



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ
CENTRO DE FORMAÇÃO INTERDISCIPLINAR - CFI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SOCIEDADE, AMBIENTE E
QUALIDADE DE VIDA - PPGSAQ**

KÁSSIA LENE LIMA MARINHO

**CONVERSÃO DE REJEITOS DA INDÚSTRIA MINERAL DA AMAZÔNIA EM
MATERIAL COM PROPRIEDADES ADSORVENTES DE POLUENTES
ORGÂNICOS**

**SANTARÉM, PARÁ
2020**

KÁSSIA LENE LIMA MARINHO

**CONVERSÃO DE REJEITOS DA INDÚSTRIA MINERAL DA AMAZÔNIA EM
MATERIAL COM PROPRIEDADES ADSORVENTES DE POLUENTES
ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada ao Centro de Formação Interdisciplinar da Universidade Federal do Oeste do Pará como requisito para a obtenção do título de Mestra em Sociedade, Ambiente e Qualidade de Vida.

Orientador: Professor Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira.

**SANTARÉM, PARÁ
2020**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas – SIBI/UFOPA

M338c Marinho, Kássia Lene Lima

Conversão de rejeitos da indústria mineral da Amazônia em material com propriedades absorventes de poluentes orgânicos. / Kássia Lene Lima Marinho. – Santarém, 2020.

73 p. : il.

Inclui bibliografias.

Orientador: Bruno Apolo Miranda Figueira

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Oeste do Pará, Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação Tecnológica, Programa de Pós-Graduação em Sociedade, Ambiente e Qualidade de Vida.

1. Rejeitos. 2. Amazônia. 3. Transformação. I. Figueira, Bruno Apolo Miranda, *orient.* II. Título.

CDD: 23 ed. 628.4098115

Bibliotecária - Documentalista: Renata Ferreira – CRB/2 1440

KÁSSIA LENE LIMA MARINHO

**CONVERSÃO DE REJEITOS DA INDÚSTRIA MINERAL DA AMAZÔNIA EM
MATERIAL COM PROPRIEDADES ADSORVENTES DE POLUENTES
ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada ao Centro de Formação Interdisciplinar da Universidade Federal do Oeste do Pará como requisito para a obtenção do título de Mestra em Sociedade, Ambiente e Qualidade de Vida.

Data da defesa: 21 de Dezembro de 2020.

BANCA EXAMINADORA

**Prof. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira
(Orientador - UFOPA)**

**Prof. Dr. Israel Nunes Henrique
(Interno - UFOPA)**

**Prof. Dr. Dorsan dos Santos Moraes
(Externo - UFPA)**

Dedico este trabalho aos meus pais, Carlos Marinho e Cirlene Marinho, maiores incentivadores da minha educação. Ao meu irmão Newton Marinho, e aos meus avós, José Carlos Marinho, Telma Riker e Raimunda Araújo, pelo carinho e apoio de sempre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, por mais esta conquista.

A minha família que, desde o início da minha jornada de estudos, tem me incentivado e acreditado em mim.

Ao Prof. Dr. Bruno Figueira, meu orientador, pela compreensão, apoio, competência e, acima de tudo, pelo incentivo.

A Fundação Amazônia de Amparo a Estudos e Pesquisas (Fapespa) pela bolsa concedida, extremamente necessária e que me ajudou a desenvolver esta pesquisa no interior da Amazônia e a levar e apresentar meus resultados em importantes eventos nacionais.

Aos professores do PPGSAQ, pelos ensinamentos e por repassarem para mim a importância da interdisciplinaridade.

A todos os colaboradores dentro da UFOPA, em especial, ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Novos Materiais e aos parceiros de pesquisa e, mais do que isso, amigos, Nayara Couto, Thayná Azevedo, Suelen Aurora, e Henrique Oliveira.

Aos colaboradores da UFPA, Prof. Dr. Dorsan Moraes, Augusto Rente e Arthur Rente, e ao Laboratório de Análises Químicas.

Ao meu companheiro Carlos Augusto Merabet, por ser incansável em me ajudar, incentivar e dar forças para que eu pudesse concluir esse trabalho com foco e determinação.

Aos amigos de vida Bianca Vasconcelos, Karoline Alvarenga, Telma Marinho, Rômulo Jorge e Laís Mota, por todo apoio que me deram nos momentos difíceis e por estarem presentes, também, nos momentos felizes e em minhas conquistas.

Enfim, a todos que contribuíram e torceram para esse trabalho se concretizar, meus sinceros agradecimentos!

“Não há atalho para a perfeição. Tudo o que é preciso é trabalho duro e mais trabalho duro”.

Kim Jonghyun

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a transformação de rejeitos de Mn da barragem do Kalunga (Carajás, berço da mineração amazônica no Pará), em argila aniônica com estrutura shigaita, após estudos de caracterização química e mineral dos rejeitos. Para os estudos de conversão do rejeito em shigaita foi avaliada a influência dos seguintes parâmetros de síntese: razão $M^{2+}:M^{3+}$, pH, tempo e temperatura. As análises de caracterização envolvidas foram fluorescência de raios-X, difração de raios-X, espectroscopia Raman e de infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados obtidos mostraram que os rejeitos são compostos por todorokita, lithiophorita, vernadita, criptomelana, hollandita, birnessita, quartzo, cristobalita, anatásio, hematita e com teor de MnO acima de 54 % (peso) foram convertidos com sucesso em argila aniônica tipo shigaita. As condições ideais revelaram que o material foi formado sem impurezas a 75 °C, em 24 horas, razão $Mn^{2+}:Al^{3+}$ de 4:1, pH de 11,2. Bandas de estiramento típicas de produto lamelar como shigaita foram observados nas faixas de 1195, 1145, 1105 e 955 cm^{-1} . A estabilidade térmica de shigaita foi observada em torno de 200 °C. Uma morfologia típica em folhas com média de tamanho de grão de 0,5 a 2,5 μm foi observada. Um estudo de adsorção de poluente têxtil azul de metileno e alaranjado de metila pela shigaita foi investigada e os resultados mostraram uma capacidade de 45,73 % de adsorção do corante azul de metileno e 30 % para alaranjado de metila. Esses resultados evidenciam que rejeitos da mineração podem ser utilizados como matéria prima para obtenção de materiais com interessantes propriedades tecnológicas.

Palavras-chave: Rejeitos. Amazônia. Transformação. Argila. Adsorção.

ABSTRACT

In this work, the transformation of Mn tailings from the Kalunga dam (Carajás, birthplace of Amazonian mining in Pará), into anionic clay with shigaite structure was evaluated, after studies of chemical and mineral characterization of the tailings. For the conversion studies of tailings to shigaite, the influence of the following synthesis parameters was evaluated: ratio $M^{2+}:M^{3+}$, pH, time and temperature. The characterization analyzes involved were X-ray fluorescence, X-ray diffraction, Raman and infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (MET). The results showed that tailings composed of todorokite, lithiophorite, vernadite, cryptomelane, hollandite, birnessite, quartz, cristobalite, anatase, hematite and with an MnO content above 54% (weight) were successfully converted into anionic shigaite clay. The ideal conditions revealed that the material was formed without impurities at 75 °C, in 24 hours, $M^{2+}: M^{3+}$ ratio of 4:1, pH of 11.2. Stretch bands typical of lamellar product such as shigaite were observed in 1195, 1145, 1105 e 955 cm^{-1} range. The thermal stability of shigaite was around 200 °C. A typical morphology in leaves with an average grain size of 0.5 to 2.5 μm was observed. A study of adsorption of methylene blue and methyl orange textile pollutant by synthesized shigaite from the tailings was investigated and the results showed a 45.73 % adsorption capacity of the methylene blue and around 30 % for methyl orange dye. These results show that mining waste can be used as a raw material to obtain materials with interesting technological properties.

Keywords: Tailings. Amazon. Transformation. Clay. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais fornecedores de manganês no mundo	19
Figura 2: Destino da exportação mineral de Mn do Pará no ano de 2018.....	20
Figura 3: Barragens de rejeito da Mina do Azul.....	21
Figura 4: Processo de beneficiamento do manganês	22
Figura 5: Representação esquemática da estrutura de um HDL.....	28
Figura 6: Representação dos possíveis politipos para os HDLs	29
Figura 7: Cristais de shigaita coletados no Campo de Manganês de Kalahari, em 2016	30
Figura 8: Representação esquemática da estrutura da shigaita.....	31
Figura 9: Representação da síntese de HDL através do método da coprecipitação a pH variável	33
Figura 10: Representação da síntese de HDL através do método hidrotermal.....	33
Figura 11: Representação da síntese de HDL através do método mecanoquímico	34
Figura 12: Representação esquemática do processo de troca iônica nos HDLs.....	36
Figura 13: Representação esquemática do processo de reconstrução dos HDLs	37
Figura 14: Fórmula estrutural do Azul de Metileno	40
Figura 15: Fórmula estrutural do Alaranjado de Metila	41
Figura 16: Representação esquemática do procedimento de obtenção do Mn^{2+}	42
Figura 17: Representação esquemática do processo de obtenção da shigaita	43
Figura 18: Representação esquemática do processo de adsorção dos corantes.....	46
Figura 19: Padrão de DRX da amostra RBK3 (Lit: lithiophorita; Bir: birnessita; Cry: cristobalita; Kao: caulinita; Gig; gibsita; Ana: anatasio; Hem: hematita).....	47
Figura 20: Espectro na região do Infravermelho da amostra RBK3 na faixa de 4000 a 3200 cm^{-1}	49
Figura 21: Espectro na região do Infravermelho da amostra RBK3 na faixa de 2000 a 400 cm^{-1}	50
Figura 22: Espectro Raman da amostra RBK3 na faixa de 194 a 1500 cm^{-1}	51
Figura 23: Espectro Raman da amostra RBK3 na faixa de 2000 a 3500 cm^{-1}	51
Figura 24: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra RBK3.....	52
Figura 25: Padrões DRX das amostras sintetizadas nas razões 1:1 (R1), 2:1 (R2), 3:1 (R3), 4:1 (R4), 5:1 (R5) e 8:1 (R8).....	53
Figura 26: Padrões DRX das amostras sintetizadas a pH 6; 8; 9; 11e 13.....	55

Figura 27: Padrões DRX das amostras sintetizadas nas temperaturas de 11, 25, 75, 150 e 190°C	56
Figura 28: Padrões DRX das amostras sintetizadas com variação de tempo de 1 h, 4 h, 24 h, 96 h e 168h	57
Figura 29: Espectro FT-IR do produto final sintetizado a 75° C durante 24 h.....	58
Figura 30: Curvas TG-DTG-DSC do produto final sintetizado a 85° C durante 24 h (a); e comportamento térmico da amostra monitorado por medições de DRX entre 25-250° C (b).	60
Figura 31: Fotomicrografia MEV do material do tipo shigaita (a), microanálises EDS (b), imagem MET mostrando morfologia típica de shigaita (c) e foto AR-MET, tirada em uma partícula individual, a inserção era um padrão SAED (d) de shigaita.....	61
Figura 32: Ponto de carga zero da shigaita.	62
Figura 33: Influência da concentração inicial de corante na adsorção dos corantes azul de metileno	63
Figura 34: Parâmetro de erro dos dados de absorbância do azul de metileno e do alaranjado de metila, respectivamente	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Combinações de cátions di e trivalentes nos HDLs.....	29
Tabela 2: Composição química de RBK-3 por FRX.....	48
Tabela 3: Parâmetros de rede dos produtos lamelares tipo shigaita obtidos sob influência da razão.....	54
Tabela 4: Parâmetros de rede dos produtos lamelares obtidos sob influência do pH...55	
Tabela 5: Parâmetros de rede dos produtos lamelares obtidos sob influência da temperatura.....	56
Tabela 6: Parâmetros de rede dos produtos lamelares obtidos sob influência da temperatura.....	57

LISTA DE SÍMBOLO

ANM – Agência Nacional de Mineração

DNPM – Departamento Nacional de Mineração

IMnI – International Manganese Institute (Instituto Internacional de Manganês)

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

MDIC – Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços

SIMINERAL – Sindicato das Indústrias Mineraias do Estado do Pará

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	OBJETIVOS	17
2.1.	Geral	17
2.2.	Específicos	17
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1.	Manganês	18
3.2.	A indústria de mineração	19
3.2.1.	Mineração no Brasil	19
3.2.2.	Mineração de Mn no Pará	20
3.2.3.	A Mina do Azul e a Barragem do Kalunga.....	20
3.2.4.	Beneficiamento do minério de Mn.....	21
3.2.5.	Impactos do processo de mineração.....	22
3.2.6.	Aproveitamento de rejeitos de mineração.....	24
3.3.	Hidróxidos duplos lamelares (HDLs)	26
3.3.1.	Histórico.....	26
3.3.2.	Estrutura	27
3.3.2.1	HDL no sistema Mn/Al: SHIGAITA	30
3.3.3.	Métodos de síntese	31
3.3.4.	Propriedades.....	35
3.3.5.	Aplicações de HDLs	37
3.4.	Adsorção	38
3.4.1.	Tipos de adsorção	39
3.5.	Corantes	39
3.5.1.	Azul de metileno	40
3.5.2.	Alaranjado de metila	40

4.	MATERIAIS E MÉTODO	41
4.1.	Procedimentos de síntese	41
4.1.1.	Rejeitos de mineração	41
4.1.2.	Transformação do rejeito	42
4.1.3.	Síntese da shigaita.....	42
4.2.	Técnicas de caracterização	43
4.2.1.	Difração de Raios-X (DRX)	43
4.2.2.	Fluorescência de Raios X (FRX)	44
4.2.3.	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) e Raman.....	44
4.2.4.	Análise Termogravimétrica (TG)	44
4.2.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
4.2.6.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	45
4.2.7.	Ponto de Carga Zero (PCZ)	45
4.3.	Estudo de adsorção	45
4.3.1.	Influência da concentração inicial na adsorção dos corantes alaranjado de metila e azul de metileno.....	45
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1.	Caracterização da matéria prima dos rejeitos de Mn	47
5.2.	Caracterização do HDL com estrutura shigaita obtido a partir de rejeito de mineração	52
5.3.	Estudos de adsorção	62
5.3.1.	Ponto de Carga Zero (PCZ)	62
5.3.2.	Influência da concentração inicial na adsorção dos corantes.....	63
6.	CONCLUSÕES	64
	REFRÊNCIAS.....	65

1. INTRODUÇÃO

A mineração é um dos maiores patrimônios do Brasil que, por sua vez, está entre os principais produtores e exportadores de minério do mundo. Em decorrência disso, a indústria mineral tem grande valor na economia brasileira, contribuindo tanto na produção de bens valiosos – os minérios - como na geração de emprego (FERNANDES et al., 2014). Segundo dados da Agência Nacional de Mineração - ANM, esse setor industrial movimentou cerca de R\$88,5 bilhões em comercialização no ano de 2018, sendo que o Pará é o estado com maior contribuição, em torno de R\$37 bilhões, com produção e exportação de Bauxita, Cobre, Ferro, Manganês, dentre outros (DNPM, 2018).

Em relação ao Mn, o estado do Pará se destaca por sua produção e exportação, seguido por Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e Bahia (CASTRO, 2011). É no sudeste do Pará, mais especificamente na Mina do Azul, localizada na Província de Canaã dos Carajás, que são encontrados os depósitos minerais com maior teor de Mn (~ 43,14% de MnO) e granulometria adequada, que são de grande interesse para indústrias como pilhas, baterias, ligas e fertilizantes (DNPM, 2017).

No processo de beneficiamento de minério de Mn, há a inevitável geração de produtos sem valor econômico denominado de rejeitos, que no caso da mina do Azul, eram descartados na barragem do Kalunga (situada em Carajás-PA e desativada em 1997), mas que atualmente são depositados na barragem do Azul. Estes produtos são objetos de grande preocupação ambiental uma vez que para seu armazenamento é necessário o desflorestamento de áreas imensas, o que pode resultar em problemas de poluição de solos, rios e graves acidentes socioambientais, como o rompimento das barragens, a exemplo do que ocorreu em Mariana, 2015, e em Brumadinho, 2019, ambos no estado de Minas Gerais (MECHI & SANCHES, 2010).

Atualmente, observa-se uma grande diversidade de trabalhos que propõem a reutilização de rejeitos minerais para produção de materiais de importância tecnológica (adsorventes, catalisadores, trocadores iônicos, sensores, cerâmicas, cimentos, etc.). Por exemplo, Shih e Chang (1996) propuseram o emprego de cinzas voláteis para obtenção de nano tuneis baseados em estrutura zeolítica com propriedades de troca iônica. Hildebrando et al. (2013) utilizaram rejeitos de bauxita como material de partida para produção de argila pesada. Mais adiante, Yagüe et al. (2018), investigaram o aproveitamento de rejeitos de mineração de carvão como material pozolânico na indústria de cimentos. Com relação aos

materiais com propriedades catalíticas e adsorventes, Wang et al. (2016) sintetizaram hidróxidos duplos lamelares (HDLs) por coprecipitação usando a escória de fabricação de aço como matéria-prima. Nascimento et al. (2019) obtiveram, também, HDL com estrutura nano piroaurita a partir de rejeito de mineração de lavagem de bauxita da Amazônia.

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita, são membros do subgrupo das argilas aniônicas e possuem estrutura lamelar semelhante ao mineral brucita (CREPALDI & VALIM, 1998). A fórmula geral dos HDLs pode ser expressa por $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} m\text{H}_2\text{O}$, em que M^{2+} e M^{3+} são, respectivamente, cátions di e trivalentes, A^{n-} representa um ânion entre as camadas e x é a fração molar (EVANS & SLADE, 2006). Devido às diferentes composições químico-mineral dos rejeitos, é possível a produção de materiais com propriedades exclusivas. Por esse motivo, há um aumento de investigações acerca de síntese de HDL de rejeitos, minérios e/ou minerais. Conforme descrito por Zhang et al. (2019), HDL obtidos de rejeitos de lama vermelha e lama de níquel foram excelentes catalisadores para fixação de CO_2 e cicloadição epóxidos. Da Silva et al. (2018) mostraram que rejeitos da indústria mineral do cobre foram excelentes materiais de partida para a produção de um compósito de HDL-zeolita para a retenção de corantes de azul metileno e cristal violeta bem mais eficientes do que seus análogos sintéticos.

Desse modo, este trabalho propõe a transformação de rejeito de mineração de Manganês da Amazônia, extraído da barragem do Kalunga – Mina do Azul, em hidróxido duplo lamelar com estrutura shigaita, sua investigação a partir de caracterizações química e mineral, e propõe a utilização desses rejeitos da mineração da Amazônia para a produção de um material de grande relevância tecnológica em processos de adsorção de poluentes têxteis, resultando na redução de descarte dos rejeitos no meio ambiente.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Transformar os rejeitos de Mn da Amazônia em produto tecnológico com propriedades de adsorção de poluente têxtil.

2.2. Específicos

- Caracterização química e mineralógica de rejeitos da barragem do Kalunga (Pará);
- Sintetizar e caracterizar hidróxido duplo lamelar com estrutura shigaita a partir dos rejeitos;
- Avaliar a capacidade de shigaita em adsorver o corante têxtil alaranjado de metila e azul de metileno sob influência da concentração do mesmo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Manganês

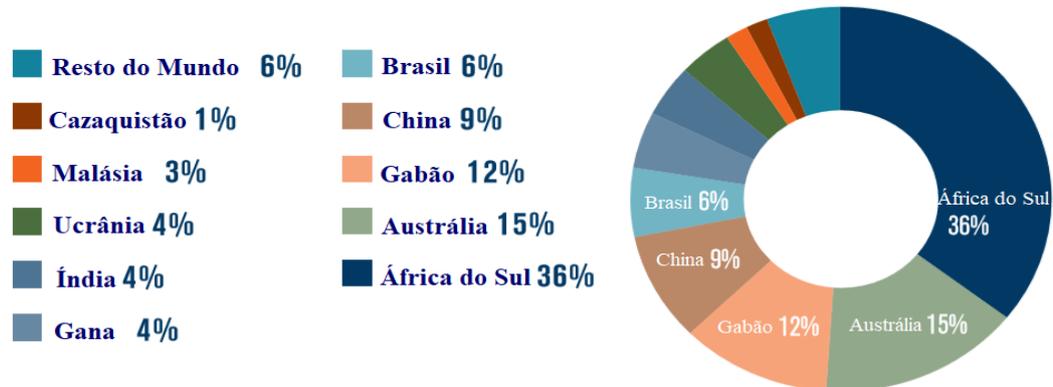
O manganês (Mn) é um elemento químico do grupo dos metais de transição sendo o mais importante do seu grupo por razões tecnológicas. Ele ocorre em vários minerais na forma de dióxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos (Harold e Taylor, 1994). No entanto, apesar dele constituir uma grande quantidade de minerais, apenas alguns são classificados como minerais-minério por possuírem maior importância econômica: pirolusita, psilomelana e manganita, sendo que a pirolusita é considerada o principal mineral de manganês (Luz & Lins 2008).

