



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE GEOLOGIA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO – TCC

**Avaliação da eficiência de barreiras geoquímicas utilizando HDL
no tratamento de drenagem ácida de mina sintética**

Trabalho de conclusão de curso apresentado por:

LÍVIA BEATRIZ OLIVEIRA FERREIRA

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

BELÉM – PA

2017



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE GEOLOGIA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO – TCC

**Avaliação da eficiência de barreiras geoquímicas utilizando HDL
no tratamento de drenagem ácida de mina sintética**

LÍVIA BEATRIZ OLIVEIRA FERREIRA

BELÉM – PA

2017

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

Ferreira, Livia Beatriz Oliveira, 1989-
Avaliação da eficiência de barreiras geoquímicas utilizando
HDL no tratamento de drenagem ácida de mina sintética / Livia
Beatriz Oliveira Ferreira. – 2017.
xviii, 71 f : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: José Augusto Martins Corrêa

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade
Federal do Pará, Instituto de Geociências, Faculdade de Geologia,
Belém, 2017.

1. Drenagem ácida de mina. 2. Calcário. 3. Hidrotalcita. I.
Título.

CDD 22 ed.: 628.16832



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE GEOLOGIA**

**Avaliação da eficiência de barreiras geoquímicas utilizando HDL
no tratamento de drenagem ácida de mina sintética**
Trabalho de conclusão de curso apresentado por:

LÍVIA BEATRIZ OLIVEIRA FERREIRA

Como requisito para à obtenção do Grau de Bacharel em Geologia

Data da Aprovação: 05/04/2017

Banca Examinadora:

Prof. José Augusto Martins Corrêa – Orientador
(Doutor em Geoquímica – UFPA)

Prof. Joel Buenano Macambira - Membro
(Doutor em Geologia – UFPA)

Msc Liliane Nogueira da Silva - Membro
(Mestre em Geologia e Petrologia-UFPA)

Dedico este trabalho a todos os meus familiares, em especial aos meus pais Marilene e Manoel, aos meus irmãos Ligia e Igor, ao meu esposo Anderson e ao meu primo Luís.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por toda a força concedida para que eu chegasse até o fim.

Agradeço a Nossa Senhora de Nazaré por todas as bênçãos alcançadas e toda força que fez chegar ao final do meu curso.

Aos meus pais Manoel e Marilene por todo amor, dedicação e incentivo para que eu conseguisse me formar. Agradeço em especial a minha mãe, mesmo não estando mais presente nesse momento, foi a partir dos ensinamentos deixados a mim, que consegui concluir está etapa.

Aos meus irmãos Lígia e Igor, que são os meus incentivos para sempre está estudando e fazendo o meu melhor.

Ao meu esposo Anderson por todo amor, dedicação, força, apoio e paciência. Sempre me ajudando nas horas mais difíceis e incentivando a não desistir.

Aos meus familiares pelo incentivo e amor. Em especial aos meus avós Manoel e Nazaré e minha tia Márcia, por toda a dedicação e auxílio quando mais precisei.

Ao Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa por ter aceitado me orientar e por seu auxílio ao longo do meu trabalho.

Agradeço ao meu companheiro de trabalho Jorge Eduardo pelo incentivo a mudarmos nosso norte, pelas discussões de trabalho e ajuda no laboratório.

Aos meus amigos de turma, em especial Ronny, Jamylle, Alan, Mozaniel e Raquel, por todos os anos de companheirismos, esforço e apoio para que esse momento se concretizasse.

Aos amigos de Curso, em especial, Ingrid, Tadeu, Ailton, Reinaldo, Quézia, Aline, Rômulo e Igor, pelas orientações e incentivos ao longo do curso.

Agradeço a minha grande amiga e irmã, Bruna Nogueira pelas orientações durante o curso, sempre me incentivando e encorajando para chegar até fim.

Ao meu amigo Helder Thadeu pelas dicas e disponibilidade em me ajudar nas horas mais difíceis.

A meu amigo Pablllo Henrique pela disponibilidade em me ajudar nas análises de DRX e por todos os anos de amizade.

Ao Laboratório de Hidroquímica e Análises Químicas, em especial os técnicos Leila e Natalino por todas as orientações recebidas.

A doutoranda Liliane, mestranda Leiliane e graduanda Josielle por sempre me ajudarem no laboratório e nas minhas análises.

Ao Laboratório de Geologia Isotópica do Instituto de Geociências, em especial à Natasha Pamplona que realizou e orientou nas minhas análises.

A todos os bolsistas do Laboratório de Microanálises do IG, em especial à Paula e Gisele, pelas análises e orientações ao meu trabalho.

A prof.^a Dra. Kelly das Graças Fernandes Dantas do Grupo de Espectrometria Analítica aplicada da Faculdade de Química, que possibilitou a realização de todas as análises de absorção atômica presentes neste trabalho. Em especial à doutoranda Bianca Silva da Fonseca Alves, que realizou minhas análises de absorção atômica, tendo paciência e disponibilidade de ajudar e ensinar.

A todos que contribuíram direta e indiretamente para que conseguisse concretizar meu sonho de ser Geóloga. **MUITO OBRIGADA!**

Não diga que a vitória está perdida. Tenha fé em Deus, tenha fé na vida. Tente outra vez!
Raul Seixas

RESUMO

A drenagem ácida de mina (DAM) é um dos principais problemas ambientais causados pela atividade mineradora de carvão e minério sulfetado. Sua formação ocorre quando grandes quantidades de rochas e/ou terra contendo sulfetos é exposta à superfície. Essas rochas reagem com a água e ar formando a drenagem ácida, essa reação pode ser acelerada com a presença de bactérias. A partir da geração da DAM, o fluido formado penetra no solo podendo contaminar águas subterrâneas e superficiais, solo e vegetação. Devido a isso várias pesquisas estão desenvolvidas voltadas para o tratamento da DAM, utilizando-se de várias técnicas. Uma dessas técnicas é a neutralização e precipitação, que consistem em elevar o pH da DAM para que ocorra a neutralização e precipitando dos metais pesados. Neste contexto esse trabalho tem como proposta a utilização de calcário e hidrotalcita sintética na neutralização da DAM. Além da adsorção do sulfato pela hidrotalcita. O trabalho consistiu no preparo da DAM sintética e na síntese da hidrotalcita (coprecipitação) para posterior tratamento da DAM. O primeiro experimento realizado teve como objetivo analisar qual razão Calcário/DAM é mais eficiente na neutralização da DAM sintética. O segundo experimento teve como objetivo avaliar a adsorção e neutralização da DAM sintética, esse experimento se deu em duas etapas: na primeira etapa utilizaram-se diferentes volumes de DAM sintética e 0,5 g de hidrotalcita calcinada a 500 °C por 2 horas e na segunda etapa experimento utilizou diferentes volumes de DAM e 1 g de calcário e 0,5 g de hidrotalcita calcinada a 500 °C por 2 horas. Os parâmetros utilizados para verificar a eficiência da barreira geoquímica foram pH, Condutividade Elétrica, ICP MS-Quadrupolo, Ferro Total por Espectrofotometria, Espectrometria de Absorção Atômica e Cromatografia, bem como os precipitados foram analisados por Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Em relação ao experimento de neutralização a razão Calcário/DAM de 1g/100 mL foi a mais eficiente, atingindo níveis de acima do limite mínimo permitido (LMP) na primeira hora de tratamento. Esta razão calcário/DAM também se mostrou eficiente na redução de condutividade elétrica. Os ensaios de adsorção e neutralização com HDL e HDL+ calcário também mostraram influência positivas nos valores de pH e condutividade elétrica. O pH das amostras tratadas atingiram valores acima do limite mínimo permitido (LMP) estabelecido pela resolução 430/2011 do CONAMA para efluentes. Os processos de adsorção e neutralização foram eficientes na remoção dos metais pesados que constituíam a DAM sintética. Para as concentrações de Cu, Cr, Fe, Ni e Zn, houve uma redução de 100%. O Mn não sofreu mudança de concentração. O ânion SO_4^{2-} foi removido totalmente no experimento com HDL nos volumes 25 e 55 mL e utilizando HDL+ calcário no volume 25 mL. Ressalta-se que no

experimento de adsorção e neutralização o HDL apresentou melhores resultados no tratamento da DAM do que quando misturado com calcário.

Palavras-chave: Drenagem ácida de mina. Calcário. Hidrotalcita. Neutralização e Precipitação.

ABSTRACT

Acid mine drainage (DAM) is one of the major environmental problems caused by the mining activity of coal and sulfide ore. Its formation occurs when large amounts of rocks and / or earth containing sulfides are exposed to the surface. These rocks react with water and air forming acid drainage, this reaction can be accelerated with the presence of bacteria. After the generation of DAM, the formed fluid penetrates the soil and can contaminate groundwater and surface water, soil and vegetation. Due to this several researches are developed aimed at the treatment of AMD, using several techniques. One of these is the neutralization and precipitation, which consists in raising the pH of the DAM so that neutralization occurs, thus precipitating the heavy metals. In this context, this work proposes the use of limestone and synthetic hydrotalcite in the neutralization of AMD. Besides adsorption of sulfate by hydrotalcite. The work consisted of the preparation of the synthetic DAM and the synthesis of hydrotalcite (coprecipitation) for subsequent treatment of AMD. The first experiment was carried out to analyze which Limestone / DAM ratio is most efficient in the neutralization of synthetic DAM. The second experiment had the objective of evaluating the adsorption and neutralization of synthetic DAM. This experiment was carried out in two stages: in the first stage different volumes of synthetic DAM and 0.5 g of calcined hydrotalcite were used at 500 °C for 2 hours and Second stage experiment used different volumes of AMD and 1 g of limestone and 0.5 g of calcined hydrotalcite at 500 °C for 2 hours. The parameters used to verify the efficiency of the geochemical barrier were pH, Electrical Conductivity, ICP MS-Quadrupole, Total Iron by Spectrophotometry, Atomic Absorption Spectrometry and Chromatography, as well as the precipitates were analyzed by X-ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy. In relation to the neutralization experiment, the Limestone / DAM ratio of 1 g / 100 mL was the most efficient, reaching levels above the minimum allowed limit (LMP) in the first hour of treatment. This limestone/DAM ratio was also efficient in the reduction of electrical conductivity. The adsorption and neutralization tests with HDL and HDL + limestone also showed positive influence on pH and electrical conductivity values. The pH of the treated samples reached values above the minimum permitted limit (LMP) established by resolution 430/2011 of CONAMA for effluents. The adsorption and neutralization processes were efficient in the removal of the heavy metals that constituted the synthetic DAM. For the concentrations of Cu, Cr, Fe, Ni and Zn, there was a reduction of 100%. Mn did not change concentration. The SO_4^{2-} anion was totally removed in the experiment with HDL at 25 and 55 mL volumes and using HDL + limestone in the 25 mL

volume. It is noteworthy that in the adsorption and neutralization experiment HDL presented better results in the treatment of AMD than when mixed with limestone.

Keywords: Acid mine drainage, Limestone, Hydrotalcite, Neutralization and Precipitation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Aspectos e impactos ambientais da mineração e processamento mineral associado ao meio físico.....	1
Figura 2- Principais processos associados à geração de drenagens ácidas.....	6
Figura 3- Representação esquemática da estrutura dos HDL (M_{2+}/M_{3+} é Mg e Al (3:1).....	13
Figura 4- Representação esquemática dos domínios contendo água nos HDL.....	16
Figura 5- Curvas de análise termogravimétrica (–) e derivada da curva (- - -) para HDL de Mg-Al-CO ₃	18
Figura 6- Esquema Representando do ‘efeito memória’.....	19
Figura 7- Representação esquemática da estrutura em dupla camada idealizada por Feitknecht.....	20
Figura 8- Representação esquemática dos possíveis mecanismos de sorção em HDL.....	23
Figura 9- Fluxograma das atividades realizadas.....	25
Figura 10- Síntese do hidróxido duplo lamelar pelo método de coprecipitação.....	26
Figura 11- Ensaio de neutralização.....	32
Figura 12- Ensaio com diferentes volumes de DAM e 0,5 g de HDL-50.....	33
Figura 13- Ensaio com diferentes volumes de DAM e 1 g de calcário e 0,5g de HDL-500...35	35
Figura 14- Difractogramas das amostras HDL-I, HDL-II, HDL-III e HDL-IV referente à hidrotalcita sintetizada. Notar as reflexões basais bem desenvolvidas, mostrando um padrão típico para HDL.....	36
Figura 15- Curvas de análise termogravimétrica para o HDL-I.....	38
Figura 16- A e B) Representam as micrografias dos HDL III e HDL IV sem calcinação. C e D) Representam as micrografias dos HDL III e HDL IV calcinados.....	39
Figura 17- Espectro de EDS dos HDLs não calcinados.....	40

Figura 18- Difratoograma do calcário utilizado na neutralização da DAM sintética. Cal: calcita. Qtz: Quartzo.....	41
Figura 19- Experimento de neutralização utilizando calcário. Notar a variação do pH com o tempo.....	43
Figura 20- Experimento de neutralização utilizando calcário e condutividade elétrica como parâmetro.....	44
Figura 21- Variação do pH da DAM após o tratamento das amostras com diferentes razões DAM/HDL-500 ao longo do ensaio de neutralização.....	46
Figura 22- Variação da condutividade elétrica ao longo do tempo do tratamento com diferentes razões DAM/HDL-500.....	47
Figura 23- Concentração de cobre na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500. Limite máximo permitido (LMAP).....	48
Figura 24- Concentração de chumbo na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500 Limite máximo permitido (LMAP).....	48
Figura 25- Concentração Cromo na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500. Limite máximo permitido (LMAP).....	49
Figura 26- Concentração de ferro na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500. Limite máximo permitido (LMAP).....	50
Figura 27- Concentração de manganês na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500. Limite máximo permitido (LMAP).....	50
Figura 28- Concentração de níquel na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500. Limite máximo permitido (LMAP).....	51
Figura 29- Concentração de sulfato na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500. Limite máximo permitido (LMAP).....	52
Figura 30- Concentração de zinco na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500. Limite máximo permitido (LMAP).....	52

Figura 31- Difratogramas do HDL antes do tratamento da DAM e dos minerais precipitados das amostras 25 HDL, 55 HDL, 100 HDL e 300 HDL após tratamento. Ccp: calcopirita. Pyrt: piroaurita. Scht: estictita.....	53
Figura 32- A B, C) Morfologia das amostras 25 HDL, 55 HDL e 100 HDL denominada “Favo de mel”. D) Morfologia da amostra 300 HDL como aglomerados.....	54
Figura 33- EDS das amostras tratadas com HDL comprovando a precipitação dos metais e sulfato presentes na DAM. A) 25 HDL. B) 55 HDL. C) 100 HDL e D) 300 HDL.....	55
Figura 34- Variação do pH da DAM nas amostras ao longo do ensaio de neutralização em diferentes razões DAM/HDL-500+C.....	57
Figura 35- Variação da condutividade elétrica ao longo do tempo do tratamento da DAM com diferentes razões DAM/HDL-500+C.....	58
Figura 36- Concentração de cobre na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500+C. Limite máximo permitido (LMAP).....	59
Figura 37- Concentração de chumbo na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500+C. Limite máximo permitido (LMAP).....	60
Figura 38- Concentração de cromo na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500+C. Limite máximo permitido (LMAP).....	60
Figura 39- Concentração de ferro na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500+C. Limite máximo permitido (LMAP).....	61
Figura 40- Concentração de manganês na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500+C. Limite máximo permitido (LMAP).....	62
Figura 41- Concentração de níquel na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500+C. Limite máximo permitido (LMAP).....	62
Figura 42- Concentração de sulfato na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500+C. Limite máximo permitido (LMAP).....	63

- Figura 43- Concentração de zinco na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500+C. Limite máximo permitido (LMAP).....64
- Figura 44- Difractogramas do HDL-500+calcário antes do tratamento da DAM e dos minerais observados nas amostras 25 HDL+C, 55 HDL+C, 100 HDL+C e 400 HDL+C após tratamento. Ccp: calcopirita. Pyrt: piroaurita. Scht: estictita.....65
- Figura 45- A, B, C e D) Morfologia das amostras 25 HDL+C, 55 HDL+C, 100 HDL+C e 400 HDL+C denominada “Favo de mel”. E) Precipitação de calcita na amostra 400 HDL+C.....66
- Figura 46: EDS das amostras tratadas com HDL+C comprovando a precipitação dos metais e sulfato presentes na DAM. A) 25 HDL+C. B) 55 HDL+C. C) 100 HDL+C e D) 400 HDL+C.....67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores em gramas dos elementos utilizados na preparação da DAM sintética.....	29
Tabela 2- Os parâmetros operacionais do equipamento ICP-MS- quadruplo.....	30
Tabela 3- Parâmetros instrumentais usados na determinação de Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni e Zn por FAAS.....	31
Tabela 4- Siglas adotadas para o ensaio I.....	34
Tabela 5- Siglas adotadas para o ensaio II.....	35
Tabela 6: Valores de 2θ e da distancias interplanares d para o difratogramas da figura 14 e os valores de referência (Santos 2009).....	37
Tabela 7- Composição química média em percentual de massa obtida pela técnica de EDS dos HDLs não calcinados.....	40
Tabela 8- Concentração dos metais pesados presentes na DAM sintética.....	42
Tabela 9: Características das amostras de DAM sintética, antes e depois do tratamento com HDL -500.....	45
Tabela 10- Características das amostras de DAM sintética, antes e depois do tratamento com HDL-500 e calcário.....	56

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
EPÍGRAFE	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	x
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	xii
LISTA DE TABELAS	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)	5
3.1.1 Neutralização e Precipitação	9
3.1.2 Calcário	10
3.2 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	11
3.2.1 Estrutura das argilas aniônicas	12
3.2.2 Natureza dos cátions	14
3.2.3 Natureza dos ânions	15
3.2.4 Propriedades principais	17
3.2.4.1 Estabilidade térmica.....	17
3.2.4.2 Capacidade de troca iônica.....	18
3.2.4.3 Porosidade e área superficial.....	19
3.2.4.4 Efeito memória.....	19
3.2.5 Métodos de síntese	20
3.2.5.1 Método do Sal-Base.....	21
3.2.6 Aplicações	22
3.2.6.1 Adsorventes e trocadores aniônicos.....	22

4 MATERIAIS E ETAPA EXPERIMENTAL	25
4.1 SÍTESE DO HDL DO SISTEMA Mg-Al-CO ₃	25
4.1.1 Tratamento térmico - calcinação	27
4.1.2 Caracterização do HDL	27
4.1.2.1 Difração de Raio X.....	27
4.1.2.2 Análises térmicas (ATG/ATD).....	27
4.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	28
4.1.3 Caracterização do Calcário	28
4.1.3.1 Difração de Raio X.....	28
4.2 PREPARAÇÃO DA DAM SINTÉTICA	29
4.2.1 Caracterização da drenagem ácida	30
4.2.1.1 Ferro Total por Espectrofotometria.....	30
4.2.1.2 ICP MS-Quadrupolo.....	30
4.2.1.3 Cromatografia.....	31
4.2.1.4 Espectrometria de absorção atômica.....	31
4.3 NEUTRALIZAÇÃO DA DAM SINTÉTICA	32
4.3.1 Ensaio de adsorção e neutralização	32
4.4. ENSAIOS DE ADSORÇÃO E NEUTRALIZAÇÃO COM HDL E CALCÁRIO	32
4.4.1 Ensaio I: ensaios de adsorção e neutralização com HDL	33
4.4.2 Ensaio II: ensaios de adsorção e neutralização com HDL e calcário	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO HDL	36
5.1.1 Difração de Raio X	36
5.1.2 Análise termogravimétrica	37
5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura	38
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CALCÁRIO	41
5.3 CARACTERIZAÇÃO DA DAM SINTÉTICA	42

5.4 ENSAIOS DE NEUTRALIZAÇÃO.....	42
5.4.1 Variações do pH e Condutividade Elétrica.....	42
5.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO E NEUTRALIZAÇÃO COM HDL E CALCÁRIO.....	44
5.5.1 Ensaio I: adsorção e neutralização com HDL.....	44
5.5.1.1 Efeito do pH.....	45
5.5.1.2 Efeito da condutividade elétrica.....	46
5.5.1.3 Remoção dos metais pesados e sulfato.....	47
5.5.1.4 Caracterização do precipitado.....	53
5.5.2 Ensaio I: adsorção e neutralização com HDL + Calcário.....	56
5.5.2.1 Efeito do pH.....	57
5.5.2.2 Efeito da condutividade elétrica.....	58
5.5.2.3 Remoção dos metais pesados e sulfato.....	59
5.5.2.4 Caracterização do precipitado.....	64
6 CONCLUSÕES.....	68
REFERÊNCIAS.....	69

1 INTRODUÇÃO

A mineração é um dos setores básicos da economia. Sua instalação usualmente proporciona à comunidade localizada em sua área de influência, o aumento da oferta de emprego e renda, a disponibilidade de bens e serviços, a arrecadação de impostos e a melhoria da qualidade de vida (Borma & Soares 2002).

Em contrapartida, muitas vezes, significa alterações indesejáveis na paisagem e nas condições ambientais. A superação da contradição representada pelos benefícios e custos ambientais associados à instalação de um empreendimento mineral é um dos desafios mais importantes a serem solucionados no início do século XXI (Borma & Soares 2002).

Alguns dos principais aspectos e impactos ambientais decorrentes das atividades de mineração que deverão ser gerenciados e incorporados aos métodos de produção mais limpa estão representados esquematicamente na Figura 1. Dentre estes, o impacto associado à contaminação de corpos hídricos superficiais e subterrâneos pelas denominadas Drenagens Ácidas de Mina (DAM), são provavelmente um dos mais significativos (Van Huyssteen, 1998 apud Borma & Soares 2002).

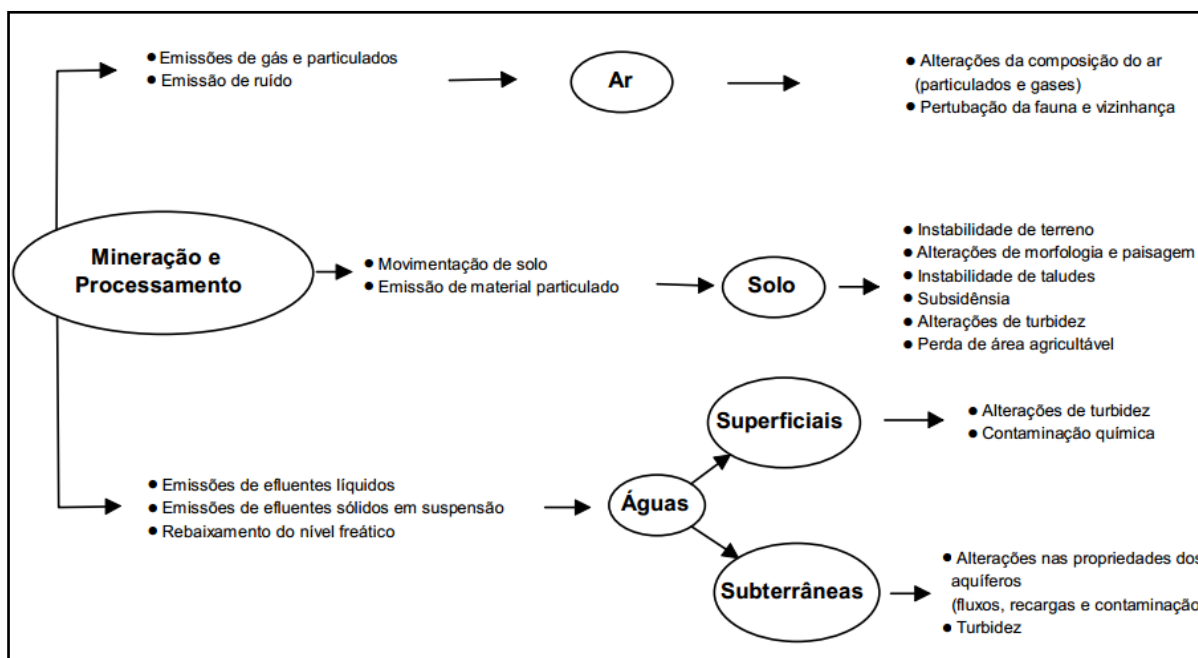


Figura 1- Aspectos e impactos ambientais da mineração e processamento mineral associado ao meio físico.

Fonte- Borma & Soares (2002).

A Drenagem Ácida Mina (DAM) ocorre como resultado da oxidação natural de minerais sulfetados, contidos em rochas, quando são expostos a ação combinada de água e oxigênio da atmosfera. A velocidade de geração da DAM pode ser acelerada pela atividade bacteriana. A DAM contém íons metálicos dissolvidos (As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Cr, Mn, Mg, etc) em composições e concentrações que dependem de condições geológicas específicas. As múltiplas combinações de acidez e íons metálicos fazem com que cada efluente de mineração seja único e, portanto, o tratamento adequado varie de acordo com cada caso (Machado 2007).

Os métodos de controle da DAM podem ser classificados em preventivos e mitigatórios. Os métodos preventivos são: remoção/isolamento dos sulfetos, exclusão do oxigênio por cobertura de água, exclusão do oxigênio por cobertura seca, aditivos alcalinos e emprego de bactericidas. Esses procedimentos consistem em evitar que ocorra a oxidação do sulfeto metálico e, conseqüentemente, evitar a geração das águas ácidas. Já as formas de mitigação dos efeitos da DAM estão subdivididas em métodos de contenção e remediação. Os métodos de contenção são a prevenção do fluxo de água, as paredes reativas porosas e a disposição em estruturas de contenção. Os métodos de remediação estão subdivididos em sistemas ativos e passivos. Os métodos ativos são a neutralização/precipitação, a adsorção/troca iônica, a osmose reversa e a eletrodialise. Já os sistemas passivos são os filtros de calcário, os drenos anóxicos de calcário, as barreiras permeáveis reativas, os banhados construídos e os reatores de fluxo vertical (Machado 2007).

