



Universidade de Évora - Escola de Ciências e Tecnologia

Mestrado em Ciências da Terra e da Atmosfera

Área de especialização | Recuperação Ambiental

Dissertação

**Adsorção de elementos potencialmente tóxicos por
geomateriais em águas de drenagem ácida**

Natália Mota Silva

Orientador(es) | Rita Maria Fonseca

Ana Catarina Gomes de Pinho

Teresa Maria Fernandes Valente

Évora 2022



Universidade de Évora - Escola de Ciências e Tecnologia

Mestrado em Ciências da Terra e da Atmosfera

Área de especialização | Recuperação Ambiental

Dissertação

**Adsorção de elementos potencialmente tóxicos por
geomateriais em águas de drenagem ácida**

Natália Mota Silva

Orientador(es) | Rita Maria Fonseca
Ana Catarina Gomes de Pinho
Teresa Maria Fernandes Valente

Évora 2022



A dissertação foi objeto de apreciação e discussão pública pelo seguinte júri nomeado pelo Diretor da Escola de Ciências e Tecnologia:

Presidente | José Fernando Borges (Universidade de Évora)

Vogais | Maria Teresa Durães Albuquerque (Instituto Politécnico de Castelo Branco)
(Arguente)
Teresa Maria Fernandes Valente (Universidade do Minho) (Orientador)

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto Nano-MINENV - MINERAIS COM RELEVÂNCIA AMBIENTAL EM SISTEMAS CONTAMINADOS POR DRENAGEM ÁCIDA: PROPRIEDADES E REATIVIDADE À ESCALA NANOMÉTRICA, referência PTDC/CTA-AMB/29259/2017, financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES e cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do Programa Operacional Competitividade e Internacionalização, Portugal 2020.

Ao Benjamin e à Luísa

Esta dissertação foi escrita ao
abrigo do Acordo Ortográfico
da Língua Portuguesa de 1990.

Agradecimentos

Não posso dizer que essa conquista é só minha. Apesar de não ter sido fácil, minha caminhada não foi solitária. A saudade foi minha maior companheira e minha maior incentivadora durante todo o percurso. Mas, muito maior do que isso, ao meu lado andaram pessoas incríveis que me estenderam a mão e que me deram apoio e carinho incondicionais. Sem essas pessoas, nada disso seria possível.

Agradeço primeiramente à minha orientadora, Professora Doutora Rita Fonseca, e à minha co-orientadora, Professora Doutora Teresa Valente, pela oportunidade em executar este trabalho e pela confiança que tiveram em mim. Obrigada por todo apoio e por tudo que me ensinaram, sempre com muita paciência e generosidade.

Um agradecimento especial à minha co-orientadora Catarina Pinho por todo apoio no decorrer das atividades. Dona de uma paciência enorme, me ensinou tudo que pôde nos meses em que estivemos juntas no laboratório. Agora tem um papel muito mais importante em sua vida como mamãe da Matilde.

Aos meus pais, que muitas vezes abdicaram do próprio conforto e da própria felicidade para que suas filhas pudessem ter as oportunidades que eles não tiveram. Reconheço neles a dedicação que tiveram para que nós seguissemos o caminho da educação. Obrigada, pai. Obrigada, mãe. Faço isso por vocês. Agradeço também às minhas irmãs Paula e Camila. Obrigada por terem me ensinado sobre o amor, sobre lealdade e companheirismo. Carrego vocês comigo em cada passo que eu dou. Obrigada também ao Igor e ao Tito, por todo amor com nossa família.

Agradeço imensamente ao João. Você me ensinou a ser corajosa e forte, apesar de nem sempre conseguir. Ao me convidar para caminharmos juntos em terrenos desconhecidos, ajudamo-nos mutuamente e construímos uma relação de amor, cooperação e companheirismo. Nossos sonhos tornaram-se o sonho do outro. Obrigada por todo amor, por toda ajuda e por todas as vezes que me convenceu de que tudo ficaria bem, mesmo nos momentos mais difíceis que passamos.

Agradeço, ainda, à Joana e à Rita (aqui citada não como orientadora, mas como uma grande amiga). Foi com a chegada da pandemia, quando me vi sozinha em um país que não era o meu, que vocês, com uma generosidade dessas cada vez mais raras de se ver, me acolheram e me impulsionaram a continuar minha caminhada em Portugal. Obrigada por tudo que fizeram (e ainda fazem) por mim.

Aos novos e velhos amigos que conviveram comigo durante esses anos. Ao Silas e à Nathália, amigos de longa data, que me apoiaram durante o período da pandemia. Ao André e à Karol, pelos momentos leves que passamos com muitos desabafos e risadas. Agradeço também aos amigos que fiz durante essa jornada: Francielli, Marta, Carla, Zé e Marcelo.

Um agradecimento especial à Universidade de Évora, ao Departamento de Geociências e ao Laboratório AmbiTerra pela cedência do espaço e disponibilização dos equipamentos necessários a esta tese.

A todos vocês os meus mais sinceros agradecimentos.

Resumo

Adsorção de elementos potencialmente tóxicos por geomateriais em águas de drenagem ácida

Neste trabalho são avaliados dois geomateriais no desempenho como adsorventes de elementos tóxicos presentes nas águas de drenagem ácida mineira: uma argila bentonítica e um óxido de ferro hidratado sob a forma de ferrihidrita. Entre as características avaliadas na seleção dos geomateriais a serem utilizados estão a sua elevada disponibilidade, baixo custo e eficiência na remoção dos elementos desejados. O potencial desses materiais como adsorventes foi analisado por meio dos ensaios cinético e de equilíbrio, realizados através do contato direto entre o material e soluções monoelementares. Estes ensaios permitiram determinar as taxas de adsorção e as capacidades máximas de adsorção. Por último, foi realizado o ensaio de adsorção em leito fixo a partir da passagem contínua de águas contaminadas por colunas preenchidas pelos materiais adsorventes selecionados. Este ensaio teve como objetivo verificar a eficiência dos geomateriais na remoção dos elementos presentes nas águas ácidas da Mina de São Domingos.

Palavras-chave: adsorção, geomateriais, drenagem ácida mineira, bentonita, ferrihidrita.

Abstract

Adsorption of potentially toxic elements by geomaterials in acidic drainage waters

The present work compares two geomaterials in their performance as adsorbents of toxic elements present in acidic mining waters: a bentonite clay, and a hydrated iron oxide under the form of ferrihydrite. Among the characteristics evaluated for geomaterial selection are their high availability, low cost and efficiency in removing the desired elements. The potential of these materials as adsorbents was analyzed by kinetic and equilibrium tests, carried out through direct contact between the material and monoelementary solutions. The kinetic test measures adsorption rates, while the equilibrium test determines the maximum adsorption resources. Finally, the adsorption test in fixed bed was performed with continuous passage of contaminated water through columns filled with selected adsorbent materials. This test aimed to verify the efficiency of geomaterials in removing the elements present in the acid waters of the São Domingos Mine.

Keywords: adsorption, geomaterials, mining acid drainage, bentonite, ferrihydrite.

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Atividade mineira e poluição ambiental.....	1
1.2. Mina de São Domingos	4
1.2.1. Geologia	5
1.2.2. Geomorfologia	6
1.2.3. Hidrografia	7
1.2.4. Clima	7
1.3. Remediação de drenagens ácidas mineiras	7
1.3.1. Tratamentos ativos e passivos na remediação de águas contaminadas	8
1.3.2. Barreiras reativas permeáveis.....	10
1.5. Objetivos do trabalho.....	11
2. A adsorção como tecnologia de remoção de metais.....	12
2.1. Significado e Mecanismos da Adsorção	12
2.2. Cinética da Adsorção	13
2.3. Equilíbrio de adsorção.....	15
2.3.1. Isotermas de Adsorção	16
2.3.2. Modelos de isotermas de adsorção.....	17
2.4. Adsorção em leito fixo	18
2.5. Materiais adsorventes	20
2.5.1. Argilas.....	21
2.5.2. Óxidos e hidróxidos de ferro	24
3. Materiais e métodos.....	27
3.1. Drenagem ácida da Mina de São Domingos	27
3.1.1. Caracterização físico-química das águas da Mina de São Domingos	28
3.2. Soluções sintéticas monoelementares	34
3.3. Materiais Adsorventes	35
3.3.1. Bentonita.....	35
3.3.2. Ferrihidrita.....	41
3.4. Metodologia experimental	45
3.4.1. Determinação do pH mais adequado à adsorção nos geomateriais selecionados.....	45
3.4.2. Estudos de adsorção em série.....	46
3.4.3. Testes de adsorção em coluna de leito fixo	48
4. Resultados e discussões	51
4.1. Caracterização físico-química das águas da Mina de São Domingos.....	51

4.1.1. Parâmetros físico-químicos.....	51
4.1.2. Concentração de elementos potencialmente tóxicos em forma dissolvida e total nas águas	52
4.1.3. Concentração de sulfatos	54
4.2. Caracterização da capacidade de adsorção de elementos potencialmente tóxicos pelos geomateriais	55
4.2.1. Determinação do pH mais adequado à adsorção nos geomateriais.....	55
4.2.2. Estudo cinético em sistemas estáticos.....	60
4.2.3. Equilíbrio da Adsorção	65
4.2.4. Remoção em sistema dinâmico	69
5. Conclusões	82
6. Referências bibliográficas	85
Anexos	i

Índice de figuras

Figura 1. 1. Antigas instalações da Mina de São Domingos.....	3
Figura 1. 2. Cenário característico da Mina de São Domingos.....	4
Figura 1. 3. Mapa de localização da Mina de São Domingos.....	5
Figura 1. 4. Figura representativa do funcionamento de uma barreira reativa permeável. Fonte: adaptado de Powell et al., 1998.	10
Figura 2. 1. Demonstração do comportamento esperado para as curvas de isoterma. Fonte: adaptado de McCabe et al., 1993.	17
Figura 2. 2. (a) Desenho esquemático sobre a progressão da transferência de massa através da coluna de leito fixo. (b) Perfil da concentração de soluto durante o processo de adsorção na coluna de leito fixo. Fonte: adaptado de Dotto et al., 2017.	19
Figura 2. 3. Desenho esquemático demonstrando a curva de ruptura. Fonte: adaptado de Tien, 2019.....	20
Figura 2. 4. Modelos de estruturas de camadas 1: 1 e 2: 1. O_a , O_b e O_{oct} são as posições tetraédrica basal, tetraédrica apical e octaédrica aniônica, respectivamente. Enquanto M e T indicam os cátions octaédrico e tetraédrico, respectivamente. Fonte: Brigatti et al., 2006.	22
Figura 3. 1. Representação esquemática dos processos realizados neste trabalho. ..	27
Figura 3. 2. Pontos de recolha das águas ácidas ao longo da linha de drenagem ácida principal da Mina de São Domingos.....	28
Figura 3. 3. Diagrama simplificado do funcionamento do ICP-OES. Fonte: adaptado de Skoog et al., 2006.....	30
Figura 3. 4. ICP-OES Perkin-Elmer OPTIMA 8300 pertencente ao laboratório de Biogeoquímica Ambiental AmbiTerra, da Universidade de Évora.	30
Figura 3. 5. Processo de digestão das águas ácidas da Mina de São Domingos para posterior análise em ICP-OES. a) Micro-ondas Anton Paar Multiwave PRO pertencente ao Laboratório AmbiTerra; b) Liners com as amostras; c) Filtragem das amostras.....	32
Figura 3. 6. Preparação das amostras para determinação do teor de sulfato. a) soluções padrão após diluição; b) amostras de água com adição de cloreto de bário; c) Espectrofotômetro de absorção molecular UV/Visível (Thermo Scientific Evolution 201) pertencente ao Laboratório AmbiTerra.	33
Figura 3. 7. Local de coleta da amostra PAT 7, correspondente aos maiores teores de contaminação do complexo da Mina de São Domingos.....	33
Figura 3. 8. Coloração avermelhada da amostra PAT 7.....	34

Figura 3. 9. Soluções monoelementares de As, Cu, Fe, Mn e Zn.	35
Figura 3. 10. Mapa de localização da argila bentonítica. Os afloramentos estão localizados ao longo da estrada nacional N370 no concelho de Avis, distrito de Portalegre.	36
Figura 3. 11. Afloramento de bentonita ao longo da estrada nacional N370.	36
Figura 3. 12. Argila bentonítica de coloração verde acinzentada e consistência seca.	37
Figura 3. 13. Etapas da preparação da argila. a) amostra natural coletada; b) crivagem da amostra; c) equipamento ultrassom utilizado, VWR Ultrasonic Cleaner; d) amostra após centrifugação; e e) amostra em secagem em banho de areia; f) moinho de ágata utilizado na redução do tamanho das partículas.	40
Figura 3. 14. Bentonita natural (esquerda) e após calcinação em mufla a 500°C pelo período de 24 horas (direita).	41
Figura 3. 15. Mapa de localização da Mina de Jales.	42
Figura 3. 16. Ciclos de lavagem da ferrihidrita. a) ferrihidrita in natura; b) solução composta por ferrihidrita e água ultrapura; c) ferrihidrita em banho de areia após ciclos de lavagem; d) filtração da solução contendo ferrihidrita após processo de digestão; e) ferrihidrita após secagem em estufa.	44
Figura 3. 17. Agitador orbital Edmund Buhler GmbH com os recipientes contendo a solução e os materiais adsorventes.	46
Figura 3. 18. Esquema simplificado das colunas de leito fixo.	49
Figura 3. 19. Ensaio de adsorção em colunas preenchidas por ferrihidrita.	50
Figura 4. 1. Gráfico indicando as concentrações finais de As após 24 horas de agitação da solução monovalente em contato com os materiais ferrihidrita, bentonita e bentonita calcinada em valores de pH aproximados de 2, 5 e 7.	56
Figura 4. 2. Gráfico indicando as concentrações finais de Cu após 24 horas de agitação da solução monovalente em contato com os materiais ferrihidrita, bentonita e bentonita calcinada em valores de pH aproximados de 2, 5 e 7.	57
Figura 4. 3. Gráfico indicando as concentrações finais de Fe após 24 horas de agitação da solução monovalente em contato com os elementos ferrihidrita, bentonita e bentonita calcinada em valores de pH aproximados de 2, 5 e 7.	57
Figura 4. 4. Gráfico indicando as concentrações finais de Mn após 24 horas de agitação da solução monovalente em contato com os elementos ferrihidrita, bentonita e bentonita calcinada em valores de pH aproximados de 2, 5 e 7.	58
Figura 4. 5. Gráfico indicando as concentrações finais de Zn após 24 horas de agitação da solução monovalente em contato com os elementos ferrihidrita, bentonita e bentonita calcinada em valores de pH aproximados de 2, 5 e 7.	58

Figura 4. 6. Razão entre as concentrações inicial e final de As, Cu, Fe, Mn e Zn em tempos pré-determinados após agitação das soluções com a bentonita natural em pH próximo a 2.	60
Figura 4. 7. Razão entre as concentrações inicial e final de Cu, Mn e Zn em tempos pré-determinados após agitação das soluções com bentonita natural em pH próximo a 7.	61
Figura 4. 8. Razão entre as concentrações inicial e final de As, Cu, Mn e Zn em tempos pré-determinados após agitação das soluções com ferrihidrita.	62
Figura 4. 9. Ajustes das curvas cinéticas para os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem a partir da utilização da bentonita natural em pH 7. As curvas mostram a relação entre a capacidade de remoção q (mg.g^{-1}) e o tempo t (h).	63
Figura 4. 10. Ajustes das curvas cinéticas para os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem a partir da utilização da ferrihidrita em pH 7 (Mn e Zn) e pH 2 (As). As curvas mostram a relação entre a capacidade de remoção q (mg.g^{-1}) e o tempo t (h).	64
Figura 4. 11. Eficiência de remoção da bentonita em cinco diferentes concentrações iniciais de Cu, Mn e Zn em pH 7.	65
Figura 4. 12. Eficiência de remoção da ferrihidrita em cinco diferentes concentrações iniciais de As, Cu, Mn e Zn.	66
Figura 4. 13. Regressão não linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção do Cu, Mn e Zn de soluções em pH próximo ao neutro, pela bentonita. As isotermas indicam o comportamento idealizado da relação entre a capacidade de remoção q_e (mg.g^{-1}) e a concentração residual C (mg.L^{-1}).	67
Figura 4. 14. Regressão não linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção do As, Cu, Mn e Zn pela ferrihidrita. As isotermas indicam o comportamento idealizado da relação entre a capacidade de remoção q_e (mg.g^{-1}) e a concentração residual C (mg.L^{-1}).	68
Figura 4. 15. Abertura de pequenas fendas durante a percolação de água destilada através da coluna preenchida por bentonita.	69
Figura 4. 16. Precipitação de metais presentes na solução devido ao aumento do pH.	70
Figura 4. 17. Ao ser percolada pelas águas naturais colhidas na Mina de São Domingos, a argila passou a expandir-se excessivamente.	71
Figura 4. 18. Alturas inicial e final da argila nas colunas.	71
Figura 4. 19. Relação entre as concentrações inicial (C_0) e final (C) dos elementos As, Cu, Fe, Mn e Zn versus o tempo decorrido na passagem das águas pelas colunas preenchidas de argila. Foram utilizados os valores médios das duas colunas para a construção do gráfico.	72

Figura 4. 20. Coloração inicial da água colhida na Mina de São Domingos (esq.) e água sem coloração ao final do ensaio de coluna de leito fixo (dir.).	73
Figura 4. 21. Valores de pH e condutividade elétrica da solução após a percolação nas colunas preenchidas de bentonita. Foram utilizados os valores médios das duas colunas para a construção dos gráficos.	74
Figura 4. 22. Sal precipitado após argilas utilizadas nos ensaios de coluna de leito fixo serem colocadas em estufa a 60°C.	75
Figura 4. 23. Colunas preenchidas de ferrihidrita sendo percoladas pela água ácida colhida nas drenagens da Mina de São Domingo.	76
Figura 4. 24. Relação entre as concentrações inicial e final dos elementos As, Cu, Fe, Mn e Zn versus o tempo decorrido na passagem das águas ácidas pelas colunas preenchidas de ferrihidrita. Para a construção do gráfico, foram utilizados os valores médios das duas colunas.	77
Figura 4. 25. Valores de pH e condutividade elétrica da solução após a percolação nas colunas preenchidas de ferrihidrita. Os gráficos foram construídos utilizando-se os valores médios das duas colunas.	78
Figura 4. 26. Colunas preenchidas por ferrihidrita (esquerda) e bentonita (direita) sendo percoladas por água ultrapura.	80
Figura 4. 27. Concentração do efluente após percolação da água ultrapura pela coluna preenchida de bentonita (esquerda) e pela coluna preenchida de ferrihidrita (direita).	81
Figura 4. 28. Evolução dos valores de pH e condutividade elétrica durante o ensaio em branco.	81

Índice de tabelas

Tabela 2. 1. Principais grupos de argilominerais. Modificado de Schoonheydt et al., 2018.	22
Tabela 2. 2. Exemplos de óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro. Fonte: adaptado de Cornell & Schwertmann, 2003.....	25
Tabela 3. 1. Elementos maiores da bentonita determinados por FRX; LOI – perda ao rubro	38
Tabela 3. 2. Concentração dos elementos analisados após digestão parcial da bentonita pelo método de aqua regia.	39
Tabela 3. 3. Concentração dos elementos analisados após digestão parcial da ferrihidrita pelo método de aqua regia.....	43
Tabela 3. 4. Concentrações identificadas nas águas residuais provenientes da lavagem da ferrihidrita.....	44
Tabela 3. 5. Concentração dos elementos As, Cu, Fe, Mn e Zn na amostra PAT 7. As soluções monoelementares produzidas para a realização dos ensaios em série apresentam as mesmas concentrações.....	45
Tabela 4. 1. Parâmetros analisados in situ em cinco pontos diferentes ao longo da principal linha de drenagem ácida da Mina de São Domingos.....	51
Tabela 4. 2. Concentrações dissolvidas e totais de As, Cu, Fe, Mn e Zn pontos de coleta de água na drenagem na Mina de São Domingos.	53
Tabela 4. 3. Teores de sulfato determinados nas amostras total e filtrada das águas de drenagem ácida da Mina de São Domingos.	55
Tabela 4. 4. Taxas de remoção dos elementos As, Cu, Fe, Mn e Zn pelos materiais ferrihidrita, bentonita natural e calcinada, para os valores de pH 2, 5 e 7.	59
Tabela 4. 5. Principais parâmetros encontrados nos ajustes das curvas cinéticas para a bentonita em pH 7, para os elementos Cu, Mn e Zn. Na tabela, q_e representa a capacidade de remoção obtida experimentalmente, q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio, K_1 e K_2 , as constantes de velocidade de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, respectivamente, e R^2 é o coeficiente de correlação.	63
Tabela 4. 6. Principais parâmetros encontrados nos ajustes das curvas cinéticas para a ferrihidrita em pH 7 para os elementos Mn e Zn e pH 2 para o As. Na tabela, q_e representa a capacidade de remoção obtida experimentalmente, q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio, K_1 e K_2 , as constantes de velocidade de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, respectivamente, e R^2 é o coeficiente de correlação.	64
Tabela 4. 7. Principais parâmetros encontrados nos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich para a bentonita em pH 7 para os elementos Cu, Mn e Zn. Na tabela, q_m representa a capacidade de adsorção máxima, K_L é a constante de equilíbrio de	