A pirolusita é um dióxido de Mn conhecido desde a antiguidade, sendo considerada como composto de ferro até 1774, quando o químico Carl W. Scheele reconheceu pela primeira vez que se tratava de um elemento químico. No mesmo ano, o engenheiro de minas Gahn tornou-se o primeiro pesquisador a isolar o elemento químico Mn, na Suécia, passando assim a ser considerado o descobridor do manganês. O metal começou a ganhar importância econômica para a indústria metalúrgica na metade do século XIX (ENGHAG, 2004).

Atualmente, os minérios de manganês são classificados como de valor econômico quando o teor de Mn ultrapassa o valor de 35 % em teor de MnO. Eles geralmente são produtos sedimentares originados de intenso intemperismo físico e químico. De acordo com Enghang (2004), os recursos mundiais de manganês são muito grandes, mas distribuídos irregularmente (Figura 1), além de que nem todas as reservas de Mn podem ser consideradas depósitos, por não possuírem o teor ideal para comercialização.

Segundo dados atualizados do Instituto Internacional de Manganês (2018), os cinco maiores fornecedores de manganês são, respectivamente: a África do Sul, responsável por 36% do mercado mundial; a Austrália, responsável por 15%; Gabão, 12%; China, 9%; e Brasil, responsável por 6%.

Figura 1: Principais fornecedores de manganês no mundo



Fonte: Instituto internacional de Manganês (2018).

3.2. A indústria de mineração

3.2.1. Mineração no Brasil

A mineração é um dos maiores patrimônios do Brasil que, por sua vez, está entre os principais produtores e exportadores de minério do mundo. Em decorrência disso, a indústria mineral tem grande valor na economia brasileira, contribuindo tanto na produção de bens valiosos – os minérios - como na geração de emprego (ARAÚJO et al., 2014).

Segundo dados da Agência Nacional de Mineração (2018), esse setor industrial movimentou cerca de R\$88,5 bilhões em comercialização no ano de 2017, 23% a mais do que o movimentado no ano de 2016, sendo que 90% desse valor de produção se referem aos estados do Pará e de Minas Gerais.

Em relação ao minério de manganês, como dito anteriormente no tópico *Manganês – Visão geral*, o Brasil é o quinto maior fornecedor de Mn no mundo (IMnI, 2018). A produção nacional de minério de manganês em 2017 atingiu 5.805.557 milhões (t), o que representa um aumento de 34,3 % em relação à produção no ano de 2016. Esse aumento na produção deve-se à crescente demanda pelo setor de ligas (ANM, 2018).

As principais reservas de Mn estão localizadas em Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Bahia e no Pará (CATRO, 2011). É no Pará, mais especificamente no sudeste do estado, que são encontrados os depósitos minerais com maior teor de Mn (~ 43,14% de MnO) e granulometria adequada, que são de grande interesse para indústrias como pilhas, baterias,

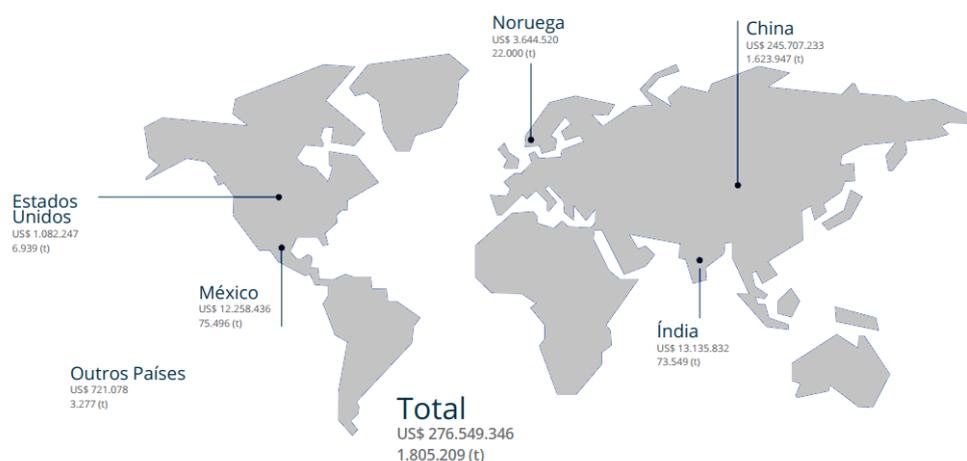
ligas, ração, fertilizantes (DNPM, 2017). Esses depósitos estão localizados na principal mina fornecedora de Mn, a mina do Azul, situada na Província de Canaã dos Carajás.

3.2.2. Mineração de Mn no Pará

De acordo com o Sindicato de Mineração do Pará (2019), o Pará é um estado com grande potencial para se tornar um dos maiores centros mineradores do mundo. Levantamentos de dados realizados pelo sindicato mostraram que em 2018 o Pará teve um saldo de US\$15,608 bilhões em exportações totais, sendo que a indústria mineral corresponde a 88% desse valor, com US\$13,725 bilhões. Isso fez do setor de mineração a principal fonte de crescimento do comércio exterior paraense.

A Figura 2 mostra os destinos da exportação mineral de Mn do Pará, onde se destacam os países com maiores mercados compradores de bens minerais produzidos no respectivo estado.

Figura 2: Destino da exportação mineral de Mn do Pará no ano de 2018



Fonte: (SIMINERAL, 2019, MDIC, 2019)

3.2.3. A Mina do Azul e a Barragem do Kalunga

O depósito de Manganês do Azul está localizado na Província Mineral de Carajás (PMC), a cerca de 70 km da cidade de Parauapebas, no Pará. Carajás é considerada, atualmente, na maior província mineral do Brasil e uma das maiores do mundo, formada por jazidas e depósitos de Fe, Cu, Au, Mn, Ni, Al, entre outros. Suas jazidas de Mn são as principais do Brasil (COSTA et al., 2009).

A reserva de Mn de Carajás foi descoberta em setembro de 1971 e vem sendo administrada pela Vale S.A. desde 1985 (COSTA et al., 2009). Segundo Pinto (2015), o complexo do Azul é composto por três minas: a Mina 1, que corresponde a mina principal e está localizada na porção central da área, a Mina 2 a oeste e a Mina 3 a leste. Além disso, ao entorno dessas minas, há duas barragens: Azul (1) e Kalunga (2) (Figura 3).

Figura 3: Barragens de rejeito da Mina do Azul



Fonte: (Prof. Dr Bruno Figueira e Prof. Dr. Marcondes da Costa).

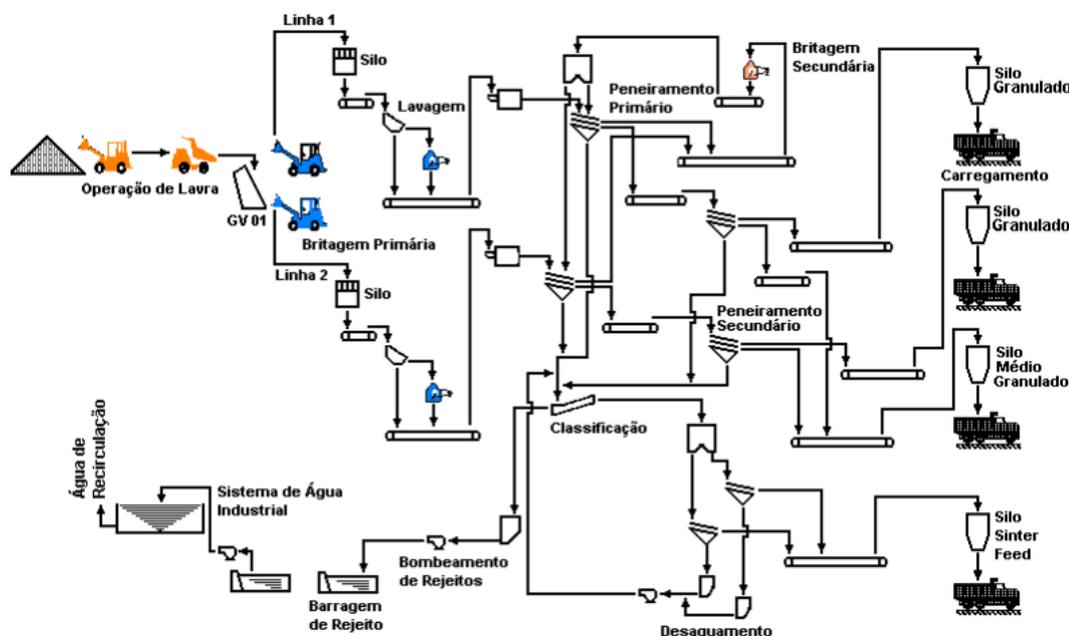
Segundo a Classificação das Barragens de Mineração Brasileiras, publicada em Janeiro de 2019 pela Agência Nacional de Mineração (ANM), a barragem do Kalunga apresenta categoria de risco baixa e dano potencial associado médio.

3.2.4. Beneficiamento do minério de Mn

Como mostrado na Figura 4, o processo de beneficiamento do manganês inicia-se na extração do minério, o qual é levado até uma grelha vibratória para segregar uma determinada quantidade para alimentar o silo. Após isso o material é transportado para o processo de lavagem e o que fica retido na grelha é descarregado no silo de britagem na linha 2, e depois segue, através de esteiras, até o peneiramento primário. O peneiramento utiliza peneiras vibratórias com dois deques, sendo que o primeiro deles tem a função de reter a fração grossa do material para que o mesmo vá para uma britagem secundária até que possa, então, voltar para o peneiramento primário. Após o material passar do primeiro e segundo deque, ele segue para o classificador espiral, enquanto que a fração grossa segue para um peneiramento secundário. Depois de passar pelo peneiramento secundário, a fração grossa vai para os silos de granulado e, a fração que passou pelo primeiro deque, para o silo de granulado médio. Em

seguida, a fração grossa do classificador espiral é desaguada em duas peneiras, o que fica retido na peneira segue para o silo de “sinter feed” e o material mais fino retorna por bombeamento ao classificador. Esse material fino é, então, disposto na barragem de rejeito (SAMPAIO et al., 2008).

Figura 4: Processo de beneficiamento do manganês



Fonte: (SAMPAIO et al., 2008).

3.2.5. Impactos do processo de mineração

De acordo com Guimarães & Morais (2018), o Brasil passou a ser palco de um intenso processo de exploração mineral -ouro e diamantes- a partir do final do século XVII. Esse processo foi identificado através da denominação de “Ciclo do Ouro” e consistiu em atividades minerárias que provocaram impactos no ambiente. A destruição da cobertura vegetal, as alterações radicais no relevo, o assoreamento e o ressecamento dos cursos d’água, são alguns dos impactos provocados por aquele processo extrativo.

Assim, apesar de a extração mineral ser um processo com importante fator de transformação da economia brasileira e da região, esse tipo de exploração, por outro lado, também demonstra ser uma atividade que traz significativas consequências ambientais. O

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) tem como conceito de impacto ambiental imposto em seu Artigo 1º da Resolução CONAMA-001:

Artigo 1º - Para efeito desta Resolução, considera-se impacto ambiental qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam:

I - A saúde, a segurança e o bem-estar da população;

II - As atividades sociais e econômicas;

III - A biota;

IV - As condições estéticas e sanitárias do meio ambiente;

V - A qualidade dos recursos ambientais.

A mineração altera de forma considerável o meio físico do ambiente, além de afetar o modo de viver e a qualidade de vida das populações estabelecidas na área minerada e em seu entorno, sua implantação também provoca desmatamentos, erosão, contaminação dos corpos hídricos, aumento da dispersão de metais pesados, alterações da paisagem, do solo, além de comprometer a fauna e a flora (FERNANDES et al., 2014).

Por vezes, há a geração de conflitos violentos causados devido à tensão social gerada nas comunidades onde as empresas mineradoras são implantadas. Essas comunidades sentem que são tratadas injustamente ou que não são compensadas corretamente (SALES & PEREIRA, 2018). Um dos motivos que leva a esses conflitos, segundo o Instituto Internacional para o Meio Ambiente e Desenvolvimento (IIED, 2002), é a necessidade de algumas comunidades terem de se deslocar devido à construção de empresas mineradoras. Quando isso acontece, algumas comunidades perdem seus meios de subsistência, sua terra. Em outros casos também acontece das comunidades ficarem próximas às minas e estarem sujeitas a poluição.

Além desses conflitos sociais, há também os danos causados ao meio ambiente. O processo de beneficiamento do minério pode ocasionar derrame de óleos, graxas e metais pesados, redução do oxigênio dissolvido dos ecossistemas aquáticos, assoreamento de rios e poluição do ar (PORTELLA, 2015).

Segundo Carmona (2015), um dos impactos mais graves é a drenagem ácida de mina, devido sua extensão e dificuldade de resolução. Essa drenagem ácida de mina é originada a partir das reações de oxidação com os minerais presentes nas paredes da mina, resultado do

preenchimento da cava e da intensificação do processo de acidificação das águas que ocorrem após o término das atividades de mineração, quando há o encerramento do bombeamento e, conseqüentemente, a recuperação do lençol freático. Isso pode resultar no desaparecimento da fauna dos rios e contaminação dos recursos hídricos tornando a água para consumo humano, uso agrícola ou industrial inutilizável. Os rios afetados por este tipo de poluição são caracterizados pela sua acidez e elevado teor de sulfatos e metais pesados tanto na água quanto nos sedimentos.

Infelizmente, certos impactos negativos causados pela mineração são inevitáveis, porém há também formas de amenizar esses impactos. Muitas empresas dispõem de projetos ambientais que visam, como por exemplo, o reflorestamento de áreas desmatadas e o controle no consumo da água utilizada durante o processo de beneficiamento. De acordo com Portella (2015), a atividade mineral é inevitável, pois os minérios são utilizados em uma infinidade de produtos humanos, desde construções civis a bens industriais. Dessa forma, para manter um processo que causa danos, mas que é necessário, é preciso que, além do planejamento adequado por parte dos gestores públicos, haja iniciativas sérias e fiscalização constante que busquem a minimização dos impactos ambientais nas áreas degradadas para as gerações futura.

Algumas empresas já buscam adotar formas de processos que possam garantir qualidade e segurança, tanto para as pessoas que moram no entorno da empresa quanto para seus funcionários. Um exemplo disso é a utilização de um sistema alternativo de gestão de rejeitos, considerado de baixo risco. Os rejeitos são objetos de grande preocupação ambiental uma vez que para seu armazenamento é necessário o desflorestamento de áreas imensas, o que pode resultar em problemas de poluição de solos, rios e graves acidentes socioambientais, como o rompimento das barragens, a exemplo do que ocorreu em Mariana, 2015, e em Brumadinho, 2019, ambos no estado de Minas Gerais (MECHI & SANCHES, 2010). Por esse motivo, atualmente, algumas mineradoras já optam por manter o rejeito final, do processo de beneficiamento do minério, no estado sólido, ao invés de líquido, o que diminui as chances de tragédias por rompimento de barragens.

3.2.6. Aproveitamento de rejeitos de mineração

A caracterização tecnológica aplicada a rejeitos de mineração era, até bem pouco tempo, pouco aplicada, sendo esses descartados sem maiores conhecimentos de suas características físicas, químicas e mineralógicas e de sua resposta ao processo de refino.

Porém, nos últimos anos, devido a questões de preocupações socioambientais, isso vem mudando (BORGES, 2008; CARMONA, 2015).

De acordo com estudos do IPT (2016), a tendência é a quantidade de rejeitos provenientes do processo de mineração crescer. Dessa forma, pesquisar e desenvolver meios alternativos de reaproveitamento desses resíduos possui grande importância para fins ambientais, econômicos e sociais, pois é possível dar outra destinação comercial ao que geralmente é descartado sem nenhum valor, além de diminuir a quantidade de resíduos no meio ambiente. Conhecer as características tecnológicas dos rejeitos favorece a viabilização de seu aproveitamento, seja como subproduto na própria usina, ou em outro segmento industrial.

Diversos pesquisadores já trabalham na busca por essas alternativas. Rodrigues et al. (2012) têm sua pesquisa focada na recuperação e aplicação segura e útil de rejeitos da indústria de mineração como importantes matérias-primas à serem utilizadas na indústria de cerâmica. Eles incorporaram rejeito do processamento de caulim e serragem de granito na produção de blocos cerâmicos e concluíram que o uso correto dos resíduos melhora o desempenho dos corpos de prova finais, dando assim uma nova alternativa para o setor de construção civil e permitindo a redução do descarte de resíduos no ambiente.

Hidelbrando et al. (2013) também investigaram o aproveitamento de rejeitos de mineração no setor civil. Foi desenvolvido um método para a aplicação de lama vermelha, proveniente do processamento de bauxita da região amazônica, como material de partida para produtos de argila pesada utilizadas em materiais de construção. Os resultados mostraram que amostras produzidas com 50 e 70% em peso de lama vermelha são ideais para serem utilizadas na produção de corpos cerâmicos, pois apresentaram excelentes propriedades de resistência mecânica e baixa absorção de água.

Além da utilização de rejeitos de mineração no setor civil, há também pesquisas voltadas para sua aplicação no setor químico, como por exemplo, em síntese de nano materiais, que é o caso dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs).

Carmona (2015) obteve HDL utilizando rejeito de cobre como material de partida. O rejeito proveniente da cava Siqueirinho, situada na Província Mineral de Carajás, foi sintetizado através do método da coprecipitação a pH decrescente e apresentou resultados que identificaram hidróxidos duplo lamelares tipo Piroaurita e Calcita. Outra pesquisa interessante envolvendo a obtenção de HDL a partir de rejeitos de mineração foi o desenvolvido por Wang et al. (2016), que sintetizou HDL no sistema Ca/Mg/Al/Fe a partir da escória de fabricação de aço. Além de transformar os rejeitos em um material com grande relevância científica, o

hidróxido duplo lamelar, os autores também estudaram e apresentaram uma aplicação para esse material. Os HDLs sintetizados foram utilizados para adsorver alaranjado de metila a partir de solução aquosa. O material apresentou excelente capacidade de adsorção, um resultado bastante significativo para controle de poluição ambiental.

3.3. Hidróxidos duplos lamelares (HDLs)

3.3.1. Histórico

Os hidróxidos duplo lamelares (HDLs), também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita, são materiais formados pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados entre as camadas, semelhante à estrutura do mineral brucita. Esses compostos fazem parte do subgrupo das argilas aniônicas e vêm sendo reportados por mineralogistas desde o século XX apresentando uma grande variedade de nomes de acordo com a composição e o tipo desses minerais (CAVANI et al., 1991; ABDERRAZEK et al., 2017).

Foi na Suécia, em 1842, graças à descoberta de um mineral fino e branco que podia ser facilmente macerado, o qual resultava em um pó parecido com o talco, que ocorreu o primeiro relato da existência do mineral natural hidrotalcita. Posteriormente, outros minerais foram descobertos como hidroxicarbonatos iso-estruturais, como é o caso da piroaurita, mineral misto de magnésio e ferro (CAVANI et al., 1991).

A primeira fórmula para hidrotalcita $[Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O]$ foi proposta por E. Manasse, ele foi o primeiro a reconhecer que os íons eram imprescindíveis nesse tipo de estrutura (MILANOVIC, 2006). Em 1942, foram realizadas as primeiras sínteses de vários compostos com a estrutura desse mineral. Elas foram realizadas por Feitknecht, responsável por denomina-las de “estruturas de duplas camadas”. Futuramente, em 1970, surgiu a primeira patente mencionando compostos do tipo hidrotalcita (CAVANI et al., 1991). O material produzido por precipitação apresentava boa atividade catalítica para reações de hidrogenação. Neste mesmo período, a empresa Bayer AG iniciou a produção de MgAl-CO₃-HDL como antiácido e patenteou este material com o nome comercial de Talcid® (TRONTO, 2006).

Particularmente, o composto MgAl-CO₃-HDL é um dos HDLs mais frequentemente estudados. Entretanto, os hidróxidos duplos lamelares de forma geral têm recebido atenção crescente nos últimos anos, devido ao seu enorme potencial em aplicações tecnológicas como catalisador, adsorvente, dentre outros. Além disso, eles podem ser naturais ou sintetizados, sendo que há diferentes rotas pela qual essa síntese pode ocorrer, com composições químicas

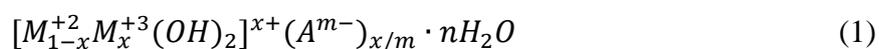
variadas. Já as argilas aniônicas naturais são relativamente raras e estão associadas a formações metamórficas, sendo geralmente encontradas em depósitos salinos e formadas em condições de baixa temperatura e pressão (SEIDA & NAKANO, 2000, CARDOSO, 2002).