As soluções ácidas geradas por DAM, à medida que penetram nas rochas e nos solos, podem solubilizar alguns elementos químicos presentes, podendo assim contaminar águas superficiais como rios, riachos e/ou águas subterrâneas. Os poluentes da drenagem ácida de mina afetam a qualidade da água, baixando o pH, reduzindo a alcalinidade natural, aumentando a dureza total e acrescentando quantidades indesejáveis de ferro, manganês, alumínio, sulfatos e, eventualmente, outros metais pesados. Estas fontes permanecem ativas por décadas e até mesmo por séculos após a sua produção (Luca 1991, Kontopoulos 1998 apud Machado 2007).

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) são também chamados de argilas aniônicas. Atualmente, o termo Hidróxido Duplo Lamelar tem sido utilizado com maior frequência e na literatura, esses compostos também são denominados como “compostos do tipo hidrotalcita”. As argilas aniônicas são minerais descritos por mineralogistas desde o início do século XX

apresentando uma grande diversidade de nomes de acordo com a composição e o tipo desses minerais, tais como: hidrotalcita (hidroxicarbonato de magnésio e alumínio), piroaurita (hidroxicarbonato de magnésio e ferro), dentre outras. De forma geral, esses materiais, sintéticos ou naturais, são formados por camadas de hidróxidos duplos contendo espécies aniônicas no domínio interlamelar (Cardoso 2002).

Uma grande quantidade de HDL naturais e sintéticos contendo diferentes cátions metálicos tem sido estudada. Diversas combinações de cátions divalentes e trivalentes, com a variação da proporção entre os mesmos e métodos de síntese, foram utilizados para sintetizar os HDLs. Suas principais características são estabilidade térmica, capacidade de troca iônica, porosidade e área superficial e “efeito memória”. A partir dessas características há variedade de aplicações do HDL como adsorventes, trocadores iônicos, estabilizadores poliméricos, catalisadores, suportes catalíticos, desenvolvimento de compósitos para a obtenção de matrizes adequadas à liberação controlada de medicamentos e fármacos, dentre outras (Cardoso 2002).

Diante dos problemas causados pela Drenagem Ácida de Mina, este trabalho tem como finalidade avaliar a eficiência de barreiras geoquímicas constituídas de calcário e hidrotalcita em diferentes proporções na neutralização de Drenagem Ácida de Mina sintética.

2 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a eficiência de barreiras geoquímicas constituídas de calcário e hidrotalcita em diferentes proporções na neutralização e adsorção de elementos da Drenagem Ácida de Mina sintética.

Os objetivos específicos são:

- Determinar as condições ideais no processo de neutralização da DAM sintética, através dos materiais: calcário, HDL e HDL + calcário e;
- Avaliar a capacidade de adsorção do HDL na remoção do sulfato.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)

O termo Drenagem Ácida de Mina (DAM) provém do inglês “*Acid Mine Drainage (AMD)*” ou “*Acid Rock Drainage (ARD)*”.

Conceitua-se DAM como sendo o resultado da oxidação natural de minerais sulfetados quando expostos à ação combinada da água e oxigênio, na presença de bactérias (Mello e Abrahão, 1998; Kontopoulos, 1998 apud Menezes *et al.* 2004).

Segundo Kontopoulos (1998 apud Menezes *et al.* 2004) a DAM é o resultado de uma série complexa de reações químicas envolvendo: a) Geração de ácido sulfúrico em função da oxidação de sulfetos, cuja taxa pode ser acelerada pela ação de microrganismos e b) Consumo do ácido pelos componentes alcalinos, resultando na precipitação de hidróxidos metálicos e óxi-hidróxidos.

Os minerais sulfetados responsáveis pela DAM, geralmente, estão presentes em minérios de carvão ou minérios de níquel, chumbo, zinco, cobre, urânio, ouro e prata. Entretanto, a drenagem ácida não é um problema exclusivo das atividades de mineração e pode ocorrer em qualquer operação que resulte em grande movimentação de terra e rochas que contenham minerais sulfetados como, por exemplo, em construções de estradas, túneis, barragens e aeroportos (Mello *et al.* 2014). A Figura 2 apresenta um diagrama dos principais processos associados à geração de DAM.

A DAM ocorre significativamente quando são satisfeitas simultaneamente as seguintes condições (Hutchinson & Ellison 1992 apud Borma & Soares 2002):

- O resíduo contém sulfetos em quantidade suficiente para reagir química e biologicamente, gerando ácido em volume e velocidade maior que aquela pela qual pode ser neutralizado pelos alcalis presentes no meio;
- As propriedades físicas dos resíduos são tais que permitem a infiltração de água e oxigênio em quantidade suficiente para promover a ocorrência de reações químicas e biológicas;

- O clima é úmido o bastante para que a água da chuva se infiltre e percole através do resíduo e/ou o resíduo esteja localizado em uma área exposta às águas que o atravessam, transportando a drenagem ácida ao meio ambiente.

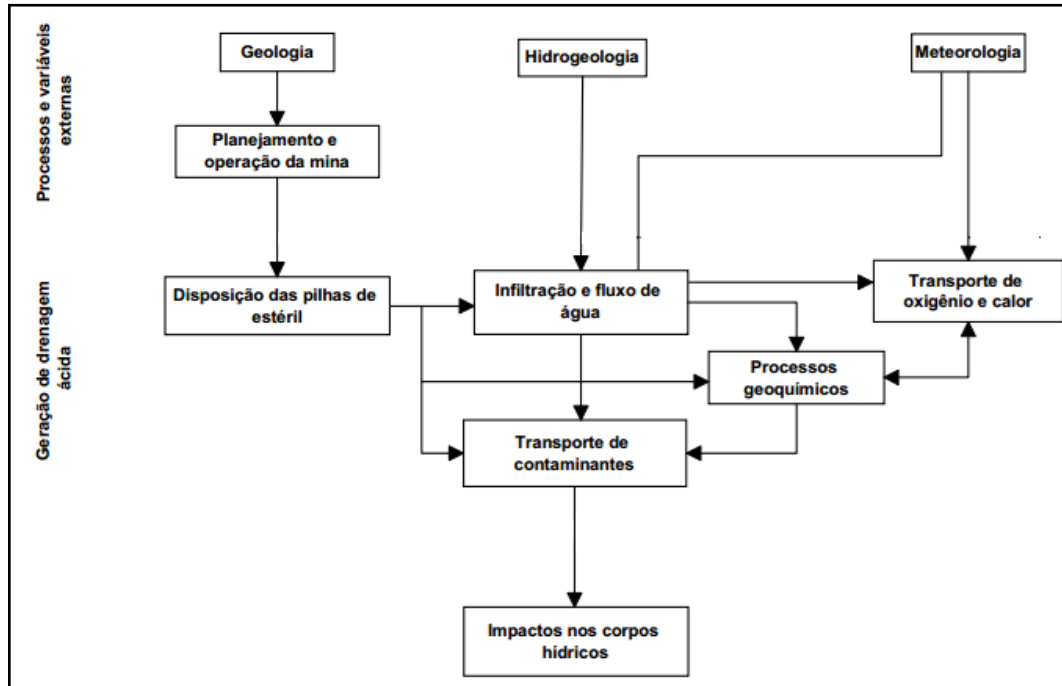
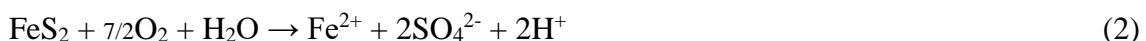


Figura 2- Principais processos associados à geração de drenagens ácidas.
Fonte: Modificado de Borma & Soares (2002).

A geração da DAM ocorre conforme descrito por Stum and Morgan (1981 apud Schneider 2006) através da equação clássica da oxidação da pirita (1):



Sendlein *et al.* (1983 apud Schneider 2006) reportam os efeitos da DAM sobre ecossistemas de rios e córregos, evidenciados pelo aumento da acidez que reflete a oxidação dos íons férricos e a diminuição do oxigênio dissolvido, com concomitante liberação de metais pesados ao ambiente. Segundo Lagreca *et al.* (2002 apud Schneider, 2006), a fase inicial deste processo é predominantemente química ($\text{pH} > 4,5$), e a pirita é convertida quimicamente a sulfato ferroso, dissocia-se em íons Fe^{2+} e SO_4^{2-} na medida em que se forma (2).



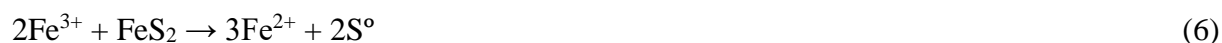
O íon ferroso produzido (Fe^{2+}) pode ser oxidado quimicamente para íon férrico em ambiente com pH entre 4,5 a 3,5 (3):



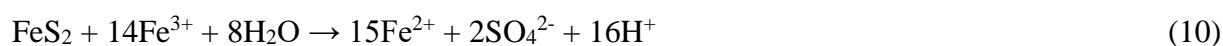
É neste ponto que as bactérias quimiolitotróficas acidófilas como o *Thiobacillus ferrooxidans*, passam a desempenhar um papel fundamental no processo, catalisando as reações de oxidação que podem ser aceleradas em até 106 vezes, sendo fundamental o controle do pH no comportamento das reações. Nestes termos, considerando o $\text{pH} > 3$ que define o início da precipitação dos hidróxidos de ferro (4), ou o $\text{pH} < 3$ onde a oxidação direta dos metais sulfetados toma lugar pela conversão do Fe^{+3} ao Fe^{+2} (5) (Lagrecia *et al.* 2002 apud Schneider, 2006).



De outra forma, o enxofre elementar resultante da oxidação da pirita, e outros sulfetos, pode ser oxidado tanto pelo íon férrico quanto pelo oxigênio, onde o S° produzido é convertido a sulfato pelo *Thiobacillus thiooxidans* e M é um metal bivalente (6 e 7) (Lagrecia *et al.* 2002 apud Schneider, 2006).



O Fe^{2+} então produzido é submetido a uma nova ação microbiana por *Thiobacillus ferrooxidans*, estabelecendo um ciclo em que o Fe^{3+} , formado por ação microbiana, reage com a pirita (equações 8, 9 e 10) (Lagrecia *et al.* 2002 apud Schneider, 2006):



O ciclo permanece até que toda pirita acessível aos agentes de reação tenha sido consumida através de reações que resultam no caráter ácido do meio, levando conseqüentemente ao aumento da solubilização de metais pesados como o ferro, alumínio, cobre, chumbo, cromo, manganês, mercúrio, níquel e zinco (geralmente associados a minerais sulfetados) (Schneider 2006).

Todavia, deve-se destacar que para um efluente apresentar concentrações significativas de metais, o pH não precisa estar necessariamente baixo, havendo muitos exemplos de águas neutras (pH 6 a 7) contendo altas concentrações de elementos como Mn, Zn, Cd (Jones 1998 apud Schneider 2006).

De acordo com Kontopoulos (1998 apud Schneider 2006), os métodos de tratamento de DAM se classificam em três categorias: métodos preventivos, de controle da migração e remediação. O Quadro 1 apresenta um resumo geral dos métodos aplicados.

Quadro 1-Métodos de controle da drenagem ácida de minas.

Sistemas Aplicáveis ao Controle de DAM	
Métodos Preventivos	Remoção/Isolamento de sulfetos Exclusão de oxigênio por cobertura de água Exclusão de oxigênio por cobertura seca Aditivos Alcalinos Bactericidas
Métodos de contenção	Prevenção de Fluxo de água Paredes reativas porosas Disposição em estruturas de contenção
Métodos de Remediação	Sistemas Ativos Neutralização/Precipitação (hidróxidos ou sulfetos) Adsorção/Troca Iônica Osmose Reversa Eletro Diálise Sistemas Passivos Filtros Aeróbicos de Calcário Dreno Anóxico de Calcário Barreira Permeável Ativa Banhado Construído ‘Wetland’ Reator de Fluxo Vertical

Fonte: Schneider (2006).

Nos métodos preventivos, o objetivo é cessar ou reduzir drasticamente a taxa de acidificação. Isso pode ser feito reduzindo o contato dos sulfetos com a água e/ou oxigênio, eliminando as bactérias responsáveis pela catalisação das reações ou controlando outros fatores que influenciam as reações (Schneider 2006).

Os métodos de contenção têm a função de evitar ou ao menos reduzir a emissão de DAM para o meio ambiente. Sabe-se que muitas vezes esta emissão não pode ser evitada, mas pode ser minimizada (Schneider 2006).

Os métodos de remediação consistem em coletar e tratar a drenagem ácida de mina, eles podem ser ativos ou passivos. Os métodos ativos são aqueles que requerem uma dosagem contínua de reagentes químicos e/ou um alto controle operacional de equipamentos, demandando em uma infraestrutura para manter as operações necessárias. Os sistemas de tratamento passivo de DAM são aqueles que dispensam a contínua adição de reagentes, apresentando condições de operações mais fáceis (Schneider 2006).

Segundo Borma (2006) dois aspectos assumem grande importância quando da avaliação dos impactos na qualidade da água causados pela geração de drenagem ácida: a) o fato de que o impacto não fica restrito à área minerada, contaminando cursos d'água superficiais e subterrâneos e áreas circunvizinhas ao empreendimento e b) à reação química envolvida no processo é lento, o que implica que o fenômeno pode ocorrer durante anos, mesmo depois de esgotado o depósito mineral.

3.1.1 Neutralização e precipitação

O tratamento ativo da DAM, pela neutralização de efluente e precipitações dos metais tem sido uma das técnicas mais aplicadas. Segundo Possa & Santos (2003) devido às múltiplas combinações de acidez e de constituintes metálicos presentes, cada drenagem ácida é única e o seu tratamento mais adequado pode variar amplamente de lugar para lugar.

Segundo Schneider (2006) o método de tratamento ativo por processo de neutralização e precipitação fundamenta-se no fato de que em certas condições de pH, os metais passam do estado solúvel para a forma de hidróxidos (insolúveis), quando podem formar flocos que passam a precipitar.

Os principais reagentes para a neutralização utilizados no tratamento de drenagens ácidas são: calcário; cal hidratada; cal virgem; barrilha; soda cáustica (sólida e em solução a 20 e 50% v/v) e amônia. Cada reagente possui características intrínsecas que o qualificam como mais ou menos eficiente para uma condição específica de tratamento do efluente. A melhor escolha entre eles depende de fatores técnicos e econômicos (Schneider 2006).

Os principais fatores técnicos incluem: acidez do efluente; vazão do efluente; espécies e concentrações dos metais presentes e qualidade desejada do efluente final.

Os principais fatores econômicos a considerar são: preço dos reagentes; custo operacional; investimento inicial em máquinas e equipamentos; número de anos necessários para o tratamento; taxa de retorno e fatores de risco. Para Possa & Santos (2003) o primeiro passo do tratamento consiste em neutralizar a acidez da drenagem com a adição de uma quantidade de álcalis suficiente para elevar o pH e fornecer íons hidroxila (OH^-) para reagir com os íons metálicos dissolvidos na água. São assim formados hidróxidos metálicos insolúveis que precipitam e a seguir são removidos do efluente.

O pH requerido para precipitar a maioria dos metais da água varia no intervalo de 6 a 9; são exceções o hidróxido férrico que precipita em pH ácido, em torno de 3,5 e o hidróxido de alumínio, próximo a 5,5 (Schneider 2006).

3.1.2 Calcário

Estudos realizados por Skousen *et al.* (1998 apud Machado 2007) indicam que certos tipos de aditivos alcalinos podem controlar a DAM. O controle pode ser dividido em diversas categorias, incluindo:

- a) mistura com material potencialmente produtor de ácido para neutralizar, retardar ou, em alguns casos, prevenir a oxidação da pirita;
- b) incorporado como camadas estratificadas em intervalos específicos com o rejeito;
- c) aplicado como valas ou funis, para criar um canal condutor de águas subterrâneas através da mina a ser recuperada;
- d) aplicado perto das superfícies para aumentar o crescimento de plantas e criar uma umidade que será carregada para as camadas mais profundas do solo;
- e) aplicado como uma capa química para criar terra não cultivada (seja na superfície ou no chão da mina).

Dentre os aditivos alcalinos, os mais utilizados para a neutralização da DAM são o óxido de cálcio (CaO)(Cal), hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Cal hidratada), hidróxido de sódio (NaOH) (Soda cáustica), carbonato de cálcio (CaCO_3)(Calcário), carbonato de sódio (NaCO_2)(Barrilha) ou uma combinação destes reagentes (Machado 2007).

O calcário tem sido empregado por décadas para elevar o valor do pH e precipitar metais dissolvidos na água. É o reagente mais barato, mais seguro e de mais fácil manuseio.

Infelizmente, sua aplicação fica limitada pela baixa solubilidade em meio aquoso e diminuição progressiva da reatividade, pois tende a ficar recoberto por uma camada de hidróxido férrico. A neutralização da acidez ocorre de acordo com as reações 11 e 12 (Machado 2007):



Além de produzir alcalinidade, o CaCO_3 parece afetar a estabilidade da pirita. Caruccio e Geidel (1995 apud Machado 2007) relatam que os materiais que contém calcário podem inibir a oxidação da pirita. Também Evangelou e Zhang (1995 apud Machado 2007) demonstram que, sob determinadas condições, pode haver a precipitação de hidróxidos férricos sobre a superfície dos cristais da pirita. Supõe-se que esse fenômeno de encapsulação dos cristais seja responsável pela estabilização do sulfeto, diminuindo, de maneira considerável, a taxa de oxidação da pirita. Kontopoulos *et al.* (1996 apud Machado 2007) em seu estudo de previsão, prevenção e remediação da DAM, sugere o CaO e o CaCO_3 , como as melhores opções para a neutralização da acidez.

Segundo Doye e Duchesne (2003 apud Machado 2007), a adição de materiais alcalinos poderá aumentar o pH, reduzindo a proliferação de bactérias, fixando metais e reduzindo a atividade do Fe^{3+} via precipitação de hidróxidos de ferro.

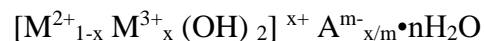
3.2 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Segundo Cavani *et al.* (1991) as argilas podem ser divididas em duas classes: argilas catiônicas (ou argilominerais), abundantes na natureza, e argilas aniônicas (ou hidróxidos duplos lamelares- HDLs) mais raras na natureza, porém de síntese bastante simples e economicamente viável em escala laboratorial ou industrial.

O termo de Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) é utilizado para designar os hidróxidos lamelares sintéticos ou naturais com dois tipos de cátions metálicos nas principais camadas e domínios interlamelar contendo espécies aniônicas. (Martin & Pinnavaia, 1986 apud Roy; Forano; Besse 2001).

Para Crepaldi & Valim (1998) as argilas aniônicas minerais são relativamente raras e associadas a formações metamórficas. Estes minerais também ocorrem em depósitos salinos, o que demonstra que altas temperaturas e pressões não são absolutamente necessárias para sua formação.

Segundo Crepaldi & Valim (1998) os HDLs foram sintetizados pela primeira vez em 1933 por Feitknecht, baseado na precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos com uma base. Estes compostos podem ser representados pela fórmula geral:



Onde: M^{2+} representa um cátion metálico divalente: Mg, Ni, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ca.

M^{3+} representa um cátion trivalente: Al, Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Sc, Ga.

A^{m-} representa um ânion intercalado com carga m^- : CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , etc

x = razão molar $M^{III}/(M^{II} + M^{III})$ e pode ter valores de 0,1 a 0,5.

n = estado de hidratação do HDL

3.2.1 Estrutura das argilas aniônicas

Segundo Cavani *et al.* (1991) para compreender a estrutura destes compostos é necessário iniciar-se a partir da estrutura da brucita, $Mg(OH)_2$, onde o octaedro de Mg^{2+} (6 vezes coordenados para OH^-) compartilha as bordas para formar folhas infinitas. Estas folhas são empilhadas umas sobre as outras e são mantidas por ligações de hidrogênio.

As lamelas da brucita são neutras, com os cátions magnésio localizados no centro de octaedros, que possuem em seus vértices ânions hidroxila. Estes octaedros compartilham arestas formando uma estrutura como a mostrada na Figura 3. Com a substituição de cátions divalentes por trivalentes nestas camadas, obtêm-se uma lamela positivamente carregada, mas com estrutura idêntica à da lamela da brucita. Estas lamelas para serem estabilizadas necessitam da presença de ânions interlamelares (Crepaldi & Valim 1998).

O domínio interlamelar dos hidróxidos duplos lamelares se constitui essencialmente de moléculas de água e ânions. Um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, pode ocupar este domínio (Crepaldi & Valim 1998).

Os ânions e as moléculas de água localizados na região interlamelar são arranjados de maneira desordenada, sendo livres para se moverem através da quebra e formação de ligações com as lamelas. Os átomos de oxigênio das moléculas de água e dos grupos CO_3^{2-} , por exemplo, são distribuídos ao redor do eixo de simetria que passa através dos grupos hidroxila da lamela (Cavani *et al.* 1991).

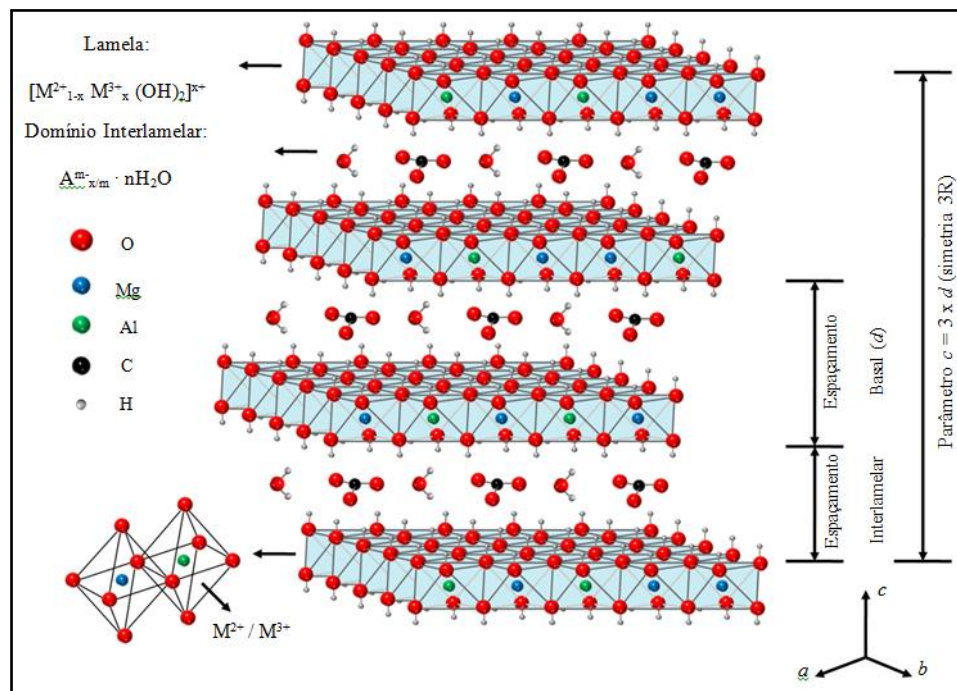


Figura 3- Representação esquemática da estrutura dos HDL (M^{2+}/M^{3+} é Mg e Al (3:1).

Fonte- Barros (2016).

Os HDLs são ligados ao grupo CO_3^{2-} diretamente ou através de ligação de hidrogênio formada com moléculas de água: $\text{OH}^- \text{---} \text{CO}_3^{2-} \text{---} \text{HO}$ ou $\text{OH}^- \text{---} \text{H}_2\text{O} \text{---} \text{CO}_3^{2-} \text{---} \text{HO}$. Os grupos dos carbonatos encontram-se na posição horizontal dentro da lamela e as moléculas de água são fracamente ligadas a eles, portanto estas moléculas podem ser eliminadas sem a destruição da estrutura lamelar (Cavani *et al.* 1991).

Assim, para Cavani *et al.* (1991), as principais características de estruturas dos HDL portanto são determinadas pela natureza da brucita, pela posição de ânions, da água na região intercalar e pelo tipo de empilhamento de folhas do tipo brucita.

A primeira formulação exata para a hidrotalcita, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, foi determinada por Manasse, onde percebeu que os íons carbonato eram essenciais para

constituir essa estrutura. Na época, a opinião que prevalecia era a de que esses minerais eram na verdade, uma mistura de hidróxidos (Cavani *et al.* 1991).

3.2.2 Natureza dos cátions

Através da fórmula geral, podem-se prever infinitas combinações de cátions que poderiam originar HDL. O Quadro 2 mostra várias combinações de cátions, que já foram estudadas e produziram argilas aniônicas.

Quadro 2- Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produzem HDLs.

Cátion Trivalentes	Divalentes								
	Mg	Ni	Zn	Cu	Co	Mn	Fe	Ca	Li*
Al	X	X		X	X	X	X	X	X
Fe	X	X					X		
Cr	X	X	X	X					
Co		X			X				
Mn						X			
Ni		X							
Sc		X							
Ga						X			
Ti**					X				

*monovalente, **trivalente

Fonte- Crepaldi & Valim (1998).

A razão entre os cátions di e trivalente nos HDL (M^{2+}/M^{3+}) pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de x (na fórmula geral) de $0,5 > x > 0,14$. Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo esta uma grande influência sobre as propriedades do material, como a cristalinidade e a capacidade de troca iônica (Miyata, 1980; Ookubo; Ooi; Hayashi, 1993 apud Crepaldi & Valim 1998).

De forma geral um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material. O efeito é um pouco mais complexo sobre as propriedades de troca iônica; uma redução nesta razão, ou aumento da densidade de carga, dificulta a cinética do processo de troca e o contrário diminui a capacidade total de troca aniônica do material (Miyata, 1980; Ookubo; Ooi; Hayashi, 1993 apud Crepaldi & Valim 1998).

3.2.3 Natureza dos ânions

Nos HDLs, os domínios interlamelares contêm íons e moléculas de água, por vezes, outras porções neutras ou carregadas. Uma característica importante dos HDLs é que na maior parte dos casos, apenas ligações fracas ocorrem entre estes íons ou moléculas interlamelares e estrutura. Uma grande variedade de espécies aniônicas pode, portanto, ser localizada entre as camadas durante a formação da estrutura lamelar, ou ainda por permuta aniônica (Roy; Forano; Besse 2001).