Langmuir, Kf é a capacidade de adsorção de Freundlich, n representa a constante de afinidade e R2 é o coeficiente de correlação. 68

Tabela 4. 8. Principais parâmetros encontrados nos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich para a ferrihidrita para os elementos As, Cu, Mn e Zn. Na tabela, q_{máx} representa a capacidade de adsorção máxima, KL é a constante de equilíbrio de Langmuir, Kf é a capacidade de adsorção de Freundlich, n representa a constante de afinidade e R2 é o coeficiente de correlação. 69

Tabela 4. 9. Teores totais da argila antes e após a passagem da água ácida da Mina de São Domingos. 74

Tabela 4. 10. Teores totais dos sais precipitados das argilas utilizadas no preenchimento das colunas por onde percolaram as águas ácidas. 75

Tabela 4. 11. Teores totais da ferrihidrita antes e após a passagem da água ácida da Mina de São Domingos..... 78

Tabela 1 - Concentrações obtidas após ensaio de 24 horas em três diferentes valores de pH (2, 5 e 7) para três materiais: bentonita natural, bentonita calcinada e ferrihidrita. i

Tabela 2 – Valores encontrados nas amostras após ensaio cinético com a bentonita natural a pH 2. i

Tabela 3 - Valores encontrados nas amostras após ensaio cinético com a bentonita natural a pH 7. ii

Tabela 4 – Concentração residual do As após ensaio cinético com a ferrihidrita a pH 2. ii

Tabela 5 – Concentração residual dos elementos Cu, Mn e Zn após ensaio cinético com a ferrihidrita a pH 7. ii

Tabela 6 - Concentrações residuais após ensaio de equilíbrio com a bentonita natural. As amostras D1/2, D1/5, D1/10 e D1/20 são diluições da amostra PAT 7 em 2, 5, 10 e 20 vezes respectivamente. Os ensaios foram realizados em valores de pH próximo a 7. iii

Tabela 7 - Concentrações residuais após ensaio de equilíbrio com a ferrihidrita. As amostras D1/2, D1/5, D1/10 e D1/20 são diluições da amostra PAT 7 em 2, 5, 10 e 20 vezes respectivamente. Os ensaios foram realizados em valores de pH próximo a 7, à exceção do ensaio com As, que ocorreu em pH próximo a 2..... iii

Tabela 8 – Concentrações residuais das águas de drenagem ácida em função do tempo após percolação pelas colunas preenchidas de bentonita. iv

Tabela 9 - Concentrações residuais das águas de drenagem ácida em função do tempo após percolação pelas colunas preenchidas de ferrihidrita. v

Tabela 10 - Concentrações residuais das águas destiladas em função do tempo após percolação pelas colunas preenchidas de bentonita e ferrihidrita. vi

Capítulo 1

1. Introdução

1.1. Atividade mineira e poluição ambiental

A exploração dos depósitos minerais tem contribuído para a degradação ambiental devido às diversas condições criadas por suas atividades, causando impactos muitas vezes irreversíveis aos ecossistemas. Além do grande volume de materiais processados, a mineração gera significantes volumes de resíduos, subprodutos da mina sem valor econômico. Comumente, são depositados em escombrelas diversos tipos de resíduos produzidos durante a exploração, tais como rejeitos, escória de fundição e materiais particulados de natureza distinta, de entre os quais, estéreis (Price, 2003; Lottermoser, 2010; Plumlee & Morman, 2011).

A disposição desses resíduos sólidos no ambiente leva esses materiais a ficarem expostos na superfície terrestre, submetendo-os a processos como erosão, intemperismo e oxidação, tornando-os potenciais fontes de contaminação. A oxidação de rejeitos de rochas acaba por liberar poluentes de forma acelerada nas águas superficiais e subterrâneas em taxas maiores que o ambiente a jusante pode sustentar sem efeitos ecológicos significativos (Price, 2003; Lottermoser, 2010; Plumlee & Morman, 2011).

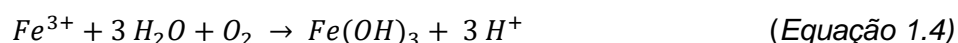
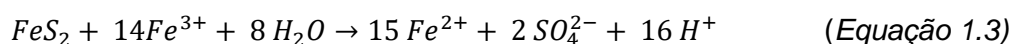
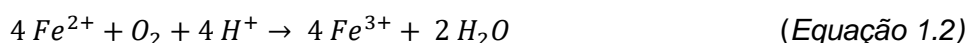
As escombrelas tornam-se fonte de produção de águas de drenagem de minas através da escorrência de águas pluviais que lixiviam os materiais contidos nelas. Em locais mineiros abandonados ou mal gerenciados, as águas podem, então, sofrer modificações tanto em sua composição como em sua qualidade. A combinação da mineralogia presente na região em conjunto com a água e o oxigênio, podem levar à ocorrência de drenagem ácida mineira (DAM). A DAM é caracterizada por baixos valores de pH associados a altas concentrações de metais dissolvidos, sendo ambos originados a partir da oxidação natural de minerais de sulfeto presentes nas rochas e rejeitos expostos às condições atmosféricas.

As condições geradas pelas DAM podem, ainda, ser potencializadas por processos químicos e biológicos que atuam sobre os rejeitos e estéreis e podem persistir ao longo do tempo. Os impactos negativos causados por essa condição dependerão da sua magnitude, da sensibilidade do ambiente receptor e do grau de neutralização, diluição e/ou atenuação natural (Ledin & Pedersen, 1996; Bell, 1998; Price & Errington, 1998; Price, 2003; Ptacek & Blowes, 2003; Eby, 2004; Lottermoser, 2010; Rait *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2015).

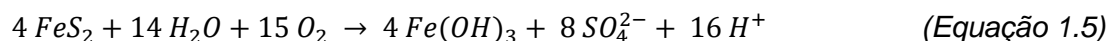
Um dos minerais que contribui para a formação da DAM é a pirita (FeS_2). A pirita é o mineral de sulfeto mais abundante na crosta terrestre, ocorrendo em diversos tipos de formações geológicas. Quando exposta a condições aeróbicas, representa um grande potencial na formação de drenagem ácida, que pode se agravar devido a fatores determinantes como a quantidade e natureza da pirita em um determinado ambiente, assim como o tamanho das suas partículas o que interfere diretamente na área de superfície (Langmuir, 1997; Eby, 2004).

A oxidação da pirita inicia-se na sua superfície exposta, onde a carga (-1) do enxofre é oxidada a sulfato (+6), liberando o ferro ferroso (Fe^{2+}) na solução, além de produzir 4

mols de H^+ a cada 2 mols de pirita (Equação 1.1). Posteriormente, o Fe^{2+} é oxidado em ferro férrico (Fe^{3+}) por meio de reações biologicamente mediadas que consomem prótons (Equação 1.2). O Fe^{3+} passa a atuar como receptor de elétrons no processo de oxidação da pirita, durante a qual mais prótons são liberados na solução (Equação 1.3). A taxa de oxidação da pirita por Fe^{3+} é limitada pela disponibilidade de Fe^{3+} que, por sua vez, depende da taxa de oxidação do Fe^{2+} . Podem ainda ocorrer reações de hidrólise, liberando prótons adicionais para a solução (Equação 1.4) (Langmuir, 1997; Ptacek & Blowes, 2003; Eby, 2004).



A sequência geral das reações pode ser resumida como (Eby, 2004):



Embora a acidez nas drenagens mineiras receba normalmente mais atenção, a origem primária da toxidade nessas águas é a presença de metais traços dissolvidos e frequentemente associados a partículas coloidais. O aumento das taxas de oxidação dos sulfetos gerado pelo aumento da área superficial dos minerais sulfetados e rejeitos expostos nas áreas mineiras, leva a uma quantidade elevada de metais no ambiente. Além disso, sob condições ácidas, muitos dos metais não são adsorvidos pelos oxihidróxidos e por outras partículas minerais como os minerais argilosos, o que leva esses metais a permanecerem em solução, originando quantidades significantes de metais pesados nas DAM (Price, 2003; Ptacek & Blowes, 2003; Eby, 2004).

A descarga descontrolada, o fluxo, a drenagem ou a infiltração das águas produzidas nas áreas mineiras podem levar à liberação de sólidos suspensos e sólidos dissolvidos, incluindo bases, ácidos, metais, metaloides, substâncias radioativas e sais, que se depositam principalmente em épocas de maior calor que favorecem a evaporação e consequente precipitação destes contaminantes nos solos e sedimentos. Assim, águas contaminadas necessitam de remediação adequada para que não resultem em focos de contaminação originando um impacto negativo sobre o meio ambiente ao redor da mina (Price, 2003; Lottermoser, 2010).

A ocorrência da DAM é determinada pela geração de ácido numa taxa mais rápida do que a taxa de neutralização. Deste modo, a capacidade de uma rocha ou de um resíduo de mina gerar DAM depende dos constituintes minerais presentes, uma vez que as

águas ácidas são produzidas pela oxidação do sulfeto das rochas, podendo ou não ser neutralizadas pelo contato com determinados minerais existentes nessas rochas. Geralmente associa-se a presença de minerais carbonato neutralizantes à formação de lamas metálicas ricas em hidróxidos de ferro e oxihidróxidos. Além disso, a formação dos oxihidróxidos está relacionada ao subsequente aumento do pH, o que leva ao decréscimo na solubilidade do ferro e, ao mesmo tempo, aumenta a capacidade de adsorção para os íons de metal presentes na água. Este processo resulta na remoção dos metais para os sedimentos, gerando um diferente problema ambiental: sedimentos ricos em metais (Bell, 1998; Eby, 2004).

Prevenir impactos da lixiviação de metais e da drenagem ácida produzidas por minerais sulfetados é uma questão ambiental cara e demorada enfrentada pela indústria de mineração, além de ser uma das mais desafiadoras tecnicamente. Porém, se a DAM não for controlada, pode representar uma séria ameaça ao meio ambiente devido à geração de ácido e níveis elevados de sulfatos e metais potencialmente tóxicos, o que leva a um efeito prejudicial na qualidade dessas águas (Bell, 1998; Price, 2003).

Para este trabalho foram selecionadas águas de drenagens ácidas mineiras (DAM) da região da Mina de São Domingos. A Mina de São Domingos corresponde a uma área representativa de impactos ambientais causados por antigas instalações de atividades de mineração. Atualmente encontra-se desativada, restando apenas o cenário marcado pela intensa extração mineira e pela significativa drenagem ácida (Figuras 1.1 e 1.2).



Figura 1. 1. Antigas instalações da Mina de São Domingos.



Figura 1. 2. Cenário característico da Mina de São Domingos.

1.2. Mina de São Domingos

A Mina de São Domingos localiza-se no concelho de Mértola, distrito de Beja, na região Alentejana Portuguesa, a cerca de 5 km da fronteira com a Espanha (Figura 1.3). Desativada desde 1966, a região foi um polo industrial de grande protagonismo na área da mineração no sul de Portugal no século XIX (Quintas & Pereira, 2016; 2017).

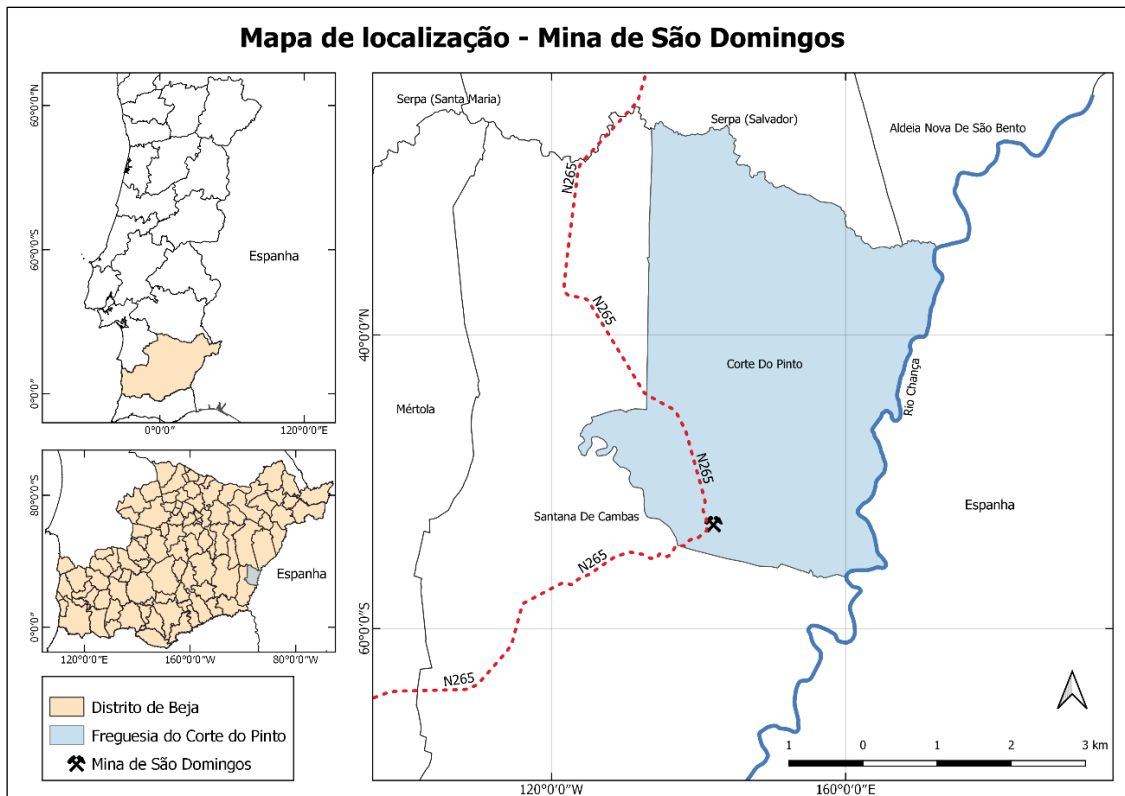


Figura 1. 3. Mapa de localização da Mina de São Domingos.

Inicialmente, a extração de minérios na região era exclusiva do cobre, com uma exploração a nível mais superficial dos jazidos minerais. Em seguida, passou-se à extração do enxofre, relacionada com a tendência do esgotamento das piritas condicionadas com o já longo período de extração. Extensas áreas foram afetadas pelas práticas da mineração na região, o que inclui o período de exploração e as condições de abandono. O abandono da zona de exploração, sem qualquer tipo de cuidado a nível ambiental, criou diversos impactos nos ambientes superficiais tais como a presença de lagoas represadas e água corrente com baixos valores de pH e altos valores de condutividade elétrica, associados a uma grande diversidade de rejeitos minerais, materiais inertes e resíduos de prospecção e exploração mineira, bem como de tratamentos físicos e químicos dos materiais extraídos, que se dispõem ao longo de toda a área (Abreu *et al.*; 2010; Quintas & Pereira, 2016; Gomes *et al.*, 2018; 2019; 2021). Estes materiais formam precipitados sólidos que incluem óxidos e hidróxidos de ferro, óxidos de outros metais e sais hidratados, entre outras classes de minerais, e que apresentam três diferentes modos de ocorrência: crustificações líticas, eflorescências salinas e produtos ocreos (Valente & Leal Gomes, 2009; Valente *et al.*, 2019a, 2019b; Wolkersdorfer *et al.*, 2020).

1.2.1. Geologia

O depósito mineral da Mina de São Domingos está inserido no setor norte da Faixa Piritosa Ibérica (FPI). A FPI corresponde a um cinturão de sulfeto maciço de classe mundial de aproximadamente 250 km de comprimento por 50 km de largura, ocupando o canto sudoeste da Península Ibérica. Essa província metalogênica apresenta mais de 90 depósitos de minérios de sulfetos com a presença de ocorrências de manganês e importantes jazigos de sulfetos maciços polimetálicos, nomeadamente de cobre,

chumbo, bário e antimónio (Sáez *et al.*, 1996; Leistel *et al.*, 1998; Matos *et al.*, 2012; 2013; Quintas & Pereira, 2016).

A FPI é identificada como o maior dos três domínios que constituem a Zona Sul Portuguesa, unidade paleo-geográfica do orógeno Varisco europeu, compreendendo rochas com idades do Devoniano Superior ao Carbonífero. A sucessão estratigráfica da FPI consiste em rochas sedimentares e ígneas do Paleozoico Superior subdivididas em três unidades litoestratigráficas: o Grupo Filito-Quartzítico (GFQ), o Complexo Vulcano-Sedimentar (CVS) e o grupo do *Flysch* do Baixo Alentejo (GFBA). O grupo GFQ compreende as rochas mais antigas conhecidas na FPI, sendo representado por uma sequência detrítica de xistos e arenitos com uma série de lentes de calcário intercaladas em direção ao topo (Sáez *et al.*, 1996; Leistel *et al.*, 1998; Abreu *et al.*, 2010; Oliveira *et al.*, 2013).

Sobreposto ao grupo PQ, a unidade CVS é dominada pela distribuição heterogênea de materiais vulcânicos e sedimentos, apresentando rochas com rápidas mudanças laterais e verticais de fácies. O CVS é constituído predominantemente por vulcanitos félsicos e máficos, aos quais se encontram associadas mineralizações de sulfetos maciços, bem como depósitos de manganês. Estes jazidos ocorrem associados a fácies vulcânicas e xistos negros, estando relacionados com períodos de vulcanismo submarino, essencialmente explosivo e predominantemente félsico. Estes depósitos apresentam tamanhos que variam desde pequenas camadas de um metro de espessura até tamanhos que chegam a várias dezenas de metros de espessura que se estendem por mais de um quilómetro. Os numerosos jazidos de sulfetos maciços ricos em metais básicos fazem da fração do CVS pertencente ao segmento ibérico da FPI uma importante província metalogênica (Barriga, 1983; Sáez *et al.*, 1996; Leistel *et al.*, 1998; Oliveira *et al.*, 2006; Fernandes, 2011).

O corpo de minério de pirita da Mina de São Domingos está localizado próximo ao topo do CVS, constituindo um único corpo subvertical de sulfetos massivos. A assembleia mineral deste corpo é composta por pirita, esfalerita, calcopirita, galena e arsenopirita. As reservas do depósito de São Domingos foram estimadas em 27 Mt, com 1,25% Cu, 1% Pb, 2% Zn e 45-48% S. Durante os 112 anos de atividade foram extraídos mais de 25 milhões de toneladas de minério, o que levou ao esgotamento das reservas (Stam, 1983; Leistel *et al.*, 1998; Álvarez-Valero *et al.*, 2008; Rosado *et al.*, 2008; Quintas & Pereira, 2016; 2017).

1.2.2. Geomorfologia

O relevo da região do Baixo Alentejo, que compreende o distrito de Beja, caracteriza-se pelo carácter muito pouco acidentado, com superfícies com altitudes próximas aos 200 metros. O terreno rebaixado é remanescente da Cadeia Varisca, que, após elevar-se há cerca de 380 milhões de anos, passou a sofrer erosão e foi, então, reduzida à superfície planáltica, onde persistem, ainda, alguns relevos mais salientes, de elevações pontuais que sobressaem às extensas áreas aplanadas resultantes da existência de rochas mais resistentes à erosão como o mármore e o quartzito que compõe, respectivamente, a Serra de Ficalho e a Serra de Alcaria Ruiva (Rebello, 1992; Carvalho, 2004; Araújo, 2006).

A superfície de aplanção mais elevada da região de Mértola, onde se localiza a mina de São Domingos, situa-se ao nível dos 200-220 metros, sobressaindo alguns relevos residuais (Moinho de Vento, com 233m; Mouro, com 2331m e Besteiros, com 243m). Estas cotas são associadas a cristas quartzíticas e podem significar que a aplanção

poderá corresponder ao restante de uma peneplanície preservada (Oliveira & Silva, 2007).

1.2.3. Hidrografia

A região em que se insere a mina de São Domingos pertence à bacia hidrográfica do Rio Guadiana, sendo este e o Rio Chança, seu afluente, os principais cursos de água da região. Os vales das principais linhas de água são bastante encaixados e apresentam-se de forma bastante irregular devido às diferentes resistências à erosão das litologias presentes e, também, pelos condicionantes tectônicas. A rede fluvial da região não apresenta orientação preferencial, salvo alguns trechos onde os cursos de água são condicionados pelos acidentes tectônicos (Costa & Chambel, 2007; Oliveira & Silva, 2007).

