meios como água, solo e ar e a população local (Karapanagioti 2016). No processo de beneficiamento do minério são produzidos resíduos, sólidos e líquidos, que têm como característica o elevado grau de toxicidade, partículas dissolvidas em suspensão, metais pesados e reagentes, caracterizando uma importante fonte de poluição, que é manifestada através da drenagem ácida, infiltração dos contaminantes para o lençol freático, contaminação do solo e água superficial (Lozano 2006).

A preocupação com a conservação ambiental tem promovido uma busca pelo aproveitamento desse rejeito gerado pela mineração. Porém, para verificar a viabilidade do aproveitamento desse rejeito, é necessário a caracterização tecnológica dos mesmos, viabilizando o seu aproveitamento como subproduto na própria usina, ou em outro segmento industrial (Rodrigues *et al.* 2018).

4.1.3 Aproveitamento de Rejeitos da Mineração

Os diferentes tipos de resíduos de minas são: (a) Sobrecarga, que consiste no solo e na rocha removidos para obter acesso aos depósitos de minério em minas a céu aberto e são empilhado na superfície em minas onde não irá mais perturbar a expansão da operação de mineração, pois movimentar grandes volumes de material é caro; (b) Rocha estéril, caracterizando um material que contém concentrações muito baixas de minerais para ser extraído; (c) Rejeitos, que são produtos de resíduos minerais e rochas finamente moídas em operações de processamento mineral, também contém restos de produtos químicos e são depositados na forma de lama à base de água em lagoas de rejeitos (Marques & Peixoto 2017).

Com a intenção de reduzir os impactos gerados à sociedade e ao meio ambiente pelos resíduos de mineração, são incentivados os estudos que promovam o reaproveitamento dos rejeitos gerados pela mineração. Assim, a principal condição para a utilização dos resíduos da mina é que os materiais satisfaçam todos os critérios geotécnicos e ambiental. Ou seja, é necessário uma caracterização completa dos resíduos para evitar contaminações.

Apesar dos rejeitos serem difíceis de aproveitar devido ao seu tamanho de grão mais fino, eles podem ser utilizados em operações seletivas. Com base no tipo de lagoa de rejeitos, a água pode ser drenada para que os resíduos restantes possam ser secos. O estéril é adequado para terraplenagem no local durante operações de mineração e como agregados para obras de concreto (Samarco 2020). O valor da utilização dos resíduos da mina pode ser aprimorado com base em propriedades geotécnicas e restrições ambientais.

Algumas opções para a reutilização adequada desses rejeitos são: na edificação de estradas e em materiais para a indústria da construção civil; materiais para aterros; materiais para estabilizar paredes de cavas ou túneis e para reaterro de *stopes* e galerias; materiais para paisagismo e estabilização durante o fechamento da mina; material na neutralização de águas subterrâneas ácidas geradas na cava da mina; barragens de rejeitos e como fertilizante ou suplemento para melhorar a qualidade/fertilidade do solo e construção civil (Samarco 2020).

4.2 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita ou como argilas aniônicas são estruturas lamelares constituídas por octaedros. Apresentam estruturas bidimensionalmente organizadas e poros flexíveis como os argilominerais. Esses materiais são capazes de incorporar espécies/moléculas negativas na região interlamelar de modo a neutralizar as cargas positiva das lamelas (Crepaldi & Valim 1998). Assim, espécies inseridas nos espaços interlamelares podem adquirir estabilidade extra através de interações eletrostáticas.

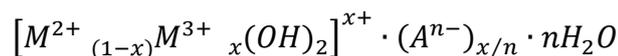
Os HDL possuem ocorrência natural e também podem ser sintetizadas em laboratório por rotas simples e de baixo custo, que permitem o isolamento de sólidos de alta pureza. Uma das vantagens do HDL é o grande número de composições possíveis e combinações metal-ânion que podem ser sintetizadas. Além disso, possuem características peculiares como boa biocompatibilidade, alta estabilidade química e solubilidade dependendo do pH (Kuthati, *et al.* 2015).

O HDL original descoberto foi o mineral hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) (Gaines *et al.* 1997). O nome hidrotalcita foi dado devido ela conter água (hidro) e também por sua semelhança com o talco (talcita). Ocorre geralmente na natureza e pode ser também sintetizado facilmente, se necessário, com íons metálicos substituídos isomorficamente. A estrutura da maioria dos HDL é semelhante ao do mineral hidrotalcita que é um hidróxilcarbonato de magnésio e alumínio é o caso da piroaurita. Este mineral raro que vem principalmente das famosas minas de Langban, Varmland, Suécia, mas também é encontrado em algumas outras localidades, teve sua estrutura ($Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) determinada por Allmann.

Os cristais de piroaurita podem produzir flashes amarelo e é essa exibição que é responsável por seu nome; que traduzido livremente significa fogo dourado. Este mineral possui célula unitária hexagonal fazendo parte do sistema cristalino romboédrico e ao grupo espacial $R\bar{3}m$. (Allmann 1968).

4.2.1 Estrutura

A estrutura do HDL e suas propriedades foram demonstradas pela primeira vez por Allmann, 1968 e Taylor, 1969 por Difração de Raios-X usando o método em pó. A fórmula estrutural é representada por:



Onde, M^{2+} e M^{3+} representam os cátions metálicos bivalente e trivalente, respectivamente. A^{n-} é o ânion interlamelar; n^- a carga do ânion e x a razão molar (que pode variar, dando origem a uma ampla classe de materiais isoestruturais). Sua estrutura é derivada da brucita, que tem fórmula mínima $Mg(OH)_2$. Os cátions Mg^{2+} ocupam o centro do octaedro e as hidroxilas nas bordas. Esses octaedros compartilham suas bordas formando camadas planas e neutras, conectadas por ligações de hidrogênio. Nesta estrutura, quando os cátions bivalentes são substituídos, isomorficamente, por cátions trivalentes, as lamelas mostram uma carga positiva residual.

Para manter a eletroneutralidade do sistema é necessário a presença de ânions entre as lamelas. Junto com as moléculas de água, esses ânions promovem o empilhamento de camadas de HDL. Nesse caso, as lamelas não estão apenas ligadas por ligações de hidrogênio, como no

caso da brucita, mas também por interações eletrostáticas entre as camadas carregadas positivamente e os ânions intercalados. A estrutura esquemática do HDL é exibida na Figura 3.

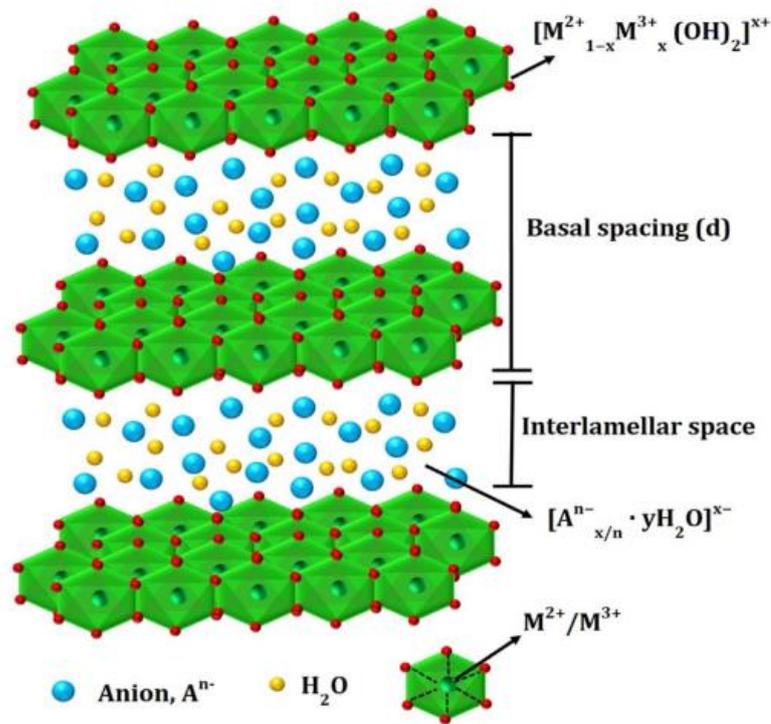


Figura 3. Estrutura do HDL.

Fonte. Adaptado de (Mishra *et al.* 2018)

As camadas do HDL podem ser empilhadas em duas simetrias, resultando em células unitárias romboédricas ou hexagonais. A maioria dos HDL sintéticos exibem célula unitária hexagonal. Apenas o HDL com proporção M^{2+}/M^{3+} igual a 1 exibe célula unitária ortorrômbica (Evans, 2006).

Os cátions metálicos que compõem a lamela devem apresentar um raio iônico dentro da faixa de 0,50 a 0,74 Å para formar o HDL. Com diferentes cátions metálicos, proporção (M^{2+}/M^{3+}) e ânions interlamelares, pode-se formar uma grande quantidade de tipos diferentes de HDL. Vários cátions podem fazer parte da estrutura, incluindo Mg^{2+} e Al^{3+} , a maioria dos cátions do primeiro período de transição, entre outros. Além disso, a síntese de HDL contendo mais de um cátion bivalente e/ou trivalente é possível, aumentando o número de HDL possíveis (Zubair *et al.* 2017).

Para a maioria dos HDL sintéticos, o valor de x pode variar de $0,2 \leq x \leq 0,33$, ou seja, a proporção (M^{2+}/M^{3+}) está entre 2:1 e 4:1. Com o $x > 0,33$ o aumento de octaedros vizinhos

contendo M^{3+} leva a formação $M(OH)_3$ e, analogamente, valores de $x < 0,2$ leva a uma alta densidade de octaedros contendo M^{2+} nas folhas do tipo brucita resultando na precipitação de $M(OH)_2$ (Mishra *et al.* 2018).

Em relação aos ânions, sua relação tamanho/carga é importante, ou seja, um ânion de grande porte e de baixa carga é incapaz de se equilibrar homoganeamente entre as camadas carregadas positivamente. Deve haver uma relação hospedeiro/visitante entre as camadas hospedeiras inorgânicas e as dimensões das espécies convidadas no espaço interlamelar (Daud *et al.* 2019).

Para ânions não esféricos, e mais especificamente quando os ânions contêm cadeias longas (por exemplo, carboxilato ou sulfonatos de cadeia longa), vários arranjos são possíveis na intercamada, a saber, uma monocamada paralela às camadas, uma bicamada ou monocamadas inclinadas ou bicamadas. A multiplicidade composicional nas camadas e nos ânions leva a uma diversidade funcional que permite que o HDL seja usado para uma variedade de aplicações (Zubair *et al.* 2017).

Na última década houve um progresso significativo em relação a síntese de HDL com novas composições e morfologia permitindo aplicações aprimoradas em diversas áreas. Devido às interessantes propriedades de permutabilidade dos ânions, flexibilidade de composição e biocompatibilidade, o HDL tem atraído grande atenção em vários campos tecnologicamente significativos como na catálise (Shi & He 2011), separação (Chen *et al.* 2011), biomedicina, agentes de distribuição de drogas e aplicações ambientais.

4.2.2 Propriedades

O HDL apresenta um grande número de propriedades devido a sua composição e métodos de síntese variados, implicando em um vasto campo de aplicação. As propriedades incluem estabilidade térmica, efeito memória, capacidade de troca iônica e porosidade e área superficial (Rodrigues *et al.* 2018).

4.2.3 Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica é uma importante propriedade do HDL. A caracterização térmica desses materiais é realizada por Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TG) (Bardi *et al.* 2009). Basicamente, a decomposição do HDL pode ser caracterizada por três transições endotérmicas. Essas transições dependem qualitativa e quantitativamente de vários fatores, como cristalinidade do HDL, composição química, razão

molar de cátions (M^{2+}/M^{3+}), e o tipo de ânion intercalado (orgânico ou inorgânico) e atmosfera usada na decomposição.

Na primeira etapa da decomposição térmica ocorre a eliminação das moléculas de água adsorvida e de hidratação em uma faixa de temperatura que vai da temperatura ambiente até 200°C. Entre 200°C e 450°C ocorre a decomposição de partes das hidroxilas e do carbonato intercalado, levando a formação de oxi-hidróxido duplo. Em temperaturas superiores a 500°C, ocorre a decomposição das hidroxilas resíduas (desidroxilação) por condensação e formação de água, levando ao colapso da estrutura lamelar e formação de óxidos duplo amorfos de magnésio e alumínio, no caso da hidrotalcita (Crepaldi & Valim 1998).