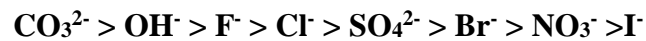
Segundo Cavani *et al.* (1991) a natureza dos ânions capazes de compensar a carga residual positiva das lamelas dos HDLs é quase ilimitada. Entretanto, quando o ânion de interesse não é carbonato, torna-se mais difícil obter materiais puros e cristalinos, pois é preciso evitar, durante a síntese, a contaminação da solução aquosa por estes ânions oriundos do CO₂ atmosférico. A seguir, temos uma relação mostrando exemplos da variedade de ânions que já foi intercalada:

- Ânions inorgânicos: F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, (ClO₄)⁻, (NO₃)⁻, OH⁻, (CO₃)²⁻, (SO₄)²⁻, (S₂O₃)²⁻, (WO₄)²⁻, (CrO₄)²⁻....
- Ânions complexos: [Fe(CN)₆]³⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, [SiO(OH)₃]⁻....
- Ânions organo-inorgânicos: sulfatos, sulfonatos, fosfonatos....
- Carboxilatos: tereftalato, benzoato, ânions de ácidos graxos....
- Polímeros aniônicos: poli(acrilato), poli(acrilonitrila), poli(estireno-sulfonato)...
- Macrociclos: ftalocianinas e porfirinas
- Polioximetallatos: (PMo₁₂O₄₀)³⁻, (PW₁₂O₄₀)³⁻
- Compostos lamelares: (Mg₂Al(OH)⁶⁺].[Mg₃(OH)₂/Si₃AlO¹⁰...

- Biomoléculas: peptídeos, ATP...

Na preparação de HDL um fator de grande importância é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial. Quanto maior a capacidade de estabilização mais facilmente o HDL se formará. Outro fator importante, relacionado à natureza do ânion intersticial, é a habilidade do ânion para troca iônica (Crepaldi & Valim 1998).

Ânions inorgânicos simples seguem a seguinte sequência de interação (consequentemente, facilidade de intercalação) com as lamelas:



A estrutura dos HDLs é altamente influenciada pela natureza (tamanho, carga, geometria) e a distribuição (orientação em relação às lamelas) dos ânions intercalados, determinando o espaçamento interlamelar (Roy, Forano, Besse 2001). A Figura 4 mostra uma esquematização dos domínios das moléculas de água nos HDL.

As moléculas de água nos HDL encontram-se no domínio interlamelar, juntamente com os ânions (águas de hidratação, ou intrínseca) e também entre os cristalitos e adsorvida na superfície (extrínseca). As moléculas intrínsecas fazem parte da estrutura cristalina do HDL enquanto que as extrínsecas têm sua quantidade dependente da umidade relativa da atmosfera com a qual o HDL está em contato. O estado de hidratação global é dado pela soma das moléculas presentes nos domínios intrínseco e extrínseco (Roy, Forano, Besse 2001).

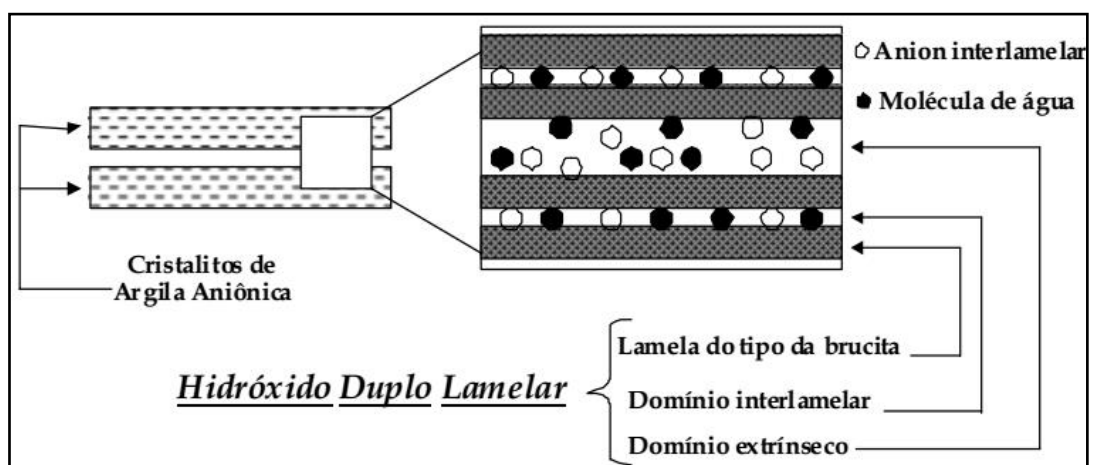


Figura 4- Representação esquemática dos domínios contendo água nos HDL.
Fonte- Cardoso (2002).

3.2.4 Principais propriedades

Devido à grande variedade de combinações de cátions e ânions possíveis, além de diferentes proporções entre os íons que compõem esses materiais, os HDLs apresentam notáveis propriedades estruturais, químicas e físicas. Essas propriedades podem ser alteradas modificando o método de síntese, as condições experimentais, bem como variando o sistema estudado (Cardoso 2006).

3.2.4.1 Estabilidade térmica

Segundo Cardoso (2006) a decomposição térmica dos HDL é fortemente dependente da natureza dos cátions presentes nas lamelas (oxidáveis ou não); da natureza dos ânions interlamelares e; bem como das condições experimentais durante o aquecimento (condição da atmosfera: oxidante, inerte ou redutora).

A decomposição térmica da hidrotalcita ($Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot (1-3x/2)H_2O$, ($0,20 < x \leq 0,33$) é uma sequência complexa de desidratação, desidroxilação e decarbonatização do material inicial. A estrutura lamelar inicial da hidrotalcita, passa por uma série de metafases formando então uma mistura de MgO e $MgAl_2O_4$ como produto final da decomposição térmica (Stanimirova *et al.* 2004).

A curva derivada da análise termogravimétrica define as quatro etapas de decomposição. A primeira etapa de decomposição (i) que vai da temperatura ambiente até o ponto de inflexão da curva de decomposição, indicado pelo mínimo pouco definido na curva da derivada a 100 °C. A segunda etapa (ii) segue até o próximo ponto de inflexão, indicado pelo mínimo bem definido na curva da derivada em 200 °C. A decomposição dos grupos hidroxila na terceira etapa (iii) vai até um ponto de mínimo em 280 °C na curva da derivada. Já a quarta etapa (iv) que envolve a decomposição do ânion carbonato, vai até um ponto de mínimo em torno de 400 °C na curva da derivada. Entretanto, estas faixas de decomposição podem variar dependendo do ânion interlamelar, da natureza dos cátions e sua proporção e da cristalinidade do material (Cardoso 2006).

Segundo Hibino (1995 apud Cardoso 2006) essas etapas de decomposição sofrem variações dependendo da razão M^{2+}/M^{3+} . A decomposição do ânion carbonato presente na hidrotalcita é dependente da quantidade de íons alumínio presente no HDL. Ou seja, os HDLs que apresentam menor densidade de carga ou uma razão $Al/(Al+Mg) = 0,25$, conseguem eliminar os ânions carbonato intercalados até 500 °C, enquanto que para os materiais com

uma razão $Al/(Al+Mg) = 0,33$ a decomposição completa dos ânions só ocorre em temperaturas acima de 660 °C, juntamente com a formação do espinélio.

Segundo Stanimirova *et al.* (2004) o aumento na razão M^{2+}/M^{3+} leva a uma mudança na altura, largura e temperatura da inflexão máxima na curva de DTG. Além disso, observaram também que a retenção de carbonato até temperaturas elevadas ocorreu para amostras sintéticas com elevado conteúdo de cátions Al. As curvas de análise termogravimétrica (TGA) e derivada da mesma (DTG) para a hidrotalcita estão ilustradas na Figura 5. Nesta figura é possível observar as etapas de decomposição do material, bem definidas na curva térmica diferencial.

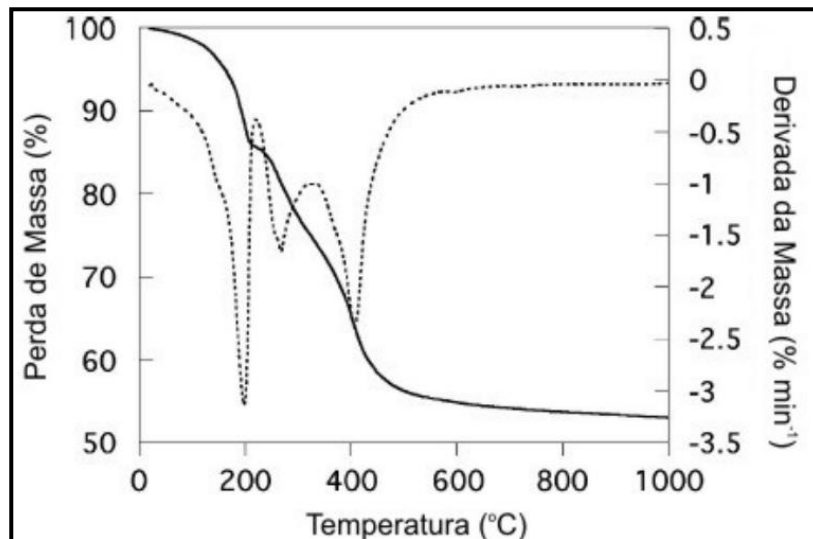


Figura 5- Curvas de análise termogravimétrica (—) e derivada da curva (- - -) para HDL de Mg-Al-CO₃.
Fonte- Cardoso (2006).

3.2.4.2 Capacidade de troca iônica

Ânions divalentes como CO_3^{2-} e SO_4^{2-} apresentam seletividade maior que os ânions monovalentes. Em geral, a reação de troca iônica é realizada pela dispersão do HDL precursor em solução aquosa contendo excesso do ânion de interesse, que será intercalado. O ânion de interesse precisa ser estável no pH de troca. Além disso, para manter a razão M^{2+}/M^{3+} do HDL precursor durante a troca aniônica, a lamela de hidróxido também precisa ser estável neste pH. Assim, o pH da solução pode favorecer ou não a troca, e tem de ser compatível com a faixa de estabilidade do HDL precursor e com a do ânion (Myata, 1983 apud Cardoso 2002).

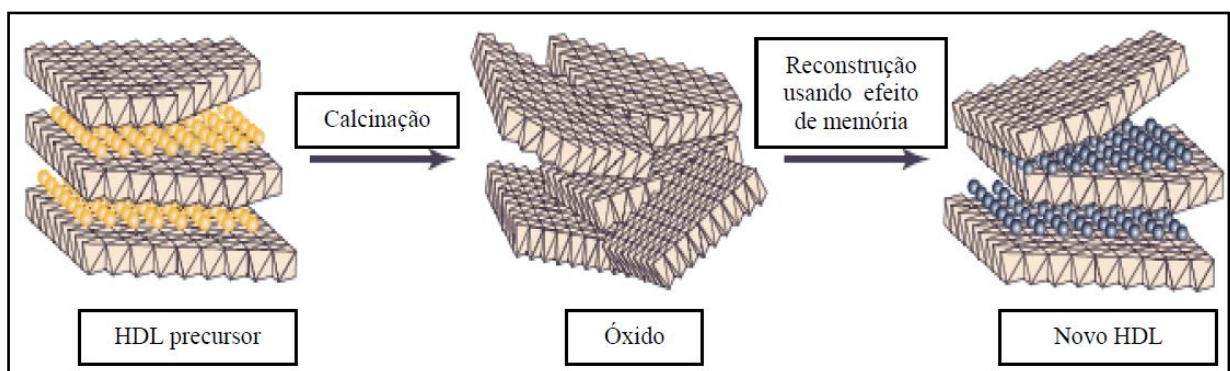
3.2.4.3 Porosidade e área superficial

A porosidade e a área superficial dos HDLs, propriedades que estão intimamente ligadas, são de grande importância para a aplicabilidade dos mesmos como adsorventes e catalisadores. Os poros são superficiais, não interconectados e situados nas faixas de microporos ($\varphi < 20 \text{ \AA}$) e mesoporos ($20 < \varphi < 500 \text{ \AA}$). Em HDLs puros, obtêm-se poros com diâmetros entre 75 e 300 \AA (Reichle, 1986 apud Silvério 2004).

O tratamento hidrotérmico é um dos fatores que afeta a área superficial dos HDL. Outros fatores que têm influência na área superficial são o tempo utilizado para este tratamento, a velocidade de adição (na coprecipitação e no método do sal-óxido) e a concentração das soluções utilizadas. Estes fatores afetam a coagulação, a forma e porosidade das partículas formadas, e assim têm influência sobre a área superficial do produto (Crepaldi & Valim 1998).

3.2.4.4 Efeito memória

O termo “efeito memória” (Figura 6) é a propriedade de regenerar a estrutura lamelar que certos HDLs calcinados apresentam, quando são colocados em contato com uma solução aquosa contendo ânions passíveis de serem intercalados. Esta propriedade é muito usada para indicar a capacidade de reconstituição da estrutura lamelar do material a partir da



decomposição térmica (calcinação) do HDL precursor (Puttaswamy & Kamath, 1997 apud Silvério 2004).

Figura 6- Esquema representando o “efeito memória”.
Fonte- Rodrigues (2001).

Os HDL dos sistemas Mg-Al e Zn-Al, são conhecidos por apresentarem esta propriedade intercalados com ânions que se decompõem termicamente. Quando calcinados à temperatura adequada (determinada por análise termogravimétrica e normalmente variando entre 673 e 823 K), estes materiais formam óxi-hidróxidos mistos. Estes, ao serem colocados em uma solução aquosa, removem os ânions presentes formando um novo HDL intercalado com os ânions que se encontravam em solução (Puttaswamy & Kamath 1997 apud Silvério 2004).

Esta propriedade depende da temperatura de calcinação (acima de 600 °C os HDL perdem esta propriedade em função da decomposição completa das hidroxilas com a formação de fases cristalinas estáveis dos óxidos). Em HDLs dos sistemas mencionados, a etapa de eliminação de água não causa mudanças na morfologia cristalina, ou mesmo, esfoliação da estrutura lamelar, preservando a microestrutura lamelar após a decomposição térmica e possibilitando a reconstituição da estrutura lamelar do precursor com um ânion interlamelar de interesse (Puttaswamy & Kamath 1997 apud Silvério 2004).

3.2.5 Métodos de síntese

As primeiras sínteses de HDL são atribuídas a Feitknecht, partir de 1942. Ele sintetizou uma série de compostos com estrutura do tipo da hidrotalcita, os quais ele denominou “*doppelschichtstrukturen*” (estruturas em dupla camada). A Figura 7 mostra a estrutura em dupla camada idealizada por Feitknecht para a hidrotalcita (Cavani *et al.* 1991).

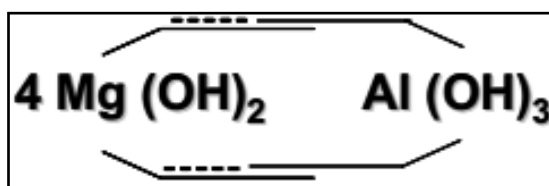


Figura 7- Representação esquemática da estrutura em dupla camada idealizada por Feitknecht.
Fonte- Silvério (2004).

Segundo Cavani *et al.* (1991) os compostos sintetizados são constituídos por uma camada de hidróxidos de um tipo de cátion, intercalados com uma camada de hidróxidos de

um outro tipo de cátions. Esta proposta foi derrubada por meio de análises de difração de raios-X em monocristal. Eles concluíram que os dois tipos de cátions estão localizados em uma mesma lamela e somente os íons carbonato e a água estão localizados na região da intercamada.

Devido à natureza não estequiométrica destes materiais e à dificuldade de se encontrar cristais suficientemente grandes para análises em monocristal, um longo tempo se passou entre a descoberta da hidrotalcita e a publicação de sua estrutura real. Os trabalhos iniciais de tratavam dos minerais esjorgrenita e piroaurita. A hidrotalcita começou a ser estudada mais tarde (Cavani *et al.* 1991).

Os hidróxidos duplos lamelares podem ser sintetizados por vários métodos (síntese direta e indireta). Existem vários métodos diretos para a síntese de HDL, os principais são: método do sal-base, também chamado de coprecipitação, método do sal-óxido e a síntese hidrotérmica (Cavani *et al.* 1991). O método do sal-base ou coprecipitação a pH variável será mais detalhado pois é o método utilizado para a síntese do HDL neste trabalho.

3.2.5.1 Método do sal-base

O método do sal-base ou mais conhecido como método de coprecipitação, é o método de síntese mais utilizado para a obtenção dos HDLs, tanto em escala laboratorial como industrial. Este método de síntese pode ser realizado a pH variável ou a pH constante (Silvério 2004).

O método de coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado (Reichle 1986 apud Crepaldi & Valim 1998). Muitas vezes, a otimização dos métodos de síntese não basta para a obtenção de HDL bem ordenados e com boa pureza de fase, então se utiliza o tratamento hidrotérmico (TH). Este, normalmente é empregado para melhorar a organização estrutural do precipitado. Logo após a precipitação, o sólido é lavado para retirada dos precursores não reagidos e outros possíveis contaminantes (Silvério 2004).

Além do controle no valor do pH, outras condições devem ser controladas, como a concentração das soluções, velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o grau de

agitação (deve ser vigoroso e contínuo) e a temperatura durante a precipitação (Reichle 1986 apud Crepaldi & Valim 1998).

3.2.6 Aplicações

Segundo Cardoso (2006) os Hidróxidos Duplos Lamelares têm sido muito investigados como materiais hospedeiros para realização de uma grande variedade de reações de intercalação por troca iônica. Nessas condições, os HDL têm sido extensivamente usados como materiais trocadores de íons, catalisadores, adsorventes entre outros. Mais recentemente, houve também um aumento considerável em publicações relacionadas às novas tecnologias usando estes materiais para armazenamento e liberação *in vivo* de materiais biologicamente ativos. Entre as várias aplicações dos HDL podemos citar alguns exemplos:

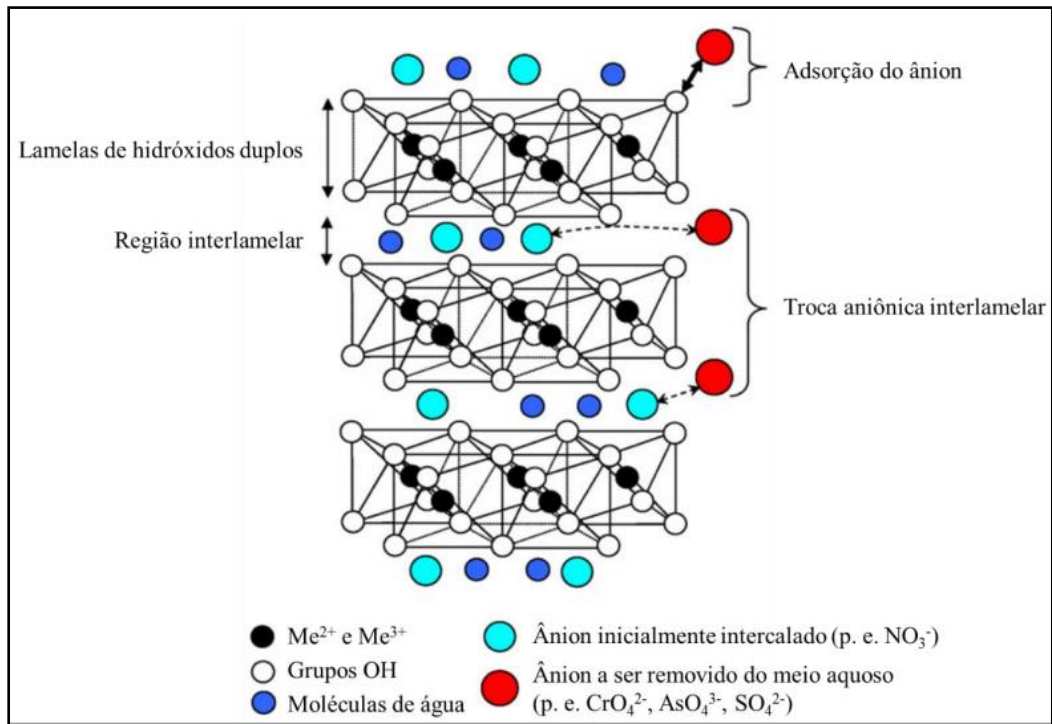
- Catalisadores: hidrogenação, polimerização, decomposição de N_2O ;
- Suporte para catalisadores: Ziegler-Natta, complexos;
- Indústria: retardante de chama, peneiras moleculares, trocadores iônicos;
- Medicina: antiácidos, anticépticos, estabilizadores e suporte para liberação controlada de fármacos;
- Adsorventes: halogênios, estabilizadores de PVC, tratamento de efluentes.

3.2.6.1 Adsorventes e trocadores aniônicos

A grande área superficial específica apresentada pelos HDL torna-os adsorventes potenciais. A adsorção que consiste no acúmulo de partículas (adsorvato) sobre uma superfície (adsorvente) é um processo de extremo interesse econômico e tecnológico. O processo puro de adsorção ocorre na superfície do HDL contendo ânions interlamelares que apresentam forte interação eletrostática com as lamelas (Manju; Gigi; Anirudhan 1999).

Segundo Cardoso (2002) esse processo pode ser classificado como fisissorção onde ocorre a interação do tipo de van der Waals enquanto que na quimissorção as espécies se ligam à superfície através da formação de uma ligação química (geralmente covalente), e tendem a ocupar sítios que maximizem seu número de coordenação com o substrato.

A sorção (adsorção e intercalação) em HDL (Figura 8) através da troca aniônica ocorre quando os ânions intercalados no material precursor apresentam interações eletrostáticas fracas com a lamela. O grau de troca depende da tendência de substituição do ânion interlamelar e dos ânions a serem trocados, que é determinado pela densidade de carga de



cada ânion. Neste caso, quanto maior a densidade de carga do ânion, maior será a interação eletrostática do mesmo com as lamelas. Entretanto quando ânions orgânicos estão envolvidos, as interações entre as cadeias carbônicas apresentam um papel importante e análises levando em consideração somente a densidade de carga não podem ser aplicadas (Cardoso 2002).

Figura 8- Representação esquemática dos possíveis mecanismos de sorção em HDL.
Fonte- Guimarães (2006).

Segundo Guimarães (2006) para que os processos de sorção esquematizado na Figura 8 ocorra de forma efetiva, é preciso que o pH do meio seja controlado para que a estabilidade do HDL seja mantida e está atento à seletividade do HDL, a qual para os ânions inorgânicos é a seguinte: $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^-$.

A sorção de ânions presentes em soluções aquosas pode também ocorrer pela regeneração do HDL calcinado, baseando-se na propriedade denominada “efeito memória”. Este processo é acompanhado por um aumento no pH da solução. Desta maneira, a regeneração quando conduzida em água pura dá origem à intercalação de ânions hidroxila (Cardoso 2006).

Ferreira *et al.* (2004 apud Cardoso 2006) estudaram o “Efeito Memória” em HDL do sistema Mg-Fe. Estes autores demonstraram que a regeneração da estrutura lamelar é dependente da razão molar Mg/Fe e da temperatura de calcinação. A amostra de razão molar igual a 4, calcinada a 500 °C, foi totalmente regenerada, enquanto que a amostra de razão molar igual a 2 foi apenas parcialmente regenerada. Já as amostras calcinadas em temperaturas mais elevadas não apresentaram comportamento reversível, devido à formação de fases estáveis de MgO e MgFe_2O_4 .

4 MATERIAIS E ETAPA EXPERIMENTAL

Todos os reagentes utilizados nos experimentos do presente trabalho possuíam grau de pureza analítica e foram usados sem purificação prévia. Para a realização dos ensaios, foi usada água destilada ou purificada através do sistema Millipore MilliQ®. Na Figura 9 está representado resumidamente o fluxograma das atividades realizadas neste trabalho.

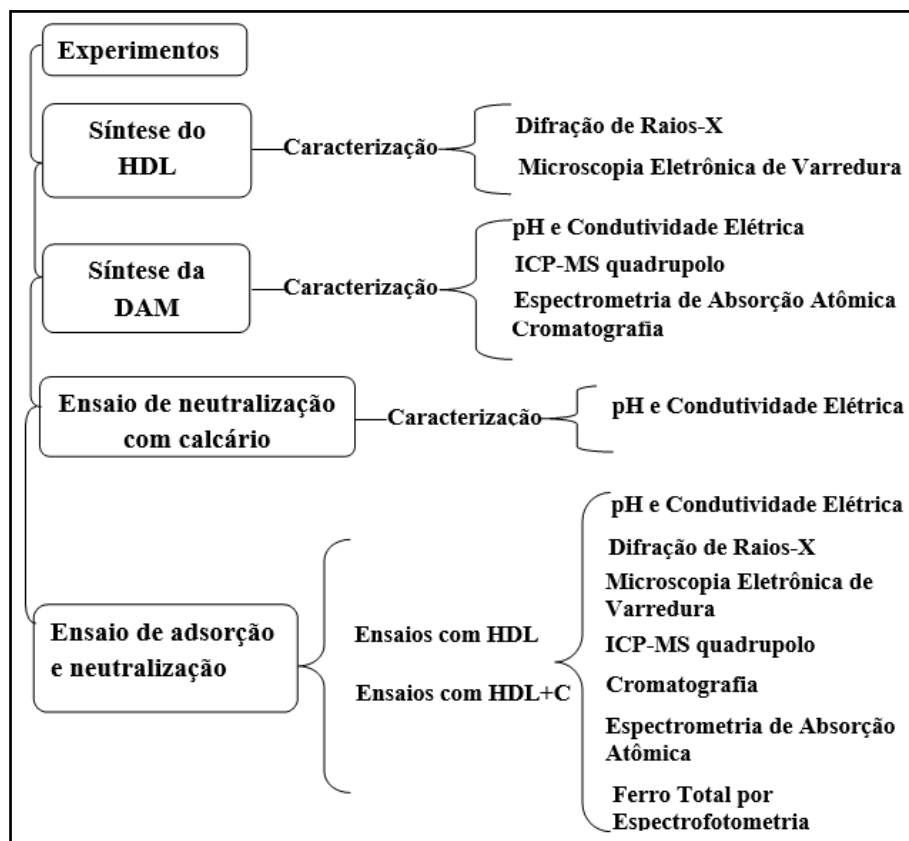


Figura 9- Fluxograma das atividades realizadas.
Fonte- Do autor.