1.2.4. Clima

Segundo a classificação climática de Köppen-Geiger, a região é caracterizada pelo clima mediterrâneo de verão quente (Csa). A temperatura média anual varia entre 16°C e 17°C e a precipitação acumulada anual é menor a 600 mm, sendo os meses mais secos e quentes aqueles compreendidos entre maio e outubro, e o período caracterizado por invernos chuvosos entre novembro e abril. Em 2020 (ano no qual foram recolhidas as amostras utilizadas neste estudo), o mês de janeiro, o mais frio e chuvoso, apresentou temperatura média entre 8°C e 10°C, enquanto o mês de julho, o mais quente e seco apresentou temperatura média entre 23°C e 24°C e precipitação total menor a 1 mm (IPMA, 2020a; 2020b; 2020c).

1.3. Remediação de drenagens ácidas mineiras

O impacto das atividades mineiras sobre o meio ambiente é, ainda, determinante na degradação dos recursos naturais. Torna-se necessário o gerenciamento dos resíduos, rejeitos e efluentes produzidos, visto que o descarte inadequado desses materiais pode, para além de formar grandes acumulações de detritos que desfiguram a paisagem, contaminar os cursos de água superficiais e subterrâneos (Bell, 1998).

Atualmente, há maior consciência da importância representada pelo meio ambiente, o que levou à imposição de regulamentações mais rígidas de forma a minimizar os impactos causados pela exploração mineira. Os processos da extração de recursos minerais devem ser sustentados por meio de práticas ambientalmente saudáveis e economicamente viáveis, evitando impactos ambientais significativos e elevados custos de remediação. Entre as medidas de mitigação que podem ser utilizadas em áreas mineiras estão a prevenção, redução e tratamento da lixiviação de metais e drenagem ácida, monitoramento e manutenção, e estudos adicionais que avaliem os impactos causados (Bell, 1998; Price, 2003).

No entanto, quando uma área já se encontra afetada pelos danos causados pela mineração, devem-se seguir estratégias de gestão e remediação ambiental que minimizem, atenuem ou eliminem a entrada e/ou a disseminação de poluentes. O gerenciamento dos rejeitos, resíduos e afluentes produzidos por todos os processos da atividade mineira possui extrema importância na contenção da degradação dos recursos naturais, impedindo o avanço dos danos já causado ao ambiente.

Os grandes volumes de estéril e rejeitos existentes em uma mina impedem que a remoção desses resíduos seja usada como remediação nas áreas afetadas. Assim, a remediação apropriada a elevadas concentrações de metais lixiviados e a drenagens ácidas, geralmente, ocorre por meio de medidas *in situ* que previnem ou reduzem a

exposição do receptor, a reatividade mineral, a liberação de contaminantes, o transporte de contaminantes e a toxicidade do contaminante. As tecnologias de remediação de ambientes contaminados com metais pesados ou elementos potencialmente tóxicos têm por objetivo imobilizar, conter, isolar, extrair e/ou descartar os contaminantes e podem envolver uma combinação de metodologias físicas, químicas e biológicas (Siegel, 2002; Price, 2003).

Com o decorrer dos anos, têm surgido diferentes tecnologias que visam o tratamento e depuração de águas contaminadas. No entanto, todos os métodos de tratamento apresentam limites técnicos e econômicos de aplicação. Métodos com design apropriado e operações a preços acessíveis ainda podem ser considerados como um desafio (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017).

1.3.1. Tratamentos ativos e passivos na remediação de águas contaminadas

Os componentes indesejáveis nas drenagens mineiras são aqueles que são tóxicos para organismos aquáticos e para os seres humanos. Há ainda os que causam problemas de sabor, odor e incrustações nas fontes de água utilizadas para fins domésticos ou agrícolas. Entre esses constituintes estão os metais multivalentes, o excesso do íon hidrogênio, o excesso de enxofre dissolvido e outros constituintes preocupantes devido à sua toxicidade, como As, Se e cianeto (Walton-Day, 2003).

O processo de remediação de águas contaminadas consiste em reduzir os teores de contaminantes a níveis seguros, impedindo ou disseminando substâncias nocivas ao meio ambiente. Atualmente, existem diversas técnicas capazes de atuarem na remediação destas águas. As tecnologias variam conforme a matriz contaminada, a natureza do contaminante, o nível de contaminação e a disponibilidade de recursos (Tavares, 2009).

Os tratamentos associados às drenagens mineiras podem ser passivos ou ativos. Tratamentos passivos são aqueles em que a melhoria da qualidade da água é alcançada através da utilização de fontes de energia naturalmente disponíveis em sistemas que requerem manutenção pouco frequente. Por outro lado, os tratamentos ativos, ou convencionais, são aqueles que requerem insumos contínuos de energia artificial e/ou reagentes (bio)químicos. Apesar de uma hesitação inicial, os tratamentos passivos são hoje a tecnologia de escolha para a remediação a longo prazo de drenagens mineiras, principalmente em contexto de minas abandonadas. Esses tratamentos tendem a ser mais baratos em custo e manutenção e frequentemente empregam processos naturais para remover contaminantes (Eger, 1994; Younger, 2000; Younger *et al.*, 2002; Walton-Day, 2003).

O tratamento das drenagens ácidas mineiras pode enfatizar um processo, ou pode constituir uma série de processos que abordam sequencialmente diferentes aspectos. Os processos incluem uma mistura de produtos químicos, reações biológicas e microbiológicas. Entre as etapas do tratamento das drenagens ácidas estão a neutralização de ácido e geração de alcalinidade, adsorção e troca iônica, oxidação, formação de minerais Fe e Mn, processos anóxicos, incluindo redução de sulfato e desnitrificação, complexação metal-orgânica e absorção ativa de metais por plantas e microrganismos. (Eger, 1994; Walton-Day, 2003).

O planejamento de sistemas de tratamento para remoção de elementos metálicos pode incluir tanto os processos aeróbicos como anaeróbicos. Processos aeróbicos, como adsorção e troca iônica, tratam com sucesso drenagens neutras em sistemas de fluxo terrestre. A drenagem ácida pode ser tratada em sistemas anaeróbicos como resultado

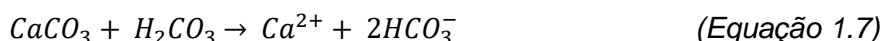
de processos de redução de sulfato que neutralizam o pH e precipitam os metais (Eger, 1994; Ford, 2003).

1.3.1.1. Neutralização de ácido e adição ou geração de alcalinidade

O pH controla a mobilidade e a especiação dos metais por meio da formação de minerais do tipo hidróxido e da adsorção dos metais dissolvidos. A neutralização do ácido e o aumento do pH limita a mobilidade dos constituintes solúveis. Os tratamentos que visam o aumento do pH nas drenagens ácidas de mina, utilizam a adição de compostos neutralizantes de ácidos. O aumento no pH deve ser suficiente para neutralizar a acidez presente na água e causar a precipitação e/ou adsorção dos metais pretendidos (Walton-Day, 2003).

A acidez pode ser neutralizada por diferentes processos, realizados em conjunto ou separadamente. Pode haver a mistura com águas que já possuem alcalinidade, liberação da alcalinidade dos minerais (por dissolução *in situ* do carbonato pré-existente) e/ou geração de alcalinidade a partir de matéria orgânica por processos microbianos heterotróficos (Younger *et al.*, 2002).

A dissolução da calcita:



é uma reação comum usada na neutralização da acidez e na geração da alcalinidade em sistemas de tratamento passivos de drenagens ácidas mineiras (Walton-Day, 2003).

1.3.1.2. Adsorção

A retirada de metais potencialmente tóxicos das águas ocorre principalmente pela precipitação como hidróxido, óxido, sulfato, sulfeto e, menos comumente, como minerais carbonatados. A contribuição da adsorção na remediação das drenagens ácidas mineiras ocorre pela imobilização de metais em sistemas de tratamento passivo e ativo ao promover a fixação de íons dissolvidos a um sólido pré-existente. Os substratos mais importantes para a adsorção nos sistemas de tratamento são os oxidróxidos de ferro e a matéria orgânica (Younger *et al.*, 2002; Walton-Day, 2003).

O processo da adsorção é controlado pelo pH: no caso dos cátions metálicos, a quantidade de metais adsorvidos sobre os hidróxidos aumenta com o aumento do pH. Para constituintes que são aniões em solução, a adsorção é promovida pela diminuição do pH. Desta forma, a remoção de metais através de reações na zona aeróbica é mais eficaz em drenagens mineiras neutras. Reações de troca de íons frequentemente envolvem a troca de um íon de hidrogênio pelo íon metálico, causando assim a diminuição do pH. Como o pH diminui, a eficiência dos processos aeróbicos também diminui (Eger, 1994; Walton-Day, 2003).

Técnicas baseadas na capacidade de adsorção de alguns materiais apresentam uma forma segura, econômica e ecologicamente viável no tratamento de efluentes contaminados em que, no geral, sua efetividade técnica e econômica depende de fatores como o tipo de adsorvente, propriedades dos fluidos e poluentes a serem removidos, condições operacionais, regeneração e disposição dos desperdícios (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017).

1.3.2. Barreiras reativas permeáveis

O efluente gerado pela oxidação do sulfeto pode migrar com a água de recarga e se infiltrar através dos rejeitos ao longo do sistema de fluxo de águas subterrâneas, movendo-se lateralmente e descarregando em riachos ou movendo-se verticalmente para os sistemas subjacentes. A gestão das áreas de resíduos de instalações mineiras apresenta grande importância no controle e tratamento do escoamento superficial e das águas subterrâneas derivadas dos locais de disposição desses resíduos (Blowes *et al.*, 2003).

A remediação das águas contendo contaminantes dissolvidos muitas vezes é realizada a partir da coleta das águas subterrâneas por bombeamento, para posterior tratamento. As águas podem ser tratadas quimicamente em uma estação de tratamento ativa, porém englobam projetos caros e de longo prazo. Desta forma, têm-se destacado técnicas *in situ* devido a vantagens como redução nos custos de instalação, operação e monitoramento. Além disso, evitam contaminações secundárias no local de tratamento. Entre as técnicas realizadas *in situ* está a adição ao subsolo de materiais reativos que promovem a remoção de metais, sulfato, Fe ou outros contaminantes das águas subterrâneas através de reações geoquímicas (Eger, 1994; Blowes *et al.*, 2003; Tavares, 2009).

As barreiras reativas são uma alternativa de entre as técnicas de remediação *in situ* que consiste em interceptar e tratar passivamente águas subterrâneas contaminadas. Essas barreiras são instaladas a partir da escavação do material do aquífero, substituindo-o por um material reativo permeável. As plumas de água subterrânea contaminada fluem através das barreiras, promovendo reações que atenuam a carga de contaminante devido a processos físicos, químicos e/ou biológicos, permitindo que a remoção de metais indesejados seja alcançada pela adsorção e precipitação através da utilização de materiais reativos adequados (Figura 1.4) (Powell *et al.*, 1998; Waybrant *et al.*, 2002; Blowes *et al.*, 2003; Tavares, 2009).

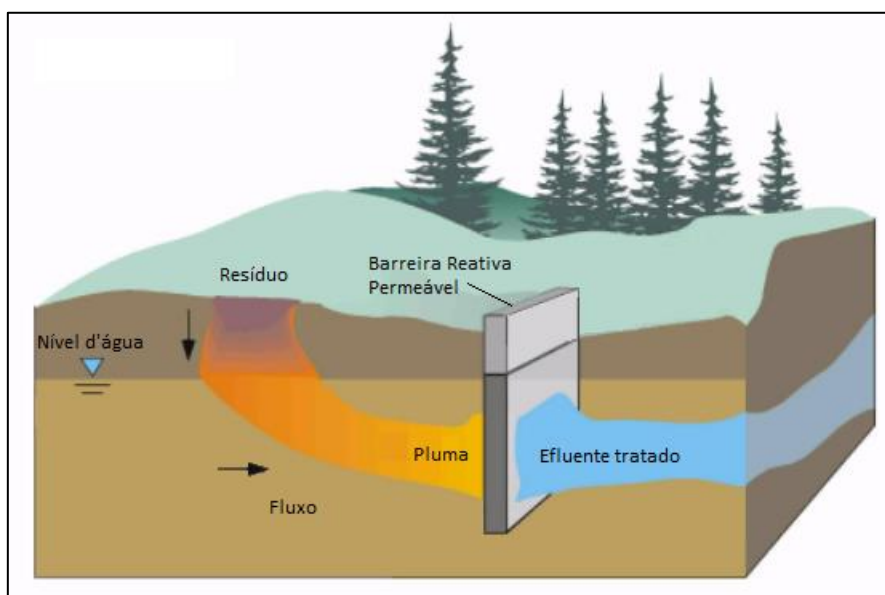


Figura 1. 4. Figura representativa do funcionamento de uma barreira reativa permeável. Fonte: adaptado de Powell *et al.*, 1998.

1.5. Objetivos do trabalho

Este trabalho propõe a avaliação de geomateriais no desempenho como adsorventes de elementos potencialmente tóxicos presentes em águas de drenagem ácida. De entre as características avaliadas na escolha dos materiais adsorventes estão a alta disponibilidade, baixo custo e eficiência na remoção dos elementos desejados. Desta forma, os geomateriais escolhidos para atuarem como potenciais adsorventes foram a argila bentonítica, de ocorrência natural no Alentejo, e o óxido-hidróxido de ferro hidratado sob a forma de ferrihidrita, que representa o resíduo do tratamento passivo, por neutralização, das águas da Mina de Jales, situada em Vila Pouca de Aguiar, Norte de Portugal. Por sua vez, as águas de drenagem ácida utilizadas foram recolhidas na área mineira de São Domingos, na Faixa Piritosa Ibérica.

Para atingir os objetivos, esta pesquisa envolveu os seguintes aspectos:

- Coleta e preparação de materiais geológicos com potenciais capacidades de adsorção;
- Caracterização dos geomateriais potencialmente adsorventes;
- Coleta de águas contaminadas na região mineira de São Domingos;
- Realização de estudos cinéticos e de equilíbrio referentes ao processo de adsorção dos elementos arsênio (As), cobre (Cu), manganês (Mn), ferro (Fe) e zinco (Zn) para os dois geomateriais definidos a diferentes pHs e concentrações;
- Realização de ensaio de coluna de leito fixo;
- Ajuste dos dados encontrados a modelos matemáticos;
- Representação gráfica dos dados encontrados.

Capítulo 2

2. A adsorção como tecnologia de remoção de metais

2.1. Significado e Mecanismos da Adsorção

Com o propósito de assegurar a qualidade dos ecossistemas aquáticos, muitos métodos e tecnologias têm sido desenvolvidos e aprimorados na remediação de ambientes degradados. Entre as técnicas utilizadas na remoção de elementos potencialmente tóxicos das águas naturais está a adsorção, um processo de separação que ocorre quando um dado sólido, o adsorvente, é exposto a um gás ou líquido, o adsorvato. Este processo causa a transferência de certos componentes da fase fluida para a superfície do sólido adsorvente, contribuindo para a diminuição da energia geral do sistema e gerando o enriquecimento do material ou aumento da densidade do fluido nas proximidades da interface (McCabe *et al.*, 1993; Myers, 1999; Rouquerol *et al.*, 1999; Seader & Henley, 2006).

Em um processo de adsorção, as moléculas, átomos ou íons da fase fluida são difundidos para a superfície do material sólido, onde se ligam ou são mantidos por forças intermoleculares fracas, o que ocorre devido à redução do desequilíbrio das forças que atuam nas moléculas de superfície do sólido ou líquido. Dependendo do tipo de forças entre as moléculas do fluido e do sólido, a adsorção pode ser classificada em fisissorção ou quimissorção. Embora essa distinção seja conceitualmente útil, há muitos casos intermediários e nem sempre é possível categorizar um sistema particular de forma inequívoca (Ruthven, 1984; Myers, 1999; Rouquerol *et al.*, 1999; Seader & Henley, 2006; Vidal *et al.*, 2014).

Na fisissorção, ou adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca, a qual pode ser atribuída às forças de Van der Waals, enquanto na quimissorção, ou adsorção química, ocorre a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, o que gera uma nova ligação química. Sendo assim, uma molécula que sofreu fisissorção, mantém sua identidade e, ao ser dessorvida, retorna à fase fluida em sua forma original, enquanto uma molécula adsorvida quimicamente sofre reação ou dissociação, perdendo sua identidade, não podendo ser recuperada por dessorção (Ruthven, 1984; Myers, 1999; Rouquerol *et al.*, 1999; Seader & Henley, 2006; Vidal *et al.*, 2014).

Muitos são os fatores que influenciam o processo da adsorção, destacando-se aqueles associados à natureza do adsorvente e do adsorvato e às condições da operação. Entre as principais características relativas às propriedades do adsorvente estão a área superficial, porosidade, os grupos funcionais presentes na superfície e a hidrofobicidade do material, enquanto a polaridade e tamanho da molécula são características dos adsorvatos que interferem no processo. Entre as condições operantes estão, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (Cooney, 1999; Vidal *et al.*, 2014).

A separação por adsorção ocorre principalmente nas paredes dos poros ou em locais específicos dentro da partícula e dá-se por diferenças no peso molecular, na forma ou na polaridade, o que faz com que algumas moléculas sejam mais fortemente mantidas do que outras na superfície do adsorvente ou devido aos poros serem muito pequenos

para comportar moléculas maiores. Assim, para aprimorar o processo da separação, é preferível o uso de materiais que possuam elevada área de superfície em relação ao volume, como por exemplo os materiais sólidos com alta porosidade efetiva (McCabe *et al.*, 1993; Seader & Henley, 2006).

Entre os métodos de tratamento que visam remover poluentes de águas contaminadas, há sempre que se avaliar os limites técnicos e econômicos antes de serem considerados viáveis para sua execução. Neste contexto, a adsorção tornou-se um método com alto potencial, ganhando destaque como um processo de separação e purificação de gases e líquidos nas últimas décadas (Vidal *et al.*, 2014; Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017).

Devido à crescente disponibilidade de diferentes tipos de adsorventes, além dos interesses e incentivos a tecnologias sustentáveis, tem havido grande expansão da aplicação da adsorção em muitas áreas. A adsorção mostra-se um recurso viável na remediação de águas residuais, águas subterrâneas e efluentes industriais por ser um método que apresenta vantagens como fácil utilização, flexibilidade e design versátil, além de apresentar requisitos de baixo consumo de energia e custo-benefício (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017; Tien, 2019).

A viabilidade técnica e econômica dos processos de adsorção visando seu desenvolvimento em escala comercial depende de vários fatores. O tipo de adsorvente, propriedades de fluidos e poluentes a serem removidos, condições operacionais, regeneração e desperdício são os critérios utilizados para análise da viabilidade. É de grande importância que as matérias-primas e métodos de produção dos adsorventes apresentem preços relativamente baixos para que a adsorção possa competir com sucesso, a níveis econômicos, com processos de separação alternativos. Assim, os materiais adsorventes devem ter um alto volume interno que seja acessível aos componentes que serão removidos do fluido, além de que a disponibilidade dos adsorventes adequados deve ser em quantidades de tonelagem a um custo econômico, características estas que vêm estimulando pesquisas fundamentais em adsorção que levem ao desenvolvimento de novos adsorventes (Ruthven, 1984; Thomas & Crittenden, 1998; Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017).

Entre as diferentes configurações utilizadas para a execução do processo de adsorção estão a adsorção em lote e a adsorção em leito fixo. A adsorção em lote é uma maneira simples de se proceder ao contato entre o fluido e o adsorvente, embora não seja adequado para tratar grandes volumes de solução. Este método é frequentemente utilizado na caracterização de novos adsorventes, sendo considerado altamente útil na determinação de taxas de adsorção e capacidades máximas de adsorção. Já o leito fixo é uma alternativa que permite o tratamento de grandes volumes de efluentes a partir da passagem contínua de uma solução por uma coluna preenchida por material adsorvente. (Ruthven, 1984; Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017; Tien, 2019).

2.2. Cinética da Adsorção

A cinética de adsorção é medida pela taxa de remoção do adsorvato da fase fluida para o adsorvente. De modo geral, a cinética de adsorção é a base para se determinar o desempenho de ensaios em sistemas de fluxo contínuo pela compreensão da dinâmica da coluna de adsorção, visto que possibilita obter informações sobre o tempo de equilíbrio e a eficácia do adsorvente. Além disso, permite inferir os mecanismos de transferência de massa com base na curva cinética, tornando possível o projeto e operação de um equipamento de adsorção com características apropriadas (Ruthven, 1984; Ho & McKay, 1999; Qiu *et al.*, 2009; Dotto *et al.*, 2017).