Uma calcinação em temperatura superior a 600°C resulta na perda da propriedade de reconstituição da camada interlamelar dos compostos, pois haverá decomposição completa das hidroxilas e formação de fases cristalinas estáveis dos óxidos (Daud *et al.* 2019).

4.2.4 Efeito de Memória

Os óxidos-hidróxidos mistos que são produzidos após a calcinação apresentam a mesma morfologia do HDL precursor, demonstrando que, durante a calcinação o vapor de água e o dióxido de carbono escampam sem modificar a morfologia cristalina ou causar perda de cátions das camadas lamelares. Essas características conferem aos HDL a propriedade de regenerar a sua estrutura lamelar quando colocados em contato com uma solução contendo ânions que se tem o interesse em intercalar. Essa propriedade é denominada de “efeito memória”, que depende diretamente da temperatura de aquecimento e a decomposição do ânion devendo ser analisado para cada caso (Tichit & Coq 2003).

Há possibilidade de reciclagem e reutilização dos precursores para inúmeras aplicações industriais, como exemplo tem-se o uso do HDL como adsorventes para o tratamento de efluentes industriais, que depende não somente da capacidade de adsorção do HDL, mas também da capacidade de regeneração e quantidade de regeneração (Mishra *et al.* 2018).

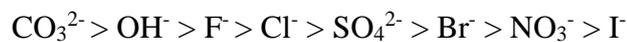
4.2.5 Troca Iônica

Em tese, a reação de troca iônica é feita através da dispersão do HDL precursor em uma solução aquosa contendo o ânion que se tem interesse em intercalar. Ela está intimamente ligada com a livre mobilidade dos íons hidratados nas lamelas. Esses íons podem ser inorgânicos,

orgânicos e até complexos com variados estados de oxidação. Essa propriedade favorece a síntese de novos compostos através da troca do ânion interlamelar (Crepaldi & Valim 1998).

Um parâmetro importante para a troca iônica é o pH, pois a camada lamelar de hidróxido do HDL precisa ser estável em pH determinado, e compatível com a faixa de estabilidade do HDL precursor e com o ânion. Assim, o pH da solução vai favorecer ou não a troca iônica na solução (Miyata 1983).

Para ocorrer a troca iônica, e conseqüentemente a estabilização da lamela, é necessário que os ânions intercalados apresentem interações eletrostáticas fracas com as lamelas. Considerando a capacidade de estabilização lamelar dos ânions envolvidos, os ânions seguem uma seqüência de interação lamelar, ou seja, uma facilidade para intercalar (Daud *et al.* 2019):



A partir da análise da ordem de estabilização, conclui-se que HDL contendo o ânion carbonato não são eficientes para a troca iônica, já que estes tornam as lamelas muito estáveis. Diante disso, geralmente são utilizados como trocadores iônicos HDL intercalados com cloretos e nitratos, por estabelecerem interações fracas com as camadas do composto (Tsuji *et al.* 2000).

4.2.6 Área superficial e porosidade

A porosidade e a área superficial dos HDL, propriedades que estão intimamente ligadas, são de grande importância para a aplicação dos HDL como adsorventes e catalisadores (Crepaldi & Valim 1998).

O tratamento hidrotérmico é um fator que influencia diretamente na área superficial dos HDL. O tempo utilizado no tratamento hidrotérmico, a velocidade de adição, no caso da coprecipitação e no método do sal-óxido, e a concentração das soluções utilizadas terá efeito na coagulação, dessa forma, a porosidade das partículas formadas têm influência na área superficial do produto (Newman & Jones 1998).

4.2.7 Métodos de Sínteses

Nos últimos anos, vários estudos relacionados à síntese de HDL foram relatados. De ocorrência natural, o HDL pode ser facilmente sintetizado a baixo custo e por uma química ambientalmente limpa. Existem vários procedimentos para sintetizar HDL baseados em

métodos são divididos em duas categorias: Métodos de Síntese Direta e Métodos Indiretos de Síntese. Na síntese direta, os métodos principais são: sal-base ou coprecipitação, sal-óxido, síntese hidrotérmica, hidrólise induzida e preparação eletroquímica (Forano *et al.* 1999). Na síntese indireta temos troca iônica; reconstituição ou regeneração do material calcinado e troca iônica usando dupla fase com formação de sal dentro de surfactantes (Cavani *et al.* 1991).

A Coprecipitação é o método mais frequente aplicado para a síntese direta de HDL com uma variedade de cátions divalente e trivalentes, diferentes ânions variando de ânions inorgânicos, como Cl^- , NO_3^- e CO_3^- à para uma moléculas orgânicas e até mesmo biomoléculas podem ser intercaladas (Evans 2006). Além disso, os métodos de Coprecipitação podem ser aplicados para a fabricação em grande escala do material.

A Coprecipitação, que consiste na adição lenta de uma solução contendo o ânion alvo a ser intercalado em um recipiente apropriado contendo a solução de cátions metálicos bivalentes e trivalentes e finalmente aumentando o pH por adição de uma base ou hidrólise de ureia que leva à precipitação do HDL. O tratamento térmico para envelhecimento da solução é frequentemente realizado após a coprecipitação para melhorar o arranjo estrutural da amostra. O mecanismo de coprecipitação pode ser realizado aumentando o pH; diminuindo o pH e com o pH constante (de Roy *et al.* 1992; Cavani *et al.* 1991).

Em relação ao método de pH crescente, também chamada de método de titulação, que consiste na precipitação simultânea (coprecipitação) de uma solução alcalina contendo o ânion a ser intercalado é adicionada em uma solução com cátions. Como os cátions trivalentes tendem a precipitar em pH mais baixo do que os bivalentes, sendo essa uma rota mais difícil para a obtenção do HDL (Newman & Jones 1998). Por outro lado, o procedimento experimental de coprecipitação em pH decrescente compreende na adição de uma solução com o cátion em uma solução alcalina contendo o ânion a ser intercalado (Reichle 1986).

A preparação do HDL por coprecipitação a pH constante é o método de síntese mais utilizado para obter os mais variados tipos de HDL sintético. Este método costuma ter resultados altamente satisfatórios, produzindo HDL com uma boa organização estrutural e pureza. Neste método, uma solução contendo o cátion metálico é adicionado a outra solução contendo o ânion a ser intercalado. Durante a síntese, uma solução de NaOH ou KOH é adicionada continuamente para manter o pH constante em uma alto valor (entre 10-14) para a coprecipitação (Forano & Roy 1992).

Em sua maioria, a coprecipitação é realizada à temperatura ambiente; porém, em alguns casos, a síntese pode ser realizada a uma temperatura mais elevada. No que diz respeito à taxa

de adição, uma menor saturação é alcançada quando a adição de cátions metálicos é feita lentamente na solução, por exemplo, até $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.3 CORANTES ORGÂNICOS SINTÉTICOS

Os corantes sintéticos começaram a ser produzidos com desenvolvimento da química orgânica sintética. O ácido prúcio de Woulfe e a aurina de Runge foram os primeiros corantes artificiais a serem criados. No entanto, não eram preparados comercialmente na época devido ao alto custo da matéria prima. Os corantes sintéticos são compostos orgânicos utilizados para conferir cor a produtos têxteis, papel, couro, plástico razoavelmente ou permanente, podendo ser solúveis ou insolúveis (Shankarling *et al.* 2017).

No caso de produtos têxteis, a maioria dos corantes são moléculas orgânicas complexas que são projetadas para se ligar fortemente às moléculas de polímeros que compõem a fibra têxtil e devem ser capazes de suportar uma ampla gama de efeitos externos. O substrato corante deve ser resistente à lavagem e estável à luz. Contudo, ressalta-se que nem todos os materiais coloridos são corantes, pois um corante deve ser fixado ao material para dar-lhe uma cor permanente (Chequer *et al.* 2013).

Na síntese de um corante, a correlação da estrutura química e da cor é obtida por uma combinação do cromóforo com auxocromo formando o cromogênio. O grupo cromóforo é o responsável pela formação da cor, que possui absorção na região ultravioleta e visível do espectro, e é representado pelos seguintes radicais: azo ($-\text{N}=\text{N}-$); carbonila ($=\text{C}=\text{C}$); carbono ($=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$); carbono-nitrogênio ($>\text{C}=\text{NH}$ ou $-\text{C}=\text{N}-$); nitroso ($-\text{NO}$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$); e enxofre ($>\text{C}=\text{S}$, e outros grupos carbono-enxofre)(Gürses *et al.* 2016).

Uma vez que a estrutura cromóforo-cromóforo é muitas vezes insuficiente para fornecer solubilidade adequada e, portanto, o corante não pode aderir à fibra do material, são necessários auxocromos. Os auxocromos realçam a cor do corante, eles também são conhecidos como grupos de afinidade de ligação, e podem ser: amina ($-\text{NHX}_2$), hidroxila ($-\text{OH}$), grupos carboxila (COOH), aldeídos ($-\text{CHO}$), ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) ou seus derivados (Mahapatra, 2016). Dessa forma, é possível classificar os corantes em diversas classes, sendo o mais importantes os corantes azo, atroquinona, metalizado, indigoide, ftalocianinas, metina e polimetinas (polienos e análogos), di- e triarilmetanos, nitro e nitros e sulfurosos (Forgacs *et al.* 2004; El Sikaily *et al.* 2012).

4.3.1 Corantes Azo

Os corantes azo representam o maior volume da produção química de corantes hoje, representando 60% do total dos corantes (Lipskikh et al. 2018). Esses compostos são caracterizados pelo grupo funcional (-N=N) como grupo cromóforo. Onde, o grupamento azo estão ligados principalmente ao anel de benzeno ou naftaleno, mas podem estar ligados, também, aos grupos aromáticos heterocíclicos ou alifáticos. Estes são essenciais para dar a cor do corante, com suas tonalidades de diferentes intensidades (Joglekar *et al.* 2017; Langhals 2004).

A maioria dos corantes azo é facilmente sintetizado por diazotização de uma amina primária. Essa fácil síntese trouxe sucesso para essa classe de corante, pois resulta em uma estrutura altamente conjugada que fornece uma larga faixa no espectro de cores. Porém, devido a sua toxicidade alguns países proibem seu uso (Elshaarawy *et al.* 2017).

Dependendo do número de ligações -N=N- na molécula, os corantes azoicos podem ser classificados como monoazo (vermelho de metilo), diazo (vermelho do congo), triazo (reactive red 120) e triazina (Reactive vermelho brilhante K-2G).

4.3.2 Vermelho do Congo

O vermelho do congo (Figura 4) é um composto orgânico, o sal sódico do ácido 1-naftalenossulfônico, 3,3-(4,4-bifenilenobis(azo)) bis (4-aminosal dissódico). É um corante azo solúvel em água, produzindo uma solução coloidal vermelha; sua solubilidade é maior em solventes orgânicos (Hunger *et al.* 2000).

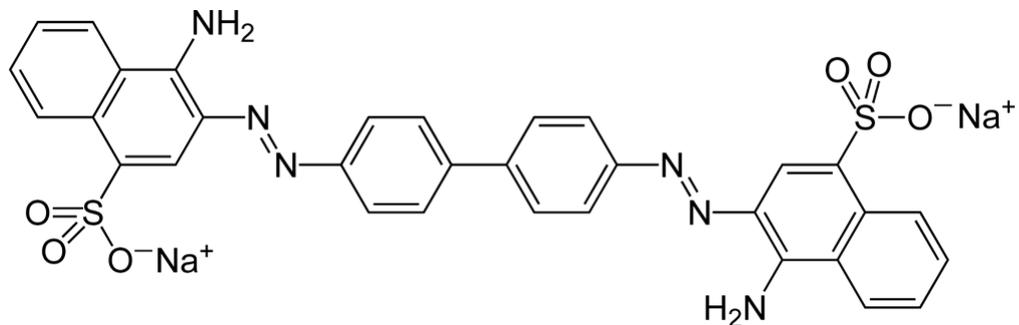


Figura 4. Molécula do Corante Vermelho do Congo.

Fonte. (Lafi *et al.* 2016)

O Vermelho Congo (VC) é reconhecido como cancerígeno por conter uma amina aromática em sua estrutura. A presença de estruturas aromáticas torna os corantes azo resistentes à degradação natural. Esses corantes permanecem por um longo período no ambiente e têm efeitos negativos sobre a fauna e a flora (Mahmoodi 2013; Hosseini *et al.* 2018; Mahmoodi *et al.* 2010).