4.1 SÍNTESE DO HDL DO SISTEMA Mg-Al-CO₃

Nesta primeira fase do trabalho, o objetivo foi sintetizar HDL precursores com bom ordenamento cristalino e pureza de fase. As sínteses foram realizadas a partir do método de coprecipitação a pH variável descrito por Crepaldi & Valim (1998), com a sistemática de gotejamento em Becker, agitação magnética e banho hidrotérmico em estufa. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Hidroquímica do Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica.

Para a síntese de HDL, todos os materiais apresentavam pureza analítica:

- 19,36 g de MgCl₂.6H₂O diluído em 50 mL de água destilada
- 18 g NaOH diluído em 150 mL de água destilada
- 0,8934 g alumínio em fita

Primeiramente dissolveu-se o alumínio em fita na solução de NaOH sob agitação magnética constante por 7 horas, após esse processo gotejou-se a solução de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por aproximadamente 5 horas também sob agitação magnética constante e temperatura ambiente. Em seguida à formação do precipitado e término do gotejamento, os compostos foram submetidos a um tratamento hidrotérmico a 80°C por 7 dias. Ao final do banho hidrotérmico mediu-se um valor de pH em torno de 14. O precipitado foi posteriormente filtrado e lavado com água deionizada até pH ~ 7 . Por último, foi levado à estufa a 100°C para secagem por 1 h (Figura 10).

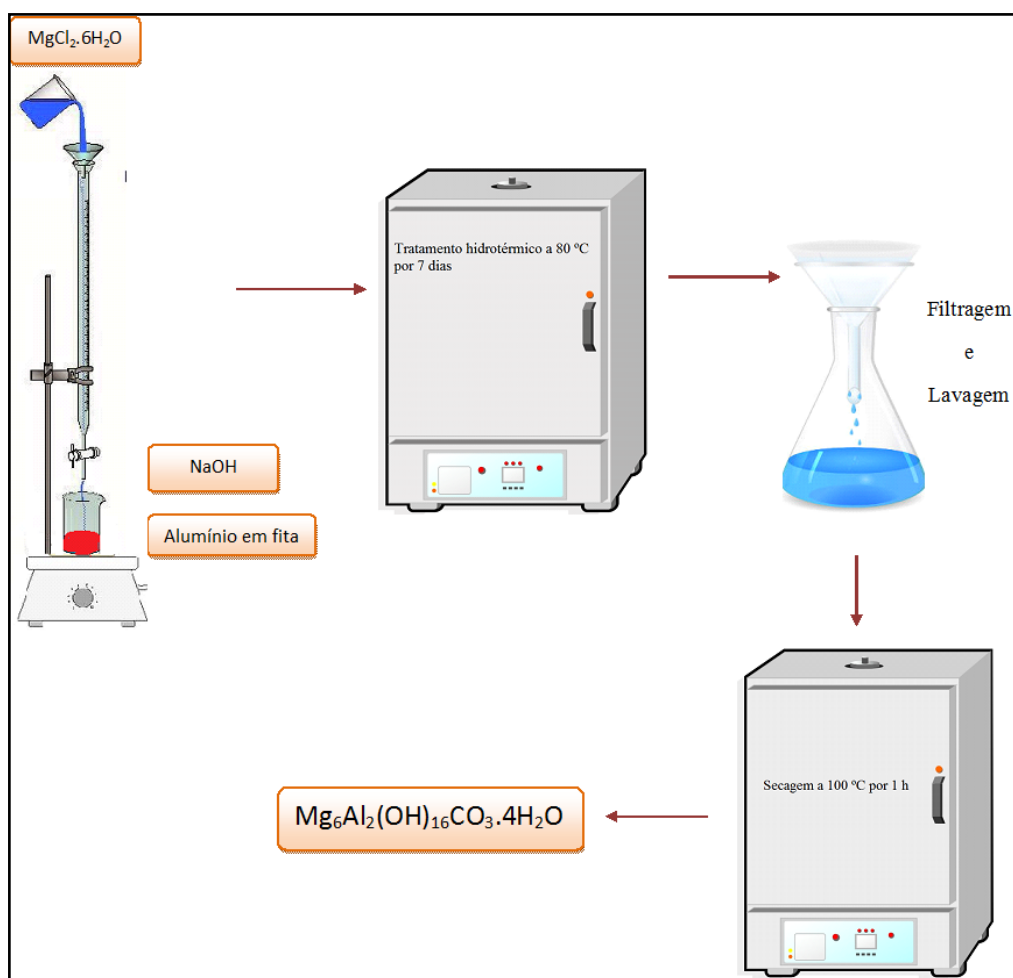


Figura 10- Síntese do hidróxido duplo lamelar pelo método de coprecipitação.
Fonte- Do autor.

4.1.1 Tratamento térmico – calcinação

O HDL de Mg-Al-CO₃ sintetizado foi tratado termicamente para remover o ânion inicialmente intercalado (CO₃²⁻) e obter o óxido-hidróxido misto de Mg e Al, utilizado como adsorvente. A calcinação do material foi realizada em um forno mufla a 500 °C por 2 horas, sendo a temperatura de calcinação determinada através da análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (DTA/TGA). Após a calcinação esse material foi devidamente armazenado em um dessecador, de modo a minimizar o seu contato com o CO₂ presente na atmosfera e posteriormente utilizado nos experimentos.

4.1.2 Caracterização do HDL

4.1.2.1 Difração de Raio X

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências. Foi utilizado o Difratorômetro de Raios-X (DXR) modelo Empryan da PANalytical, tubos de raios-X cerâmico de anodo de Co ($K_{\alpha 1} = 1,789010 \text{ \AA}$), foco fino longo, filtro K_{β} de Fe, detector PIXCEL3D-Medpix3 1x1, no modo *scanning*, com voltagem de 40 kV, corrente de 35 mA, tamanho do passo 0,0263 em 2θ , varredura de 4 a 75 em 2θ , tempo/passo de 30,6 s, fenda divergente: $\frac{1}{4}$ e anti-espalhamento: $\frac{1}{2}$, máscara: 10 mm. Os difratogramas obtidos foram tratados no software X-SPERT SCORE, que serve como banco de dados dos picos dos minerais e possibilita fazer os ajustes necessários para aprimorar e facilitar a interpretação dos resultados.

4.1.2.2 Análises térmicas (DTA/TGA)

As Análises Térmicas Diferenciais e Termogravimétricas (DTA/TGA) foram efetuadas em um equipamento modelo DTG-60AH, da SHIMADZU, utilizando uma faixa de temperatura de 25 a 1.100 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min e fluxo de Nitrogênio de 40 mL/min, em cadinho de alumina. A aquisição de dados dos registros e o tratamento dos dados foram obtidos com o software TA60, versão 2.21, também da SHIMADZU.

4.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens Microscopia Eletrônica de Varredura foram obtidas no Laboratório de Microanálises do PPGG/IG/UFGA. O equipamento utilizado foi um MEV Zeiss modelo SIGMAVP pertencente ao Instituto Tecnológico Vale (ITV), cedido em contrato de comodato para a UFGA. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons = 80 μ A, voltagem de aceleração constante = 10 kv, distância de trabalho = 8,5 mm.

As análises de EDS (energy dispersive spectroscopy) foram realizadas no Laboratório de Microanálises do PPGG/IG/UFGA. O equipamento utilizado foi um MEV Zeiss modelo SIGMA-VP com EDS IXRF modelo Sedona-SD acoplado, pertencente ao Instituto Tecnológico Vale (ITV), cedido em contrato de comodato para a UFGA. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons = 80 μ A, voltagem de aceleração constante = 20 kv, distância de trabalho = 8,5 mm, tempo de contagem para análise dos elementos = 30 s.

4.1.3 Caracterização do calcário

4.1.3.1. Difração de Raio X

As amostras de calcário utilizadas neste trabalho foram cedidas pelo Grupo de Análise de Bacias Sedimentares da Amazônia (GSED), oriundas da Formação Pirabas (PA).

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de difração de Raios X do Instituto de Geociências. Foi utilizado o Difractômetro de Raios-X (DXR) modelo Empyrean da PANalytical, tubos de raios-X cerâmico de anodo de Co ($K_{\alpha 1} = 1,789010 \text{ \AA}$), foco fino longo, filtro K_{β} de Fe, detector PIXCEL3D-Medpix3 1x1, no modo *scanning*, com voltagem de 40 kV, corrente de 35 mA, tamanho do passo 0,0263 em 2θ , varredura de 4 a 75 em 2θ , tempo/passos de 30,6 s, fenda divergente: $1/4$ e anti-espalhamento: $1/2$, máscara: 10 mm. Os difratogramas obtidos foram tratados no software X-SPERT SCORE, que serve como banco de dados dos picos dos minerais e possibilita fazer os ajustes necessários para aprimorar e facilitar a interpretação dos resultados.

4.2 PREPARAÇÃO DA DAM SINTÉTICA

A Drenagem Ácida de Mina (DAM) sintética utilizada neste trabalho, foi produzida artificialmente com as características geradas naturalmente em rejeitos de mineração de zinco. A solução de DAM sintética foi preparada baseada no trabalho de Fungaro & Izidoro (2006), com proporções adaptadas ao trabalho. Na Tabela 1 encontram-se as quantidades (g) dos metais dissolvidos no preparo da DAM sintética.

Os sais dos elementos de Fe / Pb / Ni / Zn / Cr / Mn / Cu foram diluídos em 1 L de água deionizada e 11,35 mL de H₂SO₄. A concentração destes elementos foi calculada de tal forma que ao diluir uma quantidade de 24 mL para 1.000 mL da solução, se obtivesse as concentrações aproximadas do modelo real de DAM, como sugerido por Fungaro; Izidoro (2006).

O pH da solução foi mensurado por um pHmetro da marca DIGIMED modelo DM22 acoplado a um eletrodo de pH modelo DM-CV1 também da DIGIMED. A condutividade elétrica foi mensurada pelo condutivímetro digital modelo 115 da marca Orion. Os valores de pH e condutividade elétrica (μ) iniciais são 2,41 e 3.130 μ S/cm, respectivamente.

Tabela 1- Valores em gramas dos elementos utilizados na preparação da DAM sintética.
Fonte- Do autor.

Elemento	Massa (g)	Nome	Fórmula Química
Pb*	0,00160	Nitrato de chumbo	Pb(NO ₃) ₂
Mn*	0,0025	Sulfato de manganês	MnSO ₄ H ₂ O
Zn	4,8007	Sulfato de zinco hidratado	ZnSO ₄ . 7H ₂ O
Fe	51,699	Sulfato de ferro hidratado	FeSO ₄ . 7H ₂ O
Cu*	0,0238	Sulfato de cobre	CuSO ₄ . 5H ₂ O
Cr*	0,00862	Óxido de cromo	Cr ₂ O ₃
Ni	3,0833	Nitrato de chumbo	Pb(NO ₃) ₂
SO₄²⁻	41,5		

*Elementos analisados por ICP

4.2.1 Caracterização da drenagem ácida

4.2.1.1 Ferro total por espectrofotometria

A análise de ferro total por espectrofotometria foi realizada para a confirmação dos valores teóricos. As amostras foram analisadas no espectrofotômetro-UV-Vis da marca VARIAN, modelo 50 PROBE, em comprimento de onda $\lambda=510$ nm. A curva de calibração tinha concentrações variadas de ferro (0 – 5 mg/L), preparadas a partir da reação de uma solução padrão de ferro (10 mg/L) com 5 mL de hidroxilamina, 10 mL de ortofenatrolina, 10 mL de acetato de sódio. Para a análise da DAM sintética, foram utilizadas 10 mL da solução colocada em reação com o volume de reagentes supracitado. Todas as amostras foram preparadas em balões volumétricos de 100 mL.

4.2.1.2 ICP MS-Quadrupolo

As concentrações de metais mais baixas foram determinadas por espectrometria de massa em um ICP-MS-quadrupolo da marca Thermo Scientific, modelo ICAP-Q. A curva analítica foi validada utilizando uma solução multi-elementar da marca SCP Science e a calibração de massas nas diferentes regiões do espectro foram os elementos Li, Co, In, e U.

As amostras foram dissolvidas em HNO₃ 3% v/v bidestilado previamente às leituras. Os elementos Cr, Pb e Mn foram analisados no modo CCT (Collision Cell Technology), enquanto Ca, Mg, Na foram analisados no modo padrão (Standard). Os parâmetros operacionais do equipamento encontram-se na tabela 2.

Tabela 2- Os parâmetros operacionais do equipamento ICP-MS- quadruplo.

ICP-MS/Quadrupolo	
Potência	1550 W
Argônio para refrigeração	14 L/min
Argônio Auxiliar	0,8 L/min
Argônio para nebulização	1,074 L/min

Fonte- Do autor.

4.2.1.3 Cromatografia

Para determinação da concentração do sulfato foi utilizado um cromatógrafo iônico modelo DX-120 da marca Dionex, equipado com uma coluna aniônica (ASRS ULTRA-AS14 Dionex). Como eluente foi utilizado uma solução 3,5 mM Na₂CO₃/1,0 mM NaHCO₃ e fluxo 1,2 mL min⁻¹.

4.2.1.4 Espectrometria de absorção atômica

Para a determinação de Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni e Zn no sobrenadante das amostras, foi usado um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS).

As condições instrumentais para a determinação de cada elemento por FAAS estão apresentadas na Tabela 3. Para a determinação de Cu, Fe, Mn, Pb, Cr, e Zn por FAAS as soluções foram diluídas com ácido a 5 % v/v.

Os limites de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) foram calculados a partir das equações: $LOD=3.(s/b)$ e $LOQ=10.(s/b)$, onde **s** é o desvio padrão de dez leituras do branco analítico e o **b** é o coeficiente angular da curva analítica.

Tabela 3- Parâmetros instrumentais usados na determinação de Cu, Fe, Mg, Mn, Ni e Zn por FAAS.

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	Resolução Espectral (nm)	Corrente da Lâmpada (mA)	R2	Equação da Reta	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
Zn	213,9	1	5	0,9982	$y = 0,22071x + 0,0028$	0,007	0,024
Mn	279,5	0,2	5	0,9956	$y=0,09382x + 0,0049$	0,047	0,156
Fe	248,3	0,2	6	0,9956	$y=0,04484x + 0,0081$	0,055	0,183
Cu	324,8	0,5	4	0,998	$y= 0,06001x + 0,0009$	0,016	0,053
Pb	217	1	4	0,9945	$y= 0,02127x + 0,0011$	0,092	0,307
Ni	232	0,2	5	0,9985	$y= 0,18558x + 0,1152$	0,053	0,177
Mg	202,6	1,0	4	0,9989	$y = 0,02753x + 0,0001$	0,051	0,171

Fonte- Do autor.

4.3 NEUTRALIZAÇÃO DA DAM SINTÉTICA

4.3.1 Ensaios de neutralização

Inicialmente realizou-se o ensaio de neutralização para verificação da melhor razão DAM/Rocha para a obtenção do pH 7. Para os ensaios de neutralização foram utilizadas soluções formadas da DAM sintética e calcário em diferentes proporções. Nos experimentos foram utilizados *erlenmeyer* de 100 mL e calcário na granulometria argila/silte.

A eficiência de neutralização da DAM pelo calcário foi avaliada com as seguintes razões Calcário/DAM (DAM/R) 100mL/1g, 100mL/3g, 100mL/5g, 100mL/7g, 100mL/9g, 100mL/11g, 100mL/13g, 100mL/15g, 100mL/25g.

Os *erlenmeyer* com suas devidas soluções foram colocados em uma mesa agitadora da marca orbital SL 180/D e agitados a 170 RPM (Figura 11). Nos intervalos de 1, 3,5, 24, 26, 28 e 30 horas foram aferidos os valores de pH e condutividade elétrica de cada solução.



Figura 11- Ensaios de neutralização.
Fonte- Do autor.

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO E NEUTRALIZAÇÃO COM HDL E CALCÁRIO

Após o ensaio de neutralização e a descoberta da melhor razão DAM/Rocha para a obtenção do pH 7, foram realizados os ensaios de adsorção em batelada com HDL e calcário. Os ensaios dividiram-se em dois procedimentos.

A concentração dos elementos após o tratamento com HDL e calcário (26 horas), foi determinada por espectrofotometria para o Ferro Total, absorção atômica, ICP-MS-Quadrupolo e cromatografia.

O precipitado foi filtrado em membrana de éster de celulose de 0,45 μ m (Millipore), secados em estufa a 100°C por 24h e submetidos a um novo processo de caracterização mineral, a fim de identificar possíveis mudanças em sua composição.

4.4.1 Ensaio I: Ensaios de adsorção e neutralização com HDL

O ensaio I foi realizado adotando a relação seguinte: 25 mL, 35 mL, 45 mL, 55 mL, 65 mL, 100 mL, 300 mL e 400 mL de DAM e 0,5 g de HDL calcinado a 500 °C por 2 horas (HDL-500) (Figura 12). Os *erlenmeyer* com suas devidas soluções foram colocados em uma mesa agitadora orbital SL 180/D e agitados a 170 RPM. A etapa seguinte foi a leitura do pH e condutividade elétrica das amostras nos intervalos de 1, 3 ,5, 24 e 26 horas. Passado o tempo de contato estipulado, separou-se a solução do adsorvente através de filtração em papel de filtro quantitativo lento.



Figura 12- Ensaios com diferentes volumes de DAM e 0,5 g de HDL-500.

Fonte- Do autor.

Para o melhor entendimento dos ensaios a Tabela 4 abaixo demonstra as siglas adotadas para o ensaio I.

Tabela 4- Siglas adotadas para o ensaio I.

SIGLA	LEGENDA
HDL-500	HDL calcinado a 500 °C por 2 horas
25 HDL	Amostra com 25 mL de DAM tratada com 0,5 g de HDL-500.
35 HDL	Amostra com 35 mL de DAM tratada com 0,5 g de HDL-500.
45 HDL	Amostra com 45 mL de DAM tratada com 0,5 g de HDL-500.
55 HDL	Amostra com 55 mL de DAM tratada com 0,5 g de HDL-500.
65 HDL	Amostra com 65 mL de DAM tratada com 0,5 g de HDL-500.
100 HDL	Amostra com 100 mL de DAM tratada com 0,5 g de HDL-500.
300 HDL	Amostra com 300 mL de DAM tratada com 0,5 g de HDL-500.
400 HDL	Amostra com 400 mL de DAM tratada com 0,5 g de HDL-500.

Fonte- Do autor.

4.4.2 Ensaio II: Ensaios de adsorção e neutralização com HDL e Calcário

No ensaio II utilizou-se 25 mL, 35 mL, 55 mL, 75 mL, 95 mL, 100 mL, 300 mL e 400 mL de DAM, 1g de calcário e 0,5g de HDL calcinado a 500 °C por 2 horas (Figura 13). Os *erlenmeyer* com suas devidas soluções foram colocados em uma mesa agitadora orbital e agitados a 170 rpm. Nos intervalos de 1, 3, 5, 24, 26 horas foram medidos os valores de pH e condutividade elétrica de cada solução. Passado o tempo de contato estipulado, separava-se a solução do adsorvente através de filtração em papel de filtro quantitativo lento.

Com o término dos ensaios foram determinadas as concentrações dos principais íons na solução (ICP, Cromatografia e FAAS) com o objetivo de se avaliar a remoção dos metais pesados e sulfato, bem como no precipitado (DRX e MEV) para saber quais minerais se formaram e se a estrutura do HDL se modificou.



Figura 13- Ensaios com diferentes volumes de DAM e 1 g de calcário e 0,5g de HDL-500.
Fonte- Do autor.

A para o melhor entendimento dos ensaios a Tabela 5 abaixo demonstra as siglas adotadas para o ensaio II.

Tabela 5- Siglas adotadas para o ensaio II.

SIGLA	LEGENDA
HDL-500	HDL calcinado a 500 °C por 2 horas.
25 HDL+C	Amostra com 25 mL de DAM tratada com 1 g de calcário e 0,5 g de HDL-500.
35 HDL+C	Amostra com 35 mL de DAM tratada com 1 g de calcário e 0,5 g de HDL-500.
55 HDL+C	Amostra com 55 mL de DAM tratada com 1 g de calcário e 0,5 g de HDL-500.
75 HDL+C	Amostra com 75 mL de DAM tratada com 1 g de calcário e 0,5 g de HDL-500.
95 HDL+C	Amostra com 95 mL de DAM tratada com 1 g de calcário e 0,5 g de HDL-500.
100 HDL+C	Amostra com 100 mL de DAM tratada com 1 g de calcário e 0,5 g de HDL-500.
300 HDL+C	Amostra com 300 mL de DAM tratada com 1 g de calcário e 0,5 g de HDL-500.
400 HDL+C	Amostra com 400 mL de DAM tratada com 1 g de calcário e 0,5 g de HDL-500.

Fonte- Do autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização do HDL, calcário e DAM. Assim como os resultados dos ensaios de tratamento de DAM com HDL e HDL mais calcário.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO HDL

5.1.1 Difração de Raio X

A técnica de DRX é muito importante no estudo dos HDL, pois fornece informações sobre a presença de estrutura lamelar. O HDL contendo o ânion inorgânico carbonato, preparado conforme o método coprecipitação apresentou um valor de pH final 14. Os padrões de difração de raios-X (DRX) método do pó, obtidos para o material antes do tratamento hidrotérmico, estão representados na Figura 14. Os difratogramas dos compostos tipo hidrotalcita são bastante característicos, devido às reflexões 003, 006, 012, 015, 018, 110 e 113, o que possibilita uma identificação inequívoca.

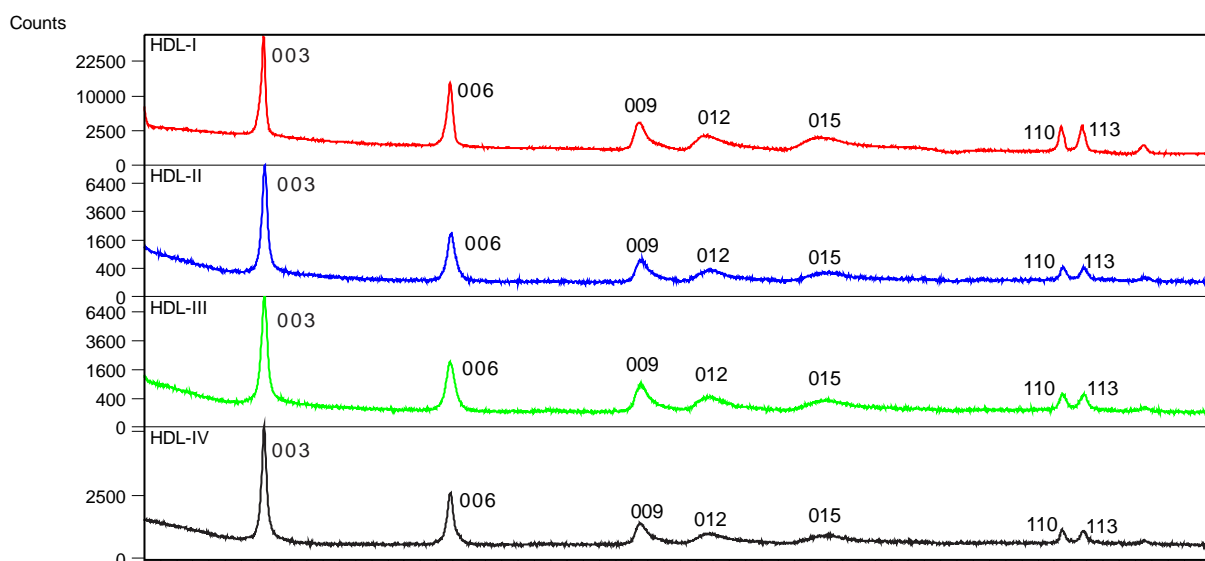


Figura 14- Difratogramas das amostras HDL-I, HDL-II, HDL-III e HDL-IV referente à hidrotalcita sintetizada. Notar as reflexões basais bem desenvolvidas, mostrando um padrão típico para HDL.

Fonte- Do autor.

Os valores acima são similares aos atribuídos à hidrotalcita nos manuais mineralógicos (Tabela 6). Os planos de difração em (003), (006) e (012) indicam que o material sintetizado apresenta simetria romboédrica e os valores de $d = 7,78, 3,89$ e $2,35 \text{ \AA}$ (HDL I), $d = 7,74, 3,87$ e $2,35 \text{ \AA}$ (HDL II), $d = 7,75, 3,90$ e $2,32 \text{ \AA}$ (HDL III), $d = 7,77, 3,89$ e

2,34 Å (HDL IV), estão de acordo com os registros da literatura para a hidrotalcita. O pico de maior intensidade correspondente ao plano (003) representa o valor de d referente à soma da espessura da lamela e altura da região interlamelar, podendo variar entre 7,6 a 7,8 Å, dependendo do grau de hidratação do material. O parâmetro c da hidrotalcita correspondente a altura da célula unitária foi $c = 3 \times d(003) = 23,34 \text{ Å}$, $23,22 \text{ Å}$, $23,25 \text{ Å}$ e $23,31 \text{ Å}$, enquanto o parâmetro a, correspondente a distância entre os cátions na camada do tipo brucita foi $a = 2 \times d(110) = 3,02 \text{ Å}$, $3,06 \text{ Å}$, $3,00 \text{ Å}$, $3,00 \text{ Å}$, respectivamente.

Tabela 6: Valores de 2θ e das distancias interplanares d para o difratogramas da figura 14 e os valores de referência (Santos 2009).