Ademais, os HDLs possuem como principal característica a elevada capacidade de modificação de sua composição, resultando em diferentes afinidades químicas nas camadas interlamelares quanto ao ânion a ser intercalado e a quantidade de água presente na estrutura do composto produzido. É desse modo que os HDLs possuem inúmeras possibilidades de aplicações, pois através dessa substituição química é possível produzir diversos materiais (ABDERRAZEK et al., 2017).

3.3.2. Estrutura

A estrutura de um HDL é semelhante à estrutura do tipo brucita, um mineral de $Mg(OH)_2$, comum para uma série de hidróxidos de metais divalentes, como $Ca(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, dentre outros, no qual o Mg é coordenado octaedricamente por grupos hidroxila. As camadas desse material são formadas por íons M^{2+} coordenados octaedricamente com grupos hidroxila. Os octaedros são unidos pelas arestas, camadas neutras mantidas empilhadas através de ligações de hidrogênio, de modo a formar lamelas infinitas. Essas lamelas são neutras e mantidas coesas por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio. O espaço entre as camadas é preenchido com moléculas de água e ânions (KAMEDA et al., 2006).

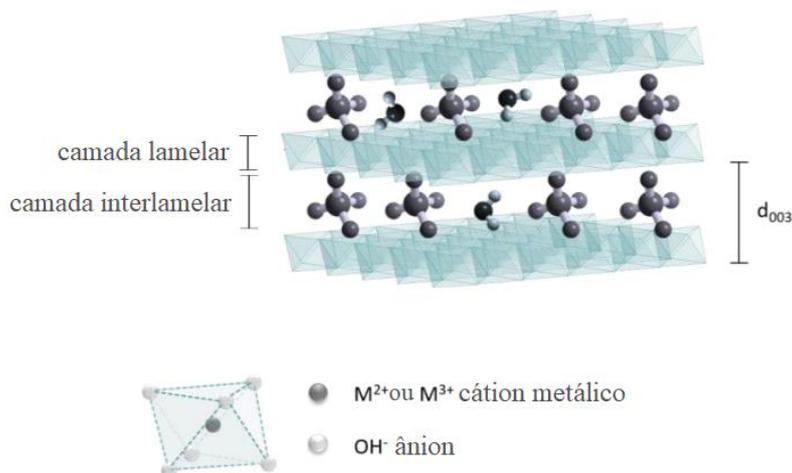
Quando certa quantidade de íons divalentes M^{2+} (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}) são isomorficamente substituídos por íons trivalentes M^{3+} (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+}), uma carga residual positiva é gerada na camada lamelar. Desse modo, a carga positiva gerada é neutralizada por moléculas de água e ânions intercalados A^{m-} (CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-}) entre as camadas, empilhando-as umas sobre as outras, resultando, desta forma, na estrutura dos HDLs. A estrutura formada pelo empilhamento de camadas positivamente carregadas com ânions ocupando o domínio interlamelar é comum a todos os HDLs, podendo ser representada pela seguinte fórmula (VACCARI, 1998).



Onde M^{+2} e M^{+3} representam os cátions metálicos divalentes e trivalentes, respectivamente, aptos a ocuparem sítios octaédricos; A^{m-} representa um ânion de

compensação e X representa a razão molar. Abaixo, na Figura 5, está a representação esquemática da estrutura de um HDL. O espaçamento basal corresponde à célula unitária dos HDLs sendo composta por duas camadas lamelares, constituída pelos cátions divalentes e trivalentes, e uma camada interlamelar provida de ânions hidratados intercalados.

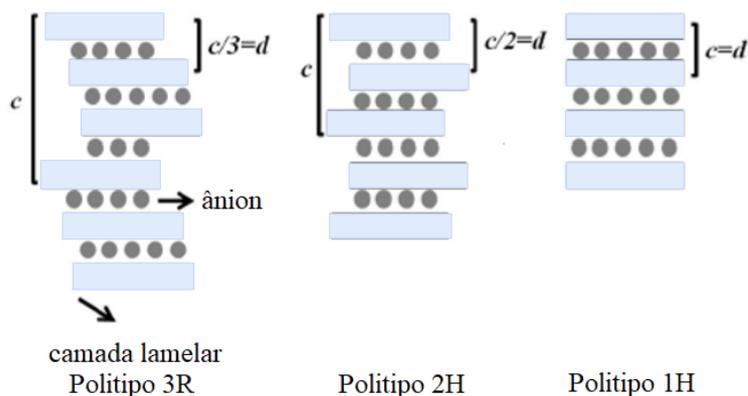
Figura 5: Representação esquemática da estrutura de um HDL



Fonte: (EVERAERT, 2018).

Encontram-se, na literatura, HDLs classificados em dois tipos de sistemas cristalinos que diferem na sequência de empilhamento das lamelas: um sistema romboédrico, com parâmetro “ c ” da célula sendo igual a três vezes o espaçamento basal “ d ”, pertencendo ao grupo 3R, como a hidrotalcita, e um sistema hexagonal com “ c ” igual a duas vezes o espaçamento basal “ d ”, pertencendo ao grupo espacial 2H. Uma terceira sequência de empilhamento foi descrita na literatura pertencente ao sistema hexagonal, designada 1H, essencialmente relacionada com uma variedade de HDLs altamente hidratados (CREPALDI & VALIM, 1998). A Figura 6 ilustra a diferença entre os polítipos 3R, 2H e 1H.

Figura 6: Representação dos possíveis politipos para os HDLs



Fonte: (CREPALDI & VALIM, 1998).

Uma grande quantidade de HDLs 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 sínteses, foram utilizados para síntese de HDLs por diferentes autores (VACCARI, 1991). A Tabela 1 apresenta várias combinações de cátions divalentes/trivalentes que já foram estudadas e produziram HDLs.

Tabela 1: Combinações de cátions di e trivalentes nos HDLs

Cátions divalentes	Cátions trivalentes																			
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti ³	La	V	Sb	Y	In	Zn ²	Mo ³	Ru	Eu	Ce	Sn ²
Mg
Ni
Zn
Cu
Co
Mn
Fe
Ca
Li²
Cd
Ba
Sr

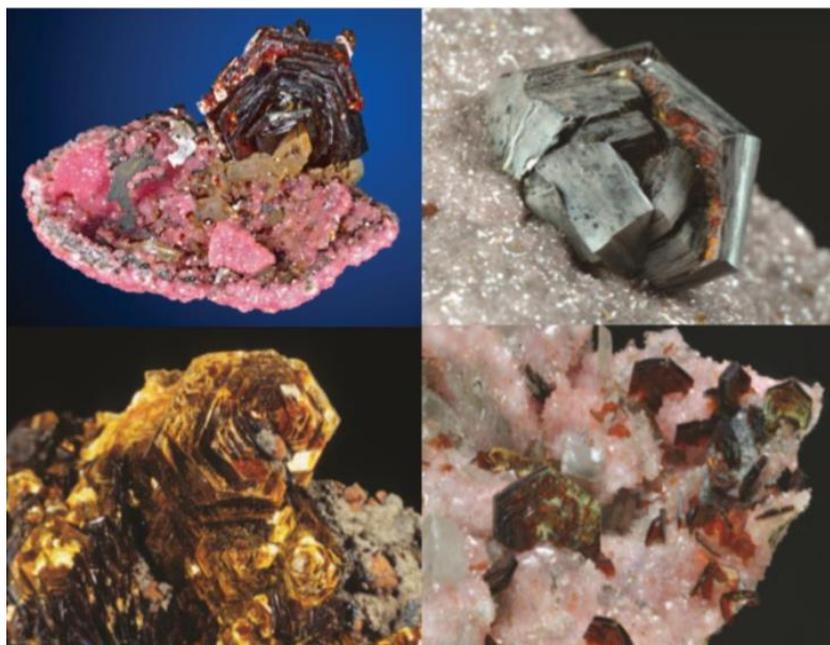
Fonte: (BENICIO et al., 2015; NASCIMENTO, R. S., 2019).

3.3.2.1 HDL no sistema Mn/Al: SHIGAITA

Hidróxidos duplo lamelares no sistema Mn/Al-SO₄ ocorrem na natureza como o mineral shigaita, de fórmula $[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}] \cdot [(\text{SO}_4)_2\text{Na} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$. Seu nome se dá devido a sua descoberta que foi na mina Ioi, localizada na província de Shiga, Japão, em 1985. A mina Ioi é um depósito de minérios de manganês metamorfizados (KNIG & POLLMAN, 2004).

O mineral shigaita também foi identificado em minas e depósitos de manganês na Austrália, na África do Sul e no Canadá. Sendo que é na África do Sul, mais precisamente no Depósito de Manganês de Kalahari, que ocorre uma maior produção de shigaita e também a fonte dos cristais da mais alta qualidade Figura 7. Esse campo está situado em rochas sedimentares de mais ou menos 2,2 bilhões de anos, muito bem conservadas, e representam o maior depósito de manganês terrestre. Ademais, é o maior produtor mundial de minério em tonelagem de manganês (CAIRNCROSS, 2016).

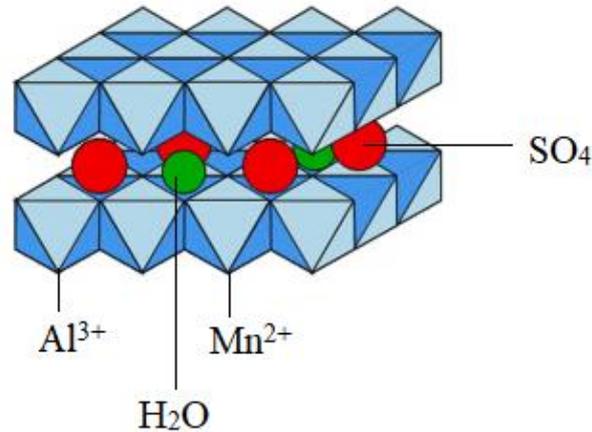
Figura 7: Cristais de shigaita coletados no Campo de Manganês de Kalahari, em 2016



Fonte: (CAIRNCROSS, 2016).

A Figura 8 mostra a representação esquemática da shigaita, onde a intercalação de sulfato gera um espaçamento basal próximo a 11 Å (SOTILES et al., 2018).

Figura 8: Representação esquemática da estrutura da shigaita



Fonte: (adaptada de BUKHTIYAROVA, 2018).

3.3.3. Métodos de síntese

Os HDLs podem ser preparados em laboratório através de várias rotas de síntese. Para isso, vários fatores devem ser levados em consideração, como, por exemplo, a natureza dos cátions, a natureza do ânion interlamelar, o pH da síntese, dentre outros. Além disso, quando o objetivo é obter materiais mais cristalinos, deve-se controlar as concentrações das soluções, a velocidade de adição de outra solução para mistura, o grau de agitação, o pH durante a adição e o pH final da solução, e a temperatura da solução, que normalmente é sintetizada em temperatura ambiente (VIEIRA, 2009).

Os métodos de síntese de hidróxidos duplo lamelares podem ser divididos em duas categorias: síntese direta, que envolve métodos como a coprecipitação ou método sal-base, método sal-óxido, síntese hidrotérmica, método sol-gel, preparação mecanoquímica, dentre outros; e síntese indireta que, por sua vez, envolve o método de troca aniônica simples, troca aniônica por regeneração de material calcinado e troca aniônica utilizando fase dupla (TRONTO, 2006).

A seguir, serão detalhadas algumas das rotas mais utilizadas.

3.3.3.1. Métodos de síntese direta

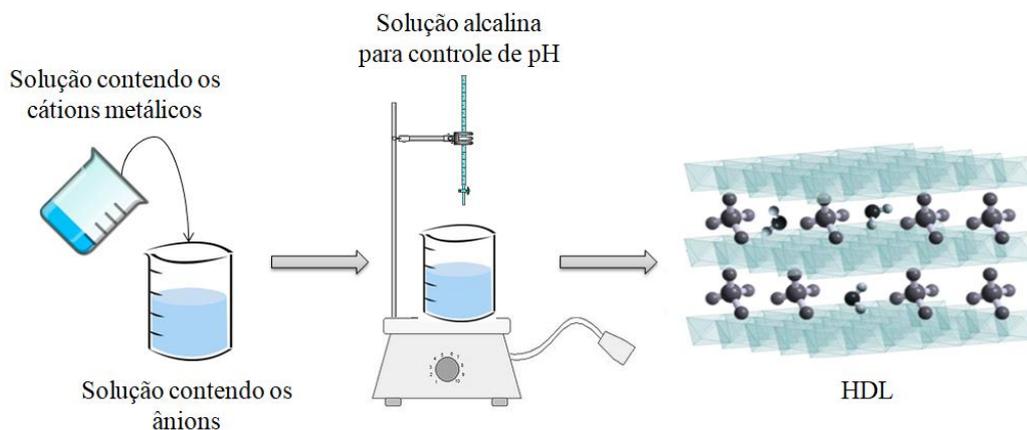
3.3.3.1.1. Coprecipitação

Dentre os métodos de síntese de HDL, o método da co-precipitação é a técnica de preparação mais utilizada e pode ser aplicada tanto para pH constante como para pH variável. Esse método é simples e geralmente apresenta resultados altamente satisfatórios, pois através dele é possível obter HDLs com boa organização estrutural, maior homogeneidade e pureza de fase (ZHOU et al., 2018).

O método consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions metálicos sobre uma solução contendo o ânion a ser intercalado. Durante a síntese, uma solução contendo NaOH ou KOH é adicionada para manter o pH constante (TRONTO, 2006). Além do pH, outras variáveis como a temperatura, a concentração das soluções e a velocidade de adição também devem ser levadas em consideração, além das características dos cátions e ânions e as propriedades desejadas no material (SANTOS, 2016). Hu et al. (2017) obtiveram HDL no sistema ZnGa-CO₃ através da técnica da coprecipitação a pH constante.

Já na coprecipitação a pH variável (Figura 9), a preparação ocorre de forma que a solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente seja adicionada a uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. Nesse método, deve-se controlar a concentração das soluções, a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação e a temperatura da mistura. O controle do pH é importante para prevenir a formação de outras fases na solução (RODRIGUES, 2007). Dos Santos e Corrêa (2011) sintetizaram hidróxidos duplos lamelares no sistema Cu, Zn, Al-CO₃, com alta cristalinidade, através do método da co-precipitação a pH variável, além de fazer a análise térmica dos mesmos.

Figura 9: Representação da síntese de HDL através do método da coprecipitação a pH variável



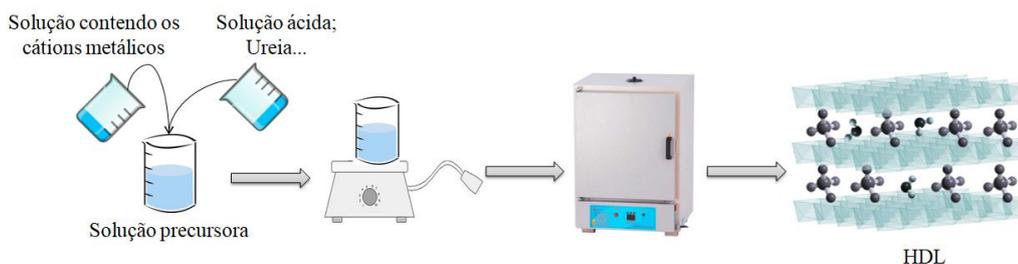
Fonte: Autora.

3.3.3.1.2. Hidrotermal

Para a síntese hidrotermal, utilizam-se dois cátions, bi e trivalentes, na forma de óxido. Esses óxidos são suspensos em água e sobre essa suspensão é adicionada uma solução de ácido (Figura 10). Em alguns casos, no lugar da solução de ácido utiliza-se outra substância anidra. A grande vantagem desse método é evitar a presença de sais, além de ser eficiente. No entanto, essa síntese é pouco utilizada devido existirem rotas mais simples e que apresentam resultados semelhantes (NAOKI & MAKOTO, 2007).

Dang et al. (2018) utilizaram o método de síntese hidrotermal em solventes modificados com trietanolamina para obter, de forma direta e sem a proteção de atmosfera inerte, HDLs no sistema NiFe com diferentes camadas de ânions (carbonato, cloreto e sulfato). Lv et al. (2019) também obtiveram HDL através do método hidrotermal, MgAl-HDL foram obtidos utilizando a ureia.

Figura 10: Representação da síntese de HDL através do método hidrotermal



Fonte: Autora.

3.3.3.1.3. Sol-Gel

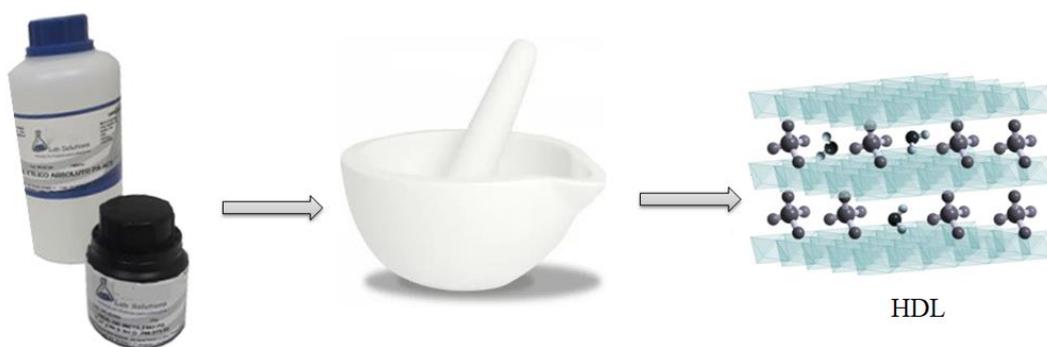
O método sol-gel ocorre quando a reação de uma solução alcoólica é dissolvida em solução ácida. Após isso, a mistura é aquecida em refluxo e agitada até que haja a formação do gel. A grande vantagem de utilizar o método sol-gel é a sua capacidade de produzir materiais mais puros, além de que os materiais preparados com essa técnica também apresentam tamanho de poros controlados e elevada área superficial específica (MACIEL et al., 2005).

O método sol-gel havia sido utilizado apenas na preparação de hidróxidos duplo lamelares no sistema Mg/Al (LOPEZ et al. 1996). Prinetto et al. (2000) foram os primeiros a descrever a síntese de HDLs Zn/Al obtidos através do método sol-gel e comparar os resultados com amostras sintetizadas pelo método da co-precipitação, realizando hidrólise de precursores de alcóxido ou acetilacetonato com HCl ou HNO₃, e mostrando que os HDLs Zn/Al foram obtidos quase puros ao utilizar HCl como precursor.

3.3.3.1.4. Mecanoquímico

A síntese mecanoquímica foi reportada pela primeira vez por Tongamp et al. (2007), que consistiu no preparo de HDL no sistema MgAl. O método de síntese consiste na solução química obtida por força mecânica, ou seja, a moagem pura, no qual os solventes não são utilizados, e a reação ocorre apenas por moagem de dois ou mais sólidos cristalinos diretamente numa mistura física (Figura 11). A vantagem desta técnica é que ela evita dificuldades relacionadas com solubilidade e impactos ambientais que as técnicas de solução apresentam, sendo assim considerada ecológica (QU et al., 2017), além de ser uma técnica de baixo custo.

Figura 11: Representação da síntese de HDL através do método mecanoquímico



Fonte: Autora.

3.3.3.2. Métodos de síntese indireta

3.3.3.2.1. Troca iônica simples

O método da troca iônica simples, ou troca iônica em solução, consiste em colocar um HDL precursor contendo ânions interlamelares em contato com uma solução concentrada do ânion de interesse. Neste método, o ânion substituinte deve apresentar maior capacidade de estabilização da lamela, ou seja, maior tendência de ser intercalado, ou estar em maior proporção que o ânion do HDL precursor (TRONTO, 2006).

Crepaldi et al. (2000), intercalaram HDL Zn/Cr com dodecilsulfato e dodecilbenzenossulfonato através do método de troca iônica e concluíram que, por este método, vários ânions inorgânicos e orgânicos podem ser intercalados por troca com o ânion no domínio interlamelar, resultando em novos materiais intercalados.