4.3.3 Métodos de Tratamentos para Remoção de Corantes em Solução

Os efeitos nocivos dos corantes azóicos nos seres humanos e na vida aquática, têm despertado apelos urgentes para o tratamento de efluentes contendo corantes azóicos, no sentido de eliminá-los ou convertê-los em produtos úteis e seguros. Além disso, a distribuição dos corantes na água aumenta com o aumento do peso molecular dos corantes azo, provavelmente causado pelo aumento das ligações azo, resultando em uma diminuição na taxa de degradação destes corantes (Elshaarawy *et al.* 2017).

A importância da remoção dos corantes é impulsionada por vários fatores, dentre eles, são prejudiciais à saúde, muitas vezes mutagênicos e cancerígenos, inibem a atividade fotossintética no meio aquoso e mesmo em níveis muito baixos (<1ppm), são altamente visíveis e indesejáveis em corpos d'água, sendo a cor o parâmetro mais óbvio que afeta a qualidade da água (Crini 2006; Chikri *et al.* 2020). Ao longo dos últimos anos foram feitas inúmeras investigações para encontrar a tecnologia ideal para a purificação de águas residuais com corantes. Embora uma grande variedade de métodos tenha sido estudada nos últimos anos, poucos têm sido implementada pelas indústrias (Katheresan *et al.* 2018).

As técnicas de remoção podem ser físicas, químicas e biológicas. Dentre as técnicas físicas de remoção destacam-se: adsorção, separação por membrana, a osmose reversa, a troca iônica, a mineralização ultrassônica e a nanorremediação (Bhatia *et al.* 2017; Madhav *et al.* 2018; Beulah & Muthukumaran 2020; Samsami *et al.* 2020).

4.4 ADSORÇÃO

A operação de adsorção envolve o contato de sólidos com líquidos ou gases nos quais a transferência de massa é em direção aos sólidos. O inverso desta operação é chamado de dessorção. As operações de adsorção exploram a capacidade de certos sólidos de concentrar substâncias específicas do fluido em suas superfícies. A substância adsorvida é chamada de adsorvato e a substância sólida é chamada de adsorvente. No processo de adsorção, as interações entre o adsorvente e adsorvato resultam de descompensação das forças atrativas entre

essas espécies. De acordo com o tipo de forças envolvidas, o processo pode ser classificado como adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção) (Ho & McKay 1998).

Em relação a adsorção física, este é um fenômeno prontamente reversível, que resulta das forças intermoleculares de atração entre um sólido e a substância adsorvida. Por outro lado, a quimissorção é o resultado da interação química, geralmente mais forte do que a fisissorção entre o sólido e a substância adsorvida, sendo um processo irreversível (Largitte & Pasquier, 2016).

4.4.1 Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção é a relação entre o adsorvato na fase líquida e o adsorvato adsorvido na superfície do adsorvente em equilíbrio a temperatura constante. As isotermas de adsorção são descritas, em termos quantitativos, por equações matemáticas e são importantes para descrever como as moléculas do adsorvato ou íons interagem com os locais de adsorção da superfície (Mourabet *et al.* 2011).

Portanto, a correlação dos dados de equilíbrio usando uma equação teórica ou empírica é essencial para a interpretação e previsão da adsorção (Demiral & Güngör 2016). Neste contexto, tornam-se importantes ferramentas na descrição da interação entre um sistema formado por adsorvato e adsorvente. Dentre as principais destacam-se as de Langmuir (Langmuir 1918) e Freundlich (Freundlich 1906).

As isotermas de adsorção podem ser agrupadas em seis tipos diferentes (Figura 5): Isotermas do tipo I são características de um adsorvente que tem um alto volume de microporos com superfícies externas relativamente pequenas. Por outro lado, as isotermas do tipo II representam a forma normal obtidas em sólidos adsorventes macroporosos ou não porosos. As isotermas do tipo III e V são semelhantes e estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macroporos. Em relação as isotermas do tipo IV, estas representam os adsorventes com mesoporos nos quais ocorre a condensação capilar e são caracterizadas pelo seu *loop* de histerese. Por fim, as isotermas do tipo VI ocorrem em sistemas não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos (Králik 2014).

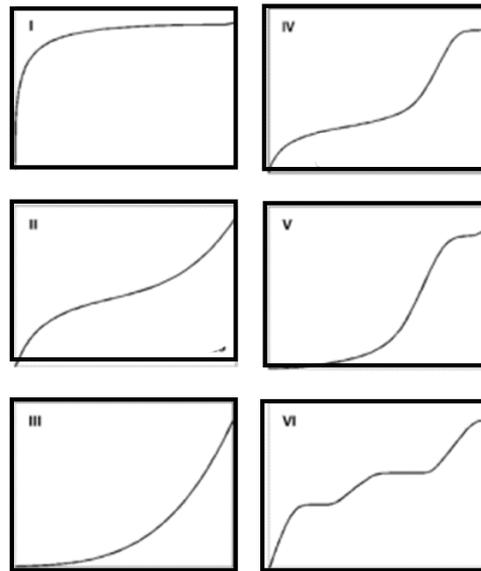


Figura 5. Tipos de isothermas de fisiossorção.
Fonte. Adaptado de Sing *et al.* 1985

4.4.1.1 Isotherma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi inicialmente desenvolvida para adsorção de gases por sólidos. É um modelo empírico baseado em princípios cinéticos; isto é, as taxas de superfície de adsorção e dessorção são iguais com acumulação zero em condições de equilíbrio (Langmuir 1916). Considerando as seguintes suposições, (a) adsorção em monocamada, (b) sítios homogêneos, (c) energia de adsorção constante e (d) nenhuma interação lateral entre as moléculas adsorvidas, a isoterma de Langmuir pode ser escrita como:

$$q_e = \frac{q_m C_e b}{(1 + b C_e)} \quad (1)$$

Onde b é a constante de Langmuir, C_e é a concentração inicial do corante (mg/L), C_e é a concentração de equilíbrio do corantes adsorvidos mg/L, q_e é a quantidade de corante adsorvido mg/g, q_m e b (constantes de Langmuir) são a capacidade de adsorção da monocamada e a afinidade do adsorvente em direção ao adsorvato, respectivamente. O fator de correlação (R_L) (equação 2) quando encontrado em uma faixa de $0 < R_L < 1$ representa um processo de adsorção favorável (Elmorsi 2011).

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (2)$$

4.4.1.2 Isoterma de Freundlich

Esse modelo assume que a distribuição de calor de adsorção e as afinidades em direção à superfície heterogênea não são uniformes (Keng & Hameed, 2010). Ao contrário da isoterma de Langmuir, este modelo empírico pode ser usado para adsorção multicamadas em locais heterogêneos. O modelo matemático pode ser mostrado como:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde q_e é quantidade adsorvida no equilíbrio, em mg/g; C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato em mg/L; K_F e n são os coeficientes de Freundlich. O valor de n fornece informações sobre a favorabilidade do processo, ou seja, a intensidade de adsorção ou a heterogeneidade da superfície, quando $0 < 1/n < 1$, a adsorção é considerada favorável. Adsorção desfavorável ocorre quando $1/n > 1$ e é irreversível em $1/n = 1$. Em relação ao K_F , este representa a capacidade de adsorção do adsorvato.

4.4.2 Cinética de Adsorção

A cinética de um processo de adsorção consiste no estudo da remoção e quantificação de um determinado componente reacional em um dado intervalo de tempo. Nos processos de adsorção, os dados cinéticos permitem a elucidação do mecanismo reacional, a partir do ajuste de um modelo em função de uma isoterma de adsorção (Nethaji *et al.* 2013). O estudo cinético, por sua vez, auxilia na caracterização do mecanismo reacional de adsorção (Largitte & Pasquier 2016). Dentre estes destacam-se: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula (Foo & Hameed 2010). O primeiro identifica uma adsorção governada por forças físicas (Eren & Acar 2006) e é expressa pela equação:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad (4)$$

Onde k_1 é a constante de velocidade da equação de pseudo-primeira ordem e q_e denota a quantidade de adsorção no equilíbrio.

Para a cinética de pseudo-primeira ordem pode ser representada pela seguinte equação:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

Onde k_2 é a constante de velocidade da equação de pseudo-segunda ordem. A plotagem de t/q_t em relação a t fornece uma linha reta onde k_2 pode ser calculado.

A equação para a difusão intrapartícula (6) é dada por:

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (6)$$

Onde C é a interceptação e k_p é a constante de velocidade da intrapartícula difusão ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) que é determinada a partir do gráfico linear de q_t versus $t^{1/2}$, e geralmente é usado para comparar a transferência de massa.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 SÍNTESE DA PIROAURITA

5.1.1 Reagentes

Como material de partida foi utilizado o rejeito de flotação proveniente da cava Sequeirinho (Figura 6) da mina do Sossego situada em Canaã dos Carajás, sudeste do Pará. Os demais reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH , HCl , Vermelho do Congo (Merck)) foram de grau analítico de pureza.



Figura 6. (a) Cava do Sequeirinho. (b) Local de coleta das amostras.

Fonte. Companhia Vale (Material Interno)

5.1.2 Digestão Ácida

O material de partida foi pulverizado em um gral de ágata e tratado por lixiviação ácida. Esse procedimento consistiu em digerir 5g do rejeito em 100 mL de HCl concentrado sob aquecimento em um banho de areia até total evaporação. Em seguida a solução foi filtrada em papel de filtração quantitativo. A solução ácida resultante foi transferida para um balão de 100 mL e codificada como solução “mãe”, para ser utilizada nas sínteses da Piroaurita. O resíduo dessa digestão foi lavado com água deionizada e filtrado.

5.1.3 Caracterização do Material de Partida

5.1.3.1 Composição mineralógica

A Difração de Raios X é uma técnica fundamental para obter informações estruturais e microestruturais. Também, é possível obter informações composicionais como parâmetros de rede, parâmetros de estrutura cristalina, tamanho de cristalito e microdeformações. Estas informações podem ser obtidas a partir da equação de Bragg.

$$n_r \lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (7)$$

Onde n_r é a ordem de reflexão do pico, λ é o comprimento de onda do raio x utilizado na análise, d é o espaçamento basal para o pico que corresponde às posições cristalográficas dos Índices de Miller (hkl), por fim, θ é o ângulo de Bragg determinado através do pico da amostra.

O rejeito teve sua composição mineralógica determinada por Difração de Raios X (DRX) no Laboratório de Caracterização Mineral/PPGG em amostra total (método do pó) empregando um 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), em 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 Collector. Os difratogramas foram tratados no software X'Pert Highscore Plus, que contém os bancos de dados (ICDD e ICSD) para a identificação de fases e estrutura dos minerais.

5.1.3.2 Composição química

A determinação da composição química da amostra foi realizada por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), utilizando um espectrômetro WDS sequencial, modelo Axios Minerals da marca PANalytical, com tubo de raios-X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW. A amostra foi analisada por preparação em Pastilha Prensada: 0,5 g de amostra + 0,15 g de aglomerante (cera de parafina), sobre substrato de ácido bórico (H_3BO_3). A mistura foi prensada com uma carga de 25 toneladas, diâmetro da pastilha de 33 mm e espessura de 3 mm. As aquisições e tratamento dos dados foram realizados através do software SuperQ Manager da PANalytical.

5.1.4 Síntese da Piroaurita

O processo de síntese, foi adaptado do método descrito por Reichle (1986) e teve variáveis (pH, temperatura, agitação e tempo de gotejamento) pré-estabelecidas. Para as sínteses foram preparadas duas soluções: a) Solução A composta por 50 mL de solução alcalina ($3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH); b) Solução B composta da mistura da solução mãe e $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com razão molar $\text{Fe}^{3+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ de 0,14 e proporção molecular de 6:1

O experimento consistiu no gotejamento lento (4 horas) da solução B na solução A, sob vigorosa agitação, mantendo o pH em 14. O produto desse gotejamento consistiu em um gel, que foi submetido a um tratamento hidrotérmico a 80°C por 7 dias, seguido por filtração, lavagem com água deionizada e secagem a 100°C .