Valores de referência	Picos	(003)	(006)	(009)	(012)	(015)	(018)	(110)	(113)
	2θ	13,60	27,45	39,62	40,45	45,94	54,97	71,22	72,92
	d(Å)	7,60	3,80	2,63	2,57	2,29	1,94	1,53	1,50
HDL I	2θ	11,37	22,83	34,36	38,23	46,64	60,42	61,71	65,47
	d(Å)	7,78	3,89	2,61	2,35	2,00	1,53	1,51	1,43
HDL II	2θ	11,42	22,94	34,64	38,35	44,95	60,40	61,79	65,62
	d(Å)	7,74	3,87	2,60	2,35	2,30	1,53	1,53	1,42
HDL III	2θ	11,40	27,79	35,03	40,01	45,02	60,47	70,01	65,52
	d(Å)	7,75	3,90	2,60	2,32	2,35	1,53	1,50	1,42
HDL IV	2θ	11,30	22,85	34,51	38,53	43,89	60,42	61,75	65,58
	d(Å)	7,77	3,89	2,60	2,34	2,30	1,53	1,50	1,42

Fonte- Do autor.

5.1.2 Análise termogravimétrica

O comportamento térmico dos HDLs depende de muitos fatores, tais como: razão molar M^{II}/M^{III} , tipo de ânion, secagem e tipo de atmosfera em que o tratamento de aquecimento foi realizado. As curvas de decomposição térmica, obtidas por análise termogravimétrica simultâneo à análise térmica diferencial (ATG/ATD) são apresentadas na Figura 15.

Analisando as curvas da Figura 15 é possível identificar três faixas de decomposição. A primeira delas envolve a eliminação de água presente no material, essa faixa inicia-se na temperatura ambiente e vai até 237 °C e corresponde a uma perda de massa de 14,6%. A segunda faixa, vai de 237 °C até cerca de 508 °C e está relacionada à decomposição de parte

das hidroxilas e do carbonato intercalado. A somatória da decomposição destas duas últimas etapas representa uma perda de massa de 27,0 %. A 823 °C a formação do espinélio.

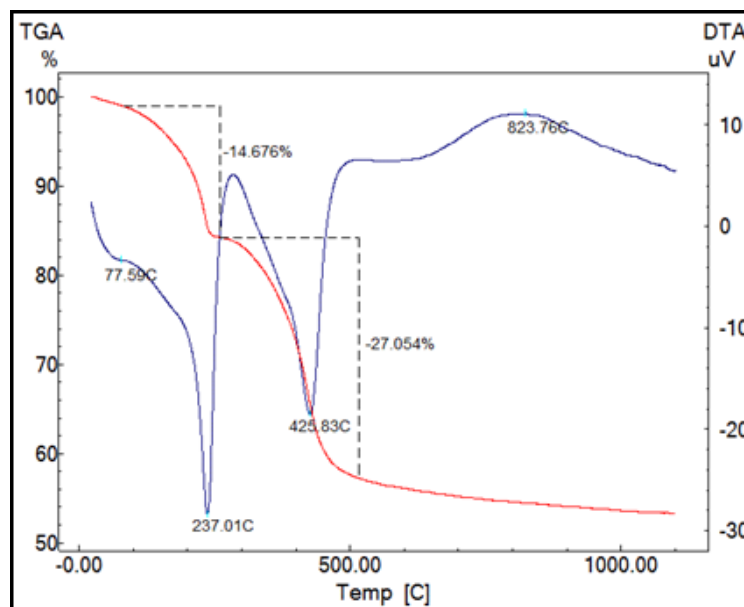


Figura 15- Curvas de análise termogravimétrica para o HDL-I.
Fonte- Do autor.

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura-MEV

As análises de MEV-EDS foram realizadas com objetivo de examinar a morfologia e analisar a composição química semi-quantitativa da amostra e proporção de cada espécie. As micrografias da Figura 16 mostram a morfologia das amostras antes e depois de calcinadas.

As imagens mostram que os compostos sintetizados apresentam dimensões nanométricas ($< 0,2 \mu\text{m}$). Em geral, são cristalitos com faces hexagonais bem definidas, formando aglomerados muito similares a texturas observadas em argilominerais (Figura 16 A e B). As imagens dos HDL calcinados demonstram que não há perda da morfologia e porosidade (Figura 16 C e D).

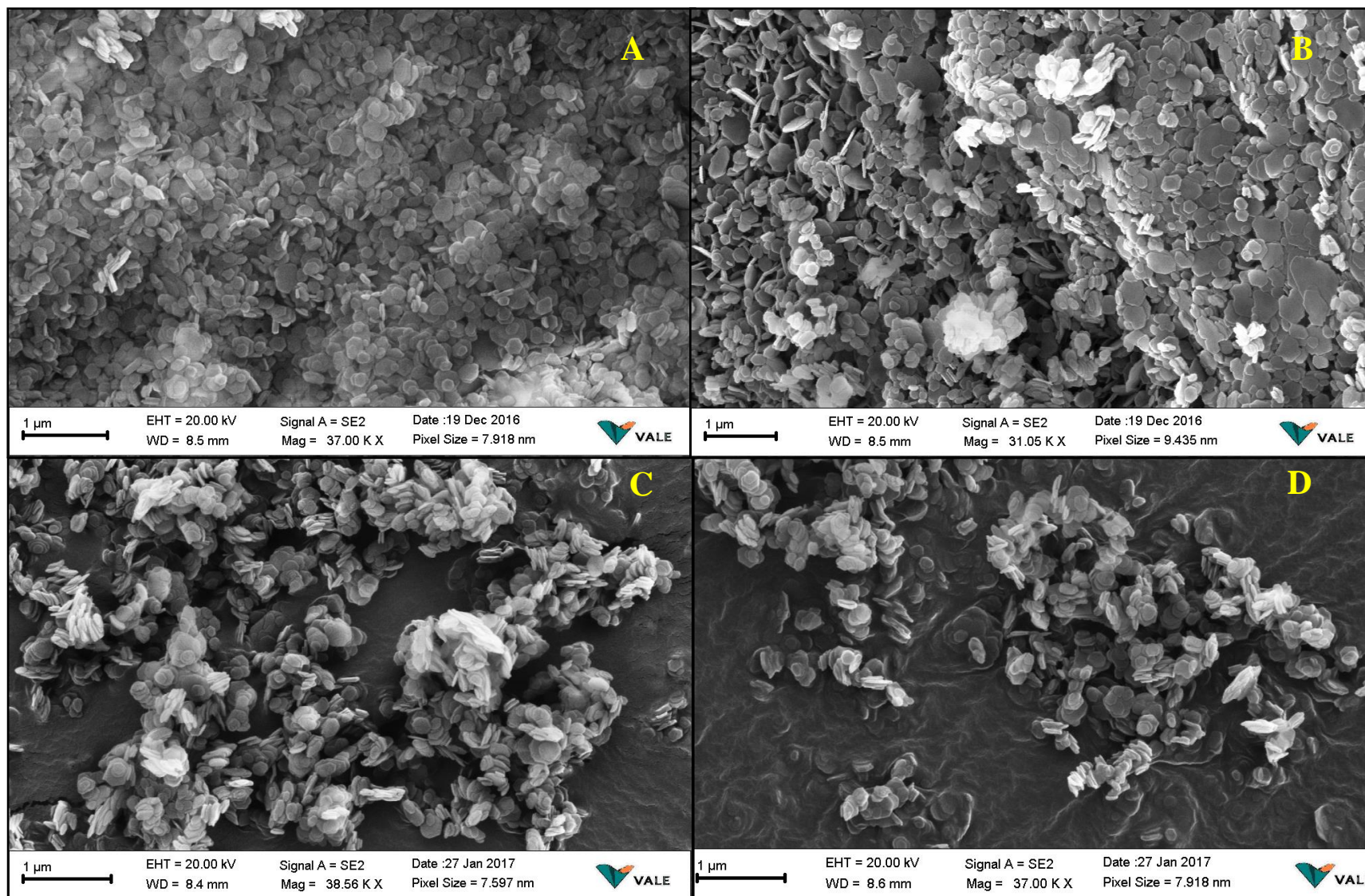


Figura 16- A e B) Representam as micrografias dos HDL III e HDL IV sem calcinação. C e D) Representam as micrografias dos HDL III e HDL IV calcinados.

Os resultados de EDS da composição química do HDL sem calcinação, em percentagem em massa na Tabela 7, demonstram que as amostras apresentam composição química próximo ao esperado para o composto sintetizado, com os elementos Mg e Al na proporção 3:1. Para a proporção apresentada na Figura 17, a imagem de EDS demonstra boa distribuição e dispersão dos metais sobre o material e sugere uma composição química homogênea.

Tabela 7- Composição química média em percentual de massa obtida pela técnica de EDS dos HDLs não calcinados.

Amostra	Mg (%)	Al (%)	O (%)	C (%)
HDL III	42,00	15,36	36,9	5,74
HDL IV	29,85	9,95	41,01	19,19

Fonte- Do autor.

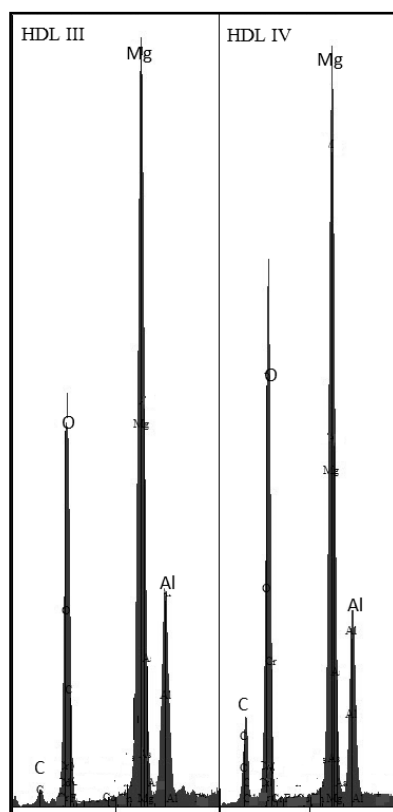


Figura 17- Espectro de EDS dos HDLs não calcinados.

Fonte- Do autor.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CALCÁRIO

As amostras de calcário utilizadas na neutralização da DAM sintética são compostas basicamente por cristais de calcita e quartzo como mostra o difratograma abaixo (Figura 18).

Os cristais de calcita constituem a maior parte da amostra (95%), garantindo a eficiência da neutralização.

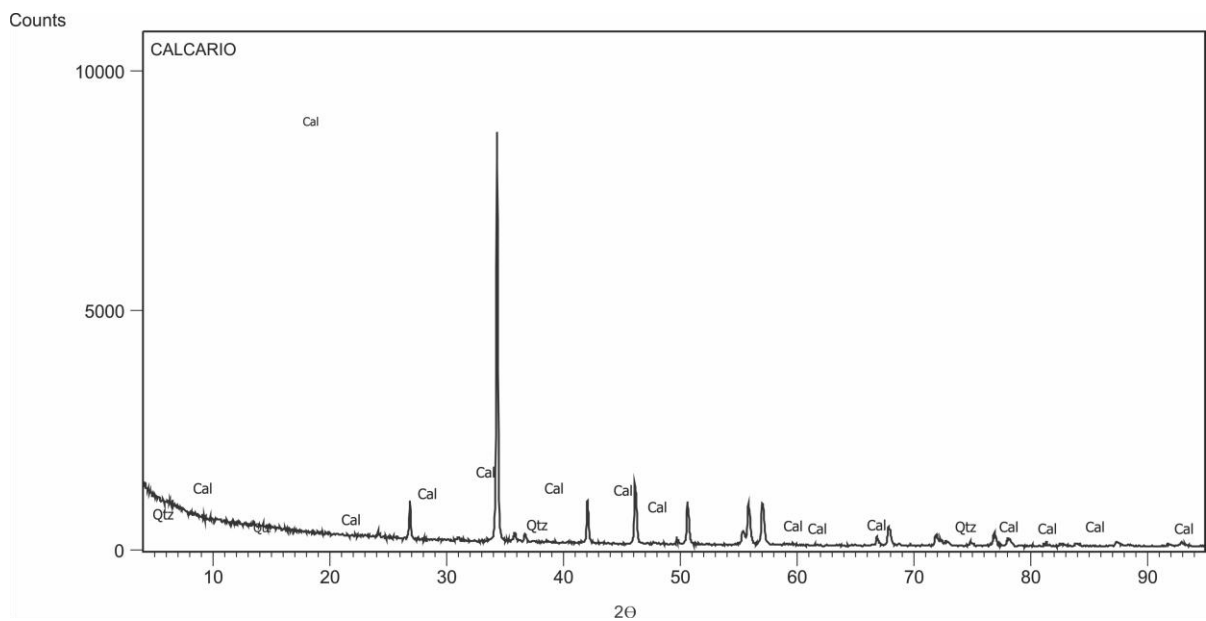


Figura 18- Difratograma do calcário utilizado na neutralização da DAM sintética. Cal: calcita. Qtz: Quartzo.

Fonte- Do autor.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DA DAM SINTÉTICA

A partir das análises FAAS, ICP-MS e Cromatografia da DAM sintética, obtiveram-se as seguintes concentrações para os metais e sulfato de interesse. Na Tabela 8 estão descritos os resultados.

Tabela 8- Concentração dos metais pesados presentes na DAM sintética.

Elementos	(mg/L)
Zn	7,10
Mn*	2,10
Cu*	1,37
Ni	16,22
Pb*	2,10
Cr*	0,14
Fe	223,73
Fe Total	250,47
Na	62,32
Ca	12,92
Mg	10,52
pH	2,46
C.E. (mS/cm)	3,26

*Elementos com Concentrações obtidas por análises em ICP-MS. As demais foram obtidas por absorção atômica.

Fonte- Do autor.

5.4 ENSAIOS DE NEUTRALIZAÇÃO

5.4.1 Variações do pH e condutividade elétrica (C.E)

A eficiência do calcário como agente neutralizador da DAM sintética foi avaliada através dos parâmetros de pH (Figura 19) e Condutividade elétrica (Figura 20).

Os testes foram realizados nas razões DAM/Rocha 100 mL/1g, 100 mL/3g, 100 mL/5g, 100 mL/7g, 100 mL/9g, 100 mL/11g, 100 mL/13g, 100 mL/15g, 100 mL/25g. Os valores iniciais de pH são 2,41 e de C.E são 3.130 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para a solução de DAM sintética. Os resultados mais eficientes observados nas análises ocorreram nas razões 100 mL/1g, 100 mL/3g, 100mL/5g.

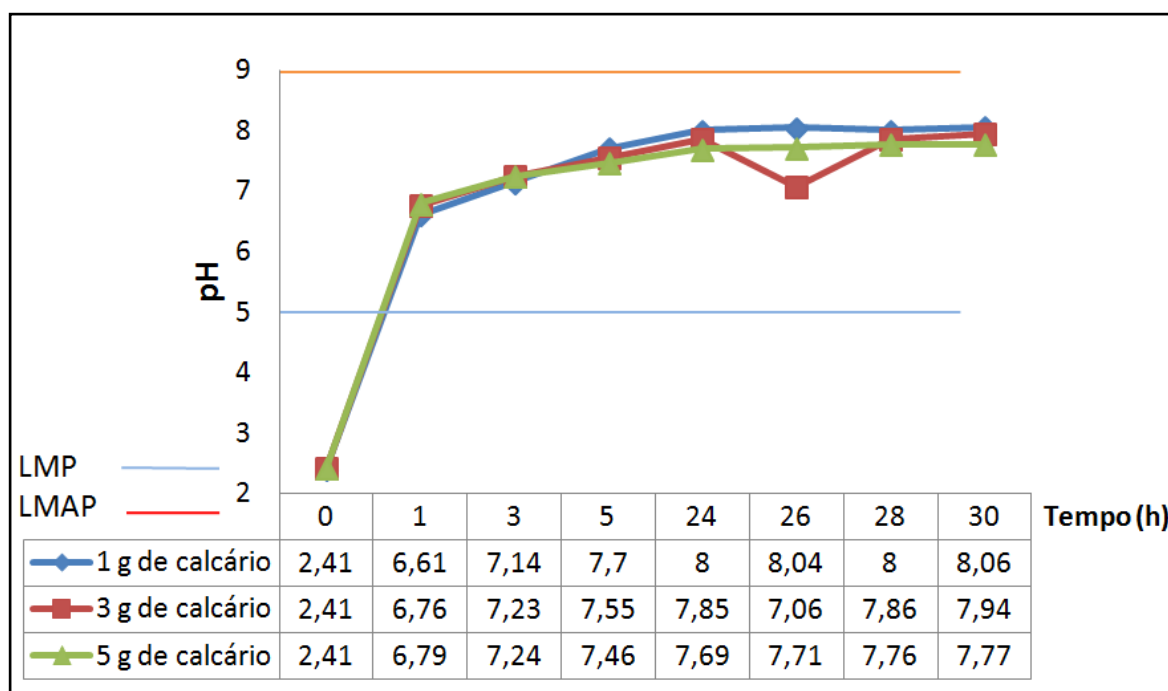


Figura 19- Experimento de neutralização utilizando calcário. Notar a variação do pH com o tempo.

Fonte- Do autor.

Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA (Resolução 430/2011) os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam às condições e padrões previstos. De acordo com o artigo previsto, limite mínimo permissível para efluentes (LMP) é pH 5 e o limite máximo permitido (LMAP) é pH 9.

Nessas condições as razões DAM/Rocha apresentadas na Figura 19, alcançaram o LMP permitido no tempo de 1 hora de tratamento, com valores acima do pH 5 e próximo ao pH 7. Chegando ao final do experimento dentro do valor permitido para o LMAP, com pH 8,06, 7,94 e 7,77 respectivamente.

O melhor resultado das três razões acima em relação à condutividade elétrica (μ) ocorreu na razão DAM/Rocha 100 mL/1g. Seus valores diminuíram abruptamente na primeira 1 h de tratamento de 3.130 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para 1.245 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Após 24 horas de tratamento o valor da

condutividade elétrica, alcançou 1.053 $\mu\text{S}/\text{cm}$, o que representa uma redução de 33,6%. Chegando ao tempo final de 30 horas, houve uma elevação para 1.174 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Essa variação no valor da C.E é um forte indicador que grande parte dos metais livres saíram da solução, provavelmente formando precipitados devido a mudança no pH da solução.

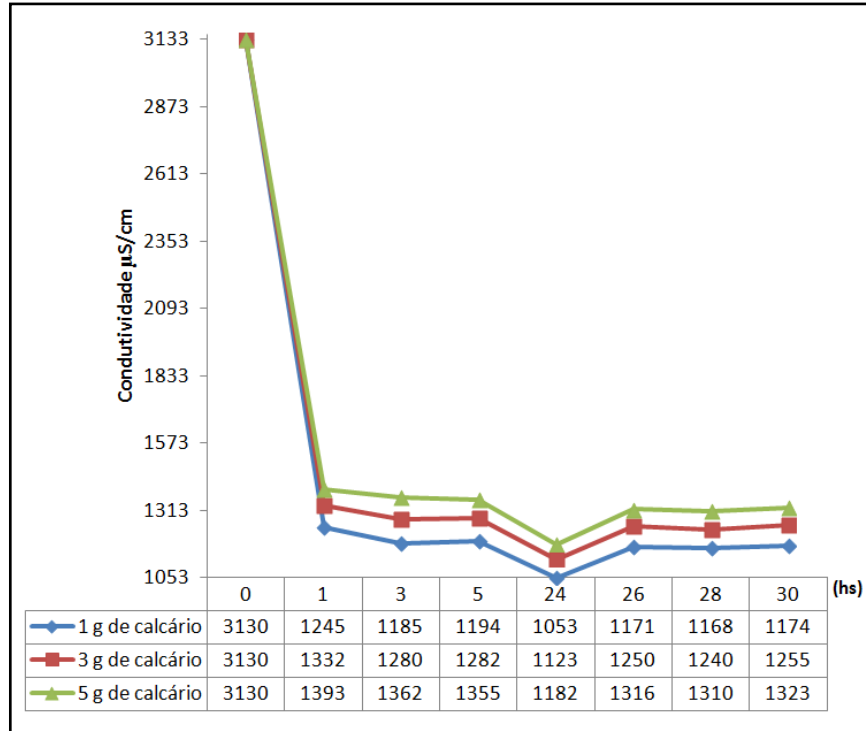


Figura 20- Experimento de neutralização utilizando calcário e condutividade elétrica como parâmetro.

Fonte- Do autor.

5.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO E NEUTRALIZAÇÃO COM HDL E CALCÁRIO

Os resultados dos ensaios serão descritos a seguir. A neutralização e remoção dos metais pesados e sulfatos foram avaliadas em dois ensaios, o primeiro utilizando apenas HDL-500 e o segundo utilizando HDL-500+Calcário.

5.5.1 Ensaio I: adsorção e neutralização com HDL

No ensaio I utilizaram-se diferentes volumes de DAM para avaliar a eficiência do HDL. Os volumes utilizados foram 25 mL, 35 mL, 45 mL, 55 mL, 65 mL, 100 mL, 300 mL e 400 mL de DAM sintética para 0,5g de HDL -500. A Tabela 9 apresenta os resultados antes e depois do tratamento da DAM sintética com HDL -500.

Tabela 9- Características das amostras de DAM sintética, antes e depois do tratamento com HDL -500.

Amostra Sem Tratamento		25 HDL	55 HDL	100 HDL	300 HDL	LMAP
Antes		Depois				
pH	2,46	11,88	10,54	8,1	6,84	5 – 9
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	3260	1036	53,1	428	1038	—
Elementos mg/L						
Zn	7,1	0	0	0	0	5,0
Mn	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	1,0
Cu	1,4	0	0	0	0	1,0
Ni	16,22	0	0	0	0	2,0
Pb	2,1	0	0	0	0	0,5
Cr	0,14	0	0	0	0	1,0
Fe	223,73	0	0	0	0	15,0
SO ₄ ²⁻	1200,00	0	0	230	910	250

Fonte- Do autor.

5.5.1.1 Efeito do pH

A Figura 21 apresenta o comportamento do pH das amostras mais relevantes, do início ao final do experimento, que ocorreu no tempo total de 26 horas. A variação no pH registrada no início do experimento foi superior àquela encontrada no final, demonstrando a capacidade equalizadora da mesma em todas as amostras e a quantidade de 0,5 g de HDL -500 é suficiente para que ocorra a neutralização de forma eficiente.

Nessas condições as razões DAM/Rocha que alcançaram o LMP foram 100 HDL e 300 HDL. Ambos os resultados se encontram dentro dos limites legais de emissão, demonstrando que o sistema ativo de tratamento alcançou resultados adequados. No tempo de 1 hora de tratamento os valores de pH estavam acima do valor permitido, sendo 9,4 e 5,88

respectivamente. O pH da amostra 100 HDL foi diminuindo gradativamente até chegar a 8,1 ao final do tratamento. Enquanto que o pH da amostra 300 HDL foi aumentando gradativamente até alcançar o pH 6,84. As duas amostras chegaram ao final do experimento dentro do valor permitido para o LMAP.

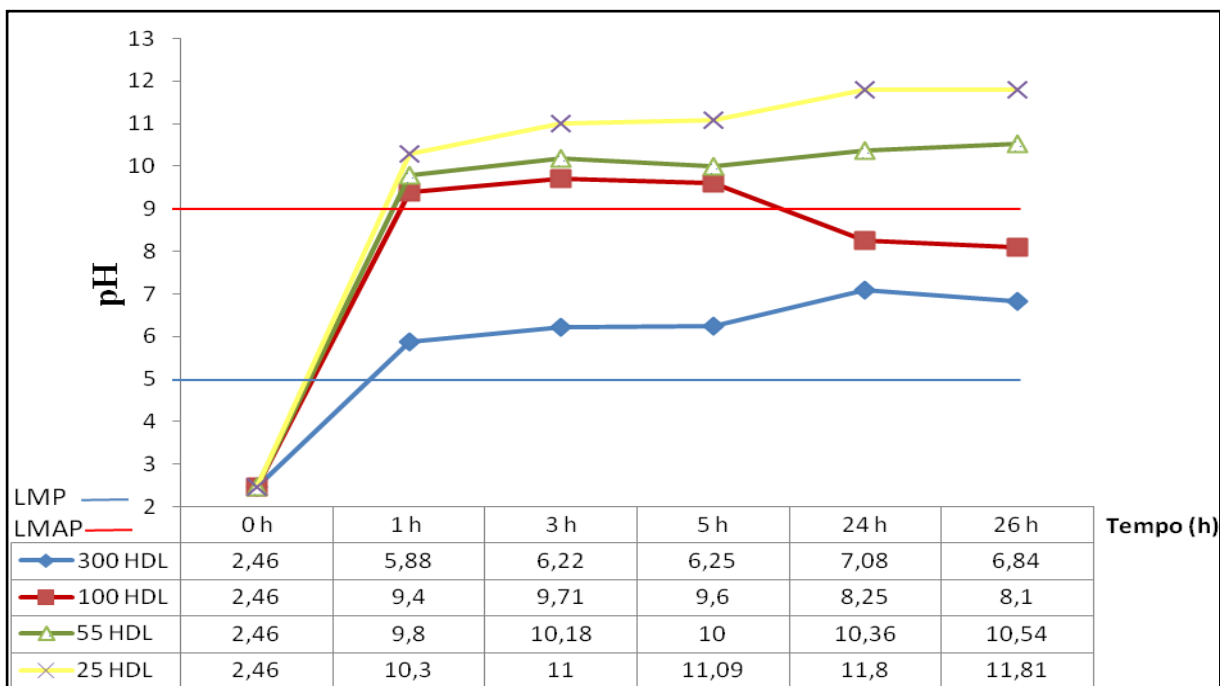


Figura 21- Variação do pH da DAM após o tratamento das amostras com diferentes razões DAM/HDL-500 ao longo do ensaio de neutralização.

Fonte- Do autor.

5.5.1.2 Efeito da condutividade elétrica

A Figura 22 apresenta os resultados das amostras mais relevantes em relação ao parâmetro de condutividade elétrica. Observa-se que no decorrer do experimento houve a diminuição do valor desse parâmetro nas amostras.

A maior redução em relação a esse parâmetro obteve-se na amostra 55 HDL. Ocorreu uma considerável redução na primeira hora do experimento, diminuindo de 3260 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para 625 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ao final do tratamento esse valor reduziu para 53,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Essa redução tem relação com o pH da amostra. Nota-se que mesmo não estando dentro do limite máximo permitido pela legislação, essa amostra obteve um alto valor de pH, conseguindo abranger assim o pH de precipitação de todos os elementos da DAM, favorecendo então precipitação desses elementos.