Os ensaios cinéticos em batelada são realizados a partir do contato direto entre o material adsorvente e a solução contaminada em condições específicas e pré-determinadas que interferem na velocidade em que o soluto é adsorvido. Sendo a adsorção um fenômeno dependente das características físicas e químicas do adsorvato, do adsorvente e do sistema operacional, vários fatores podem influenciar a velocidade de remoção dos adsorvatos, entre os quais temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros. A compreensão da dinâmica e do desempenho de uma coluna de adsorção se dá a partir da estrutura teórica dada pela análise e interpretação dos dados experimentais dos ensaios cinéticos que permitem estabelecer a taxa de adsorção do soluto de um dado material, determinando, assim, o tempo de residência necessário para a conclusão da reação de adsorção (Ruthven, 1984; Alves, 2007; Qiu *et al.*, 2009; Vidal *et al.*, 2014).

Modelos cinéticos

Em um sistema de adsorção descontínua em lote, o perfil cinético é normalmente representado por curvas de concentração de adsorvato na solução (C_t) versus o tempo de contato (t); ou por curvas que representam a quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente (q_t) versus o tempo de contato. A fim de se interpretar os dados experimentais e descrever as características cinéticas no processo de adsorção, são empregados modelos matemáticos e fórmulas empíricas que avaliam os mecanismos que controlam o processo de adsorção.

Entre os modelos mais utilizados estão a equação de pseudoprimeira ordem e a equação de pseudossegunda ordem, derivadas do modelo cinético proposto por Lagergren (1898), que se baseia na adsorção de um soluto em fase líquida num adsorvente sólido. Essas equações governam a velocidade de troca iônica baseada na difusão e nos mecanismos de ação de massa (Boyd *et al.*, 1947; Ho & McKay, 1998; Vidal *et al.*, 2014; Dotto *et al.*, 2017).

Modelo de Pseudoprimeira Ordem

Neste modelo, a representação da cinética de adsorção é dada pela capacidade de adsorção de um sólido, que é representada por (Ho & McKay, 1998):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Equação 2.1})$$

Onde:

q_t – quantidade de metal adsorvido em função do tempo t (mg.g^{-1});

q_e – quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (mg.g^{-1});

k_1 – constante da taxa de sorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

t – tempo (minutos).

Integrando-se a equação (1) e aplicando-se as condições de limite de $t = 0$ para $t = t$ e $q_t = 0$ para $q_t = q_t$, então a expressão pode ser reescrita por:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{Equação 2.2})$$

A equação (2.2), que se encontra linearizada, é utilizada para se determinar os parâmetros cinéticos q_1 e K_1 através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t (Alves, 2007; Vidal *et al.*, 2014).

Modelo de Pseudosegunda Ordem

O modelo de pseudosegunda ordem pode ser representado por (Ho & McKay, 1998):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 2.3})$$

Onde:

q_t – quantidade de metal adsorvido em função do tempo (mg.g^{-1});

q_e – quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (mg.g^{-1});

k_2 – constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$);

t – tempo (minuto).

Integrando-se a equação (2.3) com condições de limite $t = 0$ para $t = t$ e $q_t = 0$ para $q_t = q_t$, então a forma linear da equação é:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Equação 2.4})$$

A equação (2.4) é empregada para se determinar os valores de q_2 e k_2 através da construção de um gráfico t/q versus t , utilizando-se dos dados experimentais dos ensaios cinéticos. Entretanto, a equação de taxa de pseudosegunda ordem é válida apenas se o gráfico resultante for uma linha reta, com a inclinação e intercepto no gráfico fornecendo os valores de q_e e k_2 (Alves, 2007; Rait *et al.*, 2010).

2.3. Equilíbrio de adsorção

Quando um sólido adsorvente e um líquido contendo um soluto adsorvível entram em contato, o processo da adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Ou seja, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Desta forma, pode-se dizer que o sistema atingiu o equilíbrio e, assim, a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) pode ser determinada (Melo *et al.*, 2014).

Estudos de equilíbrio apresentam significativa importância na definição da capacidade de adsorção de um adsorvente devido à geração de dados que permitem o desenvolvimento de expressões isotérmicas. A obtenção, modelagem e interpretação das isotermas de equilíbrio geram informações essenciais para as diversas aplicações inerentes aos materiais adsorventes, visto que a capacidade de adsorção é um parâmetro básico em um projeto (Piccin *et al.*, 2017; Tien, 2019).

2.3.1. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são diagramas que evidenciam a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma certa temperatura. A partir desses gráficos pode-se descrever quantitativamente a adsorção de solutos por sólidos a partir da representação entre a quantidade de adsorvato que foi adsorvido (q_e) e a quantidade de adsorvente restante na fase líquida (C_e) quando as duas fases estão em equilíbrio dinâmico.

Os dados de equilíbrio são obtidos através do ensaio em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_0) diferentes e conhecidas, realizada a partir de uma quantidade conhecida do soluto, adicionada a uma quantidade conhecida de adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície adsorvente. A obtenção dos valores de q é dada através da equação (Bohn *et al.*, 1979; McCabe *et al.*, 1993; Melo *et al.*, 2014; Piccin *et al.*, 2017):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{Equação 2.5})$$

onde:

q_t : capacidade de adsorção (mg.g^{-1});

C_0 : concentração inicial do adsorvato (mg.L^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1});

V : volume da solução (L)

m : massa do adsorvente (g)

Algumas isotermas de adsorção possuem formas típicas (Figura 2.1), as quais expressam informações relevantes sobre o processo de adsorção: (1) a isoterma linear representa sistemas em que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida; (2) a isoterma favorável revela que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida; (3) a isoterma irreversível indica que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente depende da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e, (4) a isoterma desfavorável indica que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (McCabe *et al.*, 1993; Melo *et al.*, 2014).

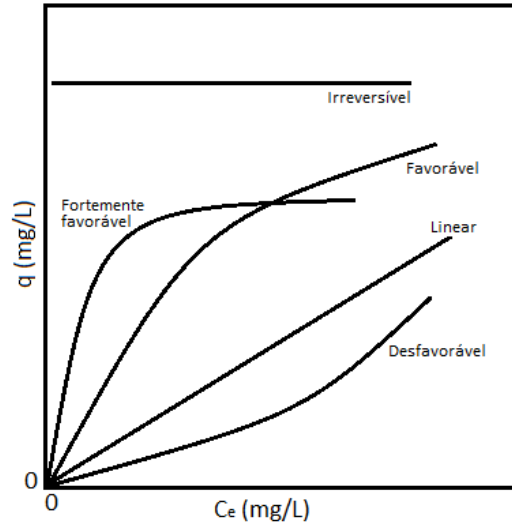


Figura 2. 1. Demonstração do comportamento esperado para as curvas de isoterma. Fonte: adaptado de McCabe *et al.*, 1993.

As isoterma podem ser construídas através do ajuste dos dados encontrados nos ensaios de equilíbrio a modelos representados por equações adequadas que relacionam q e C_e de forma matemática. Isto permite calcular experimentalmente a máxima capacidade de adsorção de um determinado adsorvente sob diferentes condições experimentais, o que caracteriza a qualidade do material e gera informações sobre a operação de adsorção em condições específicas. Entre os modelos matemáticos que descrevem a adsorção de elementos de uma solução estão o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich (Cooney, 1999; Piccin *et al.*, 2017).

2.3.2. Modelos de isoterma de adsorção

2.3.2.1. Isoterma de Langmuir

A equação de Langmuir baseia-se nas seguintes suposições (Alleoni *et al.*, 1998; Tien, 2019):

- A adsorção ocorre em locais específicos, sem interação com as moléculas do soluto;
- Todos os locais de adsorção são energeticamente iguais e cada local acomoda apenas uma molécula de adsorvato;
- A superfície de adsorção é homogênea, o que resulta em uma adsorção constante e independente da extensão da cobertura da superfície;
- A adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente.

Uma forma de expressar a Isoterma de Langmuir é:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Equação 2.6})$$

Onde:

q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_{\max} : capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1})

2.3.2.2. Isoterma de Freundlich

A equação proposta por Freundlich relaciona a quantidade de material adsorvido com a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este conceito pode ser aplicado a sistemas não ideais, em que as superfícies são heterogêneas, quando a adsorção ocorre em multicamadas e há interação entre as moléculas envolvidas. A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície se torna coberta pelo soluto (Bohn *et al.*, 1979; Ciola, 1981; Alleoni *et al.*, 1998).

A equação da isoterma de Freundlich pode ser expressa por (Piccin *et al.*, 2017):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 2.7})$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg.g^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg.L^{-1})

n : constante de Freundlich;

K_f : constante da capacidade de adsorção de Freundlich.

A equação acima pode ainda ser expressa na forma linearizada (Piccin *et al.*, 2017):

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Equação 2.8})$$

Considera-se que a isoterma de Freundlich é obedecida quando os dados experimentais de sorção plotados na equação (8) resultam em uma linha reta (Langmuir, 1997).

2.4. Adsorção em leito fixo

Um sistema contínuo é uma alternativa a níveis operacionais aos métodos estacionários de adsorção, permitindo o tratamento de grandes volumes de efluentes. Uma coluna de leito fixo pode ser utilizada na adsorção de elementos contaminantes a partir da passagem contínua de uma solução por uma coluna preenchida de material adsorvente com a finalidade de remoção do soluto até que o sólido esteja quase saturado e a separação desejada não seja mais obtida, sendo necessário a troca da coluna ou a dessorção do material (McCabe *et al.*, 1993; Dotto *et al.*, 2017; Tien, 2019).

Com a passagem do fluido através da coluna, a transferência de moléculas adsorvidas para a superfície do material inicialmente ocorre na entrada da coluna, diminuindo a

concentração do fluido nesta região, que fica de imediato saturada. A zona em que ocorre a transferência de massa (ZTM) se move progressivamente na mesma direção do fluxo. Este processo ocorre até que o adsorvente fique suficientemente saturado por toda a coluna (conforme demonstrado na Figura 2.2). Sendo assim, a princípio, os efluentes deveriam ser livres de solutos e, com o passar do tempo, a concentração do soluto volta a crescer na saída da coluna até que a concentração se iguale à concentração de entrada na coluna (Thomas & Crittenden 1998; Tien, 2019).

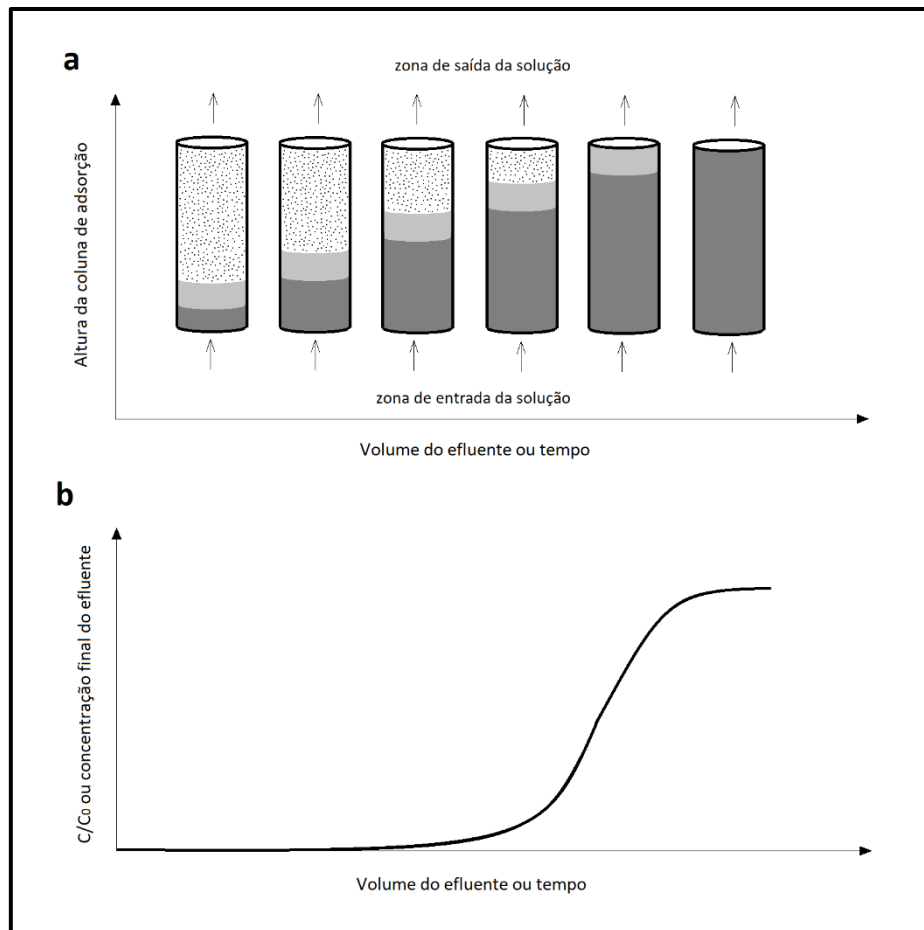


Figura 2. 2. (a) Desenho esquemático sobre a progressão da transferência de massa através da coluna de leito fixo. (b) Perfil da concentração de soluto durante o processo de adsorção na coluna de leito fixo. Fonte: adaptado de Dotto *et al.*, 2017.

A ZTM é uma região de saturação parcial onde a maior parte da transferência de massa ocorre, desenvolvendo-se entre as seções saturada e não saturada da coluna, movendo-se com velocidade determinada predominantemente pela carga do sorvato, pela capacidade do adsorvente e pela taxa de alimentação da coluna. Idealmente, a coluna deixa de ser operacional quando a ZTM atinge o final da coluna (Raulino *et al.*, 2014).

A eficiência de uma coluna e seu comportamento dinâmico são, geralmente, representados por gráficos denominados curvas de ruptura, que relacionam as concentrações da solução na saída da coluna em função do tempo ou do volume acumulado de solução após passagem pela coluna (Figura 2.3). Através da análise das

curvas de ruptura, nota-se que inicialmente a massa de adsorvente remove o soluto da solução rapidamente, reduzindo sua concentração na solução de saída. O ponto de ruptura e o ponto de exaustão podem ser considerados como o ponto em que a concentração do efluente corresponde a 5% e 90% da concentração inicial, respectivamente. A inclinação da curva de ruptura determina até que ponto a capacidade de um leito adsorvente pode ser utilizada (Seader & Henley, 2006; Raulino *et al.*, 2014; Tien, 2019).

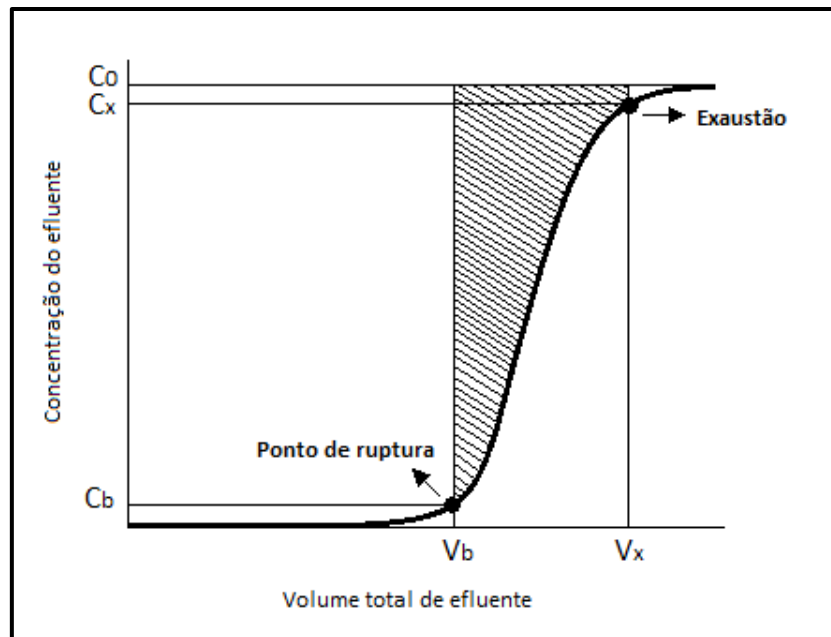


Figura 2. 3. Desenho esquemático demonstrando a curva de ruptura. Fonte: adaptado de Tien, 2019.

Durante a adsorção, o agente sólido de separação pode ficar saturado com as moléculas, átomos ou íons transferidos da fase fluida. Portanto, é necessário regenerar o agente através da dessorção das substâncias sorvidas, permitindo a recuperação das substâncias adsorvidas e a reutilização do adsorvente (Seader & Henley, 2006).

2.5. Materiais adsorventes

A capacidade de certos sólidos em concentrarem em suas superfícies partículas específicas de soluções fluidas tem sido bastante utilizada no tratamento de águas contaminadas. Para isso, há uma ampla variedade de materiais adsorventes disponíveis cujas aplicações asseguram a purificação e a separação de fluidos. Na grande maioria, os adsorventes são muito porosos e cada um possui suas próprias características, tais como estrutura de poros, distribuição do tamanho de poros e natureza de suas superfícies de adsorção, propriedades estas que podem desempenhar diferentes papéis no processo de separação (McCabe *et al.*, 1993; Thomas & Crittenden, 1998).

Para serem adequados a aplicações comerciais, os adsorventes selecionados devem apresentar características favoráveis à eficiência do processo de adsorção, entre as quais destacam-se propriedades mecânicas como força e resistência ao atrito, e propriedades cinéticas que sejam favoráveis a uma sorção rápida, ou seja, que tornem os materiais capazes de transferir moléculas adsorvidas rapidamente para os locais de

adsorção. Além disso, devem apresentar alta seletividade para permitir separações nítidas, estabilidade química e térmica, incluindo solubilidade extremamente baixa no fluido de contato, alta capacidade de minimizar a quantidade de sorvente necessária e custo relativamente baixo (Thomas & Crittenden, 1998; Seader & Henley, 2006).

Visto que a adsorção é um fenômeno de superfície, elevadas áreas da superfície interna dos materiais adsorventes são de considerável importância em um processo de separação ou purificação bem-sucedido. Moléculas do fluido adsorvidas na superfície interna devem primeiro passar através da película de fluido que é externa à partícula adsorvente e, posteriormente, através da estrutura macroporosa para os microporos onde a maior parte das moléculas são adsorvidas. Adsorventes podem apresentar áreas de superfície interna que variam de cerca de 100 m²/g a 3000 m²/g, embora, para aplicações práticas, o intervalo seja normalmente restrito a cerca de 300-1200 m²/g. Elevadas áreas de superfície podem ser encontradas em sólidos com estruturas microporosas, estruturas cujos diâmetros são inferiores a 2 nm (Thomas & Crittenden, 1998; Seader & Henley, 2006).

Na maioria dos adsorventes, a área da superfície interna é formada por poros de vários tamanhos. Carbonos, géis de sílica e aluminas são amorfos e contêm uma complexa rede de microporos, mesoporos e macroporos interconectados. Em contraste, em adsorventes zeolíticos, os poros têm dimensões precisas, embora uma estrutura macroporosa seja criada quando os peletes são fabricados a partir dos cristais de zeólita pela adição de um aglutinante (Thomas & Crittenden, 1998).

Adsorventes comerciais típicos, que podem ser grânulos, esferas, flocos e/ou pós de tamanho variando de 50 µm a 1,2 cm, têm áreas de superfície de 300 a 1200 m²/g. Uma área tão grande é possível devido a uma porosidade de partícula de 30 a 85% em volume com diâmetros de poro médios de 10 a 200 Å (Seader & Henley, 2006).

2.5.1. Argilas

As argilas são essencialmente compostas por partículas microcristalinas de um grupo mineral denominado argilominerais, que é uma classe de filossilicatos hidratados que constituem a fração de granulação fina de rochas, sedimentos e solos. Os argilominerais possuem dimensões inferiores a 2 µm e apresentam a mais alta área de superfície específica conhecida entre os principais minerais naturais. Este fato pode ser considerado um ponto relevante nos casos de adsorção, visto que a cinética dos processos da interação entre um sólido e um fluido depende diretamente da área específica do reagente sólido (Santos, 1989; Rouquerol *et al.*, 1999; Bergaya & Lagaly, 2013; Tournassat *et al.*, 2015).