5.1.5 Caracterização do Piroaurita sintética

5.1.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias para análise da morfologia do produto das sínteses foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica-LABMEV do PPGG, por meio do microscópio eletrônico de varredura modelo LEO-1430. As amostras receberam uma cobertura de ouro por sputtering, realizada no metalizador EMITEC - K550X, sob vácuo de $3\cdot 10^{-1}$ bar e corrente de 27 mA. As condições de análises para imagens de elétrons secundários (ES) foram: corrente do feixe de elétrons de $90 \mu\text{A}$, voltagem de aceleração constante de 10 Kv e distância de trabalho de 12-15 mm.

5.1.5.2 Difração de Raios X (DRX)

Foram utilizados os mesmos parâmetros experimentais da caracterização do rejeito.

5.1.5.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento Farmacêutico e Cosmético da UFPa, através do espectrofotômetro com transformador 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} .

5.1.5.4 Estabilidade térmica

As medidas de análise Térmicas Diferenciais e Termogravimétricas (DTA-TGA) foram efetuadas em equipamento modelo DTG-60AH, da SHIMADZU, utilizando uma faixa de temperatura entre 25 e 1000 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C·min⁻¹, em cadinho de alumina.

5.1.5.5 Área superficial específica (ASE) e volume total de poros (VTP)

As análises de área superficial e o volume total dos poros foram obtidas usando um equipamento de fisissorção modelo NOVA 2200e da Quantachrome Instruments. As medidas foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido (~77 K). As amostras passaram por uma temperatura de 100 °C /h, sob vácuo. Através dessas medidas foram obtidas as isotermas de adsorção-dessorção a partir das quais foram calculados os valores de Área Superficial Específica pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e Volume Total de Poros (VTP) pelo método BJH (Barrett – Joyner – Halenda).

5.2 ESTUDO DE ADSORÇÃO DO VERMELHO DO CONGO COM A PIROAURITA SINTÉTICA

Os testes de adsorção, em batelada, foram realizados em frascos Erlenmeyer de 50 mL contendo 0,025 mg de adsorvente e 10 mL de solução de corante Vermelho do Congo (VC) em concentrações iniciais 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 80 mg·L⁻¹. As soluções foram submetidas a agitação em banho-maria (Banho Dubnoff) com velocidade de agitação de 220 rpm por 2 h e temperaturas de 25, 40 e 60°C. A concentração do corante em fase aquosa foi determinada segundo a metodologia descrita por (Lian *et al.* 2009) usando um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50 (Lab. de Análises Químicas), com leituras no comprimento de onda igual a 498 nm. A partir dos resultados foi possível a obtenção da cinética e termodinâmica de reação.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACATERIZAÇÃO DO MATERIAL DE PARTIDA

6.1.1 FRX

A composição química do rejeito da usina de flotação da cava Sequeirinho, expressa em óxidos (Tabela 1) apresenta SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO e CaO como os constituintes principais (90% da massa total do rejeito). Assim, constituindo um bom material de partida para a síntese da piroaurita, uma vez que apresenta os metais trivalentes necessários.

Tabela 1. FRX do rejeito da usina da cava Sequeirinho.

CONSTITUINTES	COMPOSIÇÃO (%MASSA)
SiO_2	57,52
Al_2O_3	14,14
Fe_2O_3	8,48
MgO	5,64
CaO	5,06
Na_2O	4,67
P_2O_5	1,47
K_2O	1,28
TiO_2	0,4
PF	1,34
TOTAL	100

6.1.2 DRX

A composição mineralógica do rejeito (Figura 7), indicou a presença de quartzo (SiO_2), clorita $(\text{Mg,Fe})_3(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_6$, magnetita (Fe_3O_4), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), biotita $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F,OH})_2$ e actinolita $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe}^{2+})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. Em relação aos picos apresentados, é possível observar que estes, em sua maioria, são estreitos, simétricos e intensidade de média a alta (quartzo, albita, clorita, actinolita) indicando que os minerais que compõem o rejeito da usina de flotação possuem elevado grau de ordenamento estrutural. Também, é possível observar picos com intensidade variando de média a baixa (biotita e magnetita).

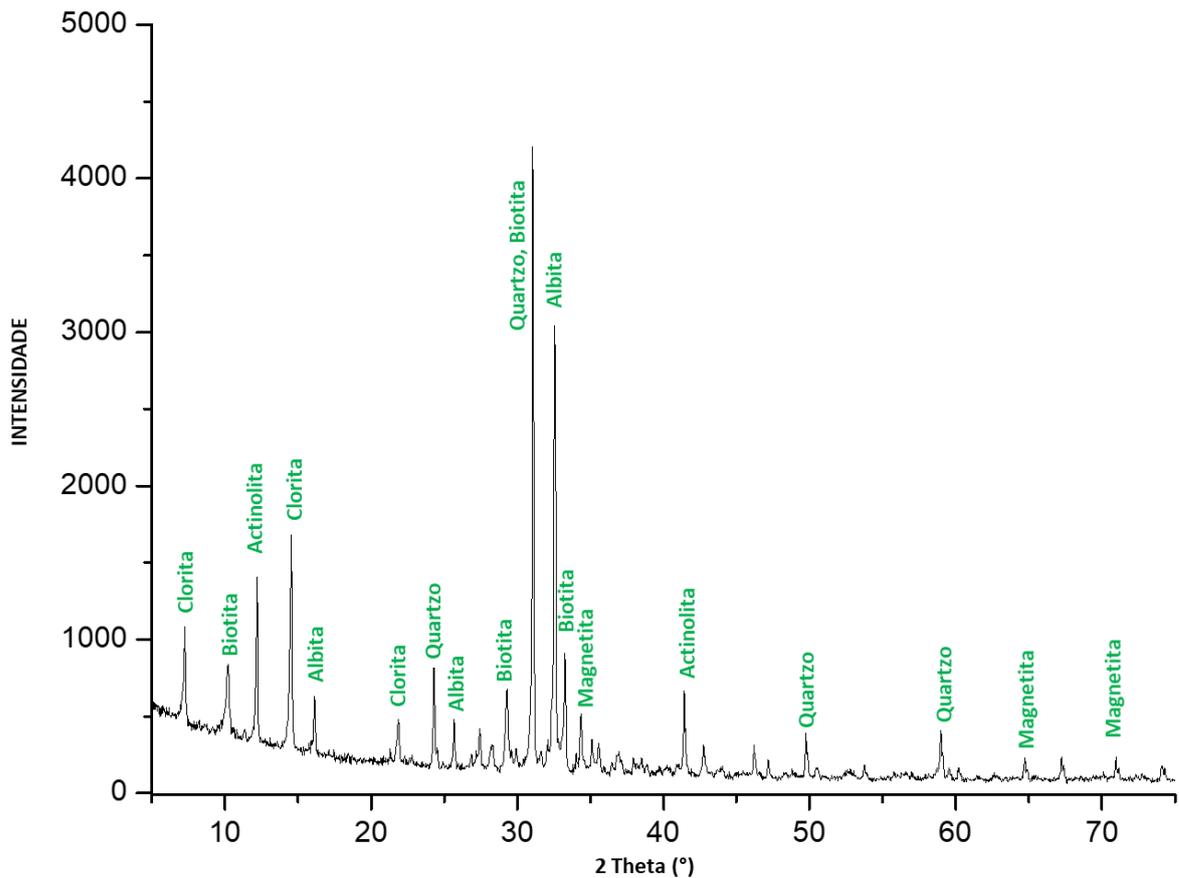


Figura 7. Difratograma do Rejeito da Mina após o processo de flotação.

Os picos principais encontrados (Tabela 2) são referentes ao: quartzo, albita e a actinolita, estes são estreitos, simétricos e possuem intensidades de média a alta. Já a biotita apresenta picos estreitos, no entanto, com intensidades de média a baixa. Os picos da magnetita são largos, simétricos e possuem intensidade baixa. Observa-se, também, a presença de dois picos principais característicos para clorita.

Tabela 2. Dados de DRX do Rejeito.

MINERAL	PICOS PRINCIPAIS
Quartzo	$d_{(100)}= 4,26 \text{ \AA}$, $d_{(101)}= 3,34 \text{ \AA}$, $d_{(110)}= 2,45 \text{ \AA}$, $d_{(012)}= 2,28 \text{ \AA}$, $d_{(111)}= 2,24 \text{ \AA}$ e $d_{(200)}= 2,12 \text{ \AA}$
Albita	$d_{(001)}= 6,37 \text{ \AA}$ e $d_{(-201)}= 4,02 \text{ \AA}$
Actinolita	$d_{(020)}= 9,05 \text{ \AA}$, $d_{(110)}= 8,41 \text{ \AA}$
Biotita	$d_{(001)}= 10,05 \text{ \AA}$, $d_{(11-2)}= 3,66 \text{ \AA}$ e $d_{(003)}= 3,34 \text{ \AA}$
Magnetita	$d_{(111)}= 4,84 \text{ \AA}$, $d_{(220)}= 2,96 \text{ \AA}$, $d_{(311)}= 2,53 \text{ \AA}$, $d_{(422)}= 1,71 \text{ \AA}$, e $d_{(511)}= 1,61 \text{ \AA}$
Clorita	$d_{(001)}= 14,10 \text{ \AA}$ e $d_{(002)}= 7,07 \text{ \AA}$

Após a digestão ácida do rejeito foi realizada uma análise de DRX no resíduo da digestão. O difratograma do resíduo (Figura 8) apresenta quartzo, albita, ortoclásio e actinolita, caracterizando que a digestão ácida foi parcial, devido à presença de mais de uma fase cristalina.

Em relação aos picos da actinolita e da albita, é possível observar a redução na intensidade de alguns picos, provavelmente, porque parte desses minerais foram dissolvidos durante o ataque com ácido liberando, assim, íons para a solução mãe. Também, é possível observar que a maioria dos minerais ferro-magnesianos não estão mais presentes ou os picos possuem uma baixa intensidade.

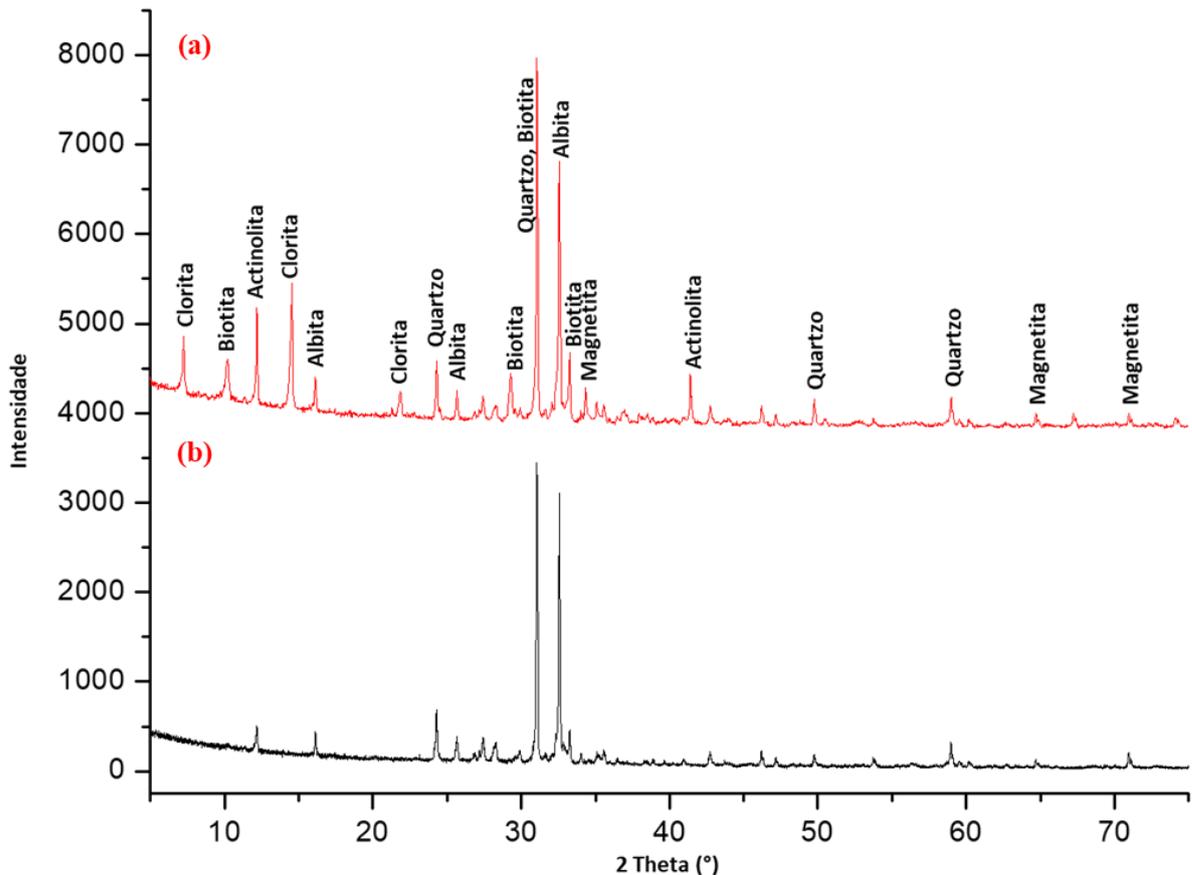


Figura 8. Difratogramas do Rejeito (a) antes da digestão ácida (b) após a digestão ácida.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DA PIROAURITA SINTÉTICA

6.2.1 MEV

A micrografia (Figura 9) indicou a morfologia da piroaurita sintetizada, onde é possível observar a presença de cristais planares com hábito hexagonal não muito bem formados, com algumas arestas definidas, típicos para a piroaurita. É possível observar, também, a formação de aglomerados que conferem ao material uma microporosidade.