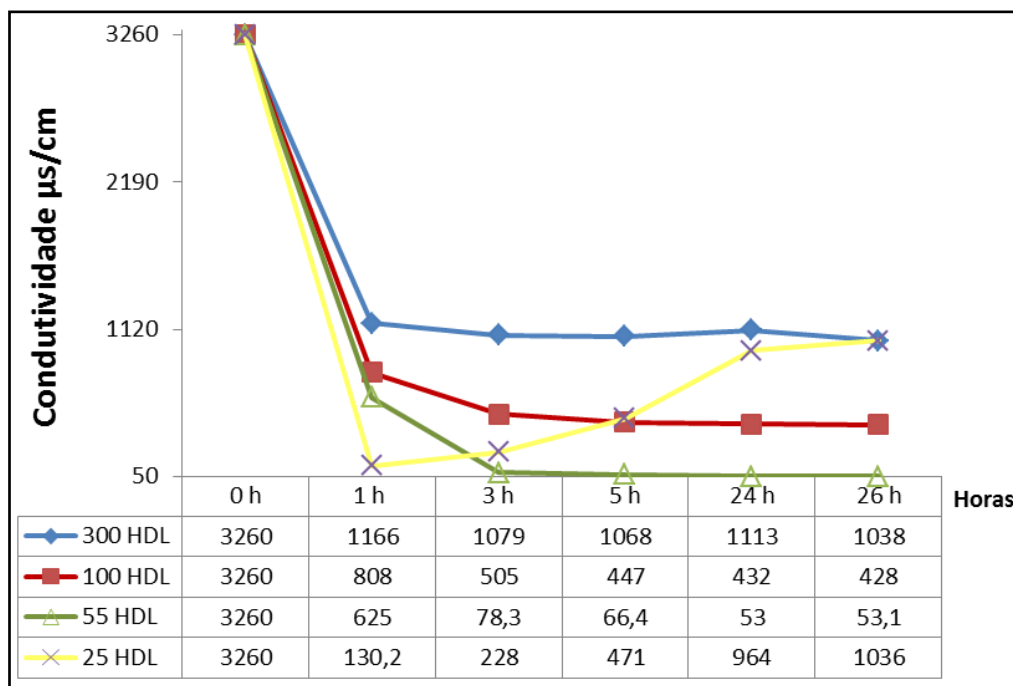


Figura 22- Variação da condutividade elétrica ao longo do tempo do tratamento com diferentes razões DAM/HDL-500.

Fonte- Do autor.

5.5.1.3 Remoção dos metais pesados e sulfato

a) Cobre

A Figura 23 mostra as concentrações de cobre no início e término do ensaio. A precipitação do cobre ocorre na faixa de pH 7-9. Pode-se observar que a concentração de cobre no início era de $1,4 \text{ mg L}^{-1}$. Após o tratamento o cobre foi totalmente removido de todas as amostras. Percebe-se que independente do volume utilizado, o HDL-500 foi eficiente na remoção total desse elemento.

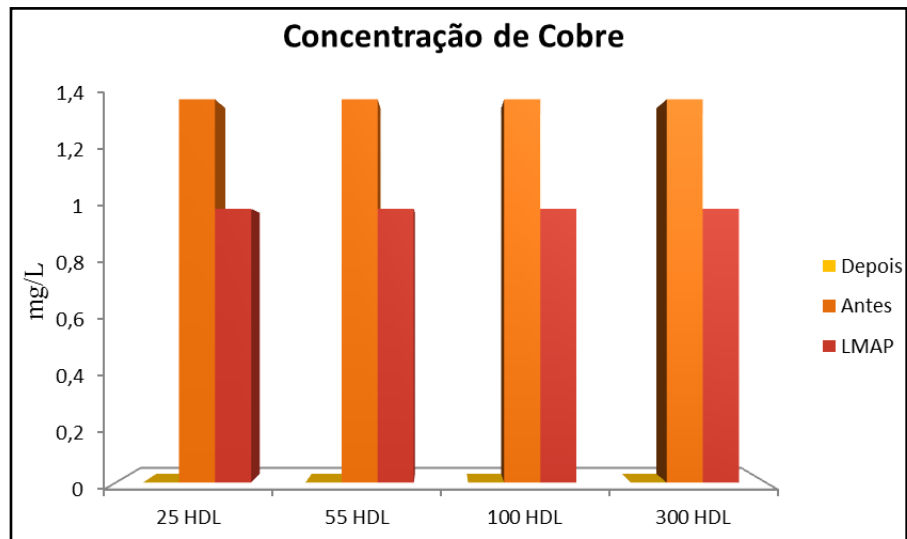


Figura 23- Concentração de cobre na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500. Limite máximo permitido (LMAP).
Fonte- Conama (2011).

a) Chumbo

A Figura 24 apresenta as concentrações de chumbo antes e depois do ensaio. A precipitação do chumbo ocorre na faixa de pH 7-8. O LMAP desse elemento é $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Observar que a concentração de chumbo de todas as amostras estão acima do permitido, com valor inicial de $2,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Após o tratamento o chumbo foi totalmente removido de todas as amostras. Percebe-se que independente do volume utilizado, o HDL-500 foi eficiente na remoção total do chumbo.

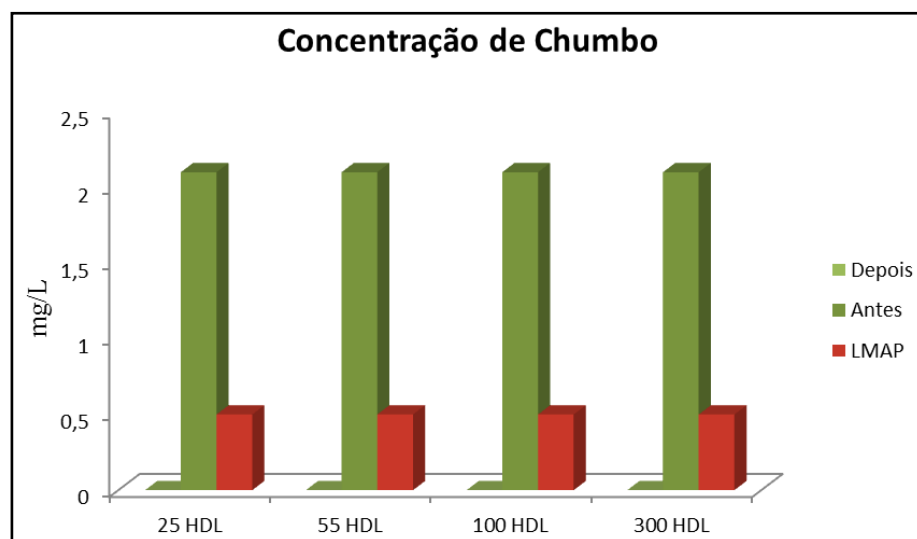


Figura 24- Concentração de chumbo na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500 Limite máximo permitido (LMAP).
Fonte- Conama (2011).

b) Cromo

O tratamento da DAM com HDL-500 resultou em alterações na concentração de cromo. A precipitação do cromo ocorre no pH 7. Cabe notar que a concentração desse elemento, em todas as amostras, já se encontrava abaixo do padrão de lançamento, que é de 1 mg.L^{-1} . A concentração de cromo medida no início foi de $0,14 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo removido totalmente ao final do experimento. A Figura 25 ilustra esse comportamento.

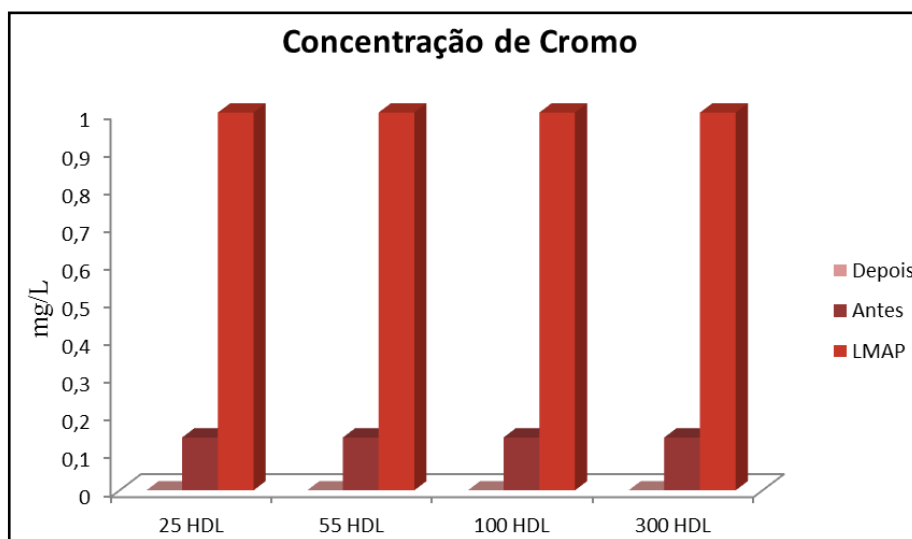


Figura 25- Concentração Cromo na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500. Limite máximo permitido (LMAP).

Fonte- Conama (2011).

c) Ferro

A Figura 26 apresenta as concentrações de ferro antes e depois da análise. A precipitação do ferro ocorre na faixa de pH 3,5-7. O LMAP desse elemento é 15 mg.L^{-1} . Observar que a concentração de todas as amostras estão acima do permitido, com valor inicial de $223,13 \text{ mg.L}^{-1}$. Após o tratamento o ferro foi totalmente removido da DAM. Percebe-se que independente do volume utilizado, o HDL-500 foi eficiente na remoção total ferro.

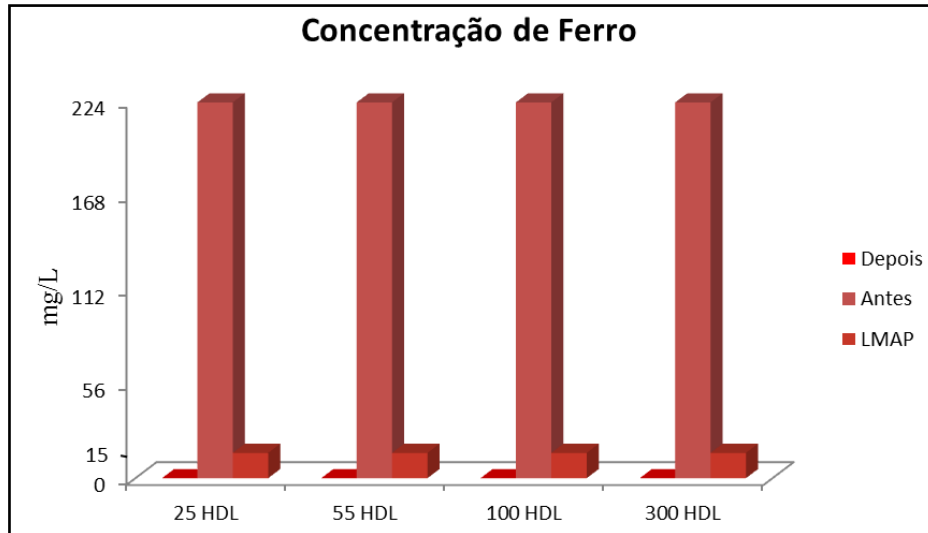


Figura 26- Concentração de ferro na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500. Limite máximo permitido (LMAP).

Fonte- Conama (2011).

d) Manganês

O tratamento da DAM com o HDL-500 não resultou em alterações na concentração de manganês. A precipitação do manganês ocorre na faixa de pH 7-8. Deve-se destacar que a concentração desse elemento, em todas as amostras, se encontrava acima do padrão de lançamento, que é de 1 mg.L^{-1} . A concentração de manganês média medida no início foi de $2,1 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo a mesma no final do experimento. A Figura 27 ilustra esse comportamento.

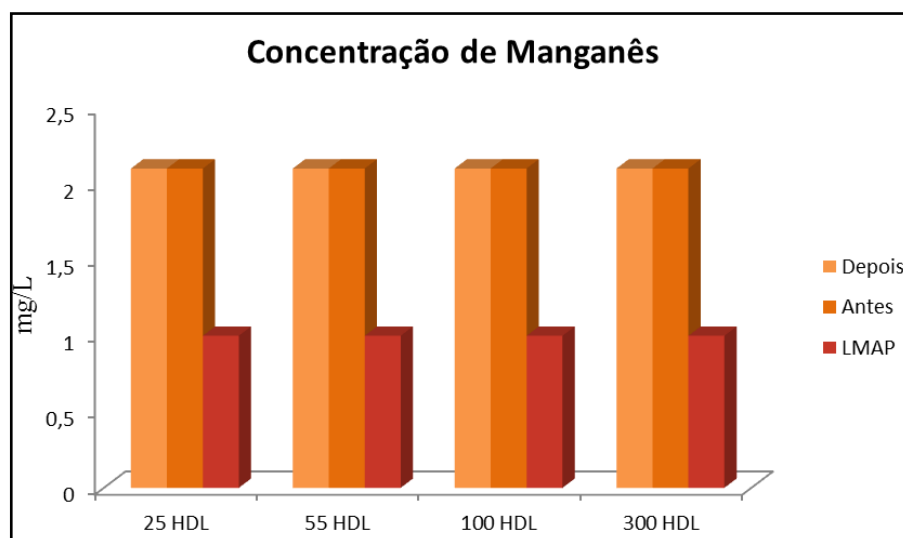


Figura 27- Concentração de manganês na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500. Limite máximo permitido (LMAP)

Fonte- Conama (2011).

e) Níquel

A Figura 28 apresenta as concentrações de níquel antes e depois da análise. A precipitação do níquel ocorre no pH 8. O LMAP desse elemento é 2 mg.L^{-1} . Observar que a concentração todas as amostras estão acima do permitido, com valor inicial de 16 mg.L^{-1} . Após o tratamento o níquel foi totalmente removido da DAM. Percebe-se que o HDL-500 foi eficiente na remoção total deste elemento em todas as razões DAM/HDL-500.

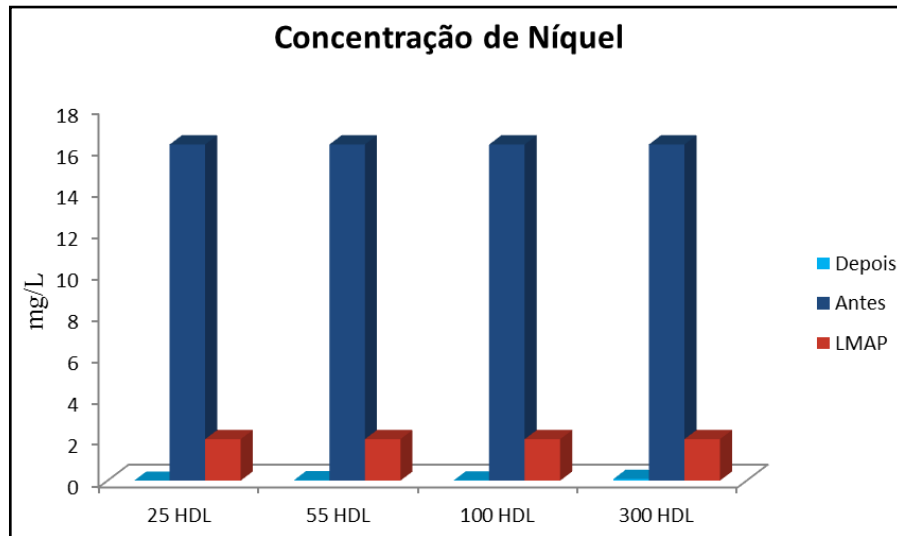


Figura 28- Concentração de níquel na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500. Limite máximo permitido (LMAP).
Fonte- Conama (2011).

f) Sulfato

A Figura 29 demonstra as concentrações do ânion sulfato no início e término do tratamento. A precipitação do sulfato ocorre na faixa de pH 11-12. O LMAP desse elemento é 250 mg.L^{-1} . Observar que a concentração todas as amostras estão acima do permitido, com valor inicial de 1200 mg.L^{-1} . Após o tratamento o sulfato foi totalmente removido nas amostras 25 HDL e 55HDL. A amostra 100 HDL ficou abaixo do LMAP, com valor final de 230 mg.L^{-1} . O HDL-500 não foi eficiente na amostra 300 HDL, chegando ao final do experimento com valor de 910 mg.L^{-1} , essa baixa taxa de precipitação pode ser explicada através do pH, pois essa alcançou o valor mais baixo, ficando com valor final de 6,84, não favorecendo a precipitação do sulfato. Pode ter ocorrida também uma saturação do HDL-500, devido o aumento do volume da solução, precisando então de uma quantidade maior de HDL-500 para adsorver e/ ou precipitar o sulfato.

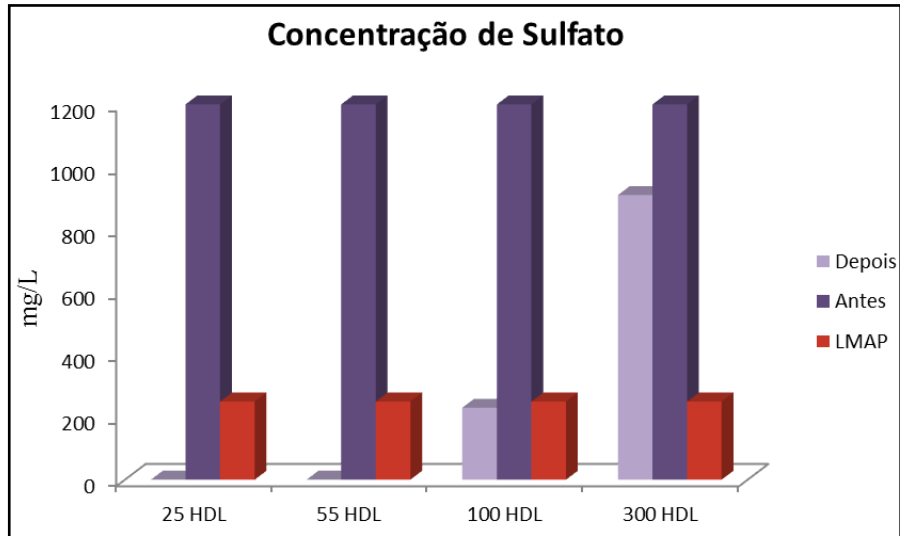


Figura 29- Concentração de sulfato na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500. Limite máximo permitido (LMAP).
Fonte- Conama (2011).

g) Zinco

A Figura 30 demonstra as concentrações do zinco antes e depois do tratamento. A precipitação do zinco ocorre na faixa de pH 7-8. O LMAP desse elemento é 5 mg.L^{-1} . Observar que a concentração de todas as amostras estão acima do permitido, com valor inicial de $7,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Após o tratamento o zinco foi totalmente removido de todas as amostras.

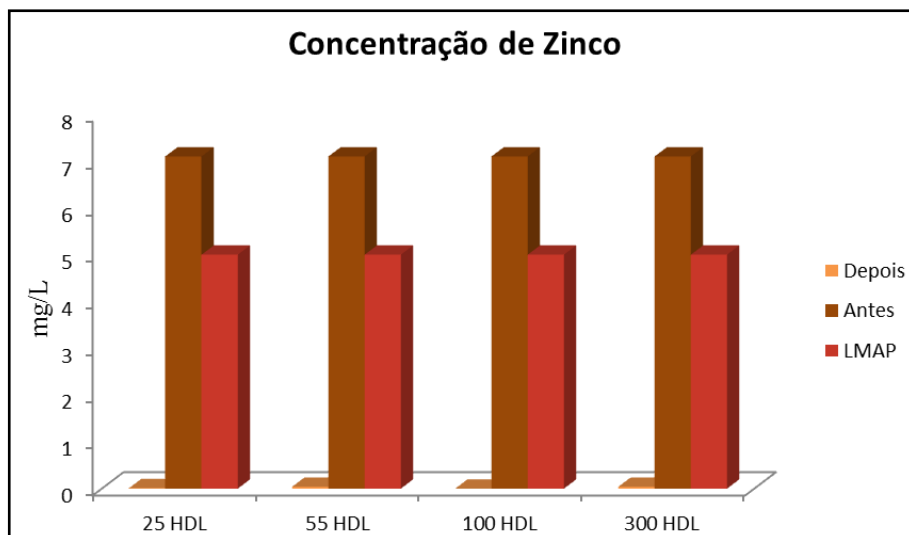


Figura 30- Concentração de zinco na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500. Limite máximo permitido (LMAP).
Fonte- Conama (2011).

5.5.1.4 Caracterização do precipitado

A seguir serão descritos os resultados das análises de DRX, MEV e EDS feita nos precipitados de cada amostra.

A partir análises de DRX (Figura 31) foi possível identificar os minerais que precipitaram em cada amostra após o tratamento com HDL-500. Na amostra 25 HDL precipitaram estictita ($Mg_6Cr_2CO_3(OH)_{16}4H_2O$) e calcopirita ($CuFeS_2$). Nas amostras 55 HDL e 100 HDL precipitaram piroaurita ($Mg_6Fe_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) e estictita ($Mg_6Cr_2CO_3(OH)_{16} 4H_2O$). Na amostra 300 HDL precipitou apenas piroaurita ($Mg_6Fe_2CO_3(OH)_{16} 4H_2O$).

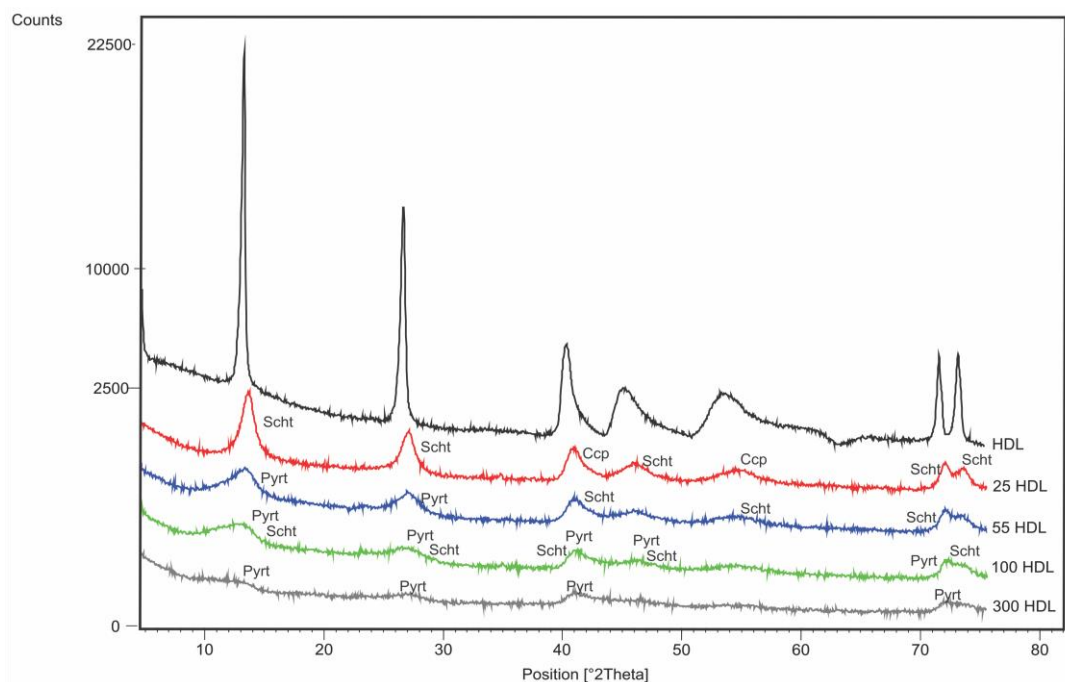


Figura 31- Difratomogramas do HDL antes do tratamento da DAM e dos minerais precipitados das amostras 25 HDL, 55 HDL, 100 HDL e 300 HDL após tratamento. Ccp: calcopirita. Pyrt: piroaurita. Scht: estictita.

Fonte- Do autor.

A partir das micrografias dos materiais após o tratamento percebe-se uma mudança na morfologia do HDL-500. Após o tratamento da DAM com HDL-500 as amostras 25 HDL, 55 HDL e 100 HDL passaram a ter uma morfologia denominada “Favo de mel”. Enquanto amostra 300 HDL-500 apresenta a forma de aglomerados. A Figura 32 A, B, C e D respectivamente apresenta a morfologia das amostras citadas acima. A Figura 33 A, B, C e D apresenta o EDS das amostras acima respectivamente, tratadas com HDL-500 comprovando a precipitação dos metais e sulfato presentes na DAM.