3.3.3.2.2. Troca iônica por regeneração de material calcinado

Baseado na propriedade que alguns HDLs apresentam chamada de “efeito memória”, esse método consiste da calcinação do material realizada a uma temperatura adequada para que o ânion interlamelar decomponha em uma forma volátil formando um óxido misto sem decompor as hidroxilas das lamelas. Após esse processo, o material calcinado é colocado em contato com uma solução de ânion a ser intercalado resultando na regeneração do HDL com a intercalação do ânion de interesse, através de hidrólise. Durante o processo de regeneração é comum ocorrer um aumento no valor do pH que, conseqüentemente, deve ser corrigido para se evitar a intercalação de ânions hidroxila (TRONTO, 2006).

3.3.4. Propriedades

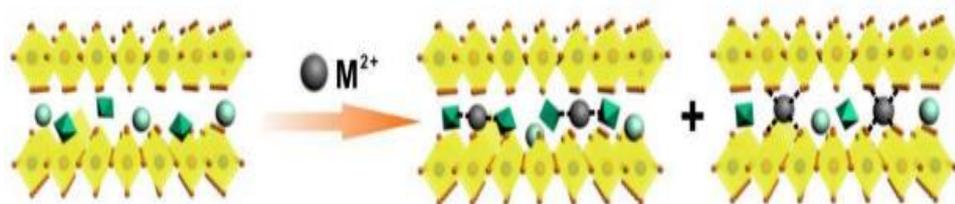
3.3.4.1. Capacidade de troca iônica

A troca iônica ocorre através da dispersão do HDL precursor em uma solução aquosa do ânion a ser intercalado e um dos principais parâmetros para sua realização é o pH da solução, que precisa proporcionar estabilidade à camada lamelar de hidróxido do HDL. Além disso, para que a troca iônica e a estabilização da estrutura lamelar ocorram, outros parâmetros importantes devem ser levados em consideração: a densidade de carga dos ânions envolvidos e a razão entre os cátions metálicos. A densidade de carga é responsável por

determinar o grau de troca iônica do composto. Quanto maior a densidade de carga do ânion, maior é a interação eletrostática do mesmo com as camadas lamelares (MILANOVIĆ, 2006).

A capacidade de troca iônica dos HDLs se dá devido à flexibilidade apresentada pelos ânions interlamelares possibilitando a formação de novos compostos (Figura 12). Essa característica importante fornece aos HDLs um excelente potencial para uso na remoção de contaminantes por processos de troca iônica (BERNARDO, 2018).

Figura 12: Representação esquemática do processo de troca iônica nos HDLs



Fonte: (WANG et al., 2019).

3.3.4.2. Estabilidade térmica

A estabilidade térmica dos HDLs é determinada através da análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG). De acordo com Yang et al. (2002), a decomposição térmica dos HDLs pode ocorrer em três etapas:

(i) A primeira etapa corresponde à eliminação de moléculas de água adsorvidas ocorrendo à temperatura ambiente até aproximadamente 100°C, e à eliminação de moléculas de água de hidratação ocorrendo acima dessa temperatura até aproximadamente 200°C;

(ii) A segunda etapa corresponde à decomposição total ou de grande parte dos grupos hidroxila por condensação com formação de moléculas de água, e também à perda do ânion interlamelar que pode ocorrer entre temperaturas de 300°C a 500°C;

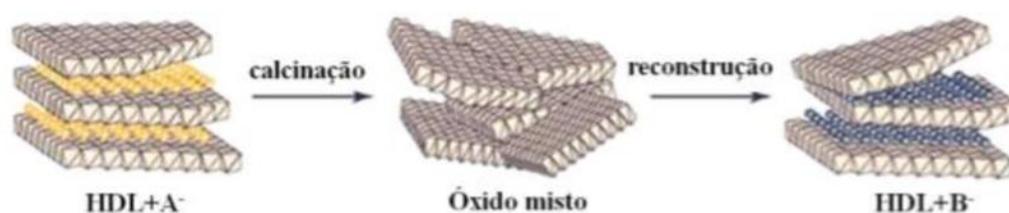
(iii) A terceira etapa ocorre a temperaturas superiores a 500°C que é quando acontece o colapso da estrutura lamelar e a predominância da obtenção de óxidos mistos amorfos.

3.3.4.3. Efeito memória

O “Efeito Memória” consiste na capacidade de regeneração da estrutura original do HDL, após sua decomposição térmica, pela adição de água no produto final. Essa propriedade depende diretamente da temperatura de aquecimento e é importante para diversas aplicações

catalíticas, ambientais e de síntese direta de novos materiais. Quando o HDL é calcinado em temperaturas acima de 400°C, ele sofre perda de água, desidroxilação das lamelas, colapso da estrutura lamelar e, em alguns casos, decomposição parcial ou total do ânion interlamelar. É desse modo que se formam os óxidos mistos dos metais que compõe o material com alta área superficial. Isso ocorre devido a uma natureza metaestável, responsável pela sua reversibilidade, na qual é possível a regeneração da estrutura inicial do HDL através do contato com água ou uma solução contendo ânions (THOMAS & KAMATH, 2006; GUO et al., 2013).

Figura 13: Representação esquemática do processo de reconstrução dos HDLs



Fonte: (VIEIRA, 2009).

3.3.5. Aplicações de HDLs

HDLs em geral possuem um vasto ramo de aplicações devido a sua diversidade de propriedades e diferentes composições químicas. As áreas que se destacam são a de adsorção, catálise, intercalção com fármacos, intercalção com fertilizantes para cooperar com agricultura, dentre outras.

As aplicações em adsorção estão diretamente ligadas a questões ambientais, e elas são bastante estudadas em HDLs devido às propriedades morfológicas (dos hidróxidos duplos lamelares) que contribuem para que tal aplicação seja eficaz. Gao et al., (2018) determinaram a eficiência de remoção de Cromo (Cr) em sistemas de infiltração rápida a partir da aplicação de MgFe-HDL.

De acordo com a pesquisa de Orthman et al. (2003), a hidrotalcita é capaz de remover corantes orgânicos de soluções aquosas e, devido à troca iônica, isso ocorre principalmente em espécies com cargas negativas. A propriedade de efeito memória também auxilia nesse processo através de sua regeneração e reutilização. Desse modo, os resultados dessa pesquisa indicaram taxas de remoção consideráveis e que, nestes tipos de remoção, os HDLs levam vantagem sobre o carvão ativo, já que a remoção utilizando carvão ativo é realizada apenas

por adsorção, além de que sua regeneração envolve dificuldades e custo elevado, sendo as argilas aniônicas um método alternativo mais viável e de baixo custo.

Além disso, há também um aumento de investigações acerca de síntese de HDL obtidos a partir de rejeitos, minérios e/ou minerais, que devido às suas diferentes composições químico-mineral é possível a produção de materiais com propriedades exclusivas. Conforme descrito por Zhang et al. (2019), HDL obtidos de rejeitos de lama vermelha e lama de níquel foram excelentes catalisadores para fixação de CO₂ e cicloadição epóxidos. Da Silva et al. (2018) mostraram que rejeitos da indústria mineral do cobre foram excelentes materiais de partida para a produção de um compósito de HDL-zeolita para a retenção de corantes de azul metileno e cristal violeta bem mais eficientes do que seus análogos sintéticos.

3.4. Adsorção

Devido os diversos problemas ambientais envolvendo poluentes em águas, vários métodos como precipitação química, troca de íons, remoção eletroquímica e adsorção têm sido estudados para a remoção de corantes de efluentes industriais. Comparado com outros métodos, a adsorção é considerada um método promissor e adequado para remoção desse tipo de poluente por causa da sua alta eficiência, simplicidade e baixo custo (BOAMAH et al., 2015; GAO et al., 2018).

Dessa forma, o processo de adsorção é utilizado como uma etapa de processo químico-físico-biológico integrado para o tratamento de águas residuais. A substância que fornece a superfície sólida na qual o material poluente será “armazenado” é denominada adsorvente, enquanto o material removido da fase líquida é conhecido como adsorbato (MORAWE, 1995).

Segundo Al-Godah (2000), o processo de adsorção de moléculas de corante geralmente consiste em quatro etapas consecutivas. A primeira envolve a difusão ou convecção de moléculas de corante através do volume da solução. Na segunda etapa, as moléculas de corante se difundirão através de uma camada limite difusional (difusão de filme). Isto é seguido pela difusão de moléculas de corante da superfície para o interior dos materiais adsorventes. Por fim, as moléculas do corante se ligam à superfície dos materiais por meio de interações moleculares. A concentração do corante e a força de agitação são processos que podem afetar a etapa dois.

A Terceira etapa consiste na determinação da taxa que afetará a adsorção das moléculas de corante no substrato. Já a etapa quatro depende da natureza das moléculas de

corante, como estruturas aniônicas e catiônicas. É importante destacar que a etapa 3 pode envolver dois fenômenos diferentes. O primeiro é a difusão porosa (o adsorvente primeiro difunde no líquido que preenche os poros e depois é adsorvido), outro é a difusão de superfície (o adsorbato é primeiro adsorvido e depois se difunde de um local para outro) (NOROOZI & SORIAL, 2013).

Há diversos fatores que afetam a adsorção de moléculas de corante, entre eles estão o pH da solução, a concentração inicial de corante, a dosagem de adsorvente e a temperatura. O estudo e o cuidado ao analisar esses parâmetros podem aperfeiçoar o desenvolvimento do processo de tratamento de águas residuais para a remoção do corante (SEOW & LIM, 2016).

3.4.1. Tipos de adsorção

O processo de adsorção pode ser dividido em dois tipos: física, também conhecida como forças de van der Waals, e química (COULSON & RICHARDSON, 1979).

A adsorção física envolve as ligações intrapartículas fracas de van der Waals entre adsorbato e adsorvente e, portanto, pode ser reversível na maioria dos casos. Na adsorção física o equilíbrio é alcançado em um tempo menor de adsorção, e as moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície e não se limitam apenas a uma camada (ALLEN & KOUMANOVA, 2005).

A adsorção química é definida pela formação de fortes associações químicas entre moléculas ou íons de adsorbato, isso ocorre devido à troca de elétrons onde, ao contrário da adsorção física, o processo é irreversível. Nesse tipo de adsorção, as moléculas não são atraídas para todos os pontos da superfície e, geralmente, envolvem apenas a primeira camada (CIOLA, 1981; ALLEN & KOUMANOVA, 2005).

3.5. Corantes

Corantes são compostos orgânicos naturais ou sintéticos que podem se conectar a superfícies ou tecidos para fornecer cores aos mesmos. Eles são aplicados em várias indústrias, como couro, têxtil, papel, borracha, cosméticos, plásticos, produtos farmacêuticos e alimentícios. A maioria deles é resistente à ação dos detergentes. Assim, como consequência do uso de corantes nas indústrias têxteis e afins, há o surgimento de águas residuais de corantes coloridos como resultado dessa produção (CHINCHOLI et al., 2014;. YAGUB et al., 2014).

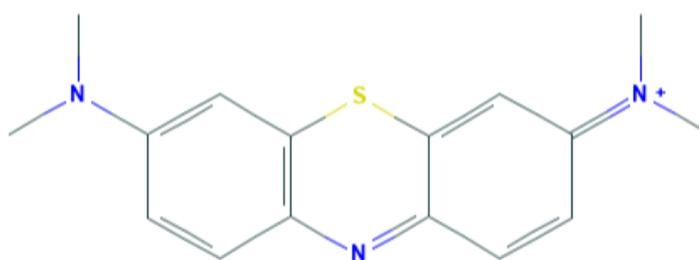
Estima-se que 2% dos corantes sejam descartados em efluentes da operação de fabricação, o que gera uma enorme preocupação ambiental devido à poluição de águas que são utilizadas no consumo humano, como lavar, tomar banho e beber. Alguns corantes podem

causar alergia, dermatite, irritação da pele, câncer e mutações em seres vivos. Além disso, os corantes também podem afetar plantas aquáticas, pois reduzem a transmissão da luz solar através da água (SEOW & LIM, 2016).

3.5.1. Azul de metileno

O azul de metileno é um corante catiônico e composto aromático heterocíclico que possui diversas áreas de aplicações, como: tingimento de algodão e lãs, tinturas temporárias de cabelo, medicina, produção de papel, etc. Ele apresenta coloração verde-escuro, porém quando em contato com a água passa a ser azul e inodoro. Sua fórmula química é $C_{16}H_{18}N_3SCl$.

Figura 14: Fórmula estrutural do Azul de Metileno



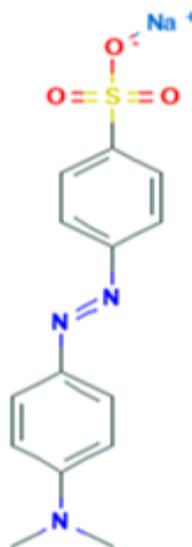
Fonte: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>

Muitas vezes, quando utilizado em indústrias têxteis, esse corante é descartado indevidamente em efluentes e ainda que o AM não seja tóxico como metais pesados, a exposição aguda pode causar efeitos prejudiciais à saúde como aumento do batimento cardíaco, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia e necrose do tecido humano. O corante azul de metileno é considerado um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de solução aquosos devidos sua forte propriedade de adsorção em suportes sólidos (OLIVEIRA et al., 2013).

3.5.2. Alaranjado de metila

O alaranjado de metila é um corante azo solúvel em água, aniônico, que é utilizado na indústria têxtil, impressão, fabricação de papel, farmacêutica, indústrias de alimentos e também em laboratórios de pesquisa como indicador de pH de titulações ácido base. Sua fórmula química é $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, massa molar $327,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e, por apresentar um único grupo azo (-N=N-) em sua estrutura, o alaranjado de metila é classificado como uma molécula monoazo. Os compostos azos normalmente apresentam a cor amarela ou laranja. (OBEIDE et al., 2013).

Figura 15: Fórmula estrutural do Alaranjado de Metila



Fonte: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>

Existem vários efeitos nocivos do alaranjado de metila sobre os seres humanos. Ele pode causar irritação em caso de contato com a pele e os olhos, e por inalação pode causar problemas gastrointestinais como náuseas, vômitos e diarreia. Além disso, o alaranjado de metila pode causar câncer intestinal através de moléculas do corante que entram no corpo mediante ingestão e são metabolizadas por microrganismos intestinais ou enzimas, produzindo aminas aromáticas. Assim, este corante também é considerado como composto modelo para testes de remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de solução aquosas, devido os efeitos tóxicos e estrutura complexa não biodegradável (TASAKI et al., 2009).

4. MATERIAIS E MÉTODO

4.1. Procedimentos de síntese

4.1.1. Rejeitos de mineração

A amostra de rejeito de lavagem de Mn foi coletada na Barragem do Kalunga, na Mina do Azul (Província de Canaã dos Carajás – Pará), no ano de 2009, durante uma visita técnica. O tratamento inicial desse material foi feito por lavagem e secagem a 50°C durante 24h. Após isso, a amostra foi fragmentada em um triturador de mandíbulas móveis da marca Wedag e pulverizada no moinho de disco de carbeto de tungstênio (da marca Herzog), por 5 minutos,

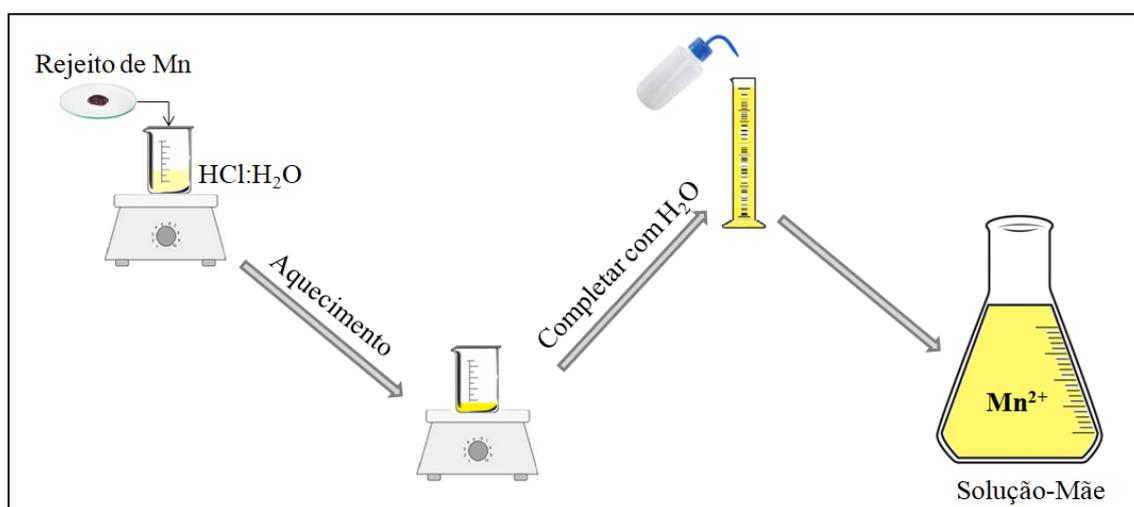
ambos pertencentes à oficina de preparação de amostras (OPA), da Universidade Federal do Pará - UFPA. A amostra foi então codificada como RBK-3 e cedida para este estudo.

4.1.2. Transformação do rejeito

Para a transformação do rejeito de lavagem de Mn e obtenção do íon Mn^{2+} , foram realizadas aberturas ácidas nas quais se utilizaram: ácido clorídrico (HCl), água deionizada, agitador magnético com aquecimento e capela.

Primeiramente, foi pesado cerca de um 1g do rejeito (RBK-3) que em seguida foi transferido para um béquer contendo solução de ácido clorídrico. A solução foi aquecida para transformação em Mn^{2+} contido no rejeito. Após duas horas de aquecimento, obteve-se uma solução amarelada que foi denominada de solução A. A solução-mãe foi filtrada para retirar o rejeito utilizado, e mais tarde, armazenada em um Erlenmeyer de 100 mL (Figura 16).

Figura 16: Representação esquemática do procedimento de obtenção do Mn^{2+}



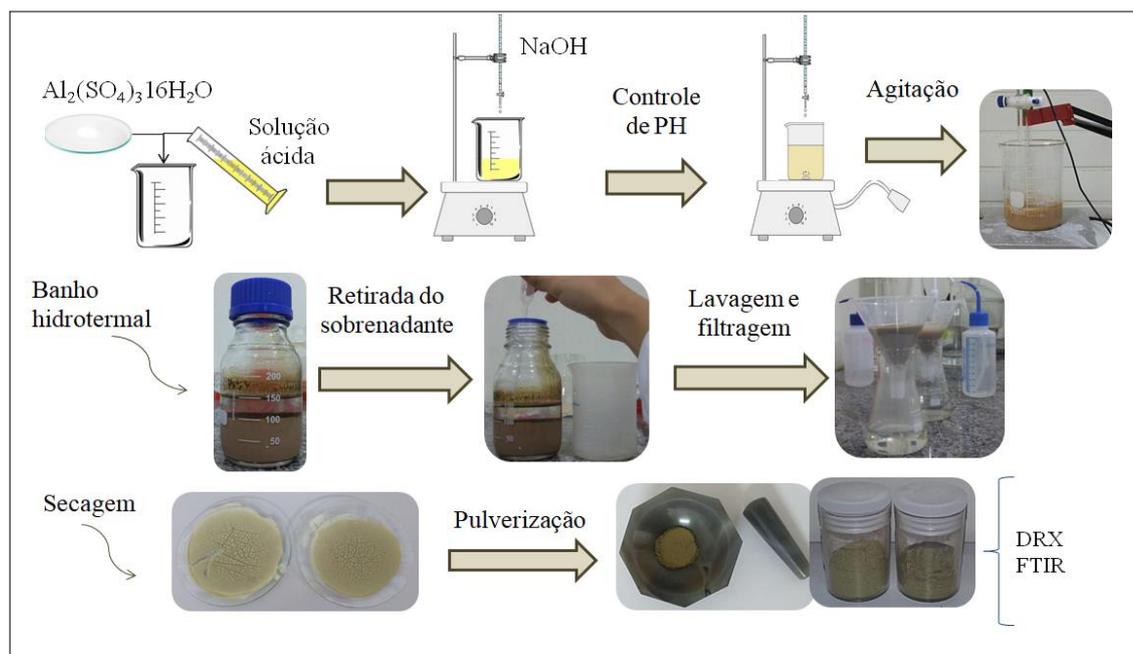
Fonte: Autora.