A estrutura cristalina fundamental desses minerais é constituída pela associação de uma folha octaédrica (M_{Oct}O₆, onde M_{Oct} = Al, Mg ou Fe) a uma ou duas folhas tetraédricas (M_{Tet}O₄, onde M_{Tet} = Si ou Al), o que forma uma camada de argilomineral. As folhas tetraédricas “T” compartilham o vértice, e as camadas octaédricas “O” compartilham a aresta, sendo que as folhas “T” e “O” estão conectadas por um átomo comum de oxigênio (Figura 2.4). O primeiro critério para a classificação dos argilominerais é o tipo de camada: camadas com uma folha tetraédrica formam o tipo 1:1 (ou “TO”); enquanto camadas com duas folhas tetraédricas em cada lado de uma folha octaédrica formam o tipo 2:1 (ou “TOT”). As combinações possíveis de “T” e “O” entre as camadas, “TO” e “TOT”, conduzem a uma classificação de nove grupos principais de argilominerais (Tabela 2.1), sendo que uma partícula de mineral de argila é formada pelo empilhamento de até dezenas de camadas (Tournassat *et al.*, 2015; Schoonheydt *et al.*, 2018).

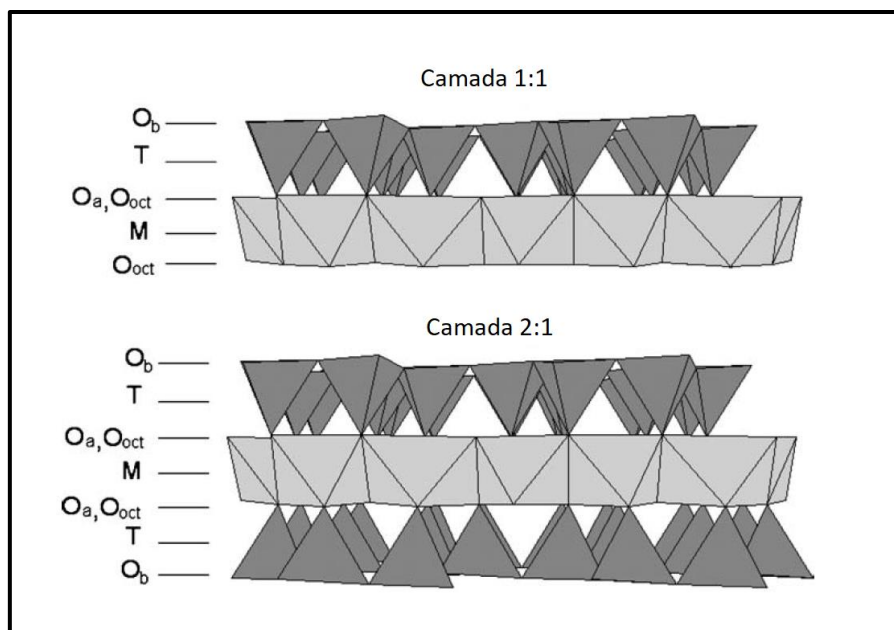


Figura 2. 4. Modelos de estruturas de camadas 1: 1 e 2: 1. O_a, O_b e O_{oct} são as posições tetraédrica basal, tetraédrica apical e octaédrica aniônica, respectivamente. Enquanto M e T indicam os cátions octaédrico e tetraédrico, respectivamente. Fonte: Brigatti *et al.*, 2006.

Tabela 2. 1. Principais grupos de argilominerais. Modificado de Schoonheydt *et al.*, 2018.

Grupo de argilominerais	Associações T e O com exemplos típicos
Caulinita e Serpentina	TO
Pirofillita e Talco	TOT
Esmectita	TOT
Vermiculita	TOT
Ilitas (micas)	TOT
Cloritas	TOT
Minerais de argila interestratificados	Combinações regulares ou irregulares de TO e TOT e/ou de diferentes TOT
Sepiolitas e paligorsquitas	TOT com uma folha O descontínua
Alofanos e imogolitos	TO de ordem de curto alcance
	Minerais de argila pobremente cristalinos

As propriedades da superfície dos minerais de argila dependem de muitos fatores como composição química, natureza dos átomos da superfície (principalmente oxigênio e hidrogênio), extensão e tipo de defeitos, carga da camada e tipo de cátions trocáveis. Uma característica particular de muitos argilominerais “TOT” é a significativa camada de carga negativa, resultante principalmente de substituições isomórficas de elementos nas unidades tetraédricas ou octaédricas na estrutura cristalina, sendo que a carga da camada não é necessariamente espacialmente uniforme. A localização das substituições isomórficas pode ser ordenada, agrupada ou aleatoriamente distribuída. Essa carga negativa da camada é equilibrada principalmente por cátions localizados no espaço inter-camada ou em superfícies basais que não pertencem à estrutura cristalina, podendo ser facilmente trocados por outros cátions, e, por isso, são chamados de cátions trocáveis. (Santos,1989; Schoonheydt & Johnston, 2006; Tournassat *et al.*, 2015; Schoonheydt *et al.*, 2018).

Representando uma importante propriedade dos argilominerais devido à grande influência que os íons permutáveis exercem sobre as propriedades físico-químicas das argilas, a capacidade de troca de íons dos argilominerais significa que os íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais de estrutura cristalina, podem ser trocados por outros íons em solução aquosa sem que isso venha trazer modificações em sua estrutura cristalina (Santos, 1989; Schoonheydt *et al.*, 2018).

A grande maioria dos átomos de superfície dos minerais de argila são átomos de oxigênio. Nas esmectitas e caulinita, por exemplo, os átomos de oxigênio das folhas tetraédricas de Si são saturados de forma coordenada, o que os tornam atraentes na adsorção de moléculas por dispersão ou interações não polares e através da interação eletrostática pela carga negativa resultante das substituições isomórficas. No espaço entre as camadas das esmectitas, os átomos de O das folhas tetraédricas de Si e os cátions trocáveis são os principais locais de adsorção. A capacidade de troca catiônica (CTC) varia nos argilominerais, sendo de 80 a 150 mEq por 100 g de esmectita, de 3 a 15 mEq por 100 g de caulinita, de 10 a 40 mEq por 100 g de illita ou clorita e de 100 a 150 mEq por 100 g de vermiculita (Santos, 1989; Schoonheydt *et al.*, 2018).

Além dos locais de troca catiônica eletrostática, há ainda outro importante local de adsorção nos argilominerais, representado por locais nos bordos de suas camadas onde geralmente estão presentes grupos hidroxila coordenados aos átomos de metal das folhas tetraédricas e octaédricas. Nos bordos das partículas dos argilominerais, os átomos de oxigênio são insaturados de forma coordenada e carregam uma carga negativa. Assim, a interação desses átomos com um ambiente aquoso é dependente do pH da solução (Borisover & Davis, 2015; Schoonheydt *et al.*, 2018).

Em relação aos cátions de metais de transição, lantanídeos e actinídeos, sabe-se que a adsorção é dependente da força iônica em condições de baixo pH para a maioria dos argilominerais, tornando-se menos dependente para valores de pH maiores do que 6. Para valores maiores de pH, os bordos dos argilominerais tornam-se mais negativamente carregados, sendo os principais contribuintes para a adsorção de cátions devido às interações químicas covalentes. Em contraste, a adsorção de cátions alcalinos e alcalino-terrosos é sempre dominada por ligação eletrostática e, portanto, é pouco dependente do pH e muito dependente da força iônica (Borisover & Davis, 2015; Schoonheydt *et al.*, 2018).

Argila bentonítica

Bentonita é um termo aplicado a argilas de granulação muito fina comumente originadas pela alteração *in situ* de cinzas e tufo vulcânicos, a partir da desvitrificação destes materiais. As bentonitas são compostas essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, principalmente a montmorilonita, que pode variar em concentrações entre 60% e 95%. Adicionalmente, podem conter minerais acessórios como quartzo, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, moscovita e illita (Ross & Shannon, 1926; Velho, 2018).

A montmorilonita e a illita estão entre os minerais de argila dioctaédricos 2:1 de ocorrência mais comum. A elevada carga superficial desses minerais, originada pela substituição isomórfica na rede cristalina ou de sítios com ligações quebradas, em conjunto com suas propriedades morfológicas (especificamente pelo tamanho de partícula ser menor que 2 µm e elevada área superficial) conferem a estes minerais uma expressiva capacidade de adsorver cátions (Fernández *et al.*, 2014; Baeyens & Fernandes, 2018; Velho, 2018).

A montmorilonita é o mineral mais abundante entre as esmectitas, que formam um grupo de minerais de argilas que ocorrem em solos, sedimentos e rochas e são fortemente hidratados. A fórmula química geral deste mineral é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, e apresenta deficiência de carga decorrente da substituição isomórfica do Al^{3+} pelo Mg^{2+} nas folhas octaédricas ou pela substituição do Si^{4+} pelo Al^{3+} nos sítios tetraédricos. O balanceamento acontece pela presença de cátions trocáveis, tipicamente o Na^+ e/ou Ca^{2+} , sendo que cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nos espaços inter-folhetos e 20% encontram-se nas superfícies laterais (Santos, 1989; Leite *et al.*, 2008; Johnston, 2018; Velho, 2018).

A illita é um argilomineral micáceo dioctaédrico que ocorre amplamente em solos e sedimentos, comumente ocorrendo em partículas de dimensões coloidais. Possui estrutura cristalina semelhante à da montmorilonita, com a diferença de que as substituições ocorrem sobretudo entre o silício e o alumínio. Esta diferença dá maior carga à estrutura cristalina, tendo o potássio como cátion neutralizante que se fixa fortemente no espaço inter-folhetos, o que diminui a sua carga negativa e, conseqüentemente, a sua capacidade de adsorção (Santos, 1989; Brigatti *et al.*, 2006).

A capacidade da esmectita em trocar íons está entre 60 e 170 mEq/100g, o que representa um valor bastante elevado. Sendo assim, os argilominerais montmoriloníticos têm sido alvo de muitos estudos devido a suas importantes propriedades físicas, químicas e mineralógicas, que incluem baixa condutividade hidráulica, alto poder de expansão entre as camadas, grande área de superfície específica, elevada capacidade de troca catiônica, forte afinidade adsortiva para íons orgânicos e inorgânicos e estabilidade mineralógica (Fernández *et al.*, 2014; Baeyens & Fernandes, 2018; Velho, 2018).

A presença da montmorilonita e da illita nas argilas bentoníticas as tornam materiais versáteis principalmente pelas suas propriedades, das quais se destacam moderada carga negativa superficial, elevada capacidade de troca de cátions que varia de 80 a 150 mEq/100 g, elevada superfície específica (em torno de 800 m²/g), elevada capacidade de expansão em contato com a água (que pode chegar a 20 vezes o seu volume inicial) propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas, e resistência à temperatura e a solventes (Velho, 2018).

2.5.2. Óxidos e hidróxidos de ferro

Os óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro são compostos amplamente difundidos na natureza, mas que podem ser sintetizados em laboratório. Estão presentes em solos, sedimentos e rochas, e incluem uma variedade de minerais formados em diferentes condições ambientais. Podem ser encontrados na maioria dos solos das diferentes regiões climáticas e, assim como nos sedimentos, ocorrem como partículas muito pequenas, com diâmetros entre 5 e 100 nm, em uma ou mais formas minerais e em níveis variáveis de concentração. O acúmulo de óxidos de ferro através dos processos de transporte ou intemperismo pode dar origem a produtos densos e resistentes (Schwertmann & Taylor, 1989; Bigham *et al.*, 2002; Cornell & Schwertmann, 2003).

Um total de 16 diferentes óxidos de ferro, incluindo os hidróxidos e óxi-hidróxidos de ferro foram reconhecidos (Tabela 2.2), dos quais 12 ocorrem naturalmente, mas apenas 8 são comuns em solos ou outros ambientes de superfície. Esses compostos consistem em arranjos de ânions geralmente hexagonais ou cúbicos nos quais os interstícios são parcialmente preenchidos com Fe divalente ou trivalente, predominando a unidade

estrutural básica octaédrica, no qual cada átomo de Fe é cercado por seis íons O ou íons O e OH (Schwertmann & Cornell, 2000; Bigham *et al.*, 2002; Silva *et al.*, 2015).

Tabela 2. 2. Exemplos de óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro. Fonte: adaptado de Cornell & Schwertmann, 2003.

Óxidos		Hidróxidos		Oxi-hidróxidos	
Mineral	Fórmula	Mineral	Fórmula	Mineral	Fórmula
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Bernalita	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$
Magnetita	Fe_3O_4		$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Akagonita	$\beta\text{-FeOOH} \cdot \text{Cl}$
Wustita	FeO			Feroxita	$\delta'\text{-FeOOH}$
	$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$			Schwertmanita	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$
	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$				$\delta\text{-FeOOH}$

A formação de óxidos de Fe^{3+} está associada ao intemperismo aeróbio de rochas magmáticas em ambientes terrestres e marinhos. Processos de redistribuição ocorrem através do transporte mecânico por erosão eólica/hídrica ou por dissolução redutiva seguida pela migração de Fe^{2+} , gerando a reprecipitação oxidativa em um novo compartimento. A formação de minério de ferro e a precipitação de óxido de ferro na biota são exemplos importantes de redistribuição. O resultado geral de todos esses processos é um aumento contínuo de óxidos de Fe no sistema global em detrimento do ferro nas rochas magmáticas, as quais abrigam a maior parte do Fe^{2+} (Schwertmann & Cornell, 2000; Cornell & Schwertmann, 2003).

A precipitação, dissolução e reprecipitação dos vários óxidos de Fe no ambiente, dependem predominantemente de fatores como pH, Eh, temperatura e atividade da água. Goethita e hematita são os óxidos de Fe mais estáveis termodinamicamente em condições aeróbias de superfície e são, portanto, os óxidos de Fe mais difundidos em solos e sedimentos. Entretanto, outros óxidos de Fe são também encontrados no ambiente. Embora sejam termodinamicamente menos estáveis, a sua formação é cineticamente favorecida e sua transformação para formas mais estáveis ocorre lentamente (Schwertmann & Cornell, 2000).

Apesar de serem compostos quimicamente simples, outros cátions podem substituir parcialmente o Fe em amostras naturais e sintéticas, em um processo de substituição isomórfica em que os desequilíbrios de carga são neutralizados internamente. O grau em que o Fe é substituído por um cátion estranho depende da similaridade em tamanho e valência do íon substituto e sua tendência para formar estruturas comparáveis (Bigham *et al.*, 2002).

A respeito de densidade, solubilidade, magnetismo e química de superfície, esses compostos desempenham um importante papel em diversos ramos, incluindo os setores ambiental e industrial. Mesmo com tamanhos reduzidos, os óxidos de ferro apresentam baixa solubilidade e são estáveis em ambientes aeróbios. Por outro lado, sob condições anaeróbias, a redução química pode levar à dissolução e mobilização de Fe^{2+} . Devido à sua alta energia de cristalização, os óxidos de Fe muitas vezes formam apenas cristais minúsculos, o que os leva a ter elevadas áreas de superfície. Este fato os torna sorventes eficazes para uma grande variedade de íons, moléculas e gases dissolvidos (Schwertmann & Cornell, 2000; Bigham *et al.*, 2002; Cornell & Schwertmann, 2003).

Outras características favoráveis dos diferentes óxidos de ferro são a estrutura superficial e a dependência do pH na carga superficial. A carga positiva ou negativa da

superfície é criada pela adsorção ou dessorção de H^+ ou OH^- em solução. Assim, a carga superficial e o potencial superficial variam com a concentração de íons H^+ e OH^- em solução. O excesso de carga superficial positiva ou negativa é equilibrado pela adsorção de quantidade equivalente de ânions (A^-) ou cátions (C^+). Além do pH, a carga também depende da concentração do eletrólito e da valência dos íons na solução de equilíbrio, isto é, da força iônica do meio (Schwertmann & Taylor, 1989).

A facilidade da síntese e a versatilidade de sua utilização têm levado os óxidos de ferro em escala nanométrica a serem amplamente estudados para utilização no tratamento de águas residuais a partir do processo de adsorção, devido, principalmente, à elevada razão entre a área superficial e o volume. O mecanismo de adsorção de metais pesados por óxidos de ferro ocorre pela troca iônica entre os íons metálicos e a superfície dos óxidos de ferro. Estas interações ocorrem até que os sítios funcionais da superfície estejam totalmente ocupados. Subsequentemente, os contaminantes podem difundir-se no adsorvente, para interações adicionais (Silva *et al.*, 2015).

Ferrihidrita

A ferrihidrita ($Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$) é um oxihidróxido de Fe pouco cristalino que consiste em partículas esféricas intensamente agregadas com diâmetros que podem variar entre 2 e 6 nm. Ocorre como precipitado inicial de rápida hidrólise (neutralização) de Fe^{3+} ou oxidação de Fe^{2+} principalmente em situações em que o Fe^{2+} é oxidado rapidamente. Por apresentarem tamanhos de partículas muito pequenos e, portanto, uma área de superfície maior que $200 \text{ m}^2/\text{g}$, são importantes sorventes (Langmuir, 1997; Schwertmann & Cornell, 2000; Bigham *et al.*, 2002; Cornell & Schwertmann, 2003).

Em ambientes mineiros, o desenvolvimento da ferrihidrita está associada à neutralização de drenagens ácidas, formando-se pela precipitação secundária a partir da oxidação do ferro ferroso (Fe^{2+}) dissolvido nas águas. Desta forma, infere-se que a ferrihidrita adsorva quantidades significativas de elementos traço ao removê-los da solução. Os cátions metálicos como Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} são sorvidos pela ferrihidrita em maior extensão com o aumento do pH, enquanto a maioria dos oxiânions, como o arsenato, são sorvidos com a diminuição do pH (Seal & Hammarstrom, 2003).

Capítulo 3

3. Materiais e métodos

Para a realização dos ensaios propostos por este trabalho, foram colhidas amostras de águas ácidas da Mina de São Domingos. Esta amostragem teve como objetivo a análise das concentrações dos principais elementos presentes e a obtenção de alguns parâmetros necessários para a síntese de soluções monoelementares que apresentassem características similares às aquelas encontradas nas águas reais da mina. Estas soluções foram utilizadas nos ensaios cinético e de equilíbrio, de forma a avaliar o comportamento de cada elemento relativamente à sua capacidade de ser adsorvido pelos geomateriais utilizados neste estudo.

Além disso, foram coletados argila bentonítica e um óxido de ferro, a ferrihidrita, para desempenharem a função de potenciais materiais adsorventes nos ensaios a serem realizados. Embora o uso de materiais que não precisem passar por nenhum procedimento antes de sua utilização seja mais economicamente viável, foram realizados pré-tratamentos para a bentonita e para a ferrihidrita, visando a melhoria na sua capacidade de adsorção.

Após a preparação dos materiais, foram realizados ensaios cinético, de equilíbrio e de coluna de leito fixo, os quais serão detalhados a seguir. A figura 3.1 apresenta a sequência dos processos executados.

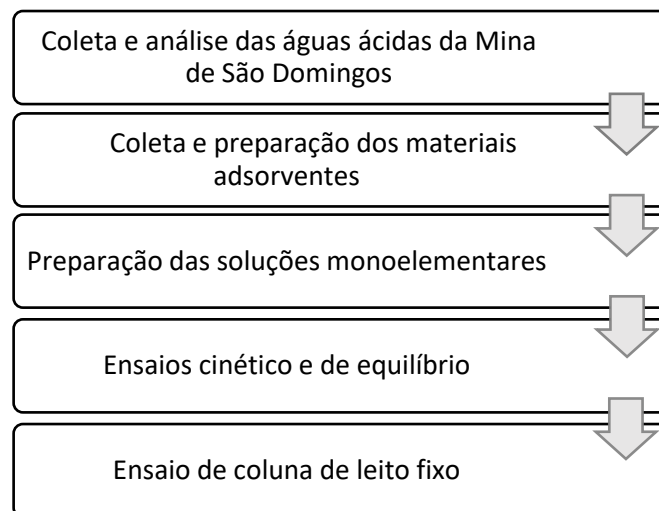


Figura 3. 1. Representação esquemática dos processos realizados neste trabalho.

3.1. Drenagem ácida da Mina de São Domingos

A colheita das amostras da drenagem superficial na Mina de São Domingos decorreu em novembro de 2020 e foi realizada em cinco diferentes pontos ao longo do percurso da principal linha de água que drena a região (Figura 3.2). Os pontos PAT 5 e PAT 7 correspondem a lagoas formadas nas margens do curso de água (barragens mineiras).

Os pontos PAT 3, PAT 6 e PAT 9-10 localizam-se no canal principal que recebe a drenagem da área mineira. Ainda no local das recolhas, as amostras que teriam suas concentrações de metais analisadas foram filtradas com filtros de seringa de acetato de celulose (marca Sartorius). Foram então acidificadas com ácido nítrico (HNO_3) de forma a estabilizar os metais em solução e, assim, evitar a sua precipitação. Por fim, foram transportadas ao laboratório em ambiente refrigerado. Foram ainda coletados 20 litros da água ácida no ponto denominado PAT 7, os quais foram armazenados sem qualquer intervenção de modo a preservar todas as suas propriedades.