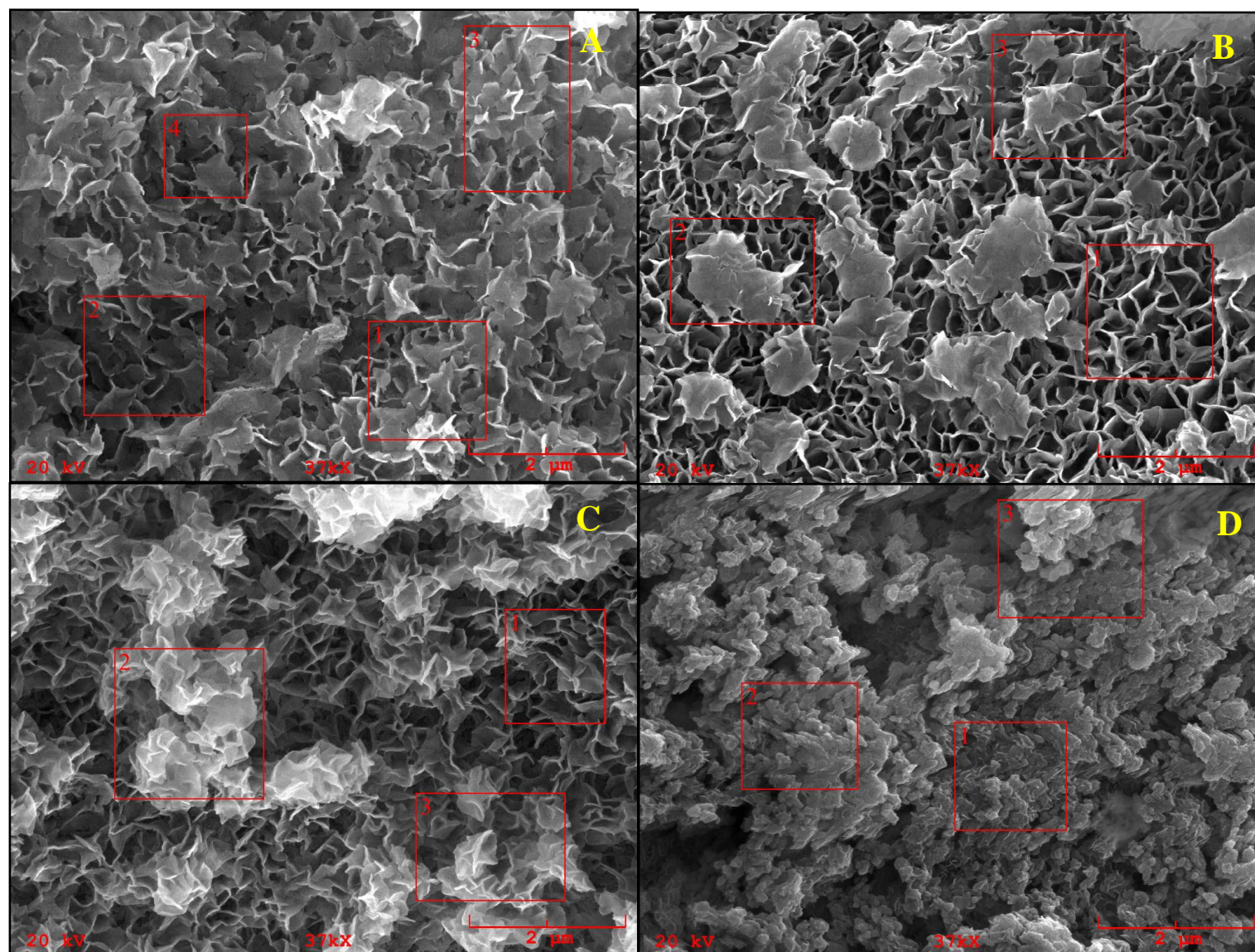


Figura 32- A B, C) Morfologia das amostras 25 HDL, 55 HDL e 100 HDL denominadas “Favo de mel”. D) Morfologia da amostra 300 HDL como aglomerados.

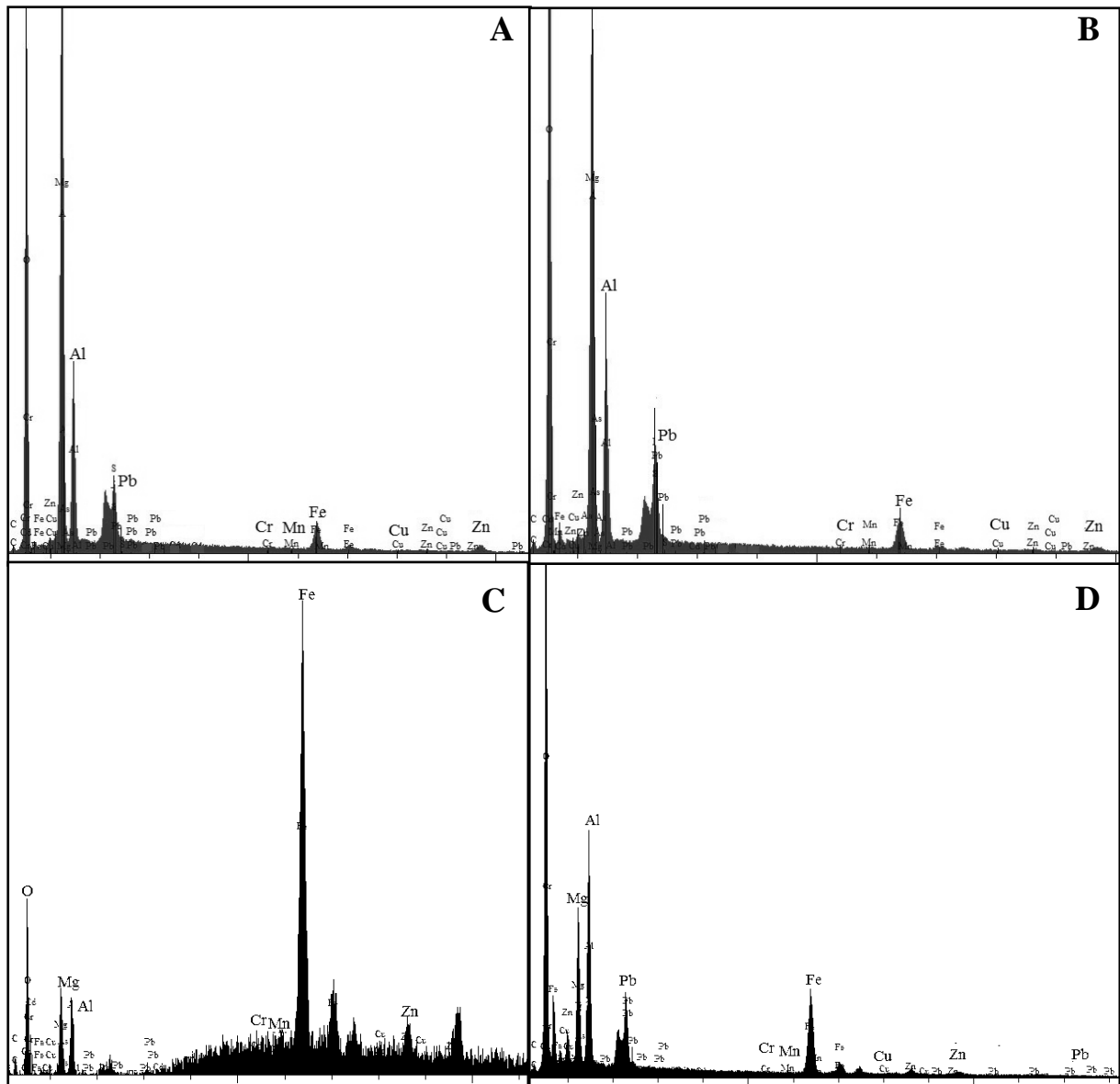


Figura 33 - EDS das amostras tratadas com HDL-500 comprovando a precipitação dos metais e sulfato presentes na DAM. A) 25 HDL. B) 55 HDL. C) 100 HDL e D) 300 HDL.

Fonte- Do autor.

5.5.2 Ensaio II: adsorção e neutralização com HDL + Calcário

No ensaio II utilizaram-se volumes diferentes de DAM para analisar a eficiência do HDL-500+C. Os volumes utilizados foram 25 ml, 35 ml, 55 ml, 75 ml, 100 ml, 300 ml e 400 ml de DAM sintética para 1 g de calcário e 0,5g de HDL-500. A partir das análises constatou-se que os melhores resultados dos experimentos foram obtidos nas amostras 25 HDL+C, 55 HDL+C, 100 HDL+C e 400+C HDL. A Tabela 10 apresenta os resultados antes e depois do tratamento da DAM sintética com HDL-500 e calcário.

Tabela 10- Características das amostras de DAM sintética, antes e depois do tratamento com HDL-500 e calcário.

Amostra		25 HDL+C	55 HDL+C	100 HDL+C	400 HDL+C	LMAP
Sem Tratamento						
Antes		Depois				
pH	2,46	12,06	11,18	9,09	7,26	5 – 9
CE (µS/cm)	3260	1036	634	906	1113	—
Elementos mg/L						
Zn	7,1	0	0	0	0	5,0
Mn*	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	1,0
Cu*	1,4	0	0	0	1,4	1,0
Ni	16,22	0	0	0	0	2,0
Pb*	2,1	0	0	0	0	0,5
Cr*	0,14	0	0	0	0	1,0
Fe	223,73	0	0	0	0	15,0
SO ₄ ²⁻	1200,00	0	220	570	890	250

Fonte: Do autor.

5.5.2.1 Efeito do pH

Assim como no experimento com HDL-500, a Figura 34 apresenta o comportamento do pH das amostras mais relevantes, do início ao final do experimento, que ocorreu no tempo total de 26 horas. A variação no pH registrada no início do experimento foi superior àquela encontrada no final, demonstrando a capacidade equalizadora da mesma em todas as amostras e a quantidade 1 g de calcário com 0,5 g de HDL é suficiente para que ocorra a neutralização de forma eficiente.

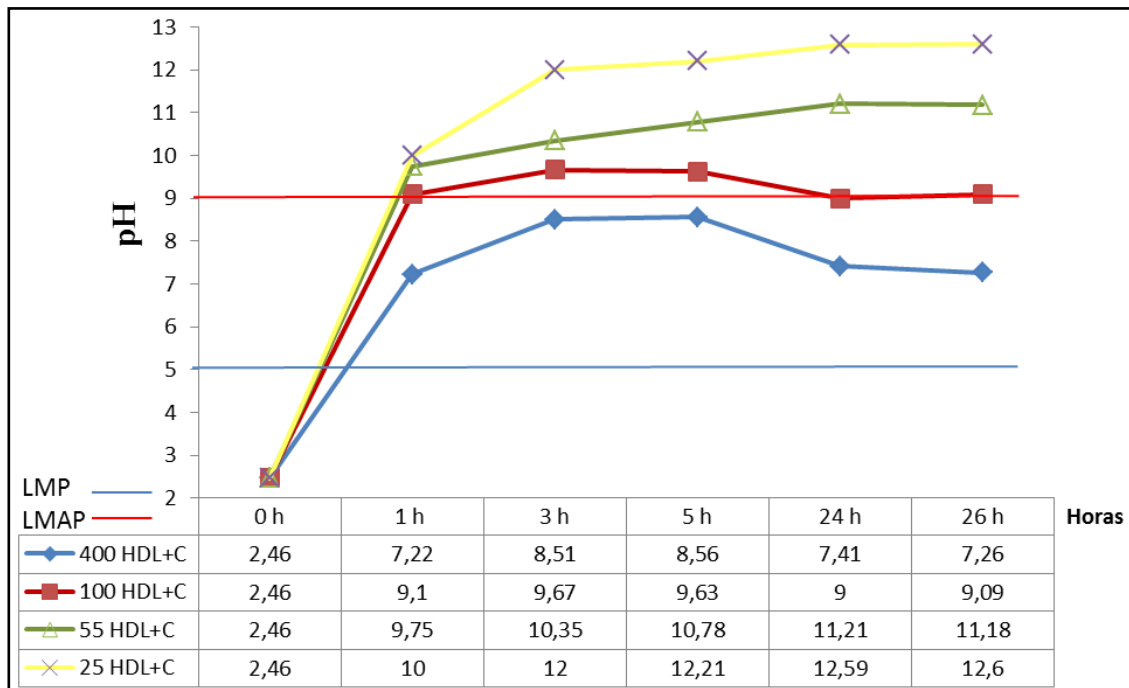


Figura 34- Variação do pH da DAM nas amostras ao longo do ensaio de neutralização em diferentes razões DAM/HDL-500+C.

Fonte- Do autor.

Nessas condições as razões DAM/Rocha que alcançaram o LMP foram 100 HDL+C e 400 HDL+C. Ambos os resultados se encontram dentro dos limites legais de emissão, demonstrando que o sistema ativo de tratamento alcançou resultados adequados. No tempo de 1 hora de tratamento os valores de pH estavam acima do valor permitido, sendo 9,1 e 7,22 respectivamente. O pH da amostra 100 HDL+C foi diminuindo gradativamente até chegar a 9,09 ao final do tratamento. Enquanto que o pH da amostra 400 HDL+C foi aumentando e depois diminuiu gradativamente até alcançar o pH 7,26. As duas amostras chegaram ao final do experimento dentro do valor permitido para o LMAP.

5.5.2.2. Efeito da condutividade elétrica

A Figura 35 apresenta os resultados das amostras mais relevantes em relação ao parâmetro de condutividade elétrica. Observa-se que ao decorrer do experimento houve a diminuição do valor desse parâmetro nas amostras.

A maior redução em relação a esse parâmetro obteve-se na amostra 55 HDL+C. Ocorreu uma considerável redução na primeira hora do experimento, diminuindo de 3260 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para 979 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ao final do tratamento esse valor foi reduzido para 634 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Essa redução tem relação com o pH da amostra. Nota-se que mesmo não estando dentro do limite máximo permitido pela legislação, essa amostra obteve um alto valor de pH, conseguindo abranger assim o pH de precipitação de todos os elementos da DAM, favorecendo então precipitação desses elementos.

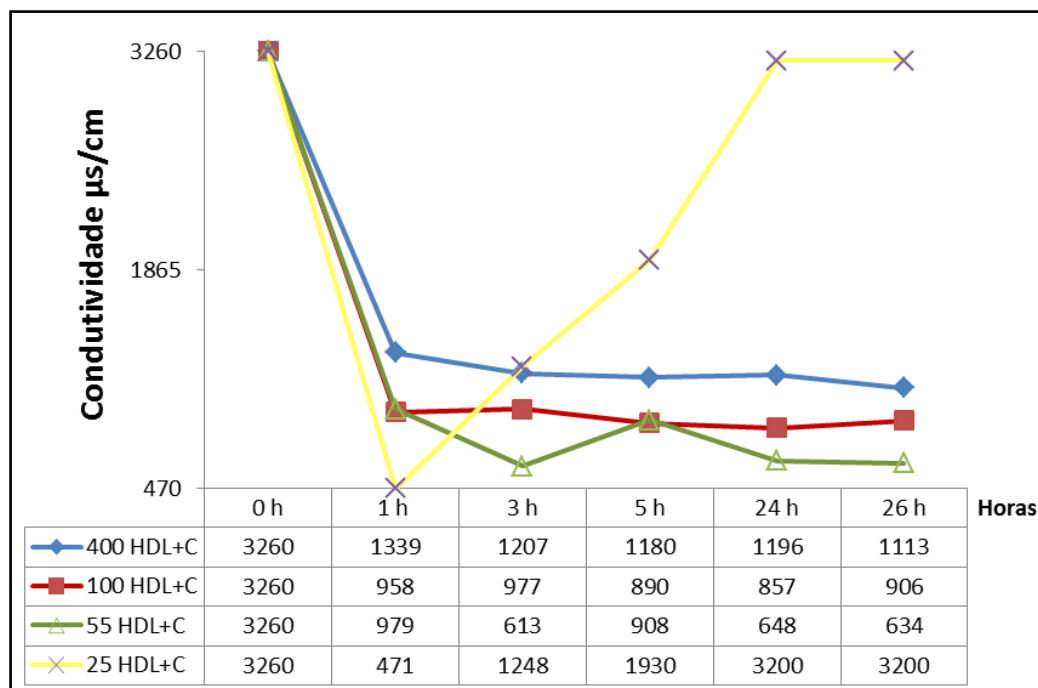


Figura 35- Variação da condutividade elétrica ao longo do tempo do tratamento da DAM com diferentes razões DAM/HDL-500+C.

Fonte- Do autor.

5.5.2.3 Remoção dos metais pesados e sulfato

a) Cobre

A Figura 36 mostra as concentrações de cobre no início e término do ensaio. A precipitação do cobre ocorre na faixa de pH 7-9. Pode-se observar que a concentração de cobre no início era de $1,4 \text{ mg L}^{-1}$. Após o tratamento o cobre foi reduzido totalmente nas amostras 25 HDL+C, 55 HDL+C e 100 HDL+C. Na amostra 400 HDL+C sua concentração não modificou, pode ter ocorrido a saturação do HDL-500, não sendo eficientes para volumes maiores de 100 ml, sendo necessária a utilização de uma quantidade maior dos materiais.

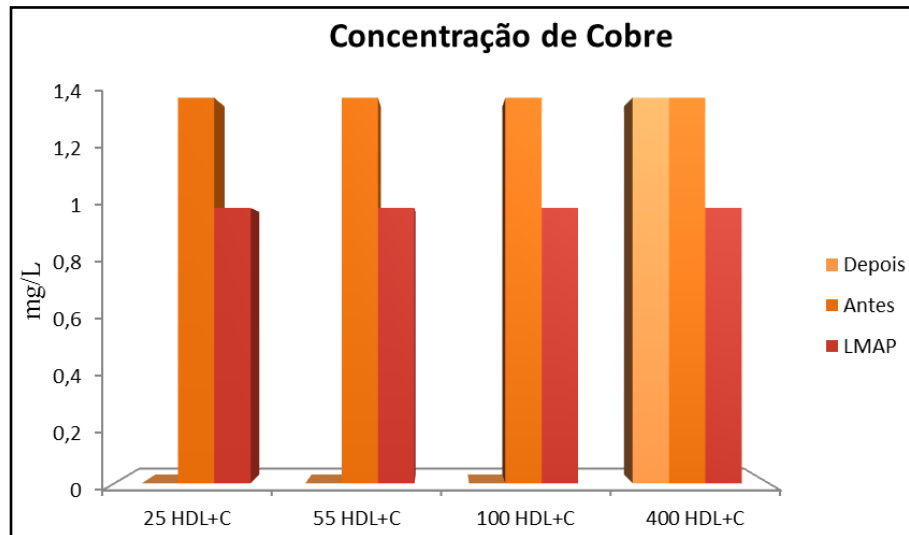


Figura 36- Concentração de cobre na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500+C. Limite máximo permitido (LMAP).
Fonte- Conama (2011).

b) Chumbo

A Figura 37 apresenta as concentrações de chumbo antes e depois do ensaio. A precipitação do chumbo ocorre na faixa de pH 7-8. O LMAP desse elemento é $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Observar que a concentração de chumbo de todas as amostras estão acima do permitido, com valor inicial de $2,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Após o tratamento o chumbo foi totalmente removido de todas as amostras. Percebe-se que independente do volume utilizado, o HDL-500+C foi eficiente na remoção total desse metal.

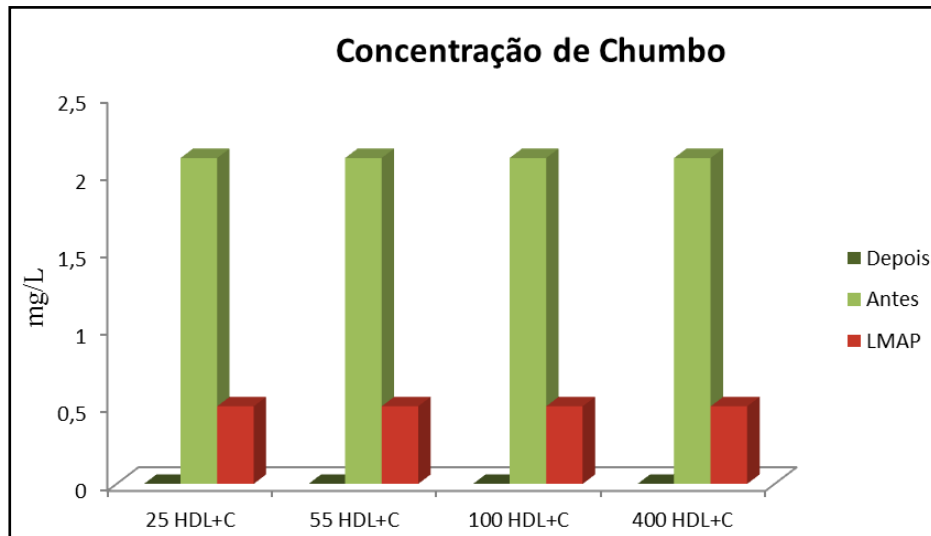


Figura 37- Concentração de chumbo na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500+C. Limite máximo permitido (LMAP).
Fonte- Conama (2011).

c) Cromo

O tratamento da DAM com HDL-500+C resultou em alterações na concentração de cromo. A precipitação do cobre ocorre no pH 7. Cabe notar que a concentração desse elemento, em todas as amostras, já se encontrava abaixo do padrão de lançamento, que é de 1 mg.L⁻¹. A concentração de cromo medida no início foi de 0,14 mg.L⁻¹, sendo removido totalmente ao final do experimento. A Figura 38 ilustra esse comportamento.

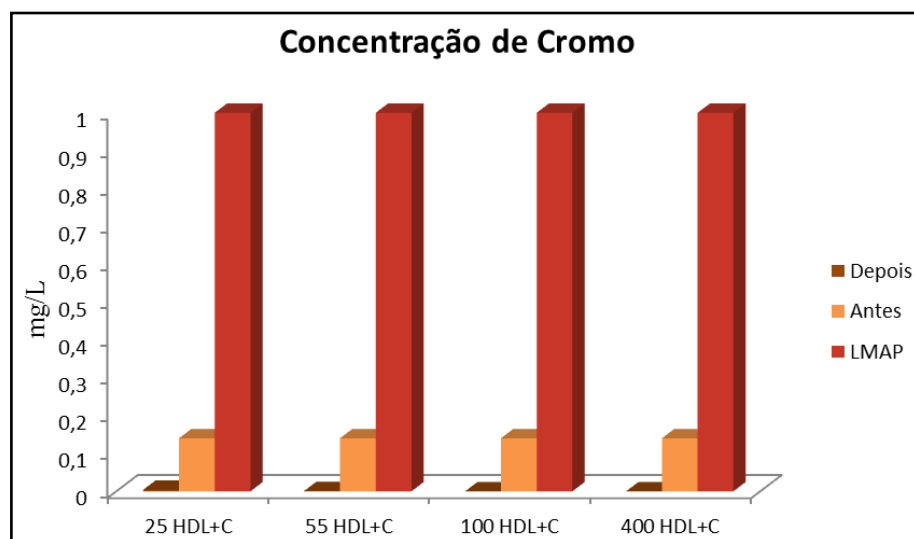


Figura 38- Concentração de cromo na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500+C. Limite máximo permitido (LMAP).
Fonte- Conama (2011).

d) Ferro

A Figura 39 apresenta as concentrações de ferro antes e depois da análise. A precipitação do ferro ocorre na faixa de pH 3,5-7. O LMAP desse elemento é 15 mg.L⁻¹. Observar que a concentração todas as amostras estão acima do permitido, com valor inicial de 223,13 mg.L⁻¹. Após o tratamento o ferro foi totalmente removido da DAM. Percebe-se que independente do volume utilizado, o HDL-500+C foi eficiente na remoção total ferro.

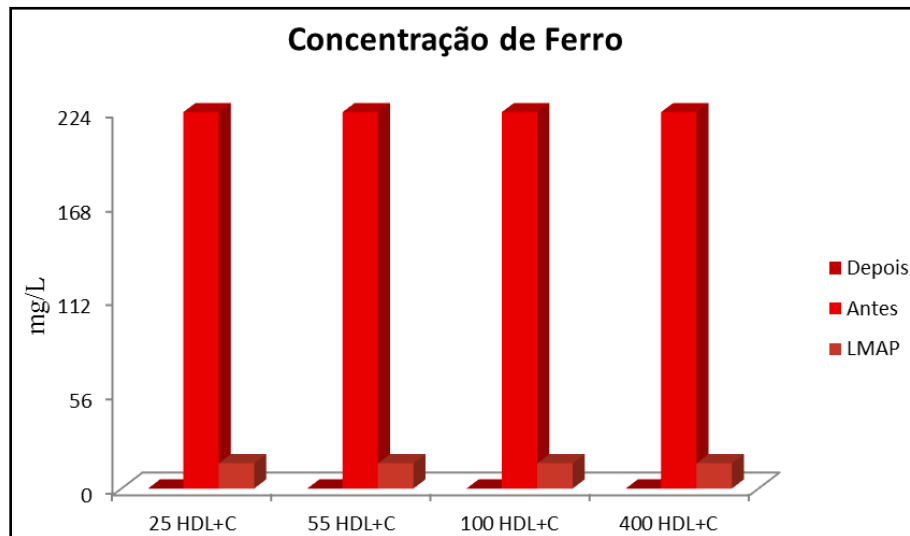


Figura 39- Concentração de ferro na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500+C. Limite máximo permitido (LMAP).

Fonte- Conama (2011).

e) Manganês

O tratamento da DAM com o HDL-500+C não resultou em alterações na concentração de manganês. A precipitação do manganês ocorre na faixa de pH 7-8. Deve-se destacar que a concentração desse elemento, em todas as amostras, se encontrava acima do padrão de lançamento, que é de 1 mg.L⁻¹. A concentração de manganês média medida no início foi de 2,1 mg.L⁻¹, sendo a mesma no final do experimento. A Figura 40 ilustra esse comportamento.

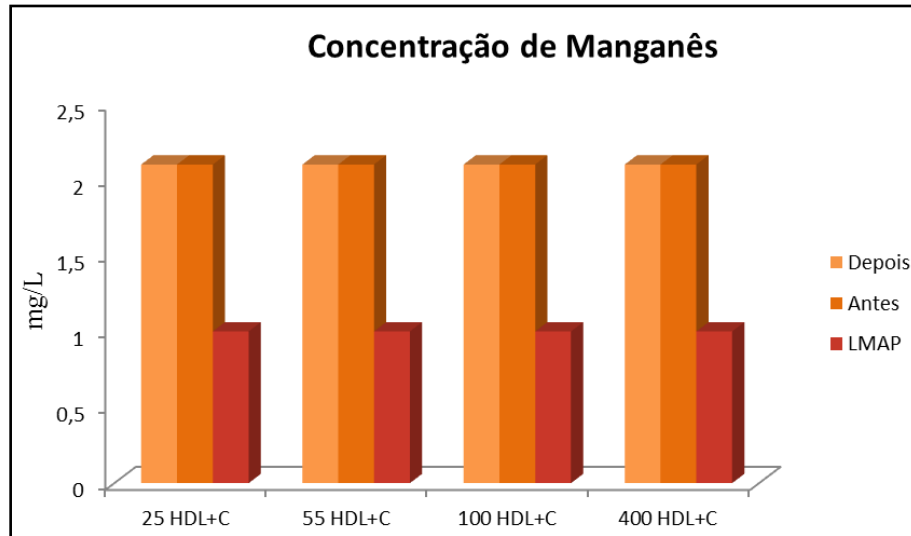


Figura 40- Concentração de manganês na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500+C. Limite máximo permitido (LMAP).
Fonte:- Conama (2011).

f) Níquel

A Figura 41 apresenta as concentrações de níquel antes e depois da análise. A precipitação do níquel ocorre no pH 8. O LMAP desse elemento é 2 mg.L^{-1} . Observar que a concentração todas as amostras estão acima do permitido, com valor inicial de 16 mg.L^{-1} . Após o tratamento o níquel foi totalmente removido da DAM. Percebe-se o HDL-500+C foi eficiente na remoção total deste elemento em todos os volumes.