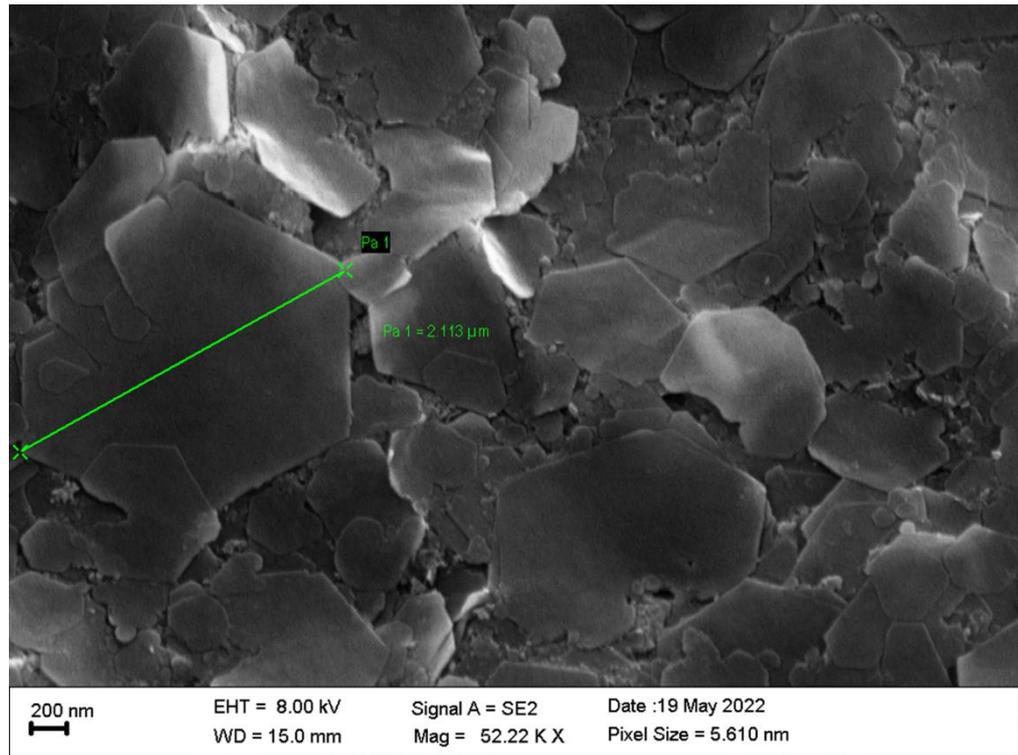


Figura 9. MEV da Piroaurita sintética.

6.2.2 DRX

A piroaurita apresentou um bom grau de ordenamento estrutural e com picos estreitos e com intensidade alta. A ausência de uma fase adicional pode indicar que o HDL sintetizado está livre de impurezas. O difratograma (Figura 10) destas amostras apresentou reflexões d_{hkl} (003) (006) (009) (1100 e (113) nas posições $12,70^\circ$, $26,10^\circ$, $39,85^\circ$, $44,71^\circ$, $52,80^\circ$, $70,59^\circ$ e $72,21^\circ$ respectivamente, característico para a piroaurita.

O espaçamento basal d_{003} está relacionado com a formação da camada lamelar que é constituída pelos cátions divalentes e trivalentes, juntamente com uma camada interlamelar contendo ânion hidratado, levando a neutralização das cargas e promovendo o empilhamento das camadas de hidroxila. O espaçamento basal d_{006} refere-se as camadas lamelar formadas pelos cátions metálicos e o oxigênio.

Os difratogramas foram comparadas com os padrões do banco de dados do programa X-Pert High Score, que se utiliza de padrões difratométricos do JCPDS-ICDD, onde, foi constatado que os valores concordam com os atribuídos à piroaurita ($\text{Mg}_6\text{Fe}_3^{+2}(\text{OH})_{16}[\text{CO}_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), da ficha (ICSD 080876).

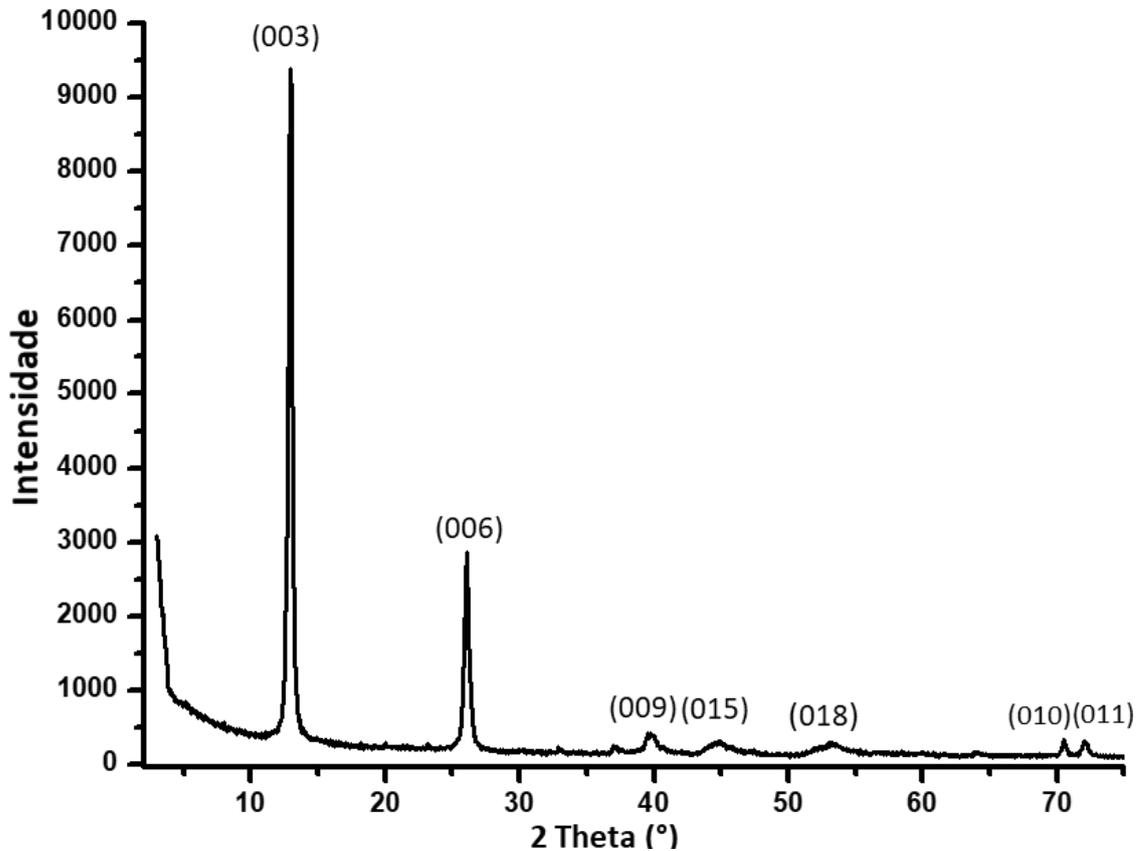


Figura 10. Difratoograma da Piroaurita sintética.

6.2.3 FT-IR

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho estão associadas com as vibrações dos ânions presentes entre as lamelas e com os íons das camadas. Assim, elas são de fundamental importância para o entendimento da estrutura do HDL pois, através das bandas de vibração é possível identificar os grupos funcionais ativos associados às bandas de adsorção em cada amostra.

A análise de FTIR para a piroaurita sintetizada (HDL-Mg-Fe), apresentada na figura 11, mostram o espectro com as bandas de adsorção devido aos grupos hidroxila, moléculas de água e vibrações de estiramento MII-O, MIII-O e MII-O-MII que são típicas do HDL (Bouraada et al., 2008). O espectro da piroaurita exibiu banda intensa e larga aproximadamente na região $3200-3700\text{ cm}^{-1}$. A região máxima em 3462 cm^{-1} está associada com a assimetria e simetria do modo de estiramento dos grupos OH ligados a hidrogênio na hidroxila das camadas (Mg/Fe-OH ou Fe-OH) da piroaurita e a água da rede ou moléculas de água intercalares.

A banda larga observada em 3462 cm^{-1} é atribuída às moléculas de água entre as camadas. Em relação a banda fraca em 1624 cm^{-1} é devido à vibração de flexão (modo de deformação de H-O-H (δ H-O-H) de moléculas de água entre as camadas no HDL (Ferreira et al., 2004). A banda fraca em 1367 cm^{-1} é devido à vibração de estiramento do CO_3^{2-} que é formado pela conversão do CO_2 capturado da atmosfera durante a síntese em pH elevado (Xu et al., 2007). As bandas do intervalo $500\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao alongamento M-O-M (M = Mg e Fe). Em particular, a banda aguda em 447 cm^{-1} no ombro acima de 3462 cm^{-1} são as evidências de Mg-Fe-LDH.

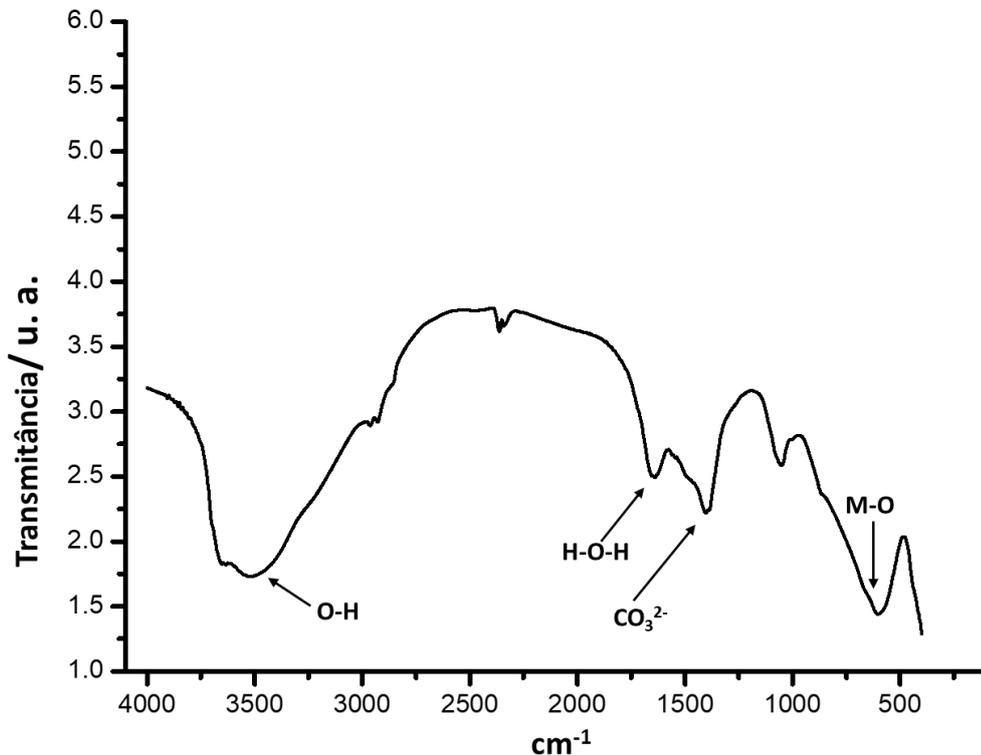


Figura 11. Espectro FT-IR da Piroaurita sintética.