4.1.3. Síntese da shigaita

Para a obtenção da shigaita, primeiramente, foram feitos cálculos estequiométricos para verificar as razões de Mn:Al (1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 e 8:1) a serem sintetizadas. Na síntese foi utilizado o método da coprecipitação, no qual uma quantidade de $Al_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ (Sigma Aldrich) foi adicionada em certo volume da solução-Mãe contendo o Mn^{2+} . Em seguida, foi preparada uma segunda solução, denominada de solução B, contendo 100 mL de NaOH 3 mol/L (Sigma Aldrich), que foi adicionada a solução-Mãe por gotejamento para controle de pH, que nesses procedimentos variaram de 6; 8; 9; 11 e 13. Um precipitado

marrom foi formado e, posteriormente, deixado em tratamento hidrotérmal com variação de temperatura (11, 25, 75, 100, 150 e 195°C) e tempo (1 h, 4 h, 24 h, 4 dias e 7 dias). Após isso, o material foi lavado com água deionizada, filtrado, seco na estufa a 50°C, codificado e pulverizado em gral de ágata para dar sequência a sua caracterização.

Figura 17: Representação esquemática do processo de obtenção da shigaita



Fonte: Autora.

4.2. Técnicas de caracterização

4.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX), método do pó, foi utilizada para identificação das fases minerais dos rejeitos e produtos sintéticos. Dessa forma, foi empregado um difratômetro de bancada D2Phaser (Bruker) disponível no Laboratório de Síntese e Caracterização de Novos Materiais (LSCNM) do Instituto de Engenharia e Geociências (UFOPA). Este equipamento possui um goniômetro de varredura vertical e um tubo de cobre ($\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$) de 400 W de potência, com uma geometria de Bragg-Brentano no modo contínuo, velocidade de varredura de $0,25^\circ / \text{min}$, tendo como sistema de detecção um detector rápido modelo LynxEye. A tensão foi de 30 kV e 10mA, respectivamente.

Com base nesta técnica de caracterização foi possível calcular, para as amostras de shigaita, os tamanhos médios dos cristais, através da equação de Scherrer $L = k \lambda \beta \cos(\theta)$

onde: L é o tamanho médio do cristal; k e λ são constantes, sendo que k é o fator de forma (0,9) e λ o comprimento de onda da radiação $k\text{-}\alpha\text{Cu}$; β é a largura na meia altura do pico (FWHM) e θ é o ângulo de difração. O espaçamento interlamelar (hkl), a partir da lei de Bragg $n\lambda = 2d(hkl)\cdot\sin\theta$ onde: n é um inteiro igual a 1, λ é o comprimento de onda, $d(hkl)$ é o espaçamento entre os planos da rede atômica, (para shigaita $d=(003)$) e θ é o ângulo de difração.

4.2.2. Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química dos rejeitos foi obtida em espectrômetro de Fluorescência de raios-X Sequencial (Axios Minerals, da Panalytical), pertence ao LCM da UFPA, equipado com tubo de raios-x cerâmico anodo de Rh. Para a determinação semi-quantitativa dos 31 elementos, foram preparados disco fundidos a partir da mistura de 1g da amostra com 8g de tetraborato de lítio, em cadinho de Pt, fundida em Máquina de fusão VULCAN. O material foi colocado num molde da mesma liga para a obtenção do disco de vidro. O resultado da perda ao fogo foi obtido por calcinação de outra alíquota de 1g de amostra, em mufla a 1000 °C por 1,5 h.

4.2.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) e Raman

Os espectros de infravermelho no médio (4000 a 400 cm^{-1}) foram obtidos utilizando-se pastilhas prensadas a vácuo contendo 0,200 g de KBr e 0,0013 g de amostra pulverizada e um espectrômetro de absorção molecular na região IV com transformada de Fourier da Bruker, modelo Vertex 70, disponível no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências (UFPA).

Os espectros de Raman foram registrados usando um microscópio anexado a um espectrômetro de tripla grelha, o TG4000 de Yvon. A linha de 510,5 Nm de laser de íon de estado sólido foi usada como excitação e as fendas do espectrômetro foram estabelecidas para uma resolução de 2 cm^{-1} .

4.2.4. Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas de TG e DTA foram obtidas num termoanalisador Stanton Redcroft que tem um forno cilíndrico vertical, com conversor digital acoplado a um microcomputador. As análises foram feitas em um cadinho de platina, com aquecimento de 20°C/min, temperatura inicial e final variando de 20°C a 1100°C, respectivamente, realizada no LCM da UFPA.

4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para os estudos de MEV e EDS as amostras foram pulverizadas e dispersas em suportes impregnados com grafite e metalizadas com ouro. Foram realizadas varreduras em todas as laminas para a obtenção de imagens e análises químicas por EDS (espectroscopia por dispersão de energia). O instrumento utilizado foi um microscópio da marca LEO-Zeiss, 430 Vp, em condições de análise utilizando imagens secundárias obtidas a 20 KV, com distancia de trabalho de 11 mm, da Universidade Federal do Pará (UFPA).

4.2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para a caracterização da shigaita obtida de forma pura e cristalina, empregou-se um microscópio eletrônico de transmissão da marca FEI TECNAI G2-20, com canhão termiônico de filamento de LaB6, sendo a tensão aplicada de 200 kV, com resolução de linha de 0,24 nm e de ponto 0,10 nm, aumento de 25x a 1.100.000x. Este equipamento pertence ao laboratório de microscopia da UFMG.

4.2.7. Ponto de Carga Zero (PCZ)

Para determinação do ponto de carga zero, empregou-se o “método de 11 pontos” proposto por Regalbuto e Robles (2004), usando a razão sólido líquido de 1:1000. Soluções de NaCl 0,1 mol L⁻¹ foram preparadas sob 12 diferentes valores de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12) e a cada solução fora adicionado 0,2g de HDL. O pH das mesmas foi ajustado utilizando HCl e KOH 0,1 mol L⁻¹. As soluções foram, então, mantidas sob agitação à temperatura ambiente durante 48 horas em mesa agitadora KS501 digital com velocidade de 250 rpm. Após esse processo, foram feitas as medidas de pH com pHmetro de bancada da marca Hanna Instrument.

4.3. Estudo de adsorção

4.3.1. Influência da concentração inicial na adsorção dos corantes alaranjado de metila e azul de metileno

A influência da concentração inicial no processo de remoção dos corantes alaranjado de metila azul de metileno foi verificada e realizada no Laboratório de Análises Químicas da Universidade Federal do Pará (UFPA) utilizando como adsorvente a amostra Ka-RBKSHI-R2. Os experimentos foram feitos de acordo com a metodologia descrita por Da Silva et al. (2018). Utilizaram-se tubos Falcon de 15 ml com tampa, onde foram adicionados 10 ml de solução do corante e 10 mg de Ka-RBKSHI-R2, nas concentrações iniciais de 2.5, 5 e 10 mg

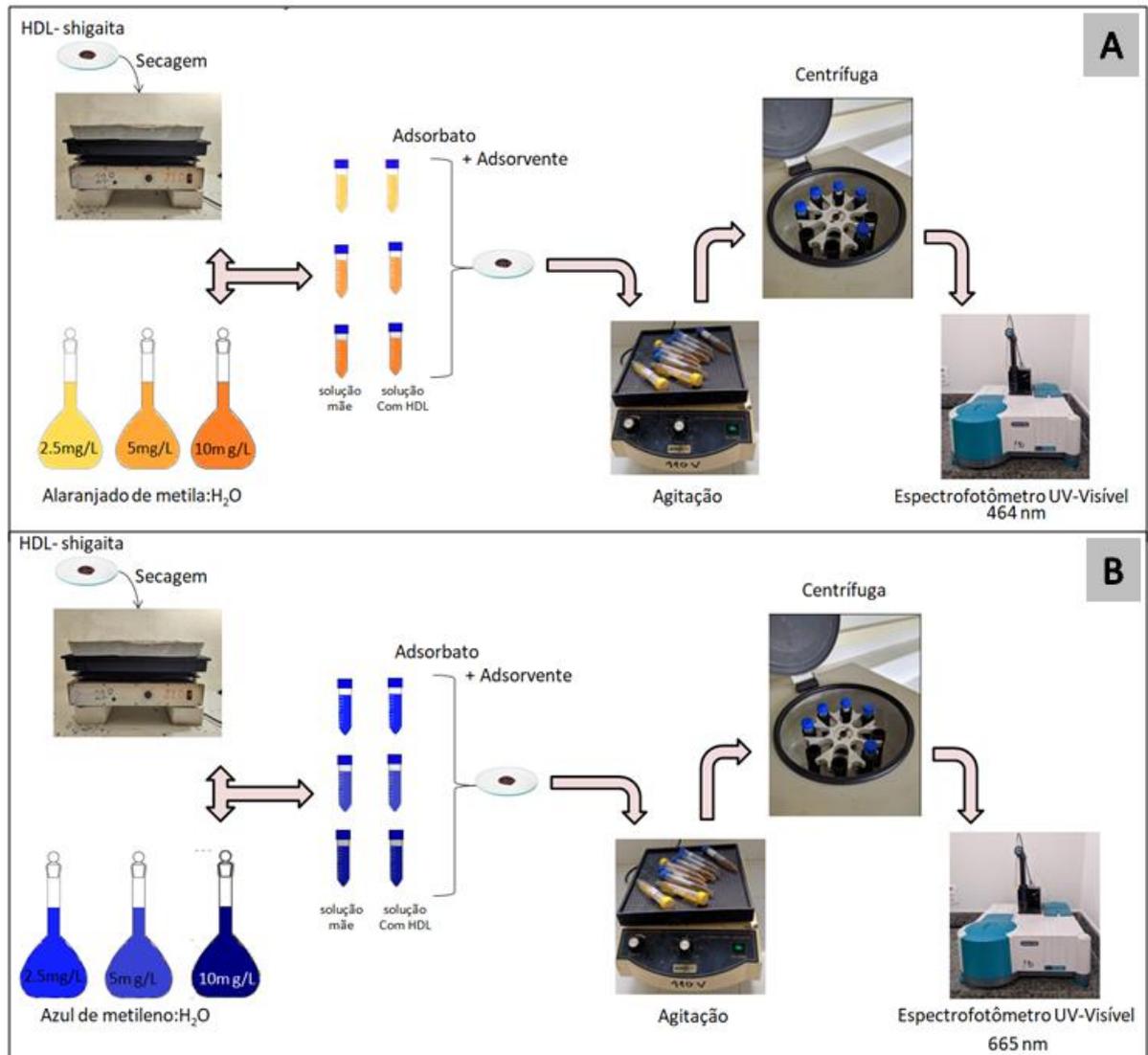
L⁻¹. As suspensões permaneceram em temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$), sob agitação a 240 rpm em agitador orbital TS-2000A (marca Biomixer), durante 6 horas. Após o tempo de contato as suspensões foram centrifugadas a 3.000 rpm durante 3 minutos, em uma centrífuga para tubos da marca Quimis, em seguida o sobrenadante foi analisado em espectrofotômetro UV-Visível da marca Varian, utilizando comprimento de onda de 464 nm para o alaranjado de metila, e 665 nm para o azul de metileno, e cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

O percentual de remoção de corante foi calculado através da Equação.

$$\% \text{Remoção} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100$$

Onde: C_0 (mg L^{-1}) é a concentração inicial da solução de AM, C_e (mg L^{-1}) é a concentração da solução de AM no equilíbrio.

Figura 18: Representação esquemática do processo de adsorção dos corantes



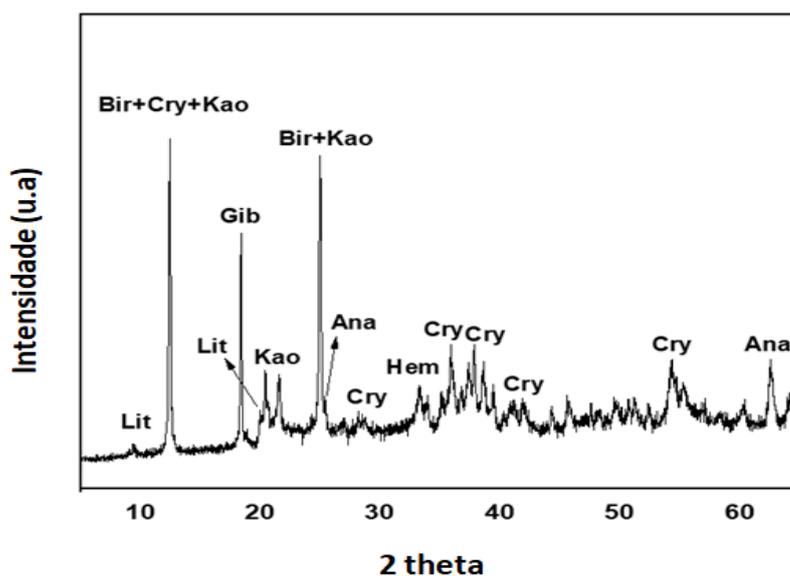
Fonte: Autora.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da matéria prima dos rejeitos de Mn

A Figura 19 mostra o padrão difratométrico da amostra de rejeitos RBK-3. Conforme pôde ser verificado, há uma predominância de minerais de Mn, entre eles, lithiophorita (PDF 01-073-2109) e birnessita (PDF 043-1456). Adicionalmente, minerais de silício (quartzo PDF 079-1906 e cristobalita PDF 01-076-0934), titânio (anatasio PDF 01-071-1167), ferro (hematita PDF 01-073-2234), aluminosilicato (caulinita PDF 029-1488) e alumínio (gibbsita PDF 007-0324).

Figura 19: Padrão de DRX da amostra RBK3 (Lit: lithiophorita; Bir: birnessita; Cry: cristobalita; Kao: caulinita; Gig; gibbsita; Ana: anatasio; Hem: hematita).



Fonte: Autora.

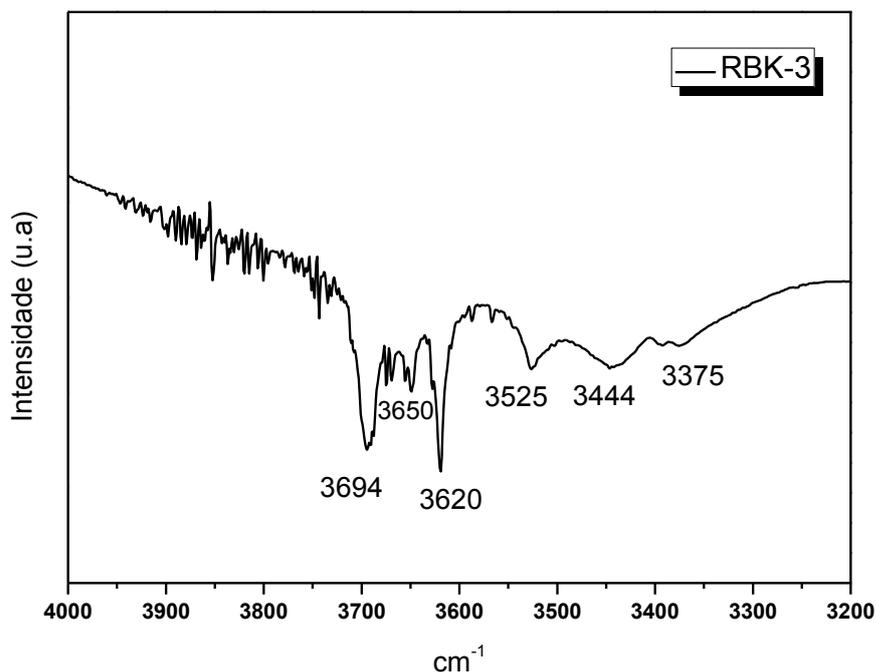
A Tabela 2 mostra a composição química dos rejeitos de Mn da barragem do Kalunga (RBK3) obtidos através de Fluorescência de Raios-X. Os resultados revelaram que a amostra é composta majoritariamente por Mn (54,01 % de MnO), que está relacionado aos minerais todorokita, lithiophorita, vernadita, criptomelana, hollandita e birnessita. Em seguida, altos teores de Al (12,45 % de Al₂O₃) relacionados aos minerais gibbsita e caulinita, Fe (9,061 % de Fe₂O₃) proveniente do mineral hematita, Ti (0,72 % de TiO₂) referente a anatásio.

Tabela 2: Composição química de RBK-3 por FRX

RBK-3	% peso
Al₂O₃	12,454
CaO	0,196
Fe₂O₃	9,061
MnO	54,018
SiO₂	7,003
CuO	0,101
MgO	0,315
SrO	0,024
P₂O₅	0,185
TiO₂	0,720
ZnO	0,065
P.F	15,220
Total	99,114

Fonte: Autora.

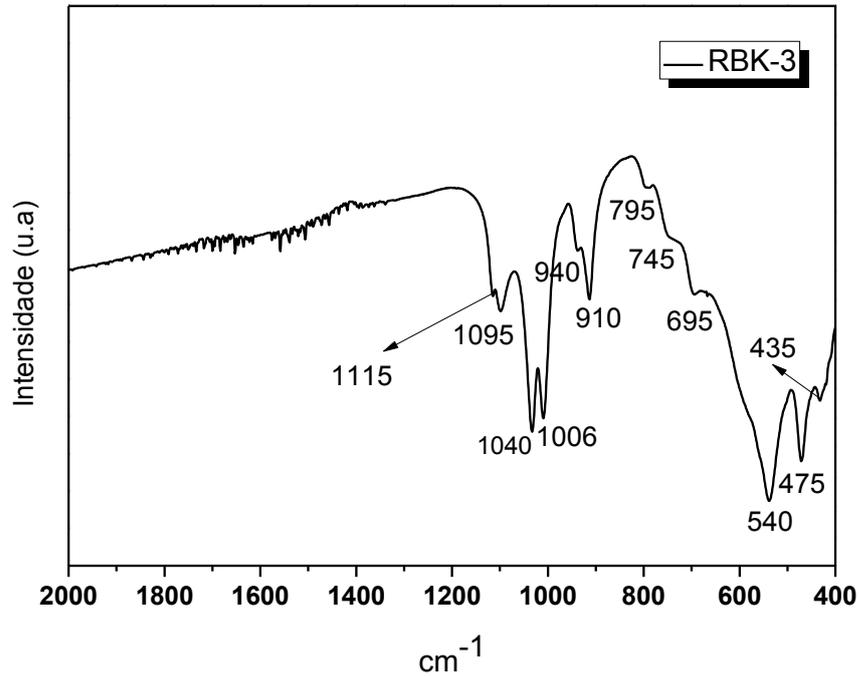
O espectro de infravermelho da amostra de rejeito, na faixa de 4000 a 3200cm⁻¹, são mostrados na Figura 20. Essas análises complementaram as análises de DRX e forneceram as informações esperadas sobre suas características vibracionais. Bandas de vibração em 3690 ± 10, 3650 ± 10 e 3620 ± 10 cm⁻¹ estão relacionadas às vibrações de estiramento Al-O-H de caulinita. A banda em torno de 3440 ± cm⁻¹ refere-se ao estiramento Al-O-H da estrutura de gibbsita, mas de acordo com CUI et al. (2009) também pode ser do estiramento O-H dentro dos canais de todorokita, que também possui outra banda de vibração em 3379 cm⁻¹ (VILENO et al., 1998).

Figura 20: Espectro na região do Infravermelho da amostra RBK3 na faixa de 4000 a 3200 cm^{-1} 

Fonte: Autora.

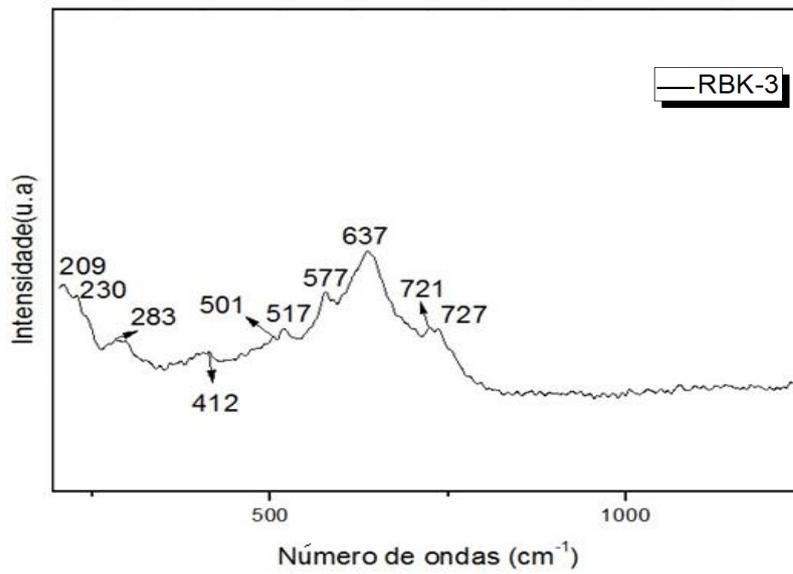
A Figura 21 mostra os espectros de infravermelho da amostra de rejeito na faixa de 2000 a 400 cm^{-1} . As bandas na região de 1100 - 400 cm^{-1} correspondem às vibrações metal-oxigênio ou não-metal-oxigênio dos minerais presentes. Observam-se bandas de vibração Fe-O de goethita em torno de 1102 ± 10 , 1033 ± 10 e em 695 cm^{-1} ; Mn-O de birnessita em 695, 475 e 435 cm^{-1} (JULIEN et al., 2004; MILLER et al., 2012); bandas Si-O em 1102 ± 10 , 1033 ± 10 , 796 ± 10 , 471 ± 10 e $431 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ do quartzo e de caulinita, assim como de vibrações Ti-O para anatásio em 748 ± 10 e 540 cm^{-1} e vibrações Al-O-H de gibbsita e caulinita (BEUTELSPACHER & van der MAREL, 1976).