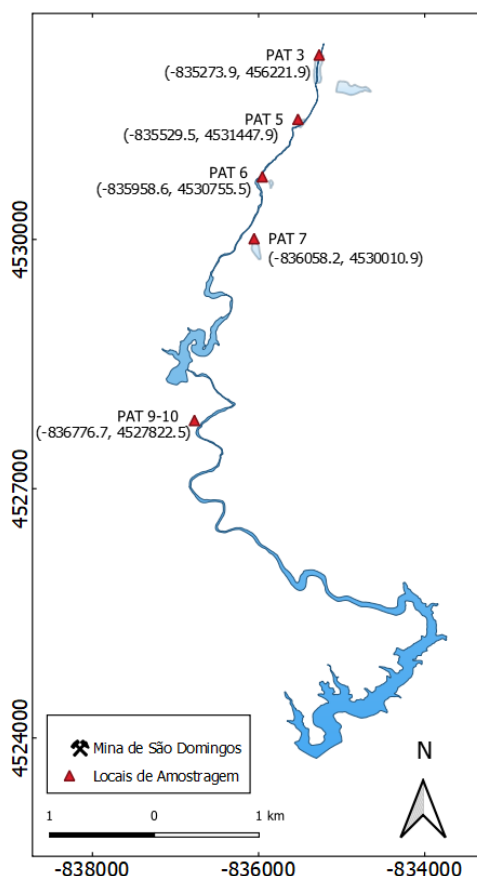


Figura 3. 2. Pontos de recolha das águas ácidas ao longo da linha de drenagem ácida principal da Mina de São Domingos.

3.1.1. Caracterização físico-química das águas da Mina de São Domingos

3.1.1.1. Parâmetros físico-químicos

Foram medidos *in situ* os parâmetros temperatura, pH, condutividade elétrica (CE), potencial redox (Eh) e sólidos dissolvidos totais (TDS) utilizando um medidor multiparamétrico (marca Thermo Scientific, modelo Orion Star).

3.1.1.2. Concentração de elementos potencialmente tóxicos

O processo da determinação dos elementos potencialmente tóxicos presentes nas amostras de água foi realizado no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental AmbiTerra, situado na Universidade de Évora. As amostras de cada ponto foram analisadas seguindo duas metodologias: (1) após serem filtradas ($< 0,45 \mu\text{m}$) e (2) após serem

submetidas ao tratamento de digestão. Os teores dos elementos químicos nas amostras filtradas correspondem à sua concentração na fase dissolvida, enquanto nas amostras digeridas, se obtém a concentração no total das fases dissolvida e particulada, uma vez que a digestão realizada, em solução bi-ácida HCl-HNO₃ permitiu a solubilização do material particulado nas águas. Por fim, todas as amostras tiveram suas concentrações de metais dissolvidos e totais determinadas através de espectrometria de emissão ótica por fonte indutiva de plasma (ICP-OES).

3.1.1.2.1. Espectrômetro de Emissão Ótica por plasma acoplado (ICP-OES)

A espectrometria de emissão ótica com indução de plasma é uma técnica analítica multielementar capaz de detectar a composição atômica de uma amostra através da emissão de radiações em comprimentos de ondas específicos. A conversão das amostras em sinais analíticos é controlada por quatro conjuntos de processos: dinâmica de plasma, geração e transporte de aerossóis, produção de íons (e átomos) e excitação ou transporte de íons do ICP para o detector (Olesik, 1996).

A primeira etapa da espectrometria atômica consiste em converter a amostra líquida em aerossóis através da nebulização e conduzir essas gotículas ao plasma de argônio, onde são rapidamente vaporizadas devido às altas temperaturas. Ao ser exposta a uma energia externa na forma de calor, a amostra passa pelo processo da atomização, sendo decomposta de forma a liberar os elementos analitos como átomos e íons livres, que são promovidos ao estado excitado devido à absorção de energia térmica. Ao retornarem ao estado fundamental, essas espécies emitem um fóton com espectro eletromagnético característico para cada elemento, gerando os dados analíticos. O número total de fótons é diretamente proporcional à concentração do elemento na amostra (Skoog *et al.*, 2006; Hou & Jones, 2008).

A informação espectral é dada a partir da observação do plasma, que pode ser realizada através da geometria de observação axial ou radial. Na visualização radial, o plasma é operado na orientação vertical e a zona analítica é observada na zona lateral do plasma, enquanto na visualização axial o plasma é rotacionado para a posição horizontal e o sinal de emissão é observado na sua base (Skoog *et al.*, 2006; Hou & Jones, 2008).

A conversão das intensidades radiantes em sinais elétricos ocorre a partir de um dispositivo de isolamento de comprimento de onda que pode ser monocromador, isolando apenas um comprimento de onda por vez, ou policromador, isolando vários comprimentos de onda. A radiação isolada é convertida em sinais elétricos pelo transdutor e são então processados e enviados ao sistema computacional (Figura 3.3) (Skoog *et al.*, 2006; Broekaert, 2014).

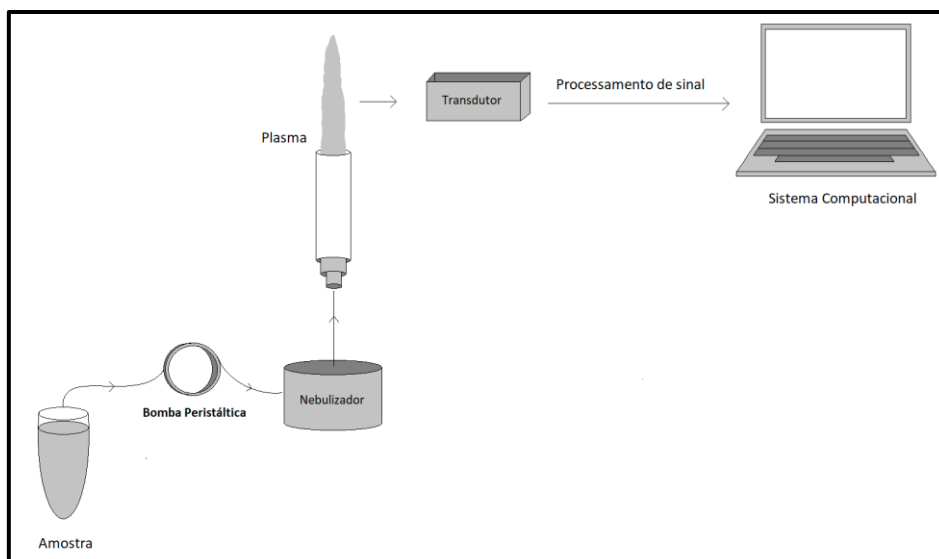


Figura 3. 3. Diagrama simplificado do funcionamento do ICP-OES. Fonte: adaptado de Skoog *et al.*, 2006.

A determinação das concentrações de elementos nas amostras deste trabalho foi realizada de acordo com a técnica descrita, através de um ICP-OES Perkin-Elmer OPTIMA 8300 ICP-OES (Figura 3.4), operado nas seguintes condições: Fluxo do plasma —8 L/min; fluxo do gás auxiliar—0,4 L/min; fluxo da nebulização—0.50 L/min; fluxo da amostra—1.50 mL/min; velocidade da bomba: 0,9 mL/min, sem flush, RF potência—1300 watts; Nebulizador: GemCone High Dissolved solids – 1 a 3 mL/min; modos de visão—radial e axial (em simultâneo); tempo de leitura—2–5 s; delay—60 s.



Figura 3. 4. ICP-OES Perkin-Elmer OPTIMA 8300 pertencente ao laboratório de Biogeoquímica Ambiental AmbiTerra, da Universidade de Évora.

3.1.1.2.2. Preparação das amostras para análise em ICP-OES

A determinação dos teores dos elementos numa amostra consiste, numa primeira fase, em submeter a amostra a um tratamento adequado, de forma a torná-la apropriada para a análise química pretendida. Na utilização de técnicas de ICP, devem ser introduzidas no equipamento soluções aquosas e, por isso, faz-se necessária uma etapa de solubilização ou digestão de amostras que se encontrem no estado sólido ou, em amostras que já se encontrem no estado líquido, a filtração e preservação das mesmas em meio ácido.

3.1.1.3. Extração por *aqua regia* assistida por micro-ondas

Em ambientes marcados pela atividade mineira é possível encontrar nas águas e solos quantidades elevadas de metais e outros elementos tóxicos, como resultado de contaminações geradas pela extração de minérios, representando um grande risco para o meio ambiente. A quantificação desses metais pode ser obtida através do processo de digestão com ácidos fortes, o que envolve a dissolução dos metais presentes nas amostras, permitindo a sua posterior análise, embora, segundo alguns autores (Diaz-Barrientos *et al.*, 1991; Arruda & Santelli, 1997), o método de digestão bi-ácida utilizado, não dissolva, por vezes, o conteúdo total de metais dos materiais geológicos.

Devido à influência dos dipolos das moléculas das amostras na absorção das micro-ondas, é necessário que a digestão das amostras seja conduzida pela presença de um ácido ou pela mistura de ácidos que dissolvam a matriz das amostras (Nieuwenhuize *et al.*, 1991; Arruda & Santielli, 1997). Para este trabalho, foi realizado o método de extração ácida por *aqua regia* assistida por micro-ondas. A *aqua regia* é uma mistura de ácido nítrico (HNO_3) e ácido clorídrico (HCl) com a proporção de 3:1 com capacidade de solubilizar as fases minerais do material geológico à exceção das frações silicatadas e óxidos resistentes.

O emprego de fornos de micro-ondas para decomposição de amostras mostra-se como uma alternativa aos processos convencionais ao apresentar vantagens como, maior eficiência no processo de digestão, a redução no tempo de preparo das amostras e dos problemas associados à perda de componentes voláteis e possíveis contaminações. As micro-ondas são ondas eletromagnéticas cuja faixa do espectro eletromagnético engloba os comprimentos de onda entre 0,1 e 100 cm e frequências entre 300 e 300.000 MHz. Quando um material não transparente às micro-ondas absorve esta radiação magnética não ionizante, o material pode sofrer um aumento considerável na sua temperatura devido, principalmente, à interação entre as micro-ondas e a moléculas da amostra, provocando movimento das espécies em solução pela migração iónica e rotação de dipolos (Arruda & Santelli, 1997; Nogueira *et al.*, 2001).

O processo da extração ácida por *aqua regia* assistida por micro-ondas para caracterização das águas da drenagem da Mina de São Domingos foi realizado nas águas não filtradas. O procedimento adotado consistiu na utilização de 4 mL de amostra de água aos quais se adicionou, já no *liner* do micro-ondas, 3 mL de ácido nítrico (HNO_3) e 1 mL de ácido clorídrico (HCl). Esta solução permaneceu em repouso durante 5 minutos, período necessário para que ocorra alguma reação mais explosiva entre os componentes. Passado este tempo, os *liners* foram selados e colocados no rotor do micro-ondas *Anton Paar Multiwave PRO*, durante 65 minutos a uma potência de 750 W, atingindo a temperatura de 190°C durante o processo de digestão. Após o arrefecimento das amostras, estas foram filtradas e transferidas para balão volumétrico de 25 mL, sendo o seu volume aferido com água ultrapura (Figura 3.5).



Figura 3. 5. Processo de digestão das águas ácidas da Mina de São Domingos para posterior análise em ICP-OES. a) Micro-ondas *Anton Paar Multiwave PRO* pertencente ao Laboratório *AmbiTerra*; b) *Liners* com as amostras; c) Filtragem das amostras.

3.1.1.4. Concentração de sulfato

Para a determinação das concentrações de sulfato nas amostras de água deste projeto foi utilizado o método turbidimétrico. Este método consiste na medida da turbidez formada pela reação do cloreto de bário ($BaCl_2$) com o sulfato (SO_4^{2-}) presente nas amostras, formando sulfato de bário ($BaSO_4$):



Para a execução do método, foi preparada uma solução tampão dissolvendo-se 30g de cloreto de magnésio hexahidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), 5g de acetato de sódio ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$), 1g de nitrato de potássio (KNO_3) e 20 ml de ácido acético (CH_3COOH) em água ultrapura, aferindo a solução a 1000 mL. A análise das amostras foi realizada numa alíquota de 2,5 mL à qual se adicionaram alguns cristais de cloreto de bário e 0,5 mL da solução tampão. O teor em sulfatos foi determinado por espectrometria de absorção molecular UV/Visível (Espectrofotômetro *Thermo Scientific Evolution 201*) a 420 nm.

A curva de calibração do aparelho foi obtida de padrões preparados em oito diluições de forma a garantir concentrações de sulfato entre 0 e 40 mg/L a partir de uma solução padrão. Esta solução foi elaborada através da dissolução de 0,1479g de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) em água ultrapura até atingir o volume final de 1000 mL (Figura 3.6). As concentrações de sulfatos foram analisadas para as águas naturais totais e filtradas (< 0,45 µm) da drenagem ácida da Mina de São Domingos.

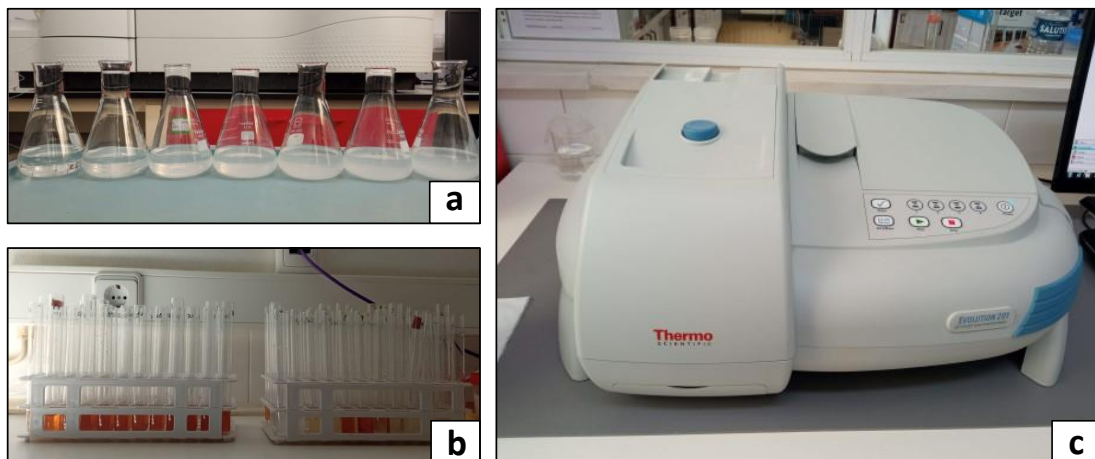


Figura 3. 6. Preparação das amostras para determinação do teor de sulfato. a) soluções padrão após diluição; b) amostras de água com adição de cloreto de bário; c) Espectrofotômetro de absorção molecular UV/Visível (*Thermo Scientific Evolution 201*) pertencente ao Laboratório AmbiTerra.

3.1.1.5. Seleção da amostra a ser utilizada nos ensaios de adsorção

Entre os valores encontrados para as concentrações dos elementos analisados, pH e teores de sulfato, pode-se notar uma discrepância dos resultados encontrados na amostra PAT 7. Esta corresponde ao maior foco de contaminação no complexo da Mina de São Domingos (Figura 3.7).



Figura 3. 7. Local de coleta da amostra PAT 7, correspondente aos maiores teores de contaminação do complexo da Mina de São Domingos.

Esta área, representada por uma lagoa ácida de coloração vermelha (Figura 3.8), foi o local onde se encontraram os valores mais extremos em termos de pH e concentração de elementos potencialmente tóxicos para o meio ambiente, sendo, portanto, a referência utilizada na produção de soluções para os testes cinético e de equilíbrio, além de ser o local de retirada da água contaminada que seria percolada no teste da coluna de leito fixo.



Figura 3. 8. Coloração avermelhada da amostra PAT 7.

3.2. Soluções sintéticas monoelementares

Para que os ensaios cinético e de equilíbrio fossem realizados baseando-se em condições reais, foram produzidas soluções monoelementares de As, Cu, Fe, Mn e Zn nas mesmas concentrações daquelas encontradas nas águas ácidas na região da mina de São Domingos (Figura 3.9). Para isso, foram tomadas como referência as concentrações mais significativas para os cinco elementos estudados, as quais foram verificadas na amostra PAT 7, amostra colhida no local que mostrou o maior índice de contaminação na região. As soluções preparadas para os ensaios tiveram, ainda, o pH ajustado em dois valores, sendo um similar ao encontrado nas águas colhidas ($2\pm 0,5$) e outro com pH próximo ao neutro ($7\pm 0,5$). Para se alcançarem esses valores, foram utilizados, quando necessário, amônia (NH_3) para elevar o pH das soluções; ácido nítrico (HNO_3) para reduzir o pH nas soluções de Cu, Fe, Mn e Zn; e ácido clorídrico (HCl) para reduzir os valores nas soluções de As, respeitando assim a matriz ácida dos padrões monoelementares utilizados na elaboração das soluções.



Figura 3. 9. Soluções monoelementares de As, Cu, Fe, Mn e Zn.

As soluções sintéticas de As, Cu, Fe, Mn e Zn foram preparadas pela dissolução em água ultrapura, respectivamente, dos reagentes Arsenato de sódio ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), marca Alfa Aesar; Nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), marca Merck; Sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), marca VWR Chemicals, Sulfato de manganês ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), marca MP Biomedicals, LLC, e Nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), marca Alfa Aesar.

3.3. Materiais Adsorventes

3.3.1. Bentonita

3.3.1.1. Enquadramento geográfico

A argila bentonítica utilizada nos ensaios é proveniente da região do concelho de Avis, distrito de Portalegre, Portugal (Figura 3.10). A recolha do material foi realizada ao longo da estrada nacional N370, de onde são avistados os paredões de até 6 metros das rochas já alteradas (Figura 3.11).

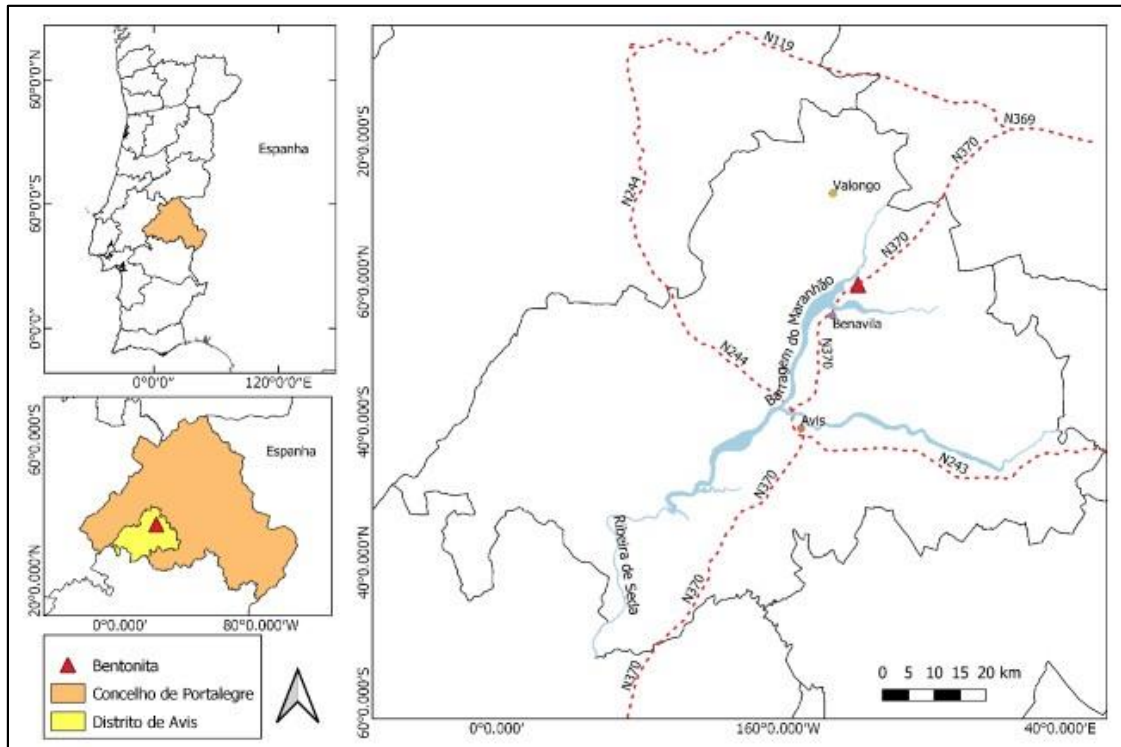


Figura 3. 10. Mapa de localização da argila bentonítica. Os afloramentos estão localizados ao longo da estrada nacional N370 no concelho de Avis, distrito de Portalegre.



Figura 3. 11. Afloramento de bentonita ao longo da estrada nacional N370.