6.2.4 Análise Térmica

A curva da análise termogravimétrica da piroaurita sintetizada é apresentada na figura 12. Tendo em vista os resultados obtidos, a evolução térmica do material pode ser amplamente caracterizada dentro dos quatro eventos principais:

(1) remoção da água adsorvida, entre a temperatura ambiente e a temperatura de 100°C ocorre a evaporação da água adsorvida que são facilmente eliminadas, este evento leva a uma perda de massa entre 1% e 2%;

(2) remoção de moléculas de água entre as camadas, este evento ocorre em 145,36°C; seguidas pela eliminação da água estrutural até 203°C, levando a uma perda de massa de 10,68%; (3) descarbonatação e desidroxilação, esses dois processos são responsáveis pela perda de massa de 14,64% observada em 388,76-587,64°C, e por fim (4) a perda do ânion carbonato.

Por outro lado, essas quatro etapas podem ou não ser distintas, dependendo de vários fatores, como: como a secura da amostra, a estabilidade do ânion intercalado, a reatividade da espécie interlamelar ou possíveis interações entre hóspede/hospedeiro mobilando os grupos hidroxilas (Miyata 1983).

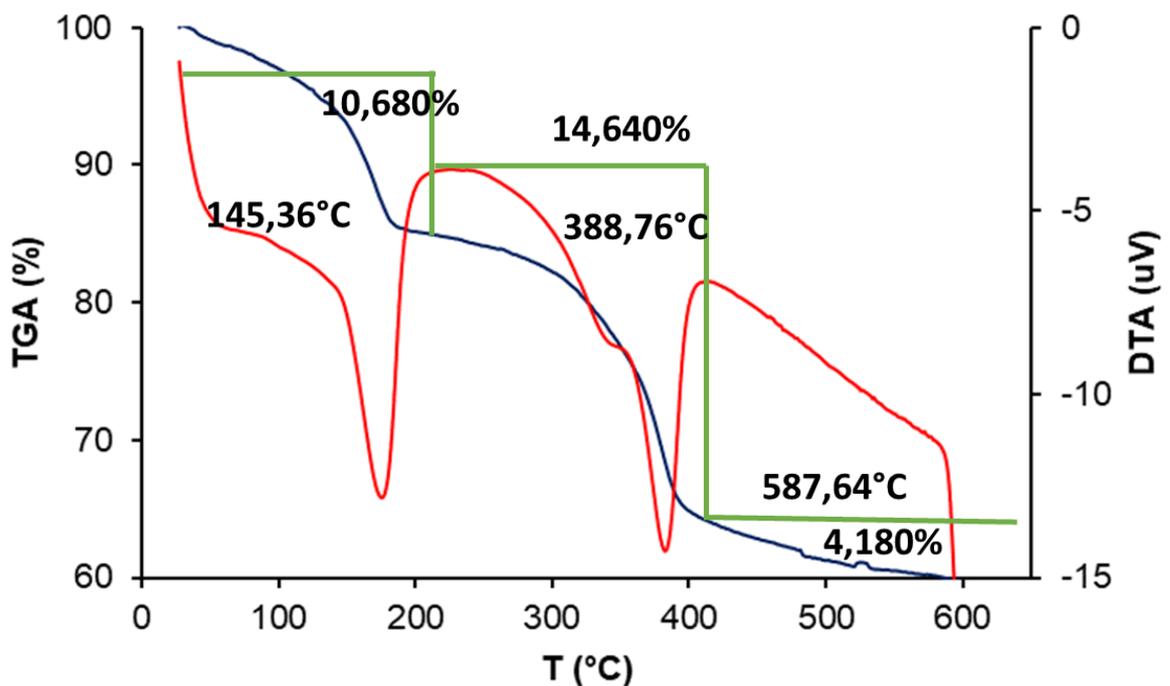


Figura 12. Análise térmica da Piroaurita sintética.

6.2.5 ASE e VTP

A piroaurita sintetizada apresentou uma área superficial específica de $49,8 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$, um volume de poros de $0,01 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e um diâmetro médio de poros de $18,2 \text{ \AA}$. Conforme classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (em inglês IUPAC, *International Union of Pure and Applied Chemistry*), os resultados sugerem que a amostra trata-se de um sólido mesoporoso (do tipo IV) (figura 13), comum a vários adsorventes e sua parte inicial é atribuída à adsorção em mono e multicamada. Além disso, o material apresentou um *loop* de histerese compatível ao tipo H3, normalmente observados quando há presença de

agregados não rígidos de partículas semelhantes a placas dando origem a poros do tipo fenda característicos em materiais lamelares (Thommes *et al.* 2015).

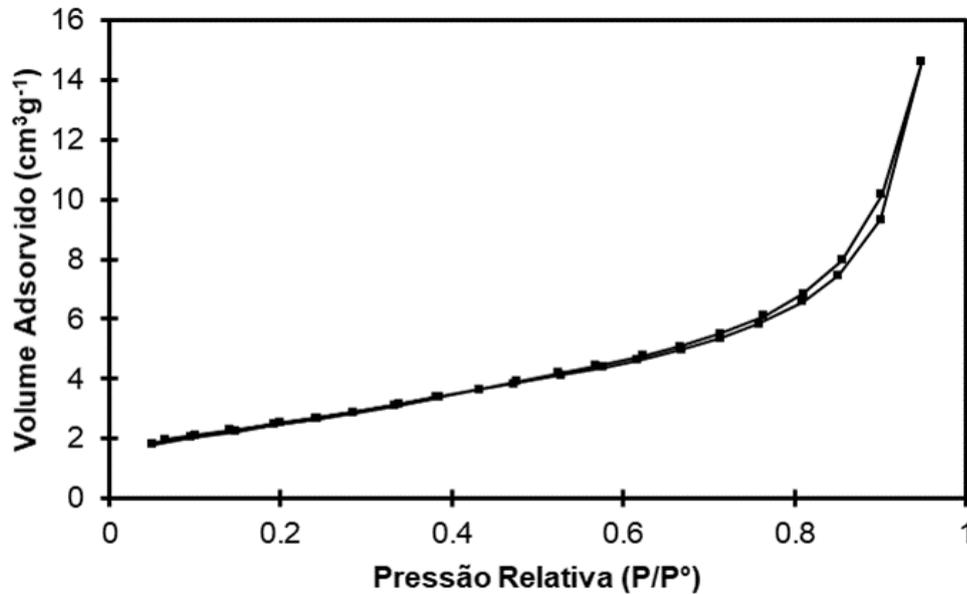


Figura 13. Isoterma de fisiossorção de N₂ da piroaurita sintética.

6.3 ADSORÇÃO

A quantificação e classificação da capacidade de adsorção da piroaurita sintética (adsorvente) frente ao corante VC (adsorvato), em termos cinéticos e termodinâmicos foram realizadas, e as isotermas de adsorção de Langmuir (Langmuir 1919) e Freundlich (Freundlich 1907) testadas.

6.3.1 Isoterma

Foram verificados os modelos de Langmuir e Freundlich. Os valores de R^2 (Tabela 3) para ambas isotermas em relação as temperaturas avaliadas demonstram que a adsorção de VC na piroaurita sintética segue o modelo de Langmuir (Figura 14). Este resultado corrobora com estudos anteriores para piroaurita sintetizada pelo método de coprecipitação.

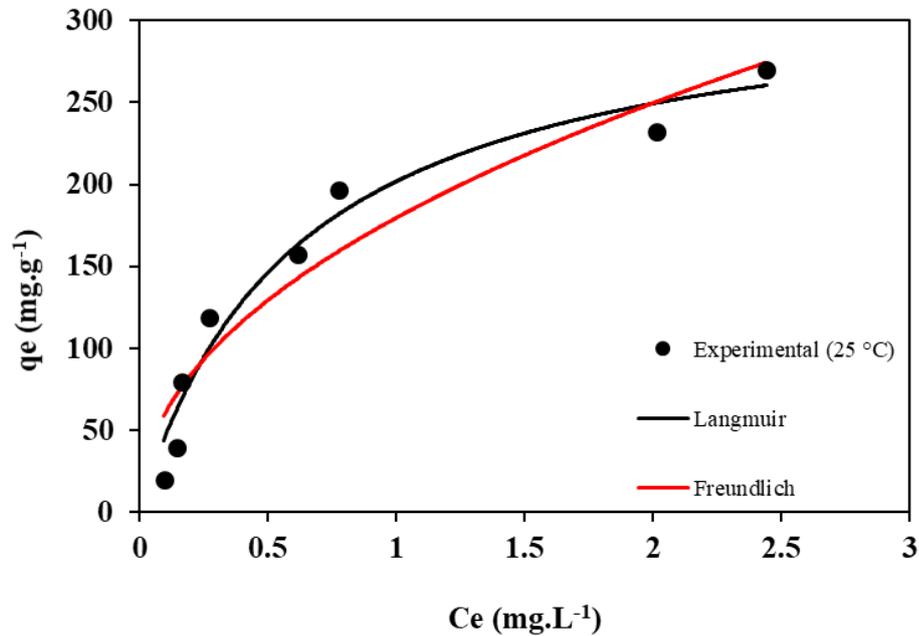


Figura 14. Isoterma a 25°C da adsorção do Corante VC na Piroaurita sintética.

Tabela 3. Dados da adsorção do VC na Piroaurita sintética para os modelos de Langmuir e Freundlich.

Isotermas	Parâmetros	25 °C	40 °C	60 °C
		$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	270,23	272,65
	$q_{maxCalc}$ (mg·g ⁻¹)	326,09	416,52	276,09
Langmuir	K_L (L·mg ⁻¹)	1,6233	1,17811	9,2950
	R^2	0,9614	0,94204	0,8902
	ERRSQ	0,0427	0,2784	0,0006
	K_F (mg·g ⁻¹)(L·g ⁻¹) ^{1/n}	179,5714	212,8942	229,4335
Freundlich	n	0,47	0,56	0,27
	R^2	0,9123	0,8901	0,8091

Em relação a ordem de reação para a adsorção do corante VC na piroaurita segundo o modelo de Langmuir têm-se que a cinética de adsorção dá-se satisfatoriamente via pseudo-segunda ordem, tal como, encontrado em HDL obtidos por Lafi et al. 2016.

6.3.2 Cinética

A cinética de adsorção do VC com o adsorvente piroaurita foi investigada aplicando-se os modelos correspondentes a pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula. Particularmente, os parâmetros ajustados para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (Figura 15) foram calculados por regressão linear.

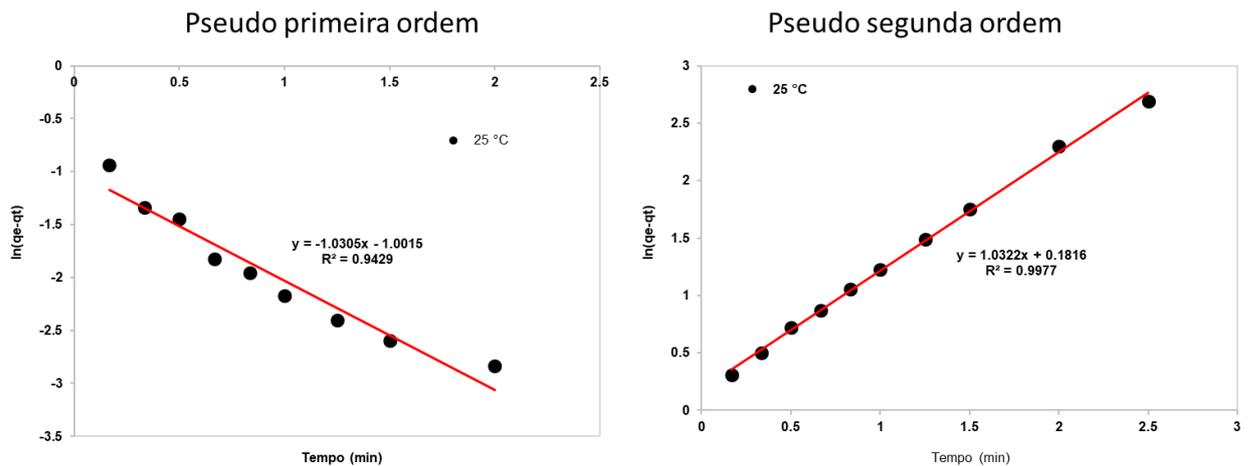


Figura 15. Modelos cinéticos aplicados na adsorção do VC pela Piroaurita sintética.