Figura 21: Espectro na região do Infravermelho da amostra RBK3 na faixa de 2000 a 400 cm^{-1}

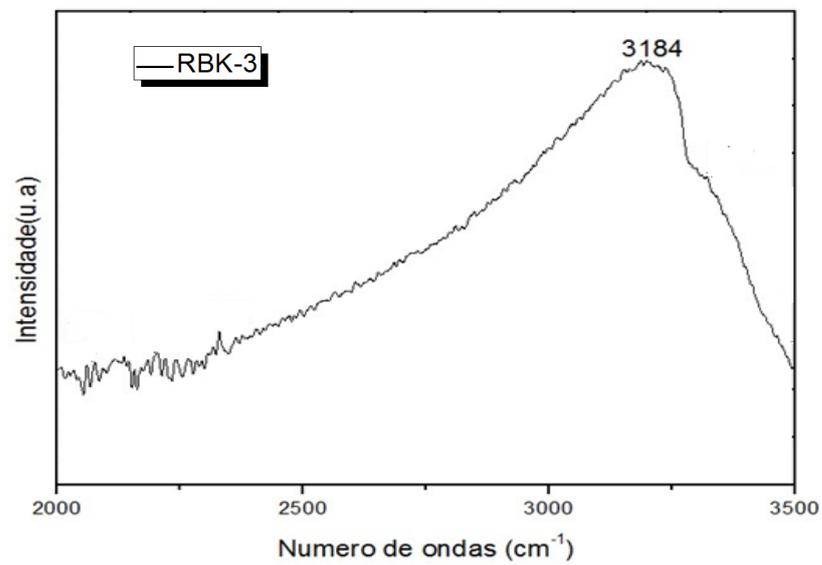


Fonte: Autora.

O espectro Raman do rejeito na faixa espectral de 194 a 1500 cm^{-1} é exibido nas Figuras 22 e 23, e apoiou as análises anteriores, revelando bandas de características atribuídas ao alongamento das vibrações de octaedros MnO_6 (JULIEN et al., 2003). O espectro mostrou dois picos acerca de 501 e 577 cm^{-1} com características espectrais sugerindo uma estrutura do tipo birnessita (JULIEN et al., 2003; MILLER et al., 2012). O pico em 517 cm^{-1} representa as vibrações da estrutura mineral nsutita, e em 637 cm^{-1} da todorokita (JULIEN et al., 2003). Picos característicos de Fe_2O_3 podem ser observados na faixa espectral de 600 – 750 cm^{-1} e de Al_2O_3 em torno de $420 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (SHATARAH et al. 2018) e de deformação de $\text{O}-(\text{Ti, Si})-\text{O}$ em torno de $730 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (LI et al., 2019).

Figura 22: Espectro Raman da amostra RBK3 na faixa de 194 a 1500 cm^{-1} 

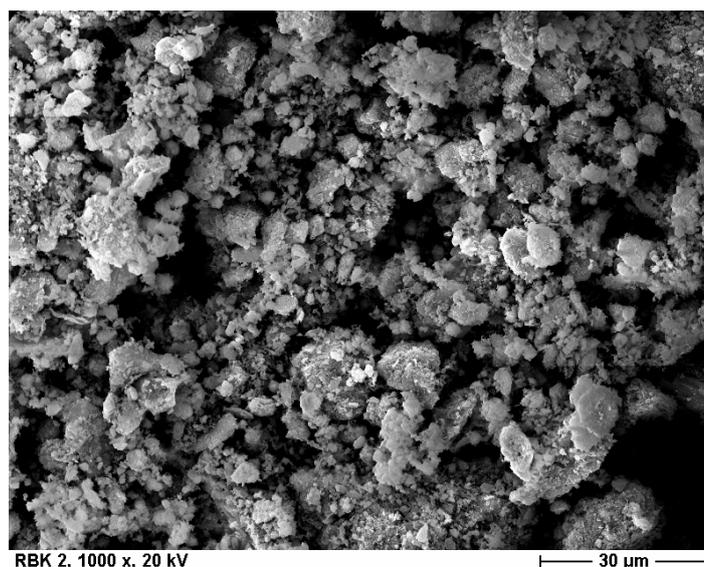
Fonte: Autora.

Figura 23: Espectro Raman da amostra RBK3 na faixa de 2000 a 3500 cm^{-1} 

Fonte: Autora.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) do rejeito de lavagem de Mn está representada na Figura 24, na qual se pode observar uma morfologia de agregado de cristais dispostos aleatoriamente, onde partículas irregulares acumulam-se na superfície do material, com tamanho médio de 5 μm .

Figura 24: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra RBK3

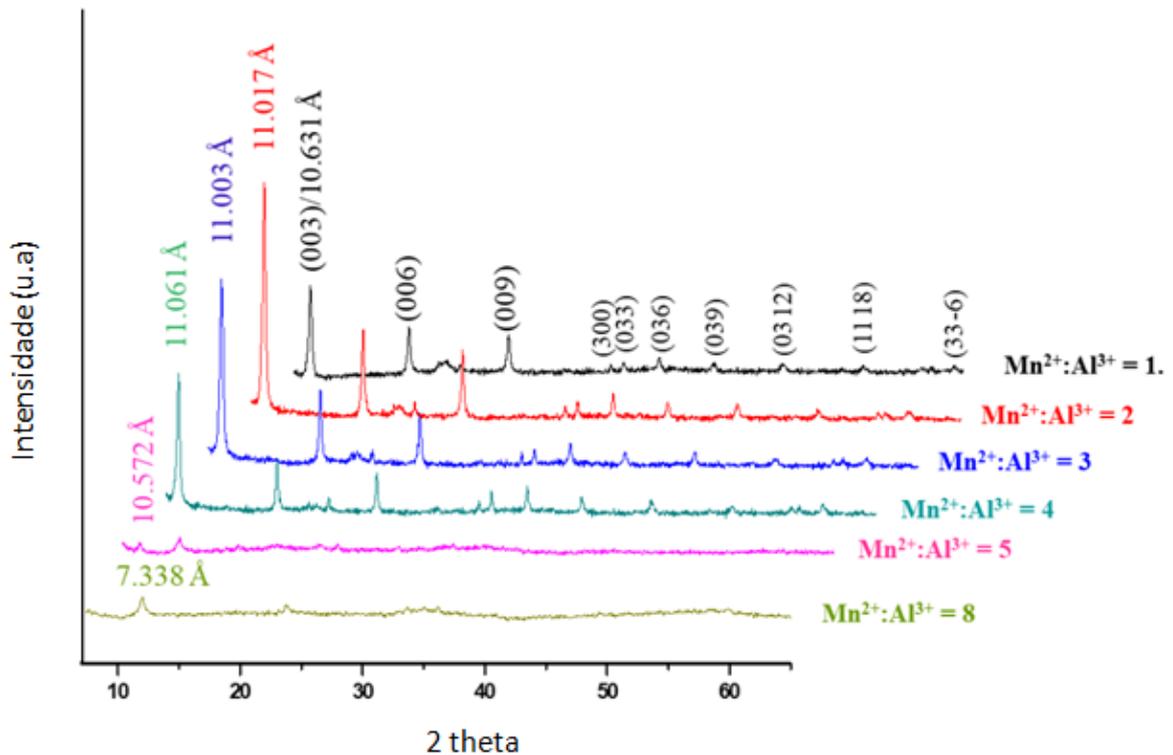


Fonte: Autora.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DO HDL COM ESTRUTURA SHIGAITA OBTIDO A PARTIR DE REJEITO DE MINERAÇÃO

A Figura 25 apresenta os padrões DRX das amostras obtidas durante investigação da influência da razão na formação de shigaita. Conforme puderam ser observados, picos característicos de shigaita romboédrica com grupo espacial R-3 foram verificados, de acordo com a ficha ICDD (00-038-0428), a 8, 16 e 24 ° (2 theta) nas amostras sintetizadas às razões 1:1, 2:1, 3:1 e 4:1, que são referentes aos planos basais (003), (006) e (009), típicos de HDLs tipo shigaita (SOTILES et al., 2019), Também observa-se na Figura um aumento de intensidade do pico principal referente ao plano (003) de shigaita na amostra Kas-RBKSHI-R2, indicando que o produto lamelar se formou com maior cristalinidade à razão 2:1. Para razões $\text{Mn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ muito mais altas (R5 e R8), observou-se uma possível formação de nova fase, um hidróxido duplo de camada de 7 Å.

Figura 25: Padrões DRX das amostras sintetizadas nas razões 1:1 (R1), 2:1 (R2), 3:1 (R3), 4:1 (R4), 5:1 (R5) e 8:1 (R8)



Fonte: Autora.

A Tabela 3 mostra os dados de parâmetros de rede dos produtos sintetizados. Neles, verificou-se que o aumento da razão de 1:1 para 2:1 influenciou de forma direta no aumento do espaçamento basal (d) e do tamanho do cristalito (T_c), provocando uma provável expansão na estrutura do material. Em relação à amostra sintetizada na razão 3:1, foi possível notar uma redução nos seus parâmetros de cela unitária, comparados à amostra da razão 2:1, o que sugere uma compressão da estrutura. Já a amostra sintetizada na razão de 4:1, apesar de apresentar um dos picos com menor intensidade, foi a que apresentou melhores resultados em relação aos parâmetros de rede, com o maior espaçamento basal ($d=11,06 \text{ \AA}$) e menor valor de meia altura e meia largura ($\text{FWHM}=0,264$), isso indica que, em processos de intercalação, a amostra Ka RBKSHI-R4 seria a mais adequada.

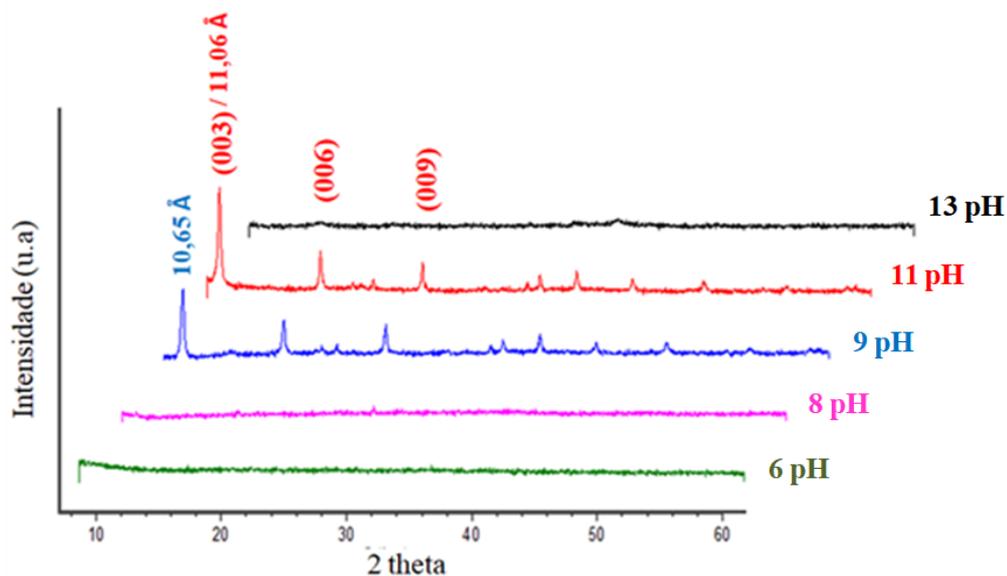
Tabela 3: Parâmetros de rede dos produtos lamelares tipo shigaita obtidos sob influência da razão.

AMOSTRA	Parâmetros de rede			
	d [Å]	V [Å]	FWHM	Tc [Å]
Ka-RBKSHI-R1	10,63	2542,53	0,310	120,57
Ka-RBKSHI-R2	11,02	2598,61	0,295	154,08
Ka RBKSHI-R3	11,03	2602,38	0,305	143,58
Ka RBKSHI-R4	11,06	2599,74	0,264	200,13

Fonte: Autora.

Em relação à investigação quanto à variação de pH nos processos de síntese, observaram-se (Figura 26) picos característicos de shigaita nas amostras sintetizadas nos pHs 9 e 11, que são referentes às intercamadas (003), (006) e (009) (PDF 00-038-0428). Amostras sintetizadas nas variações de 6; 8 e 13 não apresentaram fases shigaita, a primeira variação pode não ter indicado a estrutura lamelar do mineral por ser pH ácido. Esses resultados corroboram com alguns encontrados na literatura, König & Pollmann (2004) e Sotiles et al. (2019) obtiveram HDL com estrutura shigaita (a partir de reagentes) a pH 9. A Figura 26 também destaca os principais planos basais verificados nas amostras Ka-RBKSHI-9,2 e Ka-RBKSHI-11, sendo que a obtida a pH 11 é a que apresenta picos mais intensos e maior grau de cristalinidade.

Figura 26: Padrões DRX das amostras sintetizadas a pH 6; 8; 9; 11 e 13



Fonte: Autora.

Parâmetros de rede das amostras com fase mineral shigaita são mostrados na Tabela 4. Verificou-se que houve aumento nos valores de cela unitária da amostra sintetizada a pH 11 em relação a amostra sintetizada a pH 9; havendo, assim, uma expansão na estrutura do material, ou seja, o aumento do pH influenciou no aumento do espaçamento basal, no volume e, também, no aumento do tamanho de cristalito do HDL.

Tabela 4: Parâmetros de rede dos produtos lamelares obtidos sob influência do pH.

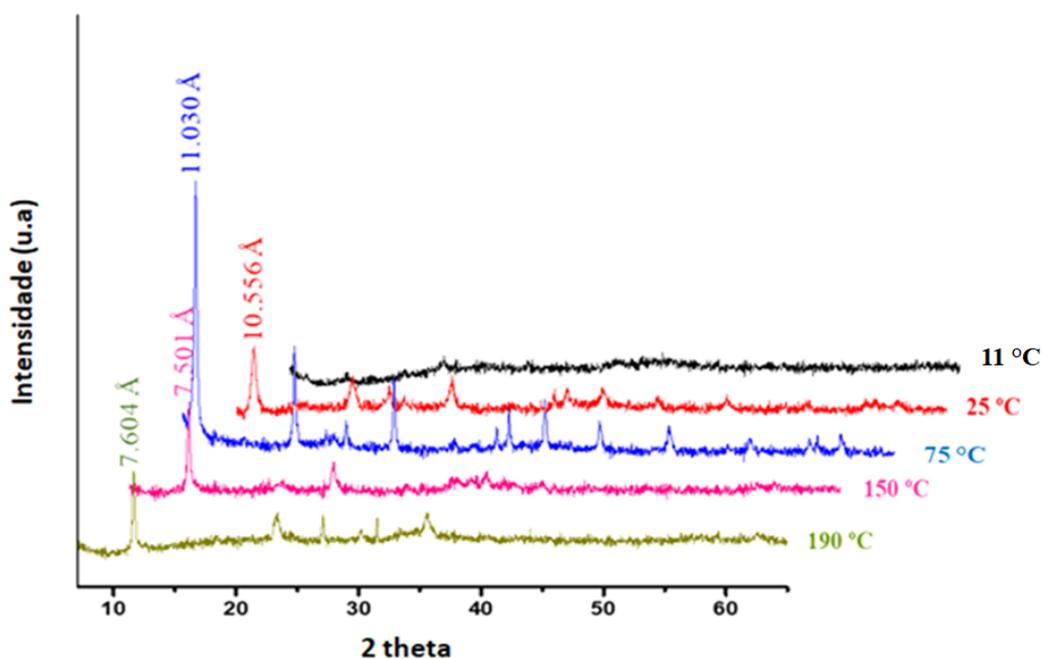
AMOSTRA	Parâmetros de rede			
	d [Å]	V [Å]	FWHM	Tc [Å]
Ka-RBKSHI-9	10,65	2569,56	0,346	120,57
Ka-RBKSHI-11	11,06	2599,74	0,264	200,13

Fonte: Autora.

O padrão de difração de raios-X das amostras sintetizadas variando a temperatura foi medido e mostrado na Figura 27. De acordo com a ficha ICDD (00-038-0428), picos diagnósticos de shigaita foram verificados nas amostras obtidas a 25°C (temperatura ambiente) e 75°C. A amostra sintetizada a 11°C formou uma fase amorfa. Na Figura também é possível observar um aumento de intensidade do pico principal referente ao plano (003) de

shigaita na amostra de 75° C, Kas-RBKSHI-75C, indicando que o produto lamelar se formou com maior cristalinidade e apresentando maior espaçamento basal. Em temperaturas muito mais altas (150 e 190° C), o perfil de shigaita desapareceu e um novo se formou, sendo esse mais cristalino a 190° C.

Figura 27: Padrões DRX das amostras sintetizadas nas temperaturas de 11, 25, 75, 150 e 190°C



Fonte: Autora.

Os parâmetros de rede dos materiais obtidos sob a investigação da temperatura são apresentados na Tabela 5. Verificou-se que o aumento da temperatura do banho hidrotermal, de 25°C até 75°C, influenciou na ampliação dos parâmetros e volume da cela unitária, provocando uma expansão no espaçamento das camadas, volume e tamanho de cristalito na amostra de 75° C, Ka-RBKSHI-75C.

Tabela 5: Parâmetros de rede dos produtos lamelares obtidos sob influência da temperatura.

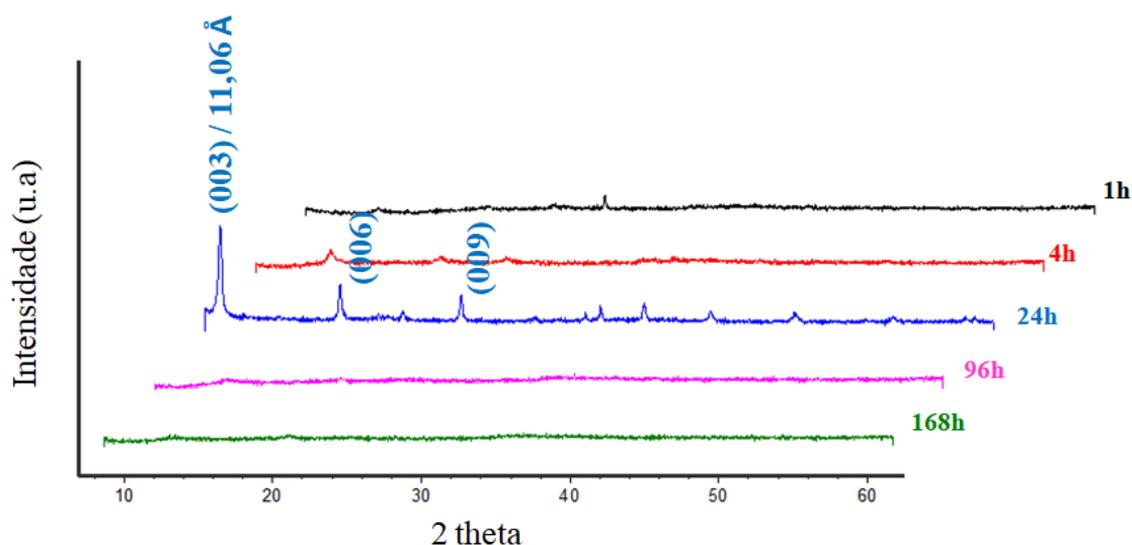
AMOSTRA	Parâmetros de rede			
	d [Å]	V [Å]	FWHM	Tc [Å]
Ka RBKSHI-25C	10,55	2536,25	0,470	133,20
Ka RBKSHI-75C	11,03	2599,74	0,264	200,13

Ka RBKSHI-150C	7,50	2668,94	0,3	142,17
Ka RBKSHI-190C	7,60	2355,01	0,25	186,55

Fonte: Autora.

Para investigar a influência do tempo de cristalização na estrutura dos HDLs, os materiais foram sintetizados nos tempos (durante banho hidrotermal) de 1, 4, 24, 96 e 168 horas (Figura 28). Os padrões DRX das amostras no qual se verificou que shigaita romboédrica, a partir de rejeito, foi obtida apenas no tempo de 24 h de cristalização. A presença de picos intensos referentes aos planos basais (003, 006 e 009) revelou que neste intervalo de tempo, sintetizou-se um material com maior grau de cristalinidade.