3.3.1.2. Enquadramento geológico e geomorfológico

A região onde se inserem os afloramentos da argila bentonítica utilizada neste trabalho compreende formações geológicas de idades diversas, sendo sobretudo distinguidas em um substrato antigo sobre o qual se assenta em discordância uma cobertura sedimentar cenozóica. À escala regional, enquadra-se no setor de Estremoz-Barrancos da Zona de Ossa Morena, pertencente ao substrato cristalino e é representado por formações vulcano-sedimentares que sofreram intensa atividade metamórfica, ígnea e tectônica (Oliveira *et al.*, 1991; Carvalho & Carvalhosa, 1982; Piçarra *et al.*, 2009).

Aflora na região o pequeno maciço ígneo de Benavila, implantado em terrenos do Silúrico inferior e com dimensões que chegam a cerca de 7 km de comprimento (E-W) e a 4 km de largura (N-S). O maciço é composto principalmente por afloramentos de rochas granitóides, das quais distinguem-se o granito monzonítico e, em maiores proporções, o granodiorito, embora ambos apresentem composições mineralógicas semelhantes que incluem oligoclásio, quartzo, biotita, anfibólios, titanita, apatita, zircão, clorita e escassos minerais opacos. Além disso, o maciço eruptivo de Benavila é recortado por filões de granito, aplito, rochas básicas e quartzo (Canilho, 1992; Carvalho & Carvalhosa, 1982; Piçarra *et al.*, 2009).

Inserida no Alto Alentejo, a região apresenta uniformidade em seu relevo, caracterizado pela presença de planícies com elevações que raramente ultrapassam os 200 m e que são recortadas pela Ribeira de Seda, curso de água que nasce na serra de São Mamede e atravessa o concelho de Portalegre e que desaguam na barragem do Maranhão (Piçarra *et al.*, 2009; Carvalho & Carvalhosa, 1982).

3.3.1.3. Características gerais

A bentonita desta região ocorre como argila residual derivada da alteração do granodiorito devido às condições favoráveis de intemperismo e topografia. De coloração verde e consistência seca (Figura 3.12), a argila apresenta 77,6% de partículas inferiores a 63 µm, enquanto 48,6% correspondem a partículas inferiores a 2 µm.



Figura 3. 12. Argila bentonítica de coloração verde acinzentada e consistência seca.

As principais fases mineralógicas são representadas por filossilicatos, quartzo e feldspatos. Entre os minerais argilosos presentes estão a esmectita, amesita e ilita. Através da caracterização química dos elementos maiores determinados por FRX, evidencia a predominância da SiO₂ (58,44%), Al₂O₃ (16,53%), Fe₂O₃ (9,5%) e MgO (6,16%) (Tabela 3.1). A caracterização da argila foi realizada pelo Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

Tabela 3. 1. Elementos maiores da bentonita determinados por FRX; LOI – perda ao rubro

SiO ₂	58.44 %
Al ₂ O ₃	16.53 %
Fe ₂ O ₃	9.50 %
MgO	6.16 %
CaO	5.26 %
TiO ₂	0.7 %
K ₂ O	0.70 %
P ₂ O ₅	0.23 %
SO ₃	0.02 %
Na ₂ O	0.02 %
LOI	2.12 %

3.3.1.4. Digestão parcial – Extração por *aqua regia*

Para se determinar os teores de metais presentes na bentonita, foi realizado o método da digestão parcial através da extração por *aqua regia*. O procedimento foi realizado de acordo com a metodologia para digestão parcial de sedimentos em micro-ondas da *United States Environmental Protection Agency* (EPA) (U.S. EPA, 2007).

O processo ocorreu pela adição de 1 mL de água ultrapura e 1 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 0,5 g de bentonita seca e moída nos *liners* do micro-ondas, onde permaneceram por 24 horas para que a matéria orgânica fosse destruída. Então, foram adicionados 2 mL de ácido clorídrico (HCl) e 5 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrados.

Os *liners* com as amostras foram colocados no rotor do micro-ondas *Anton Paar Multiwave PRO* durante 50 minutos em temperatura e pressão recomendados para digestão deste tipo de material. Após o arrefecimento das amostras, estas foram filtradas e transferidas para balão volumétrico de 25 mL, sendo então aferidos com água ultrapura.

As concentrações dos elementos pretendidos foram determinadas por análise em ICP-OES e os resultados encontram-se na Tabela 3.2. Como esperado, o Al e o Fe estão presentes em quantidades significativas, dada a composição das bentonitas ser constituída por óxidos destes dois elementos. Em menores quantidades estão Cr, Cu, Mn, V e Zn. Os elementos As, Cd, Co, Ni e Pb apresentam quantidades abaixo do limite de detecção ou estão ausentes na composição.

Tabela 3. 2. Concentração dos elementos analisados após digestão parcial da bentonita pelo método de *aqua regia*.

Elemento	Concentração (mg.Kg⁻¹)
Al	56328,79
As	<0,5
Cd	<0,5
Co	<0,5
Cr	16,55
Cu	19,91
Fe	12676,42
Mn	137,53
Ni	<0,5
Pb	<0,5
V	8,19
Zn	11,49

3.3.1.5. Preparação e pré-tratamento

A preparação da bentonita para sua utilização nos ensaios passou pelo processo de separação granulométrica através da passagem da amostra por um crivo de malha 63µm obtendo-se, desta forma, a uniformização e seleção das partículas mais finas (silte e argila). Foi realizada, ainda, uma segunda separação granulométrica do material para separação das frações siltosa e argilosa, colocando-se cerca de 30g da fração menor que 63 µm em recipientes de 500 mL preenchidos com água ultrapura. Esses recipientes foram submetidos a um ciclo de ultrassom *VWR Ultrasonic Cleaner*, de forma a promover a separação homogênea dos grãos, e, depois, conduzidos à centrífuga *Hettich Zentrifugen, Rotanta 460R* com rotação a 500 rpm durante 13 minutos, para separação da fração argilosa (< 2µm) que representa o conjunto de partículas sobrenadante após o ciclo de centrifugação. O processo foi repetido três vezes de forma a obter uma mais completa separação entre as duas frações granulométricas. O produto resultante deste processo, composto pelas partículas de dimensão da argila, foi seco em banho de areia e estufa a 60°C. Depois de completamente seco, foi levemente moído em moinho de ágata a fim de se desagregar a amostra que se encontrava compactada após o aquecimento (Figura 3.13).

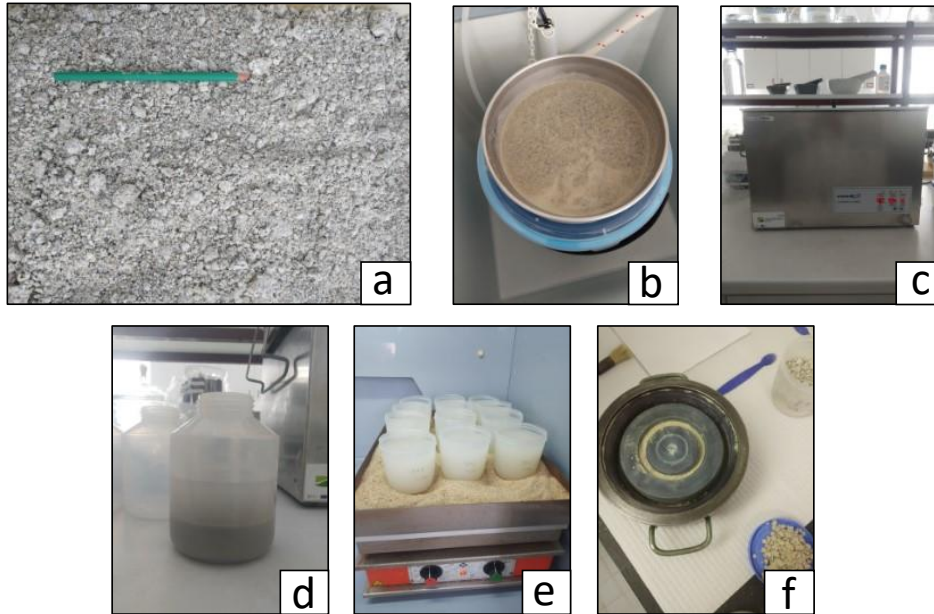


Figura 3. 13. Etapas da preparação da argila. a) amostra natural coletada; b) crivagem da amostra; c) equipamento ultrassom utilizado, VWR Ultrasonic Cleaner; d) amostra após centrifugação; e e) amostra em secagem em banho de areia; f) moinho de ágata utilizado na redução do tamanho das partículas.

3.3.1.5.1. Tratamento térmico

A fim de se avaliar a eventual melhoria na capacidade de adsorção dos elementos químicos desejados por bentonita calcinada, foi realizado o tratamento térmico por calcinação em um conjunto de amostras. Este procedimento pode trazer melhores resultados no processo da adsorção, visto que as propriedades das argilas bentoníticas se alteram quando submetidas a altas temperaturas. Isto ocorre em consequência das modificações na estrutura de suas camadas devido à desidratação e desidroxilação da argila, que passa a ter uma fase amorfa ou poderá apresentar determinado grau de cristalinidade. (Odom, 1984; Bojemueller *et al.*, 2001; Hollanders *et al.*, 2016; Lima *et al.*, 2016).

O tratamento térmico da bentonita foi realizado submetendo-se porções da argila em cadinhos de porcelana, que permaneceram em mufla a 500°C pelo período de 24 horas, apresentando uma nova coloração (Figura 3.14). Após esse período, foram colocadas em exsiccador até atingirem a temperatura ambiente, seguindo-se a sua moagem manual com auxílio de almofariz de ágata.



Figura 3. 14. Bentonita natural (esquerda) e após calcinação em mulfla a 500°C pelo período de 24 horas (direita).

3.3.2. Ferrihidrita

A ferrihidrita utilizada nos ensaios deste trabalho é um resíduo do tratamento passivo das águas de drenagem ácida da mina de Jales. A mina de Jales é uma antiga área mineira situada na região norte de Portugal que foi alvo da exploração de ouro desde os tempos romanos, tendo encerrado definitivamente suas atividades em 1993. Atualmente, a área encontra-se abandonada, o que não impede a presença de valores elevados de arsênio nos efluentes da região, provenientes da exploração anterior (Carvalho, 2011).

Desde 2006, o efluente das minas de Jales está inserido em um projeto de reabilitação ambiental, sendo conduzido a uma unidade de tratamento do tipo passivo, que promove sua neutralização e lhe confere alcalinidade. O processo de neutralização é uma técnica utilizada para minimizar o impacto de correntes ácidas nos ecossistemas e se caracteriza por um tratamento químico convencional em áreas de mineração cuja finalidade consiste no controle da acidez das águas a partir do uso de reagentes alcalinos com a consequente precipitação de íons metálicos na forma de hidróxidos e aumento do pH. Este procedimento permite a obtenção de efluentes com qualidade ambiental aceitável para reuso e correto descarte nos rios. Em Jales, este processo de neutralização da água ácida proveniente de uma galeria faz-se por contato com brita calcária. Através deste processo, forma-se por precipitação secundária, grandes quantidades de ferrihidrita a partir da oxidação do ferro ferroso (Fe^{2+}) dissolvido nas águas (Possa & Santos, 2003; Campaner & Luiz-Silva, 2009; Carvalho, 2011; Valente *et al.*, 2012).

3.3.2.1. Enquadramento geográfico e geológico da Mina de Jales

A mina de Jales está localizada junto à povoação de Campo de Jales, a cerca de 10 km da sede do concelho de Vila Pouca de Aguiar, no distrito de Vila Real e freguesia de Alfarela de Jales e Vreia de Jales, próximo à estrada nacional N112 (Figura 3.15).

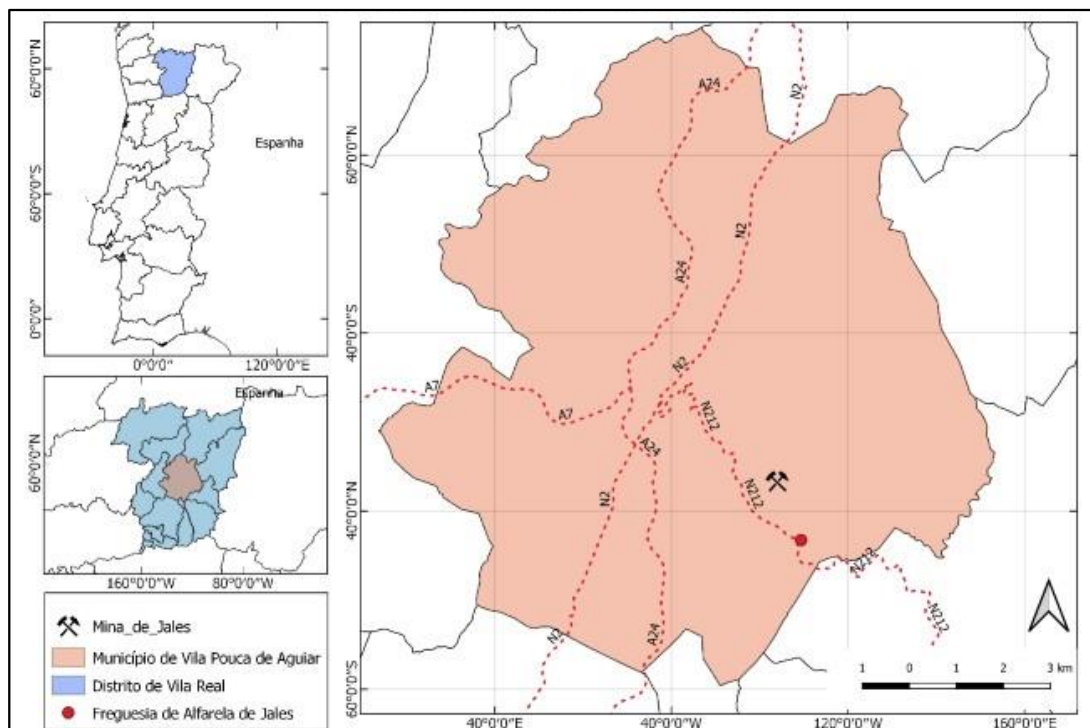


Figura 3. 15. Mapa de localização da Mina de Jales.

O norte de Portugal apresenta diversos jazigos primários de ouro, predominantemente do tipo filoniano com ganga quartzosa, sendo sua distribuição espacial associada a grandes zonas de cisalhamento dúctil. Inserido no limite da Zona Centro-Ibérica (ZCI), o setor de Jales apresenta afloramentos de rochas sedimentares do tipo *flysch* do Grupo do Douro, sobre a qual se sobrepõe em discordância quartzitos do Ordovícico e micaxistos siliciosos, além de granitos sintectônicos de duas micas que contatam com formações metassedimentares (Carvalho, 1979; Noronha & Ramos, 1993; Balsa & Teixeira, 2018; Martins, 2018).

O setor de Jales é atravessado por uma importante província auro-argentífera que engloba parte do NW da Península Ibérica, estando sua mineralização aurífera encaixada em granitos Variscos sin- a tardi-tectônicos e em rochas metassedimentares de fácies de xistos verdes de idade cambriana a devoniana, possivelmente relacionada com fluidos de origem magmática, estando associada a zonas de cisalhamento ou fraturas de tensão tardi-D3. Embora pouco frequentes, em Jales existem filões extensos com mais de 1000 m, entre os quais, destaca-se o filão do Campo, de direção NNE-SSW, localizado majoritariamente em granito de duas micas. Apresentando mais de 1 km de extensão, foi largamente explorado até os 620 metros (. A mineralização de Jales é acompanhada de sulfetos, em particular arsenopirita, cuja oxidação gera a drenagem ácida contaminante (Carvalho, 1979; Noronha & Ramos, 1993; Rosa, 2003; Balsa & Teixeira, 2018).

3.3.2.3. Preparação e pré-tratamento

3.3.2.3.1. Digestão parcial – Extração por *aqua regia*

A fim de se caracterizar a ferrihidrita quanto a sua composição, foi realizado o método da digestão parcial através da extração por *aqua regia*. O procedimento foi realizado de acordo com a metodologia para digestão parcial de sedimentos em micro-ondas da *United States Environmental Protection Agency* (EPA) (U.S. EPA, 2007).

Foram adicionados ao *liner* do micro-ondas 0,5 g da amostra de ferrihidrita seca e moída, onde permaneceram em contato com 1 mL de água ultrapura e 1 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) durante 24 horas com o intuito de destruir a matéria orgânica e, então, foram adicionados 2 mL de ácido clorídrico (HCl) e 5 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrados.

Os *liners* contendo as amostras e ácidos adicionados foram colocados no rotor do micro-ondas *Anton Paar Multiwave PRO*, onde permaneceram pelo período de 50 minutos em temperatura e pressão recomendados para digestão deste tipo de materiais. Após o arrefecimento das amostras, estas foram filtradas e transferidas para balão volumétrico de 25 mL, sendo então aferidos com água ultrapura.

As concentrações dos elementos pretendidos foram determinadas por análise em ICP-OES. As condições de operação do equipamento foram as mesmas das utilizadas na análise das águas de drenagem ácida e estão descritas no ponto 3.1.1.1. Os resultados, representados na Tabela 3.3, mostram que a ordem decrescente de concentração é representada por Fe > As > Mn > Zn > Cd > Pb > Cu > Ni, seguidos de Co, Cr e V com teores inferiores a 0,5 mg/Kg. Os elementos mais abundantes nas amostras são o As e Fe, representando 5,58% e 39,11%, respectivamente. Estes valores condizem com a mobilidade do As, seguida pela capacidade de fixação deste elemento por adsorção em hidróxidos e óxidos de ferro ou co-precipitação com íons metálicos (Violante *et al.*, 2007).

Tabela 3. 3. Concentração dos elementos em mg/Kg analisados após digestão parcial da ferrihidrita pelo método de *aqua regia*.

As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	V
55798,9	87,1	<0,5	<0,5	10,7	391157,5	793,2	0,9	55,2	281,9	<0,5

3.3.2.3.2. Lavagem do material

A fim de se extrair a maior parte dos metais não desejados e adsorvidos na ferrihidrita, foram realizados uma série de procedimentos que visassem a sua purificação. Inicialmente, foram realizados 6 ciclos de lavagem, a partir de uma solução preparada pela adição de 250 mL de água ultrapura a 5 g do precipitado de ferrihidrita. No início de cada ciclo, a mistura foi condicionada a banho ultrassom por 10 minutos e, posteriormente, centrifugada para a devida separação do material sólido e do sobrenadante após uma agitação a 3000 rpm por 10 minutos. O material sólido foi seco em banho de areia, moído em almofariz de ágata e reservado para futura utilização nos ensaios de coluna (Figura 3.16).

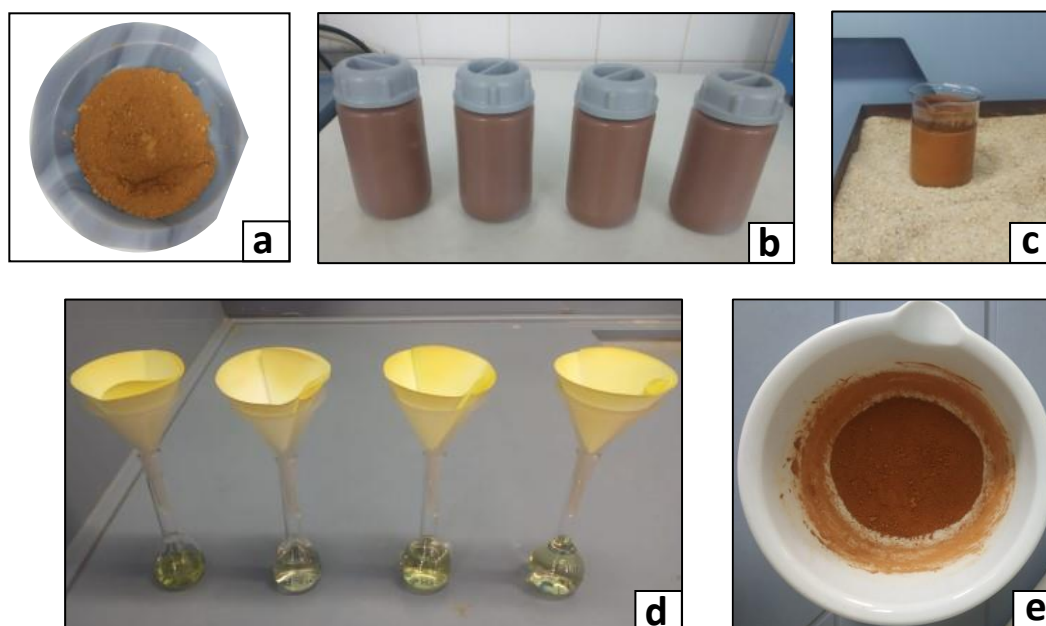


Figura 3. 16. Ciclos de lavagem da ferrihidrita. a) ferrihidrita in natura; b) solução composta por ferrihidrita e água ultrapura; c) ferrihidrita em banho de areia após ciclos de lavagem; d) filtração da solução contendo ferrihidrita após processo de digestão; e) ferrihidrita após secagem em estufa.