Um mecanismo alternativo dá-se por difusão intrapartícula, onde o adsorvato é transportado da solução para a fase sólida, o que não é identificado pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Neste contexto, a teoria de difusão intrapartícula torna-se útil, uma vez que assume que a vizinhança líquida que circunda o adsorvente é desprezível. Logo, todas as etapas do processo de adsorção são controladas pela difusão intrapartícula.

Na Tabela 4 observa-se valores de $q_{e,exp}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) iguais a 0,9294, 0,9647 e 0,9020 nas temperaturas 25°C, 40°C e 60°C, respectivamente. Quando os dados experimentais são ajustados em um modelo de pseudo-primeira ordem, os valores de $q_{e,cal}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) são 0,3673, 0,3621 e 0,3471 nas respectivas temperaturas. Já quando ajustados em um modelo de pseudo-segunda ordem, os valores de $q_{e,cal}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) são 0,9004, 0,9486 e 0,8413, também nas respectivas temperaturas escolhidas. Neste ponto, observa-se que os valores de $q_{e,cal}$ do modelo de pseudo-segunda ordem são os mais próximos aos valores experimentais. Além disso, a soma dos quadrados dos erros (ERRSQ) para este modelo também são menores (0,0010, 0,0003 e 0,0045, respectivamente) quando comparados aos valores obtidos no modelo

de pseudo-primeira ordem (0,3657, 0,3903 e 0,3784, respectivamente). Estas observações justificam satisfatoriamente os valores de R^2 iguais a 0,9429, 0,9806 e 0,9872 no modelo de pseudo-primeira ordem e 0,9977, 0,9973 e 0,9992 no modelo de pseudo-primeira ordem, nas respectivas temperaturas. Em relação ao modelo de modelo de difusão intrapartícula, que variam entre 0,95285 e 0,98126 (Tabela 4), reforçam que o modelo de pseudo-segunda ordem é o mais provável para a adsorção do VC na piroaurita.

Tabela 4. Modelos cinéticos do VC.

Modelos Cinéticos	Parâmetros	25 °C	40 °C	60 °C
		$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	0,9294	0,9647
	$q_{e,cal}$ (mg·g ⁻¹)	0,3673	0,3621	0,3471
Pseudo-primeira ordem	k_1 (min ⁻¹)	0,4122	0,1035	0,1923
	$t^{1/2}$ (min)	1,6816	6,6956	3,6038
	R^2	0,9429	0,9806	0,9872
	ERRSQ	0,3657	0,3903	0,3784
		$q_{e,cal}$ (mg·g ⁻¹)	0,9004	0,9486
Pseudo-segunda ordem	k_2 (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	0,1759	0,2573	0,1899
	$t^{1/2}$ (min)	6,1155	4,0291	5,8383
	R^2	0,9977	0,9973	0,9992
	ERRSQ	0,0010	0,0003	0,0045
		k_d (mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2})	0,58637	0,4045
Difusão intra-partícula	C	0,20714	0,35286	0,37563
	R^2	0,95285	0,98126	0,95902

Particularmente, para o ajuste via modelo difusão intrapartícula, embora tenham sido observados valores de R^2 menores que no modelo de pseudo-segunda ordem, há possibilidade que a adsorção de VC ocorrer por esta via. Além disso, observa-se que as linhas ajustadas não

passam pela origem do gráfico (Figura 16), sugerindo algum grau de liberdade na fronteira da lamela de controle (Lian *et al.* 2009).

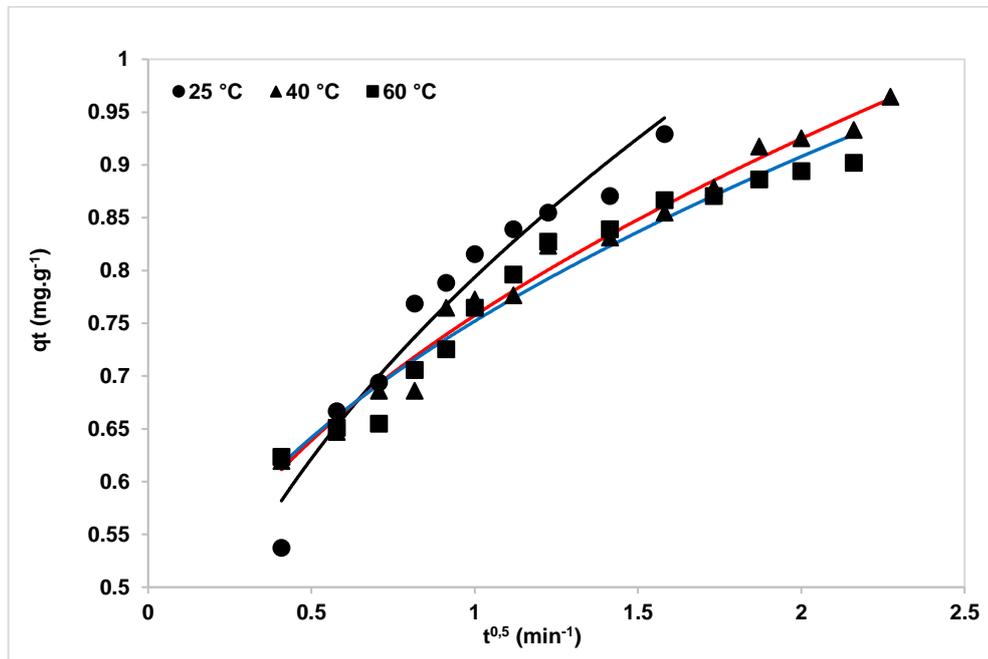


Figura 16. Difusão intrapartícula do corante VC.

6.3.3 Termodinâmica

Parâmetros termodinâmicos como energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia padrão (ΔS°) (Tabela 5) foram obtidos para melhor compreensão do efeito da temperatura na adsorção. Essas propriedades termodinâmicas demonstram a natureza endotérmica ($\Delta H = 8,30 \text{ kJ/mol}$) e espontânea ($\Delta G = -21,21 \text{ à } -18,11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) do processo. Geralmente, valores de ΔH° para uma fisissorção variam entre $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, enquanto que em uma quimissorção os valores variam entre $-400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Wang & Chen, 2015), ou seja, a adsorção do VC neste estudo dá-se sem ocorrência de reação química e com absorção de calor, corroborando os resultados obtidos por Lafi e colaboradores (Lafi *et al.* 2016). Além disso, o valor positivo de ΔS ($0,0886 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) indica um aumento da aleatoriedade na interface sólido/líquido durante o processo de adsorção, como sugerido em soluções aquosas em Ca-bentonita (Lia & Guo 2009), o que também pode ser relacionado ao grau de liberdade na fronteira da lamela de controle, caso o modelo de difusão intrapartícula seja considerado.

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos para remoção do VC com a Piroaurita sintética.

T (K)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	ΔS° (kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	R ²
298,15	-18,11			
313,15	-19,44	0,0886	8,2999	0,9915
333,15	-21,21			

6.3.4 FT-IR da Piroaurita sintética após os Testes de Adsorção

Após os ensaios de adsorção do corante VC, sua presença no adsorvente foi evidenciada pelas bandas nas regiões em 1124 cm⁻¹ e 1054-762 cm⁻¹, que correspondem as vibrações dos grupos C-N e SO₃⁻ do corante VC, respectivamente, como já relatado em outros trabalhos (Yermiyahu *et al.* 2003), demonstrando que houve a adsorção do corante pelo HDL. Na imagem 17, a cor amarela destaca os grupos C-N e a azul destaca o grupo SO₃⁻.

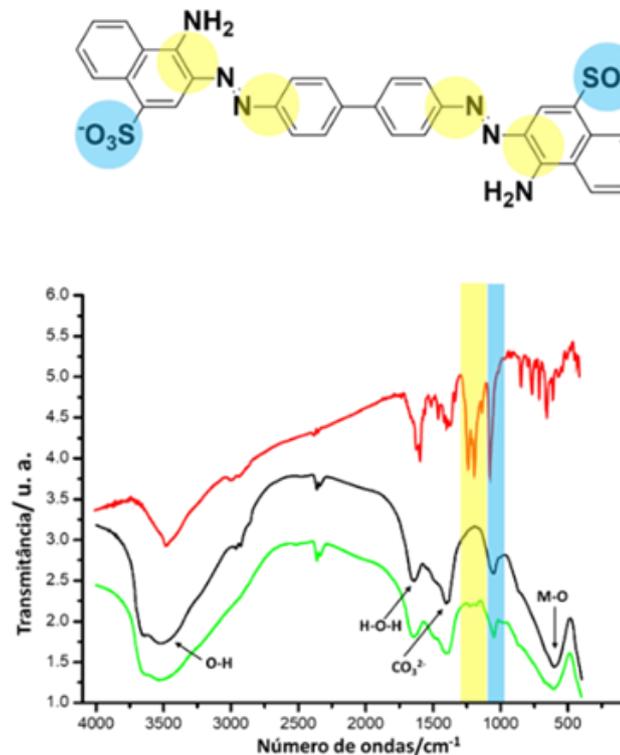


Figura 17. Espectros FT-IR. (a) Piroaurita sintética (preto). (b) Piroaurita após a adsorção (verde). (c) VC (vermelho).

7 CONCLUSÕES

Neste estudo, a Piroaurita foi sintetizada pelo método de coprecipitação, com elevado grau ordenamento estrutural, a partir de rejeito de flotação de mina de cobre oriunda da região de Canaã dos Carajás (sudeste do Pará, Brasil). A capacidade adsortiva desta Piroaurita foi avaliada em relação ao corante industrial Vermelho do Congo. Os dados cinéticos de adsorção obedecem preferivelmente a um modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,9614, 0,9973$ e $0,9992$) nas temperaturas selecionadas (25°C , 40°C e 60°C , respectivamente). Dentre as isotermas testadas, os dados experimentais ajustaram-se satisfatoriamente ao modelo de Langmuir, onde a capacidade adsortiva foi $270,23 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (em 25°C), $272,65 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (em 40°C) e $269,49 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (em 60°C), sugerindo que a temperatura de 40°C é mais indicada para maior adsorção do corante VC. Considerando-se esta temperatura, os resultados termodinâmicos demonstraram que a adsorção do corante VC na Piroaurita ocorre naturalmente de maneira espontânea ($\Delta G^\circ = -19,44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), em um processo físico e endotérmico ($\Delta H^\circ = 8,2999 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), governado por um aumento da aleatoriedade ($\Delta S^\circ = 0,0886 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) na interface sólido/líquido durante o processo de adsorção.

Portanto, os resultados demonstram que o material sintetizado pode ser utilizado com sucesso na remoção de corantes orgânicos industriais em meio aquoso. Sendo assim, uma alternativa eficiente e de baixo custo como adsorvente, bem como, uma alternativa para o aproveitamento de rejeitos oriundos de mineração, demonstrando sua importância nos aspectos econômicos, ambientais e sociais.