Figura 28: Padrões DRX das amostras sintetizadas com variação de tempo de 1 h, 4 h, 24 h, 96 h e 168h



Fonte: Autora.

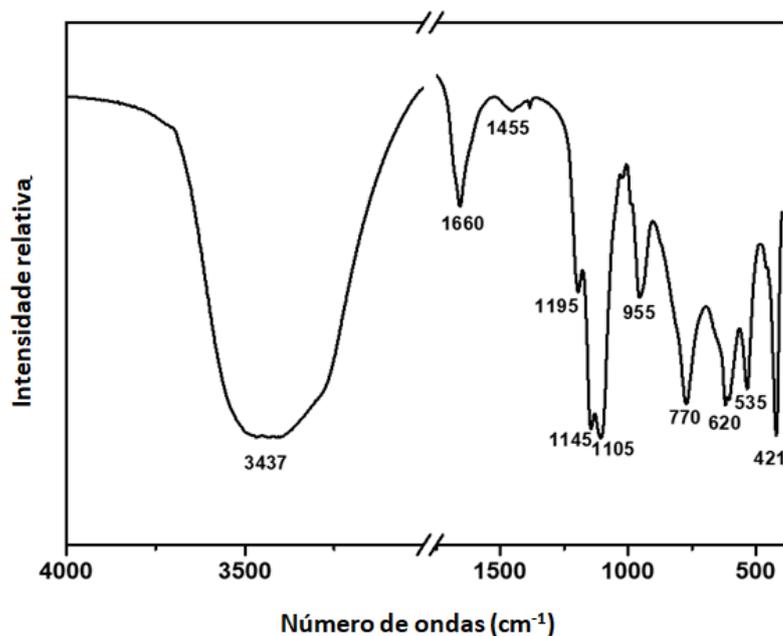
Tabela 6: Parâmetros de rede dos produtos lamelares obtidos sob influência da temperatura.

AMOSTRA	Parâmetros de rede			
	d [Å]	V [Å]	FWHM	Tc [Å]
Ka-RBKSHI-24h	11,06	2599,74	0,264	200,13

Fonte: Autora.

O mesmo produto sintetizado obtido pela rota a 75° C por 24 h apresentou bandas FTIR na região 4000-400 cm⁻¹, que estavam em boa concordância com as bandas IR características da estrutura shigaita (Figura 29). A banda larga e intensa em 3437 cm⁻¹ pode ser correlacionada às vibrações de alongamento ν-OH ligadas aos interlamelares SO₄²⁻, CO₃²⁻ e Cl⁻ aniônicos. A banda próxima a 1661 cm⁻¹ correspondeu ao alongamento das moléculas de água interlamelares fortemente ligadas ao íon de hidrogênio e/ou sulfato. Uma banda próxima a 1455 cm⁻¹ foi atribuída às vibrações de alongamento anti-simétricas CO₃²⁻. As vibrações de alongamento em cerca de 1195, 1145, 1105 (ν₃), 955 (ν₁) e 605 cm⁻¹ (ν₄) foram atribuídas como vibrações de flexão antissimétricas S-O de SO₄²⁻ tetraedro distorcido em Na-shigaita. Além disso, as bandas identificadas do espectro FTIR em 770, 620, 535 e 421 poderiam ser modos de vibração O-M-O (M = Mn²⁺, Al³⁺, Fe³⁺) correlacionados (AMARAL et al., 2020; GOMEZ et al., 2020; SOTILES et al., 2020).

Figura 29: Espectro FT-IR do produto final sintetizado a 75° C durante 24 h



Fonte: Autora.

O comportamento térmico do mesmo produto sintetizado constituído por shigaita a 75° C durante 24 h foi monitorado por curvas TG-DTG-DSC e análises de DRX (Figura 30). Uma perda de peso inicial de 11,45% entre a temperatura ambiente e 175° C (Figura 30a) pôde ser identificada. Nesta variação de temperatura, as curvas DTG-DSC mostraram dois

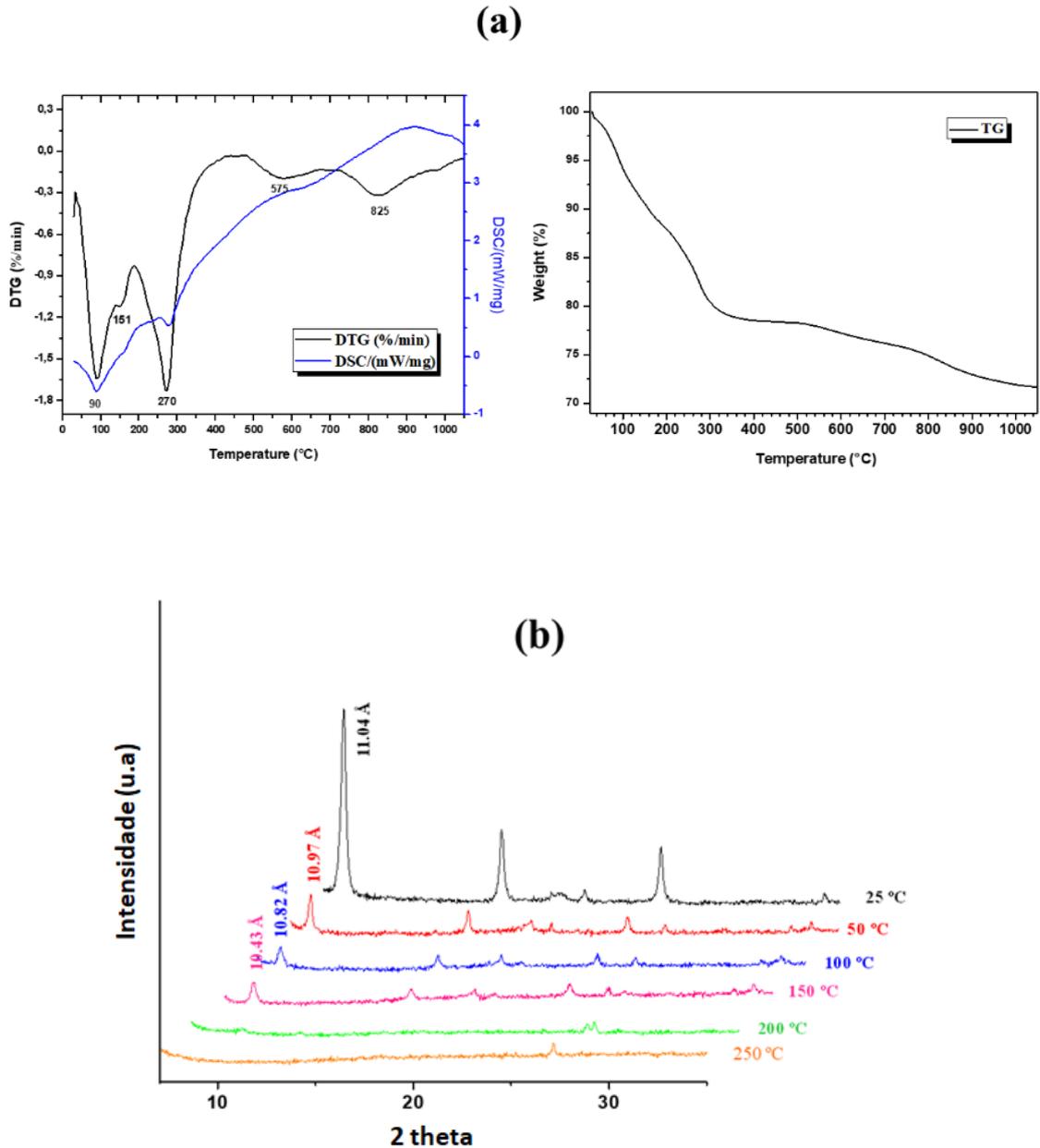
picos endotérmicos a 90 e 140° C, indicando uma desidratação contínua de água interlamelar da shigaita. As análises de DRX mostraram que nesta faixa de temperatura a shigaita permaneceu estável (Figura 30b).

Ocorreu uma perda de peso adicional de 8,45% entre 175 e 270° C devido à perda restante de água da camada interlamelar e ao mesmo tempo disidroxilação da camada $[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH}_{18})]^{3+}$. A 200° C, o DRX mostrou apenas traços de shigaita. A perda de peso total do processo de desidratação interlamelar (19,79%) foi ligeiramente maior do que a perda teórica calculada (18,92%). A perda de peso de 7,47% e pico endotérmico intenso entre 230 e 345° C representaram o colapso da shigaita e sua conversão em fase amorfa, o que foi demonstrado por análise de DRX (Figura 30b).

Em temperaturas mais altas, os picos endotérmicos em torno de 575 e 825° C estavam em boa concordância com os eventos térmicos já relatados para a estrutura shigaita (KONIG & POLLMANN, 2004; SOTILES et al., 2020) revelando sua transformação nas fases MnAl_2O_4 e MnO . A investigação do efeito térmico na evolução das fases foi confirmada com medição de DRX entre 25 e 250° C (Figura 30b).

A presença da shigaita entre 50 e 150° C foi confirmada pelos padrões de difração do pó, que mostraram as duas reflexões basais (003) e (006), sugerindo que as estruturas estratificadas foram mantidas até 150° C. À medida que a temperatura aumentou em 200 e 250° C, revelou o padrão de DRX característico de fase amorfa. Assim, 200° C foi o limite de estabilidade térmica da shigaita.

Figura 30: Curvas TG-DTG-DSC do produto final sintetizado a 85° C durante 24 h (a); e comportamento térmico da amostra monitorado por medições de DRX entre 25-250° C (b).

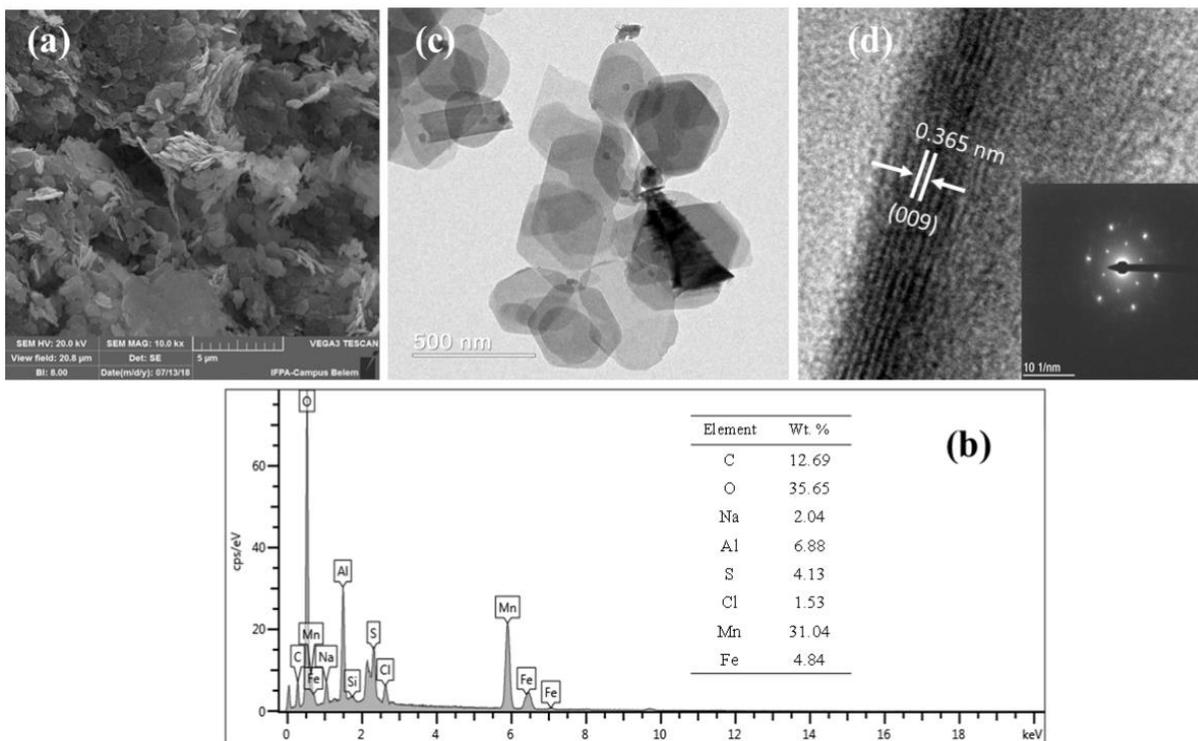


Fonte: Autora.

O produto do tipo shigaita altamente cristalino obtido a 75° C por um experimento de 24 h apresentou cristais de placas hexagonais bem definidos com superfície irregular (Figura 31a) e tamanho grande variando (0,5 a 2,5 μm), semelhante aos resultados já relatados para shigaita e seu análogo sintético obtido usando reagentes comerciais (PRING et al, 1992; GOMEZ et al., 2020). A composição química (Figura 31b) exibiu os teores de Mn, Al, Fe, Na, O, S, Cl e C, relacionados à presença de espécies iônicas de Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- e CO_3^{2-} , combinada bem com a de shigaita. Vale ressaltar que os íons Fe^{3+} se originaram

dos rejeitos e estão em sítios octaédricos em camadas do tipo brucita da estrutura shigaita. Além disso, a razão atômica $Mn^{2+}/Al^{3+} + Fe^{3+} = 2,55$ estava razoavelmente próxima da fórmula estequiométrica da shigaita, $[Mn_6Al_3(OH)_{18}]^{3+}[(SO_4)_2Na \cdot 12H_2O]^{3-}$ (KONIG & POLLMANN, 2004). As análises AR-MET também mostraram morfologia cristalina bem definida próxima a placas hexagonais ou pseudo-hexagonais planas paralelas entre si. O comprimento dessas placas hexagonais varia de 150 a mais de 500 nm (Figura 31c). As franjas de espaçamento da rede calculadas foram de $\sim 0,365$ nm, que correspondiam ao plano interplanar (009) da shigaita (Figura 31d). A inserção da Fig. 6 d mostra o padrão SAED correspondente, mostrando muitos pontos, o que indicou o material do tipo shigaita como um único cristal com pontos de super-rede (SOTILES et al, 2019).

Figura 31: Fotomicrografia MEV do material do tipo shigaita (a), microanálises EDS (b), imagem MET mostrando morfologia típica de shigaita (c) e foto AR-MET, tirada em uma partícula individual, a inserção era um padrão SAED (d) de shigaita.



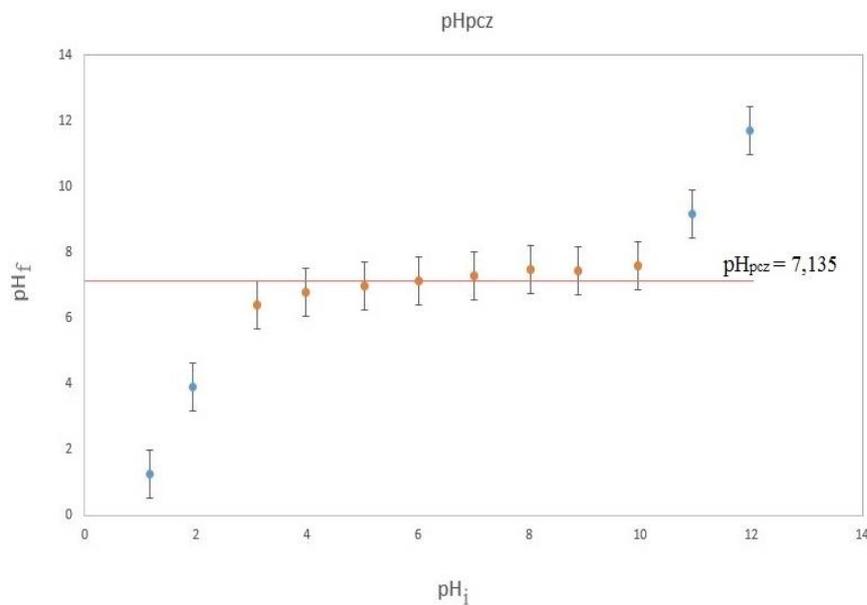
Fonte: Autora.

5.3. Estudos de adsorção

5.3.1. Ponto de Carga Zero (PCZ)

O efeito do pH na adsorção de corante pode ser explicado pelo ponto de carga zero (PCZ). O PCZ é o pH em que o valor da carga do adsorvente é zero e é utilizado como parâmetro para o balanço de carga da superfície adsorvente. O PCZ do HDL tipo shigaita está apresentado na Figura 32. O resultado obtido mostra um $\text{pH}_{\text{pcz}} = 7,135$, o que indica que a superfície das nano partículas do HDL serão ocupadas por óxidos positivos nos valores de pH menores que 7,135, e por cargas negativas no pH acima desse valor, pois, em valores de pH acima do pH_{pcz} , os grupos ionizáveis tendem a perder seus prótons (XU et al., 2008; SEPPER et al., 2017). Assim, em pHs abaixo do pH_{pcz} , a superfície é carregada positivamente e um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas (FREITAS, 2017). Dessa forma, espera-se que abaixo do pH_{pcz} o material apresente maior eficácia da adsorção de substâncias aniônicas, como por exemplo o alaranjado de metila, e acima deste tenha maior facilidade em adsorver substâncias catiônicas, como o azul de metileno.

Figura 32: Ponto de carga zero da shigaita.



Fonte: Autora.

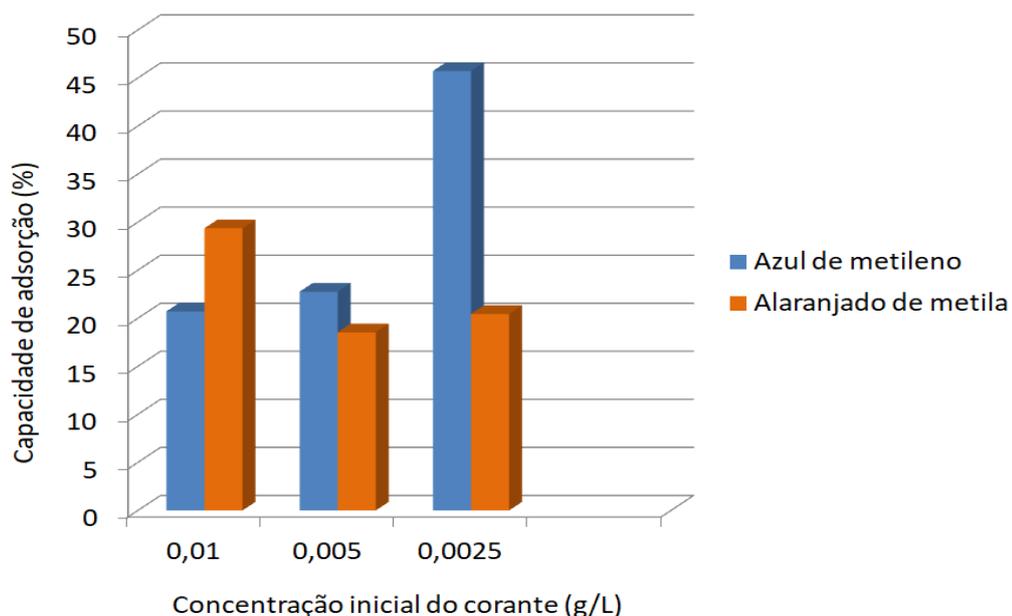
5.3.2. Influência da concentração inicial na adsorção dos corantes.

Um estudo de remoção dos poluentes têxteis azul de metileno e alaranjado de metila por shigaita foi investigado e o resultado comparativo de influência da concentração é mostrado na Figura 33.

Observou-se que a diminuição da concentração inicial do corante azul de metileno provocou um notável aumento na eficiência da adsorção a $2,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, a adsorção média nessa concentração foi de 45,73 %, enquanto que a $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ a adsorção média foi de 22,77 % e 20,72 %, respectivamente. Em contrapartida, para o corante alaranjado de metila ocorreu o inverso, a eficiência de adsorção foi melhor na maior concentração $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, no qual a média da capacidade adsorptiva foi de 29,37 %. Nas demais concentrações houve uma diminuição dessa capacidade média, 12,54 % para $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e 20,45 % para $2,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

A maior eficácia na adsorção do azul de metileno pode ser explicada através do valor do ponto de carga zero do adsorbato (shigaita) e ao fato de o corante ser catiônico, de acordo com Mohammed (2016) o pH é um parâmetro importante que pode influenciar na carga de equilíbrio de uma solução.