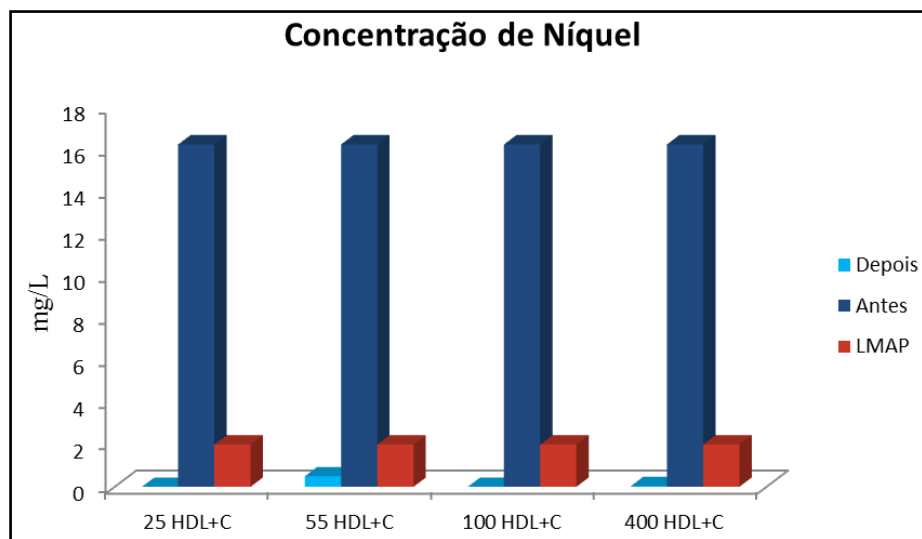


Figura 41- Concentração de níquel na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500+C. Limite máximo permitido (LMAP).
Fonte- Conama (2011).

g) Sulfato

A Figura 42 demonstra as concentrações do ânion sulfato no início e término do tratamento. A precipitação do sulfato ocorre na faixa de pH 11-12. O LMAP desse elemento é 250 mg.L^{-1} . Observar que a concentração todas as amostras estão acima do permitido, com valor inicial de 1200 mg.L^{-1} . Após o tratamento o sulfato foi totalmente removido nas amostras 25 HDL+C. A amostra 55 HDL+C ficou abaixo do LMAP, com valor final de 220 mg.L^{-1} . O HDL-500 não foi eficiente nas amostras 100 HDL+C e 300 HDL+C, chegando ao final do experimento com valor de 570 mg.L^{-1} e 890 mg.L^{-1} , respectivamente. Essa baixa precipitação pode ser explicada através do pH, pois essas amostras alcançaram os valores mais baixo de pH, ficando com valor final de 9,09 e 7,26, não favorecendo a precipitação do sulfato. Pode também ter ocorrida uma saturação do HDL, devido ao aumento do volume da solução, precisando então de uma quantidade maior para adsorver e/ ou precipitar o sulfato.

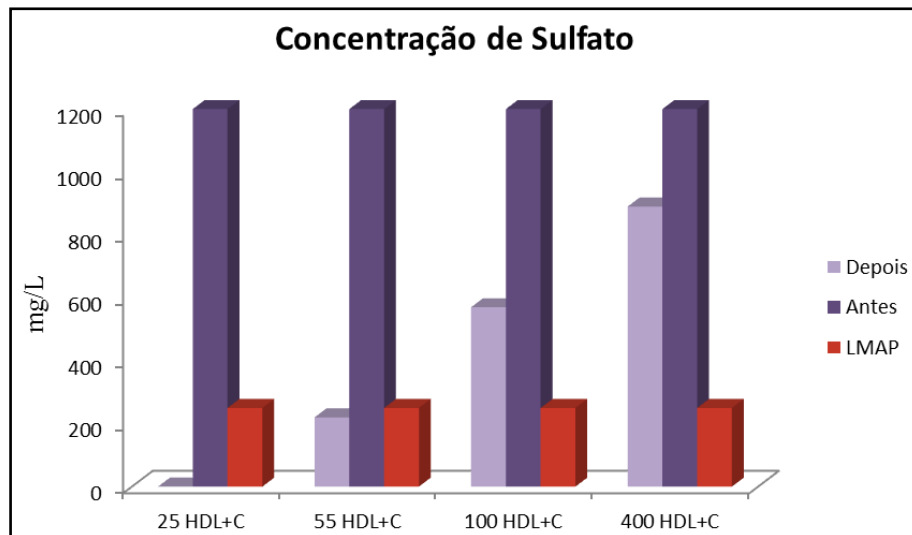


Figura 42- Concentração de sulfato na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500+C. Limite máximo permitido (LMAP).

Fonte: Conama (2011).

h) Zinco

A Figura 43 demonstra as concentrações do zinco antes e depois do tratamento. A precipitação do zinco ocorre na faixa de pH 7-8. O LMAP desse elemento é 5 mg.L^{-1} . Observar que a concentração todas as amostras estão acima do permitido, com valor inicial de $7,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Após o tratamento o zinco foi totalmente removido de todas as amostras.

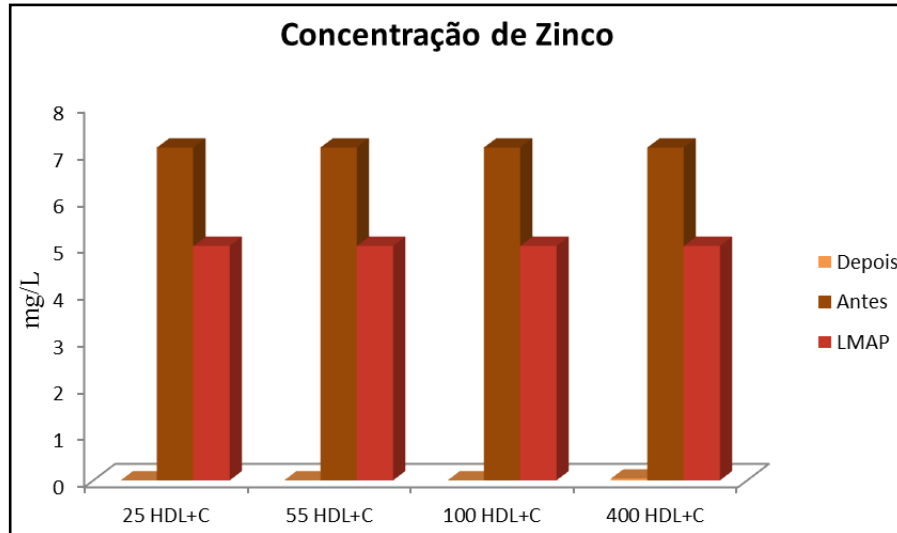


Figura 43- Concentração de zinco na DAM antes e depois do tratamento com HDL-500+C. Limite máximo permitido (LMAP).

Fonte- Conama (2011).

5.5.2.4 Caracterização do precipitado

A seguir serão descritos os resultados das análises de DRX, MEV e EDS feita nos precipitados de cada amostra.

A partir análises de DRX (Figura 44) identificou que em todas as amostras tratadas com HDL-500 e calcário, apresentam a seguinte composição mineralógica: calcita (CaCO_3), piraurita ($\text{Mg}_6\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ankerita ($\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{CO}_3)_2$) e quartzo (SiO_2).

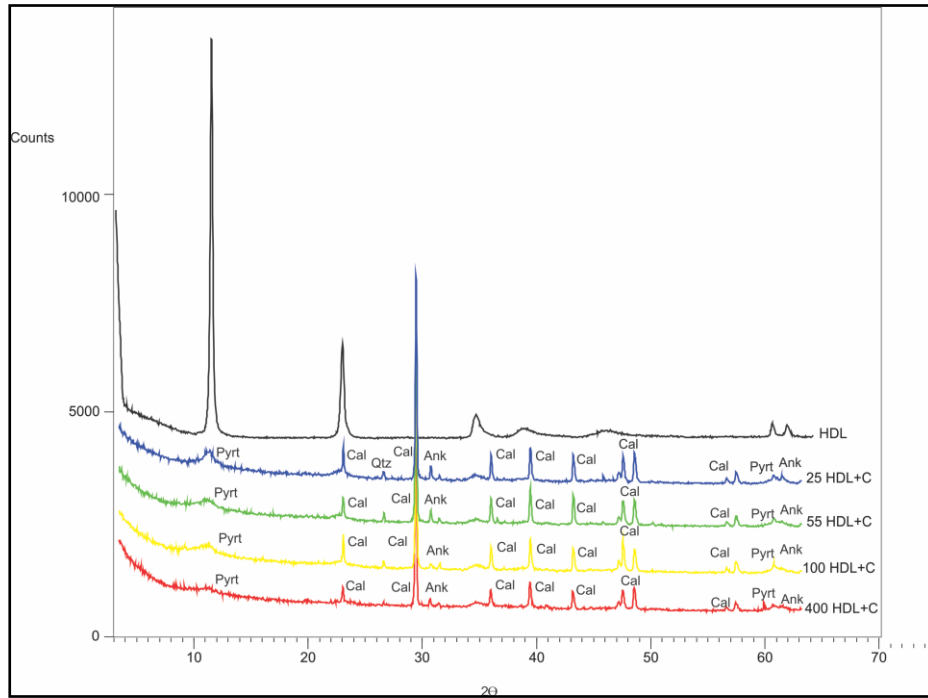


Figura 44- Difratomogramas do HDL-500+calcário antes do tratamento da DAM e dos minerais observados nas amostras 25 HDL+C, 55 HDL+C, 100 HDL+C e 400 HDL+C após tratamento. Cal: calcita. Pyrt: piroaurita. Qtz: quartzo. Ank: ankerita.

Fonte-Do autor.

A partir das micrografias percebe-se uma mudança na morfologia do HDL-500. Após o tratamento da DAM com HDL+C as amostras 25 HDL+C, 55 HDL+C, 100 HDL+C e 400 HDL+C passaram a ter uma morfologia denominada “Favo de mel” (Figura 45 A, B, C e D). Na amostra 400 HDL+C observa-se também a precipitação de calcita (Figura 45 E). A Figura 46 A, B, C e D apresenta o EDS das amostras acima respectivamente, tratadas com HDL-500+C comprovando a precipitação dos metais e sulfato presentes na DAM.

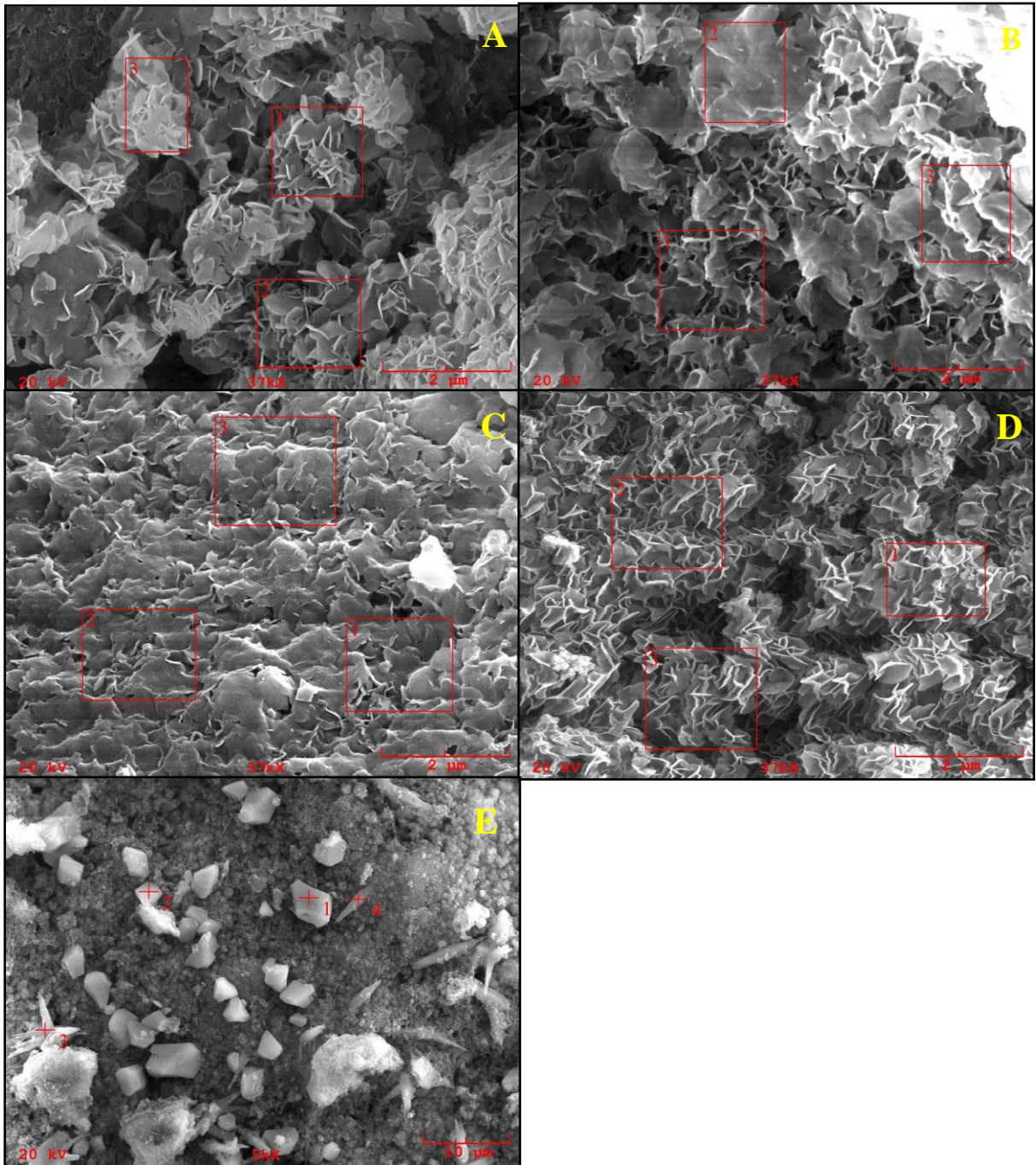


Figura 45- A, B, C e D) Morfologia das amostras 25 HDL+C, 55 HDL+C, 100 HDL+C e 400 HDL+C denominada “Favo de mel”. E) Precipitação de calcita na amostra 400 HDL+C.

Fonte- Do autor.

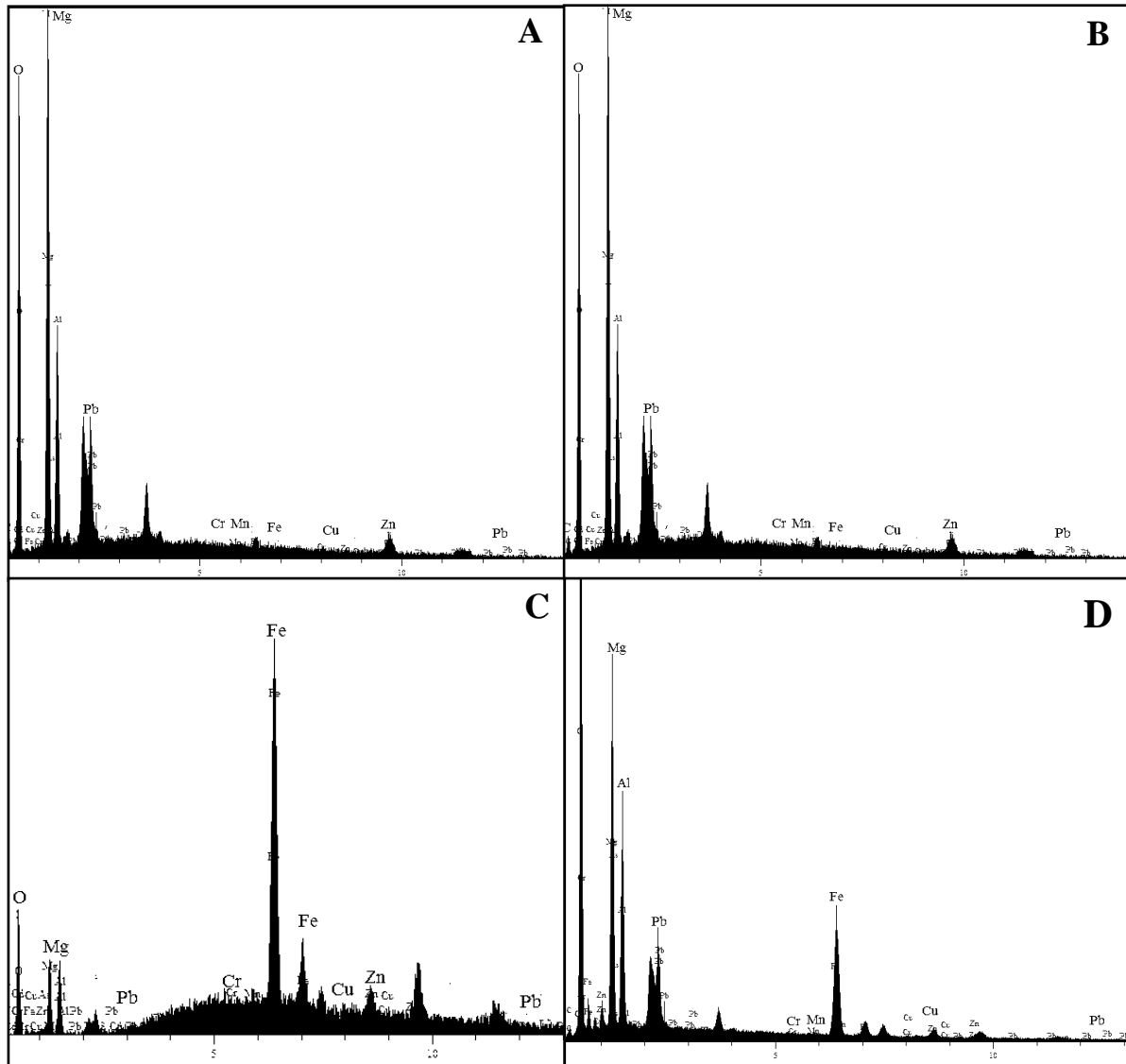


Figura 46- EDS das amostras tratadas com HDL-500+C comprovando a precipitação dos metais e sulfato presentes na DAM. A) 25 HDL+C. B) 55 HDL+C. C) 100 HDL+C e D) 400 HDL+C.
 Fonte- Do autor.

6 CONCLUSÃO

Conforme os resultados obtidos a partir da técnica de neutralização e precipitação de tratamento da DAM utilizando hidrotalcita e calcário, podem-se enumerar as seguintes conclusões:

A metodologia usada na síntese do HDL foi eficiente na obtenção de HDLs sintéticos, com ordenamento cristalino e o tempo de banho hidrotérmico satisfatório.

A razão Calcário/DAM de 1g/100 mL foi a mais eficiente na neutralização da DAM sintética, com o pH atingindo níveis acima do LMP na primeira hora de reação. Esta razão calcário/DAM também se mostrou eficiente na redução de condutividade elétrica.

Os ensaios de adsorção e neutralização com HDL-500 e HDL-500+calcário demonstraram influência positiva nos valores de pH e condutividade elétrica. O pH das amostras tratadas atingiu valores acima do limite mínimo estabelecido pela resolução 430/2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA para efluentes.

O processo de adsorção e neutralização foram eficientes na remoção dos metais pesados que constituíam a DAM sintética. Para as concentrações de Cu, Cr, Fe, Ni e Zn, houve uma redução de 100%, de acordo com os resultados obtidos. O ânion SO_4^{2-} foi removido totalmente no experimento com HDL nos volumes 25 e 55 mL e utilizando HDL-500+C no volume 25 mL. Ressalta-se que o HDL sozinho apresentou melhores resultados no tratamento da DAM do que quando em mistura com calcário.

A recharacterização dos minerais após os ensaios de adsorção e neutralização demonstrou a modificação da morfologia inicial do HDL sendo hexagonal inicialmente e “Favo de mel” após o tratamento.

Análises de EDS demonstraram resultados semiquantitativos da composição química do HDL antes e depois do tratamento, confirmando a presença de metais pesados na estrutura do mineral pós-tratamento.

Segundo o Conselho Nacional de Meio Ambiente (Conama, Resolução nº 430/2011) os efluentes de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados obedecendo às condições e os padrões previstos. Sendo apenas o Mn fora dos padrões.

Como os valores do Mn não foram satisfatórios recomenda-se a aeração da solução pós-tratamento para induzir a oxidação e precipitação deste elemento.

REFERÊNCIAS

- Barros T S. A. 2016. *Síntese e caracterização do material hidrotalcita - hidroxiapatita dopado com nanotubos de carbono e sua aplicação como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação*. Trabalho de Conclusão de Curso, Graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Belém/PA. vii, 83p.
- Borma L. S. 2006. *A drenagem ácida de minas e o uso de barreiras capilares na interface depósito de resíduos-atmosfera*. Universidade Federal do Tocantins, 252 f. Disponível em: <<https://www.abms.com.br/links/bibliotecavirtual/IIgeojovem2006/2006-simone-borma.pdf>>. Acesso em: 04/09/2016.
- Borma L. S., Soares P. S. T. 2002. *Drenagem ácida e gestão de resíduos sólidos de mineração*. In: Trindade R. B. E., Barbosa Filho O. (eds). *Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente*. Rio de Janeiro, CETEM, p. 243-266. Disponível em: <<http://www.mineralis.cetem.gov.br/bitstream/handle/cetem/1232/extracaoro%20cap.10.pdf?>>. Acesso em: 30/06/2016.
- Cardoso L. P. 2002. *Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO₃*. DS Mestrado Acadêmico em Ciências na área Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo, São Paulo, 89p.
- Cardoso L. P. 2006. *Estudo da aplicação de hidróxidos duplos lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas*. 162 f. DS Mestrado Acadêmico em Ciências na área: Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo, São Paulo, vii, 162p.
- Cavani F. et al. 1991. Hidrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and application. *Catalysis Today*, Elsevier Science Publishers, **11** (2): 173-301.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). 2011. Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011. *Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005*. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conamapdf>>. Acesso em: 10/012017.
- Crepaldi E L., Valim J. B. 1988. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, São Paulo, **21** (3): 300-11, maio/jun.
- Fungaro.D.A & Izidoro.J.C. 2006. Remediação de Drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Revista Química Nova*, São Paulo, **29**: 735-740.
- Guimarães D. 2016. *Remoção de sulfato por precipitação de hidróxidos duplos formados por Ca-Al-SO₄ ou Mg-Al-SO₄*. Tese, Doutorado em Engenharia de Materiais da REDEMAT, Escola de Minas. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, v, 136p. Disponível em: <http://www.bdtd.ibict.br/vufind/Record/UFOP_2941b8d79cdce911a822d8a7bdb1b875>. Acesso em: 06/06/2016.

Machado L. A. 2007. *Ensaaios estáticos e cinéticos para a prevenção a geração se drenagem ácida se minas na mineração se carvão com cinzas de termoelétrica e escória de aciaria*. DS Mestrado Acadêmico em Engenharia, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 98p. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 10/07/2016.

Manju G.N., Gigi M.C., Anirudhan T.S. 1999. *Indian. J. Chem. Techn.*, **6**: 134. Disponível em: <<http://www.niscair.res.in> >. Acesso em: 10/07/2016.

Mello J. W. V. *et al.* 2014. Origem e controle do fenômeno drenagem ácida de mina. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*. (8): 24-29, maio. Disponível em: <<http://www.qnesc.sbg.org.br/online/cadernos/08/06-CTN4.pdf>>. Acesso em: 06/06/2016.

Menezes C.T.B., Leal L.S., Santo E.L., Rubio J., Rosa J.J., Galatto S.L., Izidoro G. 2004. Tratamento de drenagem ácida de mina: experiência da carbonífera metropolitana. *In: 20º Encontro Nacional de Metalurgia Extrativa, Florianópolis-SC/ Brazil. Proceedings...* v. 1, p. 599–608 (in portuguese). Disponível em: <<https://www.researchgate.net>>. Acesso em: 06/06/2016.

Possa M.V., Santos M. D.C. dos. 2003. Tratamento de drenagem ácida de mina por processo de neutralização controlada. *In: Seminário Brasil-Canadá de Recuperação Ambiental de Áreas Mineradas, Florianópolis-SC, Brasil, [Anais...] v.1, p.233-252*. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/images/congressos/2003/pdf>>. Acesso em: 12/11/1016,

Rodrigues J. C. 2001. *Síntese, caracterização e aplicações de argila aniônicas do tipo hidrotalcita*. DS Mestrado em Química, Instituto de Química Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, xvii, 94p. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/11011>>. Acesso em: 19/07/1016.

Roy A., Forano C., Besse J. P. 2001. Layered double hydroxides: synthesis and post-synthesis modification. *In: Rives V. (org.). Layered double hydroxides: present and future*. New York, Nova Science Publishers, Inc. p.1-39.

Santos, S. S. D. 2011. *Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO₃: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico*. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 15/10/1016.

Schneider, C. H. 2006. *Controle da drenagem ácida de minas na mineração de carvão de Santa Catarina: caso da mina Um II – Verdinho*. DS Mestrado em Tecnologia Mineral e Metalurgia Extrativa, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 118p. Disponível em:<<http://www.scielo.br>. Acesso em: 15/10/1016.

Silvério, F. 2004. *Adsorção de aminoácidos em hidróxidos duplos lamelares: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio*. DS Mestrado Acadêmico em Ciências na área Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, São Paulo, 132 p. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde-04122006-075302/.../Mestrado.pdf>>. Acesso em: 06/11/1016.

Souza, L. G. 2008. *Estudo da remoção de ânions de soluções aquosas por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares*. DS Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos-Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.186.202.79.107/download/remocao-de-anions-de-solucoes-aquosas.pdf>>. Acesso em: 19/07/1016.

Stanimirova T *et. al.* 2004. Thermal evolution of Mg-Al-CO₃ hydrotalcites. *Clay Min.* **39** (2):177-191, Jan. Disponível em: <<https://www.researchgate.net>>. Acesso em: 20/08/1016.