REFERÊNCIAS

- Aguilera C. S. B. 2016. *Desenvolvimento de sistemas de liberação prologando do antirretroviral zidovudina a partir de hidróxido duplo lamelar*. MS Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal de Pernambuco, 00p. Disponível em: https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/18370?locale=pt_BR
- Albuquerque Filho L. H. 2004. *Avaliação do comportamento geotécnico de barragens de rejeitos de minério de ferro através de ensaios de Piezocone*. MS Dissertation, Engenharia Civil, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 194p.
- Allmann R. 1968a. The crystal structure of pyroaurite. *Acta Crystallographica Section B*, **24** (7): 972–977. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1107/S0567740868003511>.
- Allmann R. 1968b. The crystal structure of pyroaurite. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **24** (7): 972–977.
- Andrade L. C. R. de, Marques E. A. G., Peixoto R. A. F. 2017. Perspectivas para o reaproveitamento de rejeitos da mineração de ferro como materiais de construção. *Revista Geografias*, v. 12, n. 1, p. 32–44. Disponível em: <https://periodicos.ufmg.br/index.php/geografias/article/view/13413>.
- Agência Nacional de Mineração-ANM. [s.d.]. *Estatística da Mineração no Brasil*. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br>. Acesso em: 06/08/2021.
- Bardi G. *et al.* 2009. Pluronic-coated carbon nanotubes do not induce degeneration of cortical neurons in vivo and in vitro. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, **5** Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nano.2008.06.008>.
- Besse J. 2000. Investigating the Effects of Guest + Host Interactions on the Properties of Anion-Exchanged Mg + Al Hydrotalcites. v. 341, p. 332–341.
- Beulah S. S. & Muthukumaran K. 2020. Methodologies of removal of dyes from wastewater: a review. *Int. Res. J. Pure Appl. Chem*, **21**: 68–78.
- Bhatia D. *et al.* 2017. Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **47** (19): 1836–1876.
- Bouraada M. *et al.* 2008. Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate- and dodecyl benzene sulfonate-intercalated hydrotalcite. *Journal of Hazardous Materials*, **153** (3): 911–918.
- Forano C. K. *et al.* 1992. Anionic clays: trends in pillaring chemistry. *Expanded Clays and Other Microporous Solids*, p. 108–169, Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8866-1_7
- De Roy A., Forano C., El Malki K., Besse J.-P. 1992. Anionic clays: trends in pillaring chemistry. In: Occelli M.L & Robson H.E. (eds.). *Expanded clays and other microporous solids*. Boston, MA, Springer, p.108-169, Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8866-1_7 .

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, v. 11, n. 2, p. 1 73–301, dez. 1991. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/092058619180068K>>.

CHEN, C.; GUNAWAN, P.; XU, R. Self-assembled Fe₃O₄-layered double hydroxide colloidal nanohybrids with excellent performance for treatment of organic dyes in water. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 4, p. 1218–1225, 2011.

Chequer D. F. M., Oliveira G. A. R.de, Ferraz A. E. R., Carvalho J., Zanoni B. M. V., Oliveir D. P. 2013. Textile dyes: dyeing process and environmental impact. *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, 6(6): 151-176. doi: 10.5772/53659.

Chikri, R. Elhadiri, N. Benchanaa, M. El maguana, Y. "Efficiency of Sawdust as Low-Cost Adsorbent for Dyes Removal", *Journal of Chemistry*, vol. 2020, Article ID 8813420, 17 pages, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/8813420>.

Crepaldi E. L. & Valim J. B. 1998. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, 21(3). <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000300011>.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, 2006.

DAUD, M. A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH)– Containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal. *Journal of Molecular Liquids*, v. 288, p. 110989, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110989>>.

DEMIRAL, H.; GÜNGÖR, C. Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. *Journal of Cleaner Production*, v. 124, p. 103–113, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616002651>.

EL SIKAILY, A.; KHALED, A.; EL NEMR, A. Textile dyes xenobiotic and their harmful effect. *Nonconventional textile waste water treatment (A. El Nemr Ed.)*, Nova Science Publishers Inc., New York, USA, p. 31–64, 2012.

ELMORSI, T. M. Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent. *Journal of Environmental Protection*, v. 2, n. 06, p. 817, 2011.

ELSHAARAWY, R. F. M. et al. A mild and convenient protocol for the conversion of toxic acid red 37 into pharmacological (antibiotic and anticancer) nominees: Organopalladium architectures. *Comptes Rendus Chimie*, v. 20, n. 9–10, p. 934–941, 2017.

EREN, Z.; ACAR, F. N. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. *Desalination*, v. 194, n. 1–3, p. 1–10, 2006.

Evans X. D. D. G. 2006. *Layered double hydroxides*. 1. ed. [S.l.], Springer-Verlag, v. 119.

FERREIRA, O. P. Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe-based hydrotalcite compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, n. 9, p. 3058–3069, 2004. Disponível em: <http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:36015801>.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. An overview of dye removal via activated carbon adsorption process. *Desalination and Water Treatment*, v. 19, n. 1–3, p. 255–274, 2010b.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment international*, v. 30, n. 7, p. 953–971, 2004.

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 57U, n. 1, p. 385–470, 1907. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>>.

FREUNDLICH, H. M. Over the Adsorption in Solution. *Journal of Physical Chemistry A*, p. 385–470, 1906.

GAINES, R. V.; DANA, J. D.; DANA, E. S. *Dana's new mineralogy: The system of mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana*. [s.l.] Wiley, 1997.

GOLKA, K.; KOPPS, S.; MYSLAK, Z. W. Carcinogenicity of azo colorants: Influence of solubility and bioavailability. *Toxicology Letters*, v. 151, n. 1, p. 203–210, 2004.

Gonçalves R. G. L. 2020. *Catalisadores mesoporosos de Ni/ZnO/Al₂O₃ derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL) modificados com Y₂O₃ para produção de hidrogênio*. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/194125>.

GÜRSES, A. et al. Dyes and pigments: their structure and properties. In: *Dyes and Pigments*. [s.l.] Springer, 2016. p. 13–29.

Ho Y. S. & MCKay G. 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76 (4): 332–340.

HOSSEINI, S. A. Efficient dye removal from aqueous solution by high-performance electrospun nanofibrous membranes through incorporation of SiO₂ nanoparticles. *Journal of Cleaner Production*, v. 183, p. 1197–1206, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618304876>.

Hunger, K., Mischke, P. and Rieper, W. 2011. Azo dyes, 1. General. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (ed.). https://doi.org/10.1002/14356007.a03_245.pub2

Macambira M. J. B., Lafon J. M., Dall'Agnol R., Costi, H., Silva, J. J. X. da. 1990. Geocronologia da granitogênese da Província Amazônia Central brasileira: uma revisão. *Brazilian Journal of Geology*, 20(1): 258-266. KARAPANAGIOTI, H. K. Water Management, Treatment and Environmental Impact. In: CABALLERO, B.; FINGLAS, P. M.; TOLDRÁ, F. (Ed.). *Encyclopedia of Food and Health*. Oxford: Academic Press, 2016. p. 453–457.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, v. 6, n. 4, p. 4676–4697, 2018.

KIM, Y. Thermal Evolution of the Structure of a Mg - Al - CO₃ Layered Double Hydroxide : Sorption Reversibility Aspects. p. 4559–4570, 2004.

Králik, Milan. "Adsorption, chemisorption, and catalysis" *Chemical Papers*, vol. 68, no. 12, 2014, pp. 1625-1638. <https://doi.org/10.2478/s11696-014-0624-9>.

KUTHATI, Y.; KANKALA, R. K.; LEE, C. H. Layered double hydroxide nanoparticles for biomedical applications: Current status and recent prospects. *Applied Clay Science*, v. 112–113, p. 100–116, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.04.018>>.

LAFI, R. Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg-Al-layered double hydroxide. *Advanced Powder Technology*, v. 27, n. 1, p. 232–237, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2015.12.004>>.

LANGHALS, H. Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. 3rd revised edition. By Heinrich Zollinger. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 43, n. 40, p. 5291–5292, 2004. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200385122>.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1916.

LANGMUIR, I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1 set. 1918. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02242a004>. Acesso em: 4 jul. 2022.

LANGMUIR, I. Diminishing Approximately 1% for. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 1914, p. 1361–1403, 1919.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical engineering research and design*, v. 109, p. 495–504, 2016.

LI, Z. Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations. *Chemical Engineering Journal*, v. 388, n. December 2019, p. 124263, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124263>.

LIAN, L.; GUO, L.; GUO, C. Adsorption of Congo Red from Aqueous Solutions onto Ca-Bentonite. *Journal of hazardous materials*, v. 161, n. 1, p. 126–131, jan. 2009.

LIPSKIKH, O. I. et al. Sensors for voltammetric determination of food azo dyes-A critical review. *Electrochimica Acta*, v. 260, p. 974–985, 2018.

Lopes R. R. & Santos M. M. dos. 2018. Mineração e conflitos pela posse da terra em Canaã dos Carajás: O caso do acampamento Planalto Serra Dourada Mining and conflicts of the earth possession in Canaã of Carajás: The wedding of the camp Planalto Serra Dourada. *REVER*. Disponível em: <https://periodicos.ufv.br/rever/>.

- Lozano F. A. E. 2006. *Seleção de locais para barragens de rejeitos usando o método de análise hierárquica*. MS Dissertation, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, xiii, 128p.
- MADHAV, S. A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. *Environmental Quality Management*, v. 27, n. 3, p. 31–41, 2018.
- Mahapatra, N.N. 2016. *Textile Dyes* (1st ed.). WPI Publishing. <https://doi.org/10.1201/b21336>.
- MAHMOODI, N. M. Photocatalytic Degradation of Dyes Using Carbon Nanotube and Titania Nanoparticle. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 224, n. 7, p. 1612, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1612-3>.
- MAHMOODI, N. M.; HAYATI, B.; ARAMI, M. Textile Dye Removal from Single and Ternary Systems Using Date Stones: Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 55, n. 11, p. 4638–4649, 11 nov. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/je1002384>.
- MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. Applied Clay Science Layered double hydroxides : A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Applied Clay Science*, v. 153, n. June 2017, p. 172–186, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021>.
- Miyata, S. (1983). Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. *Clays and Clay Minerals*, 31, 305-311. .
- MOURABET, M. Defluoridation of water using Brushite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, v. 278, n. 1, p. 1–9, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411005066>.
- NETHAJI, S.; SIVASAMY, A.; MANDAL, A. B. Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from Juglans regia shell biomass. *International journal of environmental science and technology*, v. 10, n. 2, p. 231–242, 2013.
- P. NEWMAN, S.; JONES, W. Synthesis{,} characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New J. Chem.*, v. 22, n. 2, p. 105–115, 1998. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/A708319J>.
- REICHLER, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, v. 22, n. 1, p. 135–141, 1986.
- REIS, M. J. dos. *Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares* Universidade de São Paulo, , 2004. .
- RIVES, V.; DEL ARCO, M.; MARTÍN, C. Layered Double Hydroxides as Drug Carriers and for Controlled Release of Non-Steroidal Antiinflammatory Drugs (NSAIDs): A Review. *Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society*, v. 169, n. 1–2, p. 28–39, jul. 2013.

RODRIGUES, E. Synthesis and characterization of hydrotalcite-hydroxyapatite material doped with carbon nanotubes and its application in catalysis of transesterification reaction. *Ceramica*, v. 64, n. 370, p. 166–175, 2018.

SAMARCO. *Aproveitamento de rejeitos*. Disponível em: <https://www.samarco.com/aproveitamento-de-rejeitos>.

SAMSAMI, S. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 143, p. 138–163, 2020.

SHANKARLING, G. S.; DESHMUKH, P. P.; JOGLEKAR, A. R. Process intensification in azo dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 4, p. 3302–3308, 2017.

SHI, H.; HE, J. Orientated intercalation of tartrate as chiral ligand to impact asymmetric catalysis. *Journal of Catalysis*, v. 279, n. 1, p. 155–162, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951711000157>.

Sing K. S. W. 1984. Reporting Physisorption data for gas/solid systems. Ind. Engineering Foundation Conference, Bavari, Proceeding (Fundamental of Adsorption). New York: Foundation Engineering, p.567-583.

TAYLOR, H. F. W. Segregation and cation-ordering in sjögrenite and pyroaurite. *Mineralogical Magazine*, v. 37, n. 287, p. 338–342, 1969.

TEIXEIRA, J. II - Depósitos de Óxidos de Cu-Fe-Au de Carajás. In: [s.l: s.n.]p. 15–48.

Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10): 1051-1069. TICHIT, D.; COQ, B. Catalysis by Hydrotalcites and Related Materials. *Cattech*, v. 7, n. 6, 2003.

TSUJI, M. A new family of anion exchangers: mixed hydroxide carbonates of Bi³⁺ and divalent metals showing high selectivity for SeO₃²⁻. *Materials Research Bulletin*, v. 35, n. 13, 2000.

WANG, J.; CHEN, B. Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials. *Chemical Engineering Journal*, v. 281, p. 379–388, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715009420>.

Xu Z. P. 2007. Layered double hydroxide nanoparticles as cellular delivery vectors of supercoiled plasmid DNA. *International Journal of Nanomedicine*, 2 (2):163–174.

Zubair M. 2017. Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation. *Applied Clay Science*, 143: 279–292. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131717301655>.