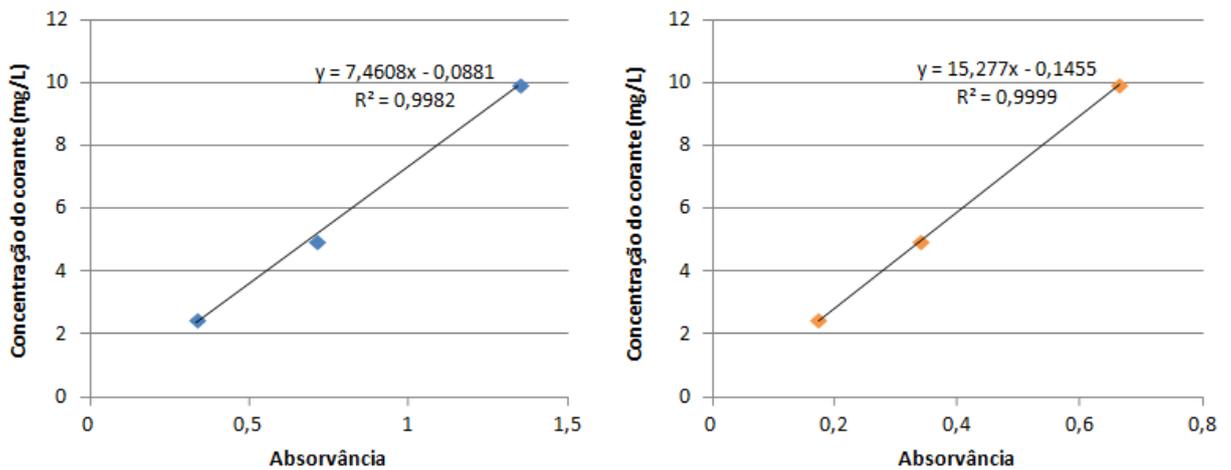
Figura 33: Influência da concentração inicial de corante na adsorção dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila



Fonte: Autora.

Na Figura 34 podemos observar o parâmetro de erro em relação aos valores de absorvância dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila, respectivamente. Ambos os resultados mostraram um coeficiente de correlação próximo a 1.

Figura 34: Parâmetro de erro dos dados de absorvância do azul de metileno e do alaranjado de metila, respectivamente



Fonte: Autora.

6. CONCLUSÕES

A síntese da shigaita utilizando como material de partida rejeitos da indústria mineral da Amazônia foi realizada com sucesso. O método de co-precipitação se mostrou favorável à conversão dos rejeitos em hidróxido duplo lamelar com estrutura shigaita. As condições ideais revelaram que o material é formado nas razões catiônicas $Mn^{2+}:Al^{3+}$ de 1:1, 2:1, 3:1 e 4:1, também verificou-se que é possível obter o HDL tipo shigaita a temperatura ambiente.

O estudo da capacidade de adsorção dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila por shigaita se mostrou promissor, sendo necessário um avanço nos estudos das variáveis que podem influenciar o processo de adsorção (tempo de contato, pH, temperatura, massa do adsorvente). Os resultados de absorvância levando em conta a variação da concentração dos corantes mostraram que a shigaita teve maior eficiência de adsorção para o corante azul de metileno, adsorvendo cerca de 45,73 %.

7. REFERÊNCIAS

ABDERRAZEK, K; SRASRAA, N. F; SRASRAA, E. Synthesis and Characterization of [Zn-Al] Layered Double Hydroxides: Effect of the Operating Parameters. **Journal of the Chinese Chemical Society**, 2017.

AL-GODAH, Z. Adsorption of dyes using shale oil ash. **Water Res.**, 34, pp. 4295-4303, 2000.

ALLEN, S; KOUMANOVA, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. **J. Univ. Chem. Technol. Metall.**, 40, pp. 175-192, 2005.

AMARAL, L. F. M; FREITAS, R. A; WYPYCH, F. K-shigaite-like layered double hydroxide particles as Pickering emulsifiers in oil/water emulsions. **Applied Clay Sci.**, 193, 105660, 2020.

ARAÚJO, E. R; OLIVEIRA, R. D; FERNANDES, F. R. C. Atividade mineradora gera riqueza e impactos negativos nas comunidades e no meio ambiente. **Recursos Minerais e Sociedade: impactos humanos – socioambientais – econômicos**. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. Rio de Janeiro, 2014.

BENÍCIO. L., P., F. et al. Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) como matriz hospedeira de fosfato. **Divulgando a Pesquisa**, 2015.

BERNARDO, P. M; RIBEIRO, C. [Mg-Al]-LDH and [Zn-Al]-LDH as Matrices for Removal of High Loadings of Phosphate. **Materials Research**, 21, 2018.

BEUTELSPACHER, H; VAN DER MAREL; H. W. Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures, Amsterdam, **Elsevier**, 1976.

BOAMAH, P.O; HUANG, Y; HUA, M; ZHANG, Q; WU, J; ONUMAH, J; SAM-AMOA, L.K. Sorption of heavy metal ions onto carboxylate chitosan derivatives—a minireview. **Ecotoxicol. Environ. Saf.** 116, 113–120, 2015.

BUKHTIYAROVA, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, 2018.

CAIRNCROSS, B. Connoisseur's Choice: Shigaite, Kalahari Manganese Field, Northern Cape Province, South Africa. **Rocks & Minerals**, 91:2, 150-153, 2016.

CARDOSO, L. P. 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. **Programa de Pós-Graduação em Química, USP**. Ribeirão Preto – SP, 2002.

CASTRO, C. G; Estudo do aproveitamento de rejeitos do beneficiamento do Manganês pela indústria cerâmica. **Rede temática em Engenharia de Materiais, UFOP**. Ouro Preto, 2011.

CAVANI, F; TRIFIRO, F; VACCARI, A. Hidrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, 11,173-301, 1991.

CHINCHOLI, M; SAGWEKAR, P; NAGARIA, C; KULKARNI, S; DHOKPANDE, S. Removal of dye by adsorption on various adsorbents: a review. **Int. J. Sci. Eng. Technol Res.**, 3, pp. 835-840, 2014.

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. São Paulo, **Editora da USP**. 377p, 1981.

COSTA, M. L; FERNANDEZ, O. J. C; REQUELME, M. E. R. O depósito de manganês do azul, Carajás: estratigrafia, mineralogia, geoquímica e evolução geológica. **Centro Federal de Educação Tecnológica do Pará – CEFET**, Belém – PA, 2009.

COULSON J.M; RICHARDSON J.F. Tecnologia Química. 3.ed., **Oxford: Fundação Calouste Gulbenkian**. v.3, p.573-688, 1979.

CREPALDI, E. L; PAVAN, P. C; VALIM, J. B. Anion exchange in layered double hydroxides by surfactant salt formation. **Journal of Materials Chemistry**, 10(6), 1337–1343, 2000.

CREPALDI, E. L; VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. **Química Nova**, 21 (3), 300, 1998.

DA SILVA, L. N; MORAES, D. DOS S; SANTOS, S. C. A; CORRÊA, J. A. M. Joint synthesis of Zeolite A-LDH from mineral industry waste. **Applied Clay Science**, 161, 163–168, 2018.

DANG, L; LIANG, H; ZHUO, J; LAMB, B. K; SHENG, H; YANG, Y; JIN, S. Direct synthesis and anion exchange of noncarbonated-intercalated NiFe-Layered Double Hydroxides and the influence on electrocatalysis. **Chemistry Materials**, 30, 4321-4330, 2018.

ENGHAG, P. Encyclopedia of the Elements. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA ISBN 3-527-30666-8, 2004.

EVANS, D. E; SLADE, R.C.T. Structural aspects of layered double hydroxides, **Struct. Bond.** 119, 1–87, 2006.

EVERAERT, M; SLENDERS, K; DOX, K; SMOLDERS, S; DE VOS, D. The isotopic exchangeability of phosphate in Mg-Al layered double hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, 520, 25–32, 2018.

FERNANDES, F. R. C; ALAMINO, R. C. J; ARAUJO, E. R. Recursos Minerais e Comunidade: impactos humanos, socioambientais e econômicos. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014.

GAO, C; ZHANG, X; YUAN, Y; LEI, Y; GAO, J; ZHAO, S; HE, C; DENG, L. Removal of hexavalent chromium ions by core-shell sand/Mg-layer double hydroxides (LDHs) in constructed rapid infiltration system. **Ecotoxicology and Environmental Safety** 166, 285 – 293, 2018.

GOMEZ, N. A. G; SOTILES, A. R; WYPYCH, F. Layered double hydroxides with the composition $[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}] [(\text{HPO}_4^{2-})_2\text{A}^+].y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}^+ = \text{Li}, \text{Na}$ or K) obtained by topotactic exchange reactions. **Applied Clay Sci.**, 193, 105658, 2020.

GUO, Y; ZHU, Z; QIU, Y; ZHAO, J. Enhanced Adsorption of Acid Brown 14 Dye on Calcined Mg/Fe Layered Double Hydroxide with Memory Effect, **Chemical Engineering Journal**, 2013.

HAROLD A. e TAYLOR JR. Manganese minerals. In: **Industrial Minerals and Rocks**, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 1196p., p. 655-660, 1994.

HILDEBRANDO, E. A; SOUZA, J. A. S; ANGÉLICA, R. S; NEVES, R. F. Application of Bauxite Waste from Amazon Region in the Heavy Clay Industry. **Materials Research**, 2013.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>, acessado em 21 de novembro de 2019.

HU, Y.L; WU, Z; ZHENG, X; LIN, N; YANG, Y; ZUO, J; FU, Y. ZnO/ZnGaNO heterostructure with enhanced photocatalytic properties prepared from a LDH precursor using a coprecipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, 709, 42–53, 2017.

JULIEN, C; MASSOT, M; BADDOUR-HADJEAN, R; FRANER, S; BACH, S; PEREIRA-RAMOS, J. P. Raman spectra of birnessite manganese dioxides. **Solid State Ionics** 159, 345-356, 2003.

KAMEDA, T; SAITO, M; UMETSU, Y. Preparation and Characterisation of Mg–Al Layered Double Hydroxides Intercalated with 2-Naphthalene Sulphonate and 2,6-Naphthalene Disulphonate. **Materials Transactions**, Vol. 47, No. 3, pp. 923 to 930, 2006.

KNIG, U; POLLMANN, H. Synthesis, Properties and Characterisation of Manganese Layered Double Hydroxides Using In Situ X-ray Techniques. **Materials Science Forum** Vols. 443-444, pp 307-310, 2004.

LAVRA, T. C; MERCURY, J. M. R. Synthesis of nanopyroaurite using bauxite-washing residues as low cost starting material. **Materials Letters**. Volume 235, Pages 246-249, 2019.

LI, T; SUN, C; SONG, S; WANG, Q. Influences of Al₂O₃ and TiO₂ Content on Viscosity and Structure of CaO–8%MgO–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂–5%FeO Blast Furnace Primary Slag. **Metals** 9, 743, 2019.

LOPEZ, T; BOSCH, P; RAMOS, E; GOMEZ, R; NOVARO, O; ACOSTA, D; FIGUERAS, F. *Langmuir*, 189, 1996.

LUZ A.B. & LINS F.A.F. Rochas & Minerais Industriais - Usos e Especificações. CETEM-MCT - Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e Tecnologia, Rio de Janeiro, 2^a ed., 974 p, 2008.

LV, X., QIN, X., WANG, K., PENG, Y., WANG, P., & JIANG, G. Nanoscale Zero Valent Iron Supported on MgAl-LDH-decorated Reduced Graphene Oxide: Enhanced Performance in Cr(VI) Removal, Mechanism and Regeneration. **Journal of Hazardous Materials**, 2019.

MACIEL, A. P; LEITE, E. R; LONGO, E; JVAARELA, J. A. Método sol-gel modificado para obtenção de alumina nanoencapsulada com terras raras. **Cerâmica** 51, 52- 57, 2005.

MECHI, A. SANCHES, D. L. Impactos ambientais da mineração no Estado de São Paulo. *Estud. av.* vol.24 no.68 São Paulo, 2010.

MILANOVIC, N. Synthesis, Structural and Magnetic Properties of Layered Double hydroxides. Master Thesis in Materials Science and Nanotechnology. Department of Physics, UNIVERSITY OF OSLO. January, 2006.

MILLER, A. Z; DIONÍSIO, A; SEQUEIRA BRAGA, M. A; HERNÁNDEZ-MARINÉ, M; AFONSO, M. J; MURALHA, V. S. F; SAIZ-JIMENEZ, C. Biogenic Mn oxide minerals coating in a subsurface granite environment. **Chemical Geology**, 322-323, 181–191, 2012.

MORAWA, B; RAMTEKE, D. S; AND VOGELPOHL, A. Activated carbon column performance studies of biologically treated landfill leachate. **Chem. Eng. Process.**, 34, pp. 299-303, 1995.

NAOKI, S; MAKOTO, O. Preparation of hexagonal platy particles of nanoporous sílica using hydrotalcite as morphology template. **Journal of Colloid and Interface Science** 312, 311-316, 2007.

NASCIMENTO, R. S. Transformação de rejeitos de lavagem de Bauxita da amazônia em argilas aniônicas. Programa de Pós-graduação em Sociedade, Ambiente e Qualidade de Vida, UFOPA. Santarém – PA, 2019.

NASCIMENTO, R. S; FIGUEIRA, B. A. M; SILVA, L. N; CALLEJAS, P; TELLES, G. C; PINTO, C. A. Synthesis of nanopyroaurite using bauxite-washing residues as low cost starting material. **Materials Letters**. Volume 235, Pages 246-249, 2019.

NOROOZI, B; SORIAL, G. A. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: a review. **Environ. Sci.**, 25, pp. 419-429, 2013.

OBEID, L.; BÉE, A.; TALBOT, D.; JAAFAR, S.B.; DUPUIS, V.; ABRAMSON, S.; CABUIL, V.; WELSCHBILLIG, M. Chitosan/maghemite composite: A maghsorbent for the adsorption of methyl orange. **Journal of Colloid and Interface Science**, V. 410, p.52-58, 2013.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, Cuiabá, v. 59, p 338-344, 2013.

ORTHMAN, J; ZHU, H. Y; LU, G. Q. Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology** 31, 53-59, 2003.

PORTELLA, M. O. Efeitos colaterais da mineração no meio ambiente. **Revista Brasileira de Políticas Públicas**, Brasília, v. 5, nº 2, p.263-276, 2015.

PRINETTO, F., GHIOTTI, G., GRAFFIN, P., & TICHIT, D. Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. **Microporous and Mesoporous Materials**, 39(1-2), 229–247, 2000.

QU, J; HE, X; CHEN, M; HU, H; ZHANG, Q; LIU, X. Mechanochemical synthesis of Cu-Al and methyl orange intercalated Cu-Al layered double hydroxides. **Materials Chemistry and Physics**, 191, 173–180, 2017.

RODRIGUES, J. C. Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita. Pós-graduação em Química – UFRGS, 2007.

RODRIGUES, R., L. SANTANA, L. N., ARAJO, G., & CARLOS, H. Recycling of Mine Wastes as Ceramic Raw Materials: An Alternative to Avoid Environmental Contamination. **Environmental Contamination**, 2012.

SAMPAIO, J, ANDRADE, M. DUTRA, A. E PENNA M. 2008. CETEM. Usinas De Beneficiamento De Minérios Do Brasil. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2002-160-00.pdf>>. Acesso em: 15/08/2019.

SANTOS, R. M. M. Materiais Derivados de Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Caracterização e Aplicação em Adsorção e Processos Avançados de Oxidação. Instituto de Química de Araraquara, UNESP. Araraquara, 2016.

SANTOS, S. S; CORRÊA, J. A. M. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO₃ : propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. **Cerâmica** 57, 274-280, 2011.

SEIDA, Y.; NAKANO, Y. Removal of humic substances by Layered Double Hydroxide containing iron. **Wat. Res.** Vol. 34, No. 5, pp. 1487-1494, 2000.

SEOW, T. W; LIM. C. K. Removal of Dye by Adsorption: A Review. **International Journal of Applied Engineering Research** Vol. 11, Number 4, pp 2675-2679, 2016.

SEPEHR, M. N., AL-MUSAWI, T. J., GHAHRAMANI, E., KAZEMIAN, H., & ZARRABI, M. Adsorption performance of magnesium/aluminum layered double hydroxide nanoparticles for metronidazole from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, 10(5), 611–623, 2017.

SHIH, W. H; CHANG, H. L. Conversion of fly ash into zeolites for ion-exchange applications. **Materials Letters**, 28(4-6), 263–268, 1996.

SHU, J; WU, H; CHEN, M; WEI, L; WANG, B; LI, B; LIU, Z. Simultaneous optimizing removal of manganese and ammonia nitrogen from electrolytic metal manganese residue leachate using chemical equilibrium model. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 172, 273–280, 2019.

SOTILES, A. R; BAIKA, L. M; GRASSI, M. T; WYPYCH, F. Cation exchange reactions in layered double hydroxides intercalated with sulfate and alkaline cations $(A(H_2O)_6)[M^{2+}_2Al_3(OH)_18(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ ($M^{2+} = Mn, Mg, Zn$; $A^+ = Li, Na, K$). **Journal of the American Chemical Society**, 2018.

SOTILES, A. R; GOMEZ, N. A. G; WYPYCH, F. Thermogravimetric analysis of layered double hydroxides intercalated with sulfate and alkaline cations $[M^{2+}_2Al_3(OH)_18][A^+(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$ ($M^{2+} = Mn, Mg, Zn$; $A^+ = Li, Na, K$). **J. Therm. Anal. and Calorimetry**, 140, 1715–1723, 2020.

SOTILES, A. R; WYPYCH, F. Converting Mn/Al layered Double hydroxide anion exchangers into cation exchangers by topotatic reactions using alkali metal sulfate solutions. **Chem. Commun.**, 55, 7824, 2019.

TASAKI, T; WADA, T; FUJIMOTO, K; KAI, S; OHE, K; OSHIMA, T; KUKIZAKI, M. Degradation of methyl orange using short-wavelength UV irradiation with oxygen microbubbles. **Journal of Hazardous Materials**, 162(2-3), 1103–1110, 2009.

THOMAS, G. S; KAMATH, P; V. The layered double hydroxide (LDH) of Zn with Ga: Synthesis and reversible thermal behaviour. **Solid State Sciences** 8, 1181-1186, 2006.

TONGAMP, W; ZHANG, Q; SAITO, F. Preparation of meixnerite (Mg–Al–OH) type layered double hydroxide by a mechanochemical route. **Journal of Materials Science**, 42(22), 9210–9215, 2007.

TRONTO, J. Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades de Hidróxidos Duplos Lamelares Intercalados com Polímeros Condutores. Programa de Pós-Graduação em Química, USP. Ribeirão Preto - SP, 2006.

VACCARI, A. Preparation and Catalytic Properties of Cationic and Anionic Clays. **Catalysis Today** 41, 53 – 71, 1998.

VIEIRA, A. C. Síntese, Caracterização e Aplicação de Hidróxido Duplo Lamelar. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, UFOP. Ouro Preto - MG, 2009.

VILENO, E; MA, Y; ZHOU, H; SUIB, S. L. Facile synthesis of synthetic todorokite (OMS-1), co-precipitation reactions in the presence of a microwave field. **Microporous and Mesoporous Materials**, 20(1-3), 3–15, 1998.

WANG, C; CHEN, Y; SHANG, X; HOU, X; LI, H; GUO, Z. Facile synthesis of Ca/Mg/Al/Fe layered double hydroxides using steelmaking slag as raw material. **Materials Letters**. Volume 173, Pages 115-118, 2016.

WANG, Y; ZHANG, Y; ZHOU, B; LI, C; GAO, F; WANG, X; LIANG, D; WEI, Y. In-situ observation of the growth behavior of ZnAl layered double hydroxide film using EQCM. **Materials and Design**, 180, 2019.

YANG, W; KIM, Y. M; LIU, P. K. T; SAHIMI, M; TSOTSIS, T. T. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide. **Chemical Engineering Science** 57, 2945 – 2953, 2002.

YAGUB, M. T; SEN, T. K; AFROZE, S; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Adv. Colloid Interfac.**, 209, pp. 172-184, 2014.

Xu, Z. P., Jin, Y., Liu, S., Hao, Z. P., & Lu, G. Q. Surface charging of layered double hydroxides during dynamic interactions of anions at the interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, 326(2), 522–529, 2008.

YAGÜE, S; SÁNCHEZ, I; VILLA, R. V; GIMÉNEZ, R. G; ZAPARDIEL, A; FRÍAS, M. Coal-Mining Tailings as a Pozzolanic Material in Cements Industry. **Minerals** 8, 46, 2018.

ZHOU, H; JIANG, Z; WEI, S. A new hydrotalcite-like absorbent FeMnMg-LDH and its adsorption capacity for Pb^{2+} ions in water. **Applied Clay Science** 153, 29 – 37, 2018.