Para verificar a eficiência dos ciclos de lavagem na remoção de metais da ferrihidrita, foram analisadas as águas residuais do processo de lavagem após a centrifugação. Para tal, foram colhidas as águas dos ciclos 1, 3 e 6, as quais foram separadas em dois grupos. O primeiro foi apenas filtrado, enquanto o segundo foi digerido seguindo as mesmas etapas realizadas no processo da digestão para as águas ácidas da mina de São Domingos anteriormente descrito. Todas as amostras foram analisadas em ICP-OES para os elementos As, Cu, Fe, Mn e Zn (Tabela 3.4). As condições de operação do equipamento foram as mesmas das utilizadas na análise das águas de drenagem ácida e estão descritas no ponto 3.1.1.1.

Tabela 3. 4. Concentrações identificadas nas águas residuais provenientes da lavagem da ferrihidrita.

		As (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Zn (mg/L)
Filtradas	Ciclo 1	0,39	0,02	0,58	0,14	< 0,01
	Ciclo 3	0,40	0,02	1,44	0,09	< 0,01
	Ciclo 6	0,62	0,02	2,40	0,07	< 0,01
Digeridas	Ciclo 1	20,56	0,4	115,77	0,51	0,09
	Ciclo 3	23,42	0,36	141,51	0,55	0,12
	Ciclo 6	18,10	0,34	106,45	0,41	0,10

A análise dos resultados permite concluir que após os ciclos de lavagem, foram retiradas quantidades significativas de metais da ferrihidrita, principalmente dos elementos Fe e As associados a partículas de pequena dimensão que se mantiveram em suspensão nos ciclos de lavagem, na sua maioria de dimensão micrométrica e nanométrica, e que apenas passaram para a fase solúvel após digestão. Nas amostras em que apenas se fez filtração, estas partículas enriquecidas em metais deverão ter ficado, preferencialmente, retidas no filtro.

3.4. Metodologia experimental

Os ensaios para determinação da capacidade de adsorção de cada um dos materiais adsorventes e, para cada elemento selecionado, foram realizados em quatro etapas. A primeira consistiu em um ensaio prévio que determinasse qual o pH mais adequado a ser utilizado nas etapas seguintes. Seguiram-se, então, os ensaios em série, que consistiram nos ensaios cinético e de equilíbrio. Por fim, foi realizado o ensaio de coluna em leito fixo.

À exceção do ensaio da coluna em leito fixo, as soluções utilizadas nos ensaios foram preparadas de forma a serem o mais semelhante possível em termos de concentrações de elementos, às encontradas na amostra PAT 7 (Tabela 3.5).

Tabela 3. 5. Concentração dos elementos As, Cu, Fe, Mn e Zn na amostra PAT 7. As soluções monoelementares produzidas para a realização dos ensaios em série apresentam as mesmas concentrações.

Elemento	Concentração (mg.L ⁻¹)
As	32,3
Cu	536,0
Fe	8895,3
Mn	16,4
Zn	309,3

3.4.1. Determinação do pH mais adequado à adsorção nos geomateriais selecionados

Um ensaio prévio foi realizado separadamente para cada elemento e material adsorvente, a partir da agitação de 0,4 g de amostra com 40 mL de cada solução monoelementar em diferentes valores de pH durante 24 horas em agitador orbital a 250 rpm, em pequenos frascos de 100 mL (Figura 3.17). A escolha dos valores de pH a testar neste ensaio prévio foi determinada pelas condições reais da mina de São Domingos, e, por isso, foi escolhido o pH de aproximadamente $2,0 \pm 0,5$ para o primeiro conjunto de experimentos. O segundo pH seria baseado em um ambiente neutro e por isso optou-se por realizar os ensaios em pH de aproximadamente $7,0 \pm 0,5$. As soluções tiveram seus pH's reajustados utilizando-se amônia para elevar os valores, quando necessário; ácido nítrico para reduzir os valores nas soluções de Cu, Fe, Mn e Zn, e ácido clorídrico nas soluções de As, respeitando assim a matriz ácida dos padrões monoelementares utilizados para a elaboração das soluções.

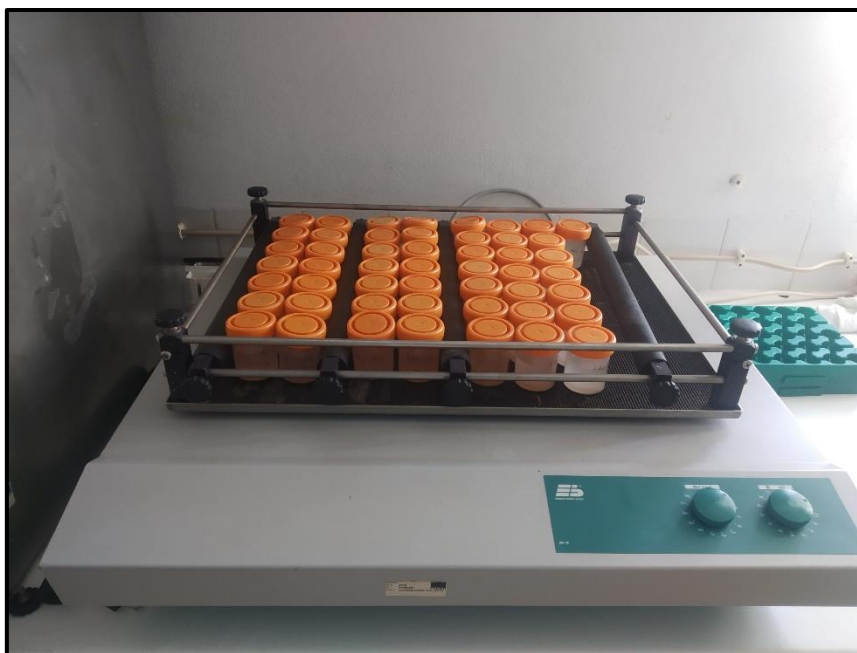


Figura 3. 17. Agitador orbital *Edmund Bühler GmbH* com os recipientes contendo a solução e os materiais adsorventes.

As concentrações finais das soluções foram analisadas em ICP-OES. As condições de operação do equipamento foram as mesmas das utilizadas na análise das águas de drenagem ácida e estão descritas no ponto 3.1.1.1.

Este procedimento teve como principal objetivo identificar o pH com melhores resultados no processo de adsorção para cada elemento entre os selecionados e para cada material adsorvente, que seria então utilizado nos ensaios seguintes.

3.4.2. Estudos de adsorção em série

3.4.2.1. Ensaios cinéticos

A avaliação da cinética de adsorção foi realizada para cada íon individualmente, através da agitação dos geomateriais adsorventes com as soluções sintéticas com as mesmas concentrações dos elementos encontradas nas águas da Mina de São Domingos. Para este ensaio foi estabelecida a concentração de 10g/L de material adsorvente, utilizando-se recipientes que continham 0,4 g de bentonita ou ferrihidrita e 40 mL de solução monoelementar. O pH das soluções foi ajustado para o valor que mostrou resultados mais interessantes relativamente à capacidade de adsorção dos materiais estudados. Estes recipientes permanecerem em agitador orbital em velocidade de 225 rpm a temperatura ambiente em diferentes intervalos de tempo: 0,5h; 1h; 2h; 3h; 5h; 8h; 12h e 24h. Ao final de cada intervalo de tempo, as amostras foram filtradas e analisadas em ICP-OES. As condições de operação mantiveram-se iguais às das restantes análises. A partir das concentrações encontradas, foi calculada a capacidade de adsorção de cada material para cada elemento, de acordo com a equação:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{Equação 3.2})$$

em que C_0 (mg.L^{-1}) é a concentração inicial de cada elemento na solução; C_t (mg.L^{-1}) é a concentração de cada elemento na fase líquida no tempo t (min); V (L) é o volume de solução utilizado e m (g) a quantidade de material adsorvente.

A porcentagem de remoção ($\%_{rem}$) foi calculada de acordo com a equação:

$$\%_{rem} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 3.3})$$

em que C_0 é a concentração inicial e C_t a concentração no tempo t .

Foram utilizados dois diferentes modelos no tratamento das curvas cinéticas: os modelos de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem. A cinética de adsorção segundo o modelo da pseudoprimeira ordem seguiu a seguinte equação:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{Equação 3.4})$$

onde, q (mg.g^{-1}) é a capacidade de adsorção no tempo t (h), q_e (mg.g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio e K_1 é a constante cinética de pseudoprimeira ordem.

Para a determinação da capacidade de adsorção pelo modelo da pseudossegunda ordem, foi utilizada a equação:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Equação 3.5})$$

onde, q (mg/g) é a capacidade de adsorção no tempo t (h), q_e (mg/g) é a capacidade de adsorção no equilíbrio e K_2 é a constante cinética de pseudossegunda ordem. Os dados de ambos os modelos foram ajustados por regressão não linear.

3.4.2.2. Ensaios de Equilíbrio

Para o processo realizado nos testes de equilíbrio foram utilizados recipientes que continham 0,4 g de material adsorvente em contato com 40 mL de solução monoelementar em diferentes concentrações. Os recipientes permaneceram em agitador orbital a temperatura ambiente por 24 horas, tempo selecionado após realização dos ensaios cinéticos e, portanto, considerado suficiente para o processo de adsorção entrar em equilíbrio. As concentrações utilizadas foram obtidas a partir da diluição das soluções monoelementares utilizadas no ensaio cinético em 2, 5, 10 e 20 vezes.

Decorridas as 24 horas, as soluções foram filtradas e posteriormente analisadas em ICP-OES, sob as mesmas condições de trabalho utilizadas nas análises anteriores. A capacidade de adsorção de cada material para cada elemento no equilíbrio foi calculada de acordo com a equação (3.1) indicada nos ensaios cinéticos. As isotermas de equilíbrio foram criadas a partir destes dados com a aplicação do modelo de Langmuir e do modelo de Freundlich.

A equação para o modelo de Langmuir utilizada para a obtenção da isoterma de equilíbrio foi a seguinte:

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Equação 3.6})$$

em que q_e representa a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio; q_{\max} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a concentração máxima de adsorção; K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) a constante de interação entre adsorvato e adsorvente; e C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) a concentração do adsorvato no equilíbrio.

Já a equação da isoterma descrita pelo modelo matemático de Freundlich aqui utilizada foi a forma linearizada:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Equação 3.7})$$

em que q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) representa a quantidade de soluto adsorvido por grama de material adsorvente; C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) é a concentração do adsorvato no equilíbrio; n é a constante de Freundlich e K_F a constante da capacidade de adsorção de Freundlich. Os ajustes de Langmuir e Freundlich foram obtidos por regressão não linear.

3.4.3. Testes de adsorção em coluna de leito fixo

Para a realização do ensaio da coluna de leito fixo, foram utilizadas colunas cilíndricas de 43 cm de altura e 4,6 cm de diâmetro. A configuração de cada coluna incluiu a base preenchida com areia até os 3 cm de altura aos quais sobrepuseram-se cerca de 5 cm do material adsorvente seco (Figura 3.18), totalizando duas colunas preenchidas com argila bentonítica e duas preenchidas com ferrihidrita. Diferente dos ensaios anteriores, nesta etapa não foram utilizadas soluções sintetizadas em laboratório, mas a água real da Mina de São Domingos coletada no ponto de amostragem PAT 7.

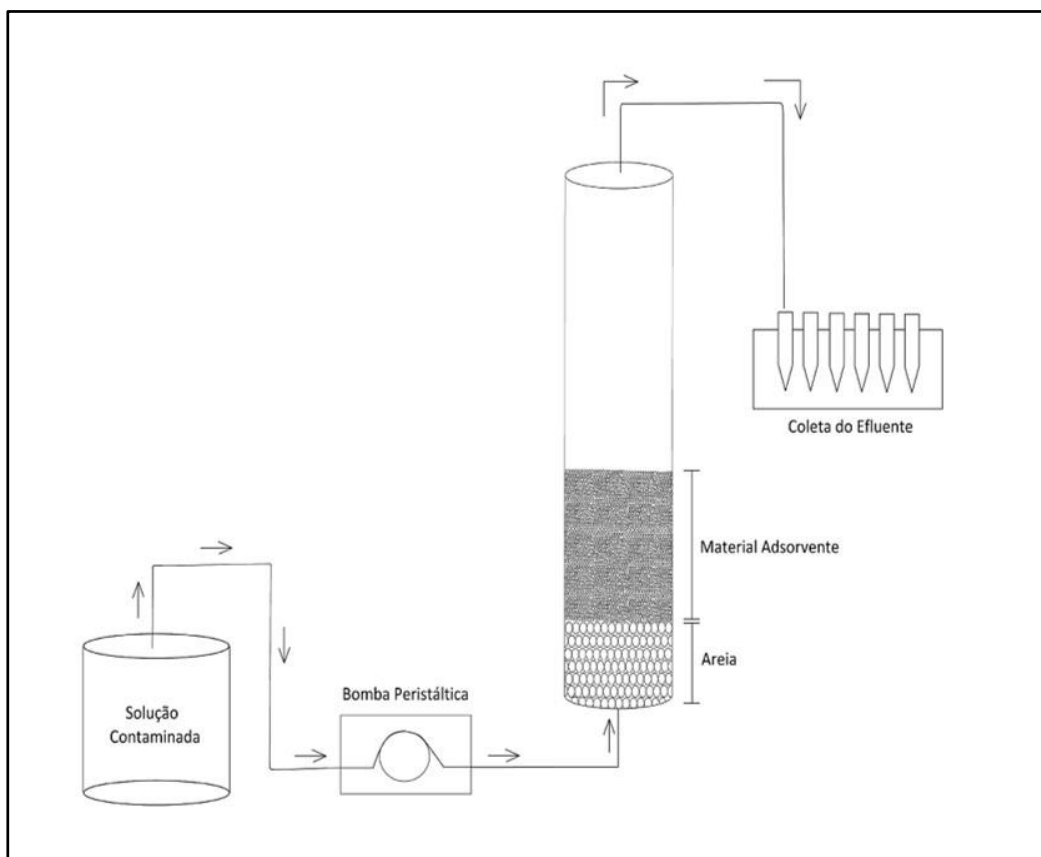


Figura 3. 18. Esquema simplificado das colunas de leito fixo.

Uma bomba peristáltica foi utilizada para conduzir a solução contaminada dos recipientes às colunas preenchidas com o material adsorvente em um fluxo ascendente através de tubos de 2 mm a uma velocidade de 13 rpm, conferindo uma vazão de 4 mL/min. A figura 3.19 mostra as colunas já preenchidas e ligadas à bomba peristáltica. Por cada uma das colunas percolaram cerca de 5 litros da água ácida proveniente da Mina de São Domingos, porém o pH das águas foi ajustado para se adequar às melhores condições encontradas nos testes cinético e de equilíbrio. Assim, a água de drenagem ácida mineira (DAM) a ser percolada nas colunas que continham ferrihidrita foi mantida exatamente como encontrada, com pH no valor de 1,9; enquanto a DAM a ser percolada nas colunas preenchidas com argila bentonítica teve seu pH ajustado para se aproximar do estado neutro, porém evitando que ocorresse a precipitação de seus elementos, atingindo, portanto, o valor máximo de 5,8. A figura 3.19 mostra o ensaio. À medida que passava através dos materiais adsorventes, a solução ascendia através do tubo, sendo recolhida para posterior análise por ICP.

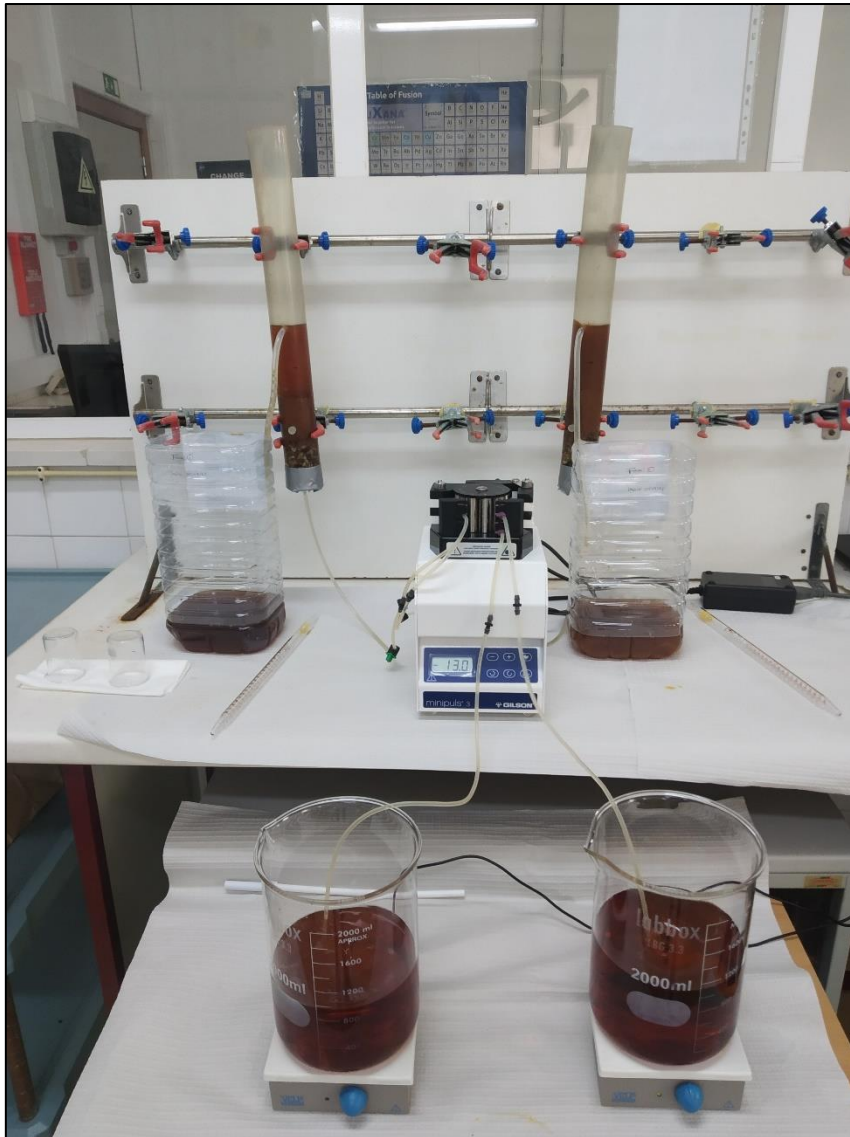


Figura 3. 19. Ensaio de adsorção em colunas preenchidas por ferrihidrita.

Capítulo 4

4. Resultados e discussões

4.1. Caracterização físico-química das águas da Mina de São Domingos

4.1.1. Parâmetros físico-químicos

A análise dos parâmetros medidos *in situ* evidencia o grande impacto ambiental desencadeado pela atividade mineira na região (Tabela 4.1). O local de amostragem denominado PAT 7 surge como principal foco de contaminação entre os pontos estudados, apresentando valores extremos quando comparados a outros pontos amostrados no complexo mineiro.

Tabela 4. 1. Parâmetros analisados *in situ* em cinco pontos diferentes ao longo da principal linha de drenagem ácida da Mina de São Domingos.

	Temperatura (°C)	pH	CE (µS/cm)	Eh (mV)	TDS (mg/L)
PAT 3	20,2	2,66	2473	527	1212
PAT 5	19,8	2,71	3023	508	1482
PAT 6	20,2	3,48	1452	440	712
PAT 7	18,5	2,00	16840	469	8251
PAT 9-10	18,8	2,58	3371	542	1653

Relativamente ao pH, as águas coletadas revelaram ambientes bastante ácidos, tendo os valores variado entre 2,00 (PAT 7) e 3,48 (PAT 6). Quanto à condutividade elétrica, o valor mínimo encontrado foi de 1452 µS/cm em PAT 6, valor cerca de dez vezes menor ao encontrado em PAT 7 (16840 µS/cm). Pode-se notar que os valores mais baixos para pH e mais elevados para condutividade elétrica são justamente aqueles encontrados nas lagoas, onde há a estagnação das águas e, portanto, maior concentração dos lixiviados. Em contrapartida, nota-se a atenuação destes valores à medida que a drenagem ácida mineira (DAM) flui ao longo da linha de drenagem ácida principal, refletindo o efeito da diluição e outros processos de depuração natural, o que pode ser observado pela comparação entre os pontos PAT 3 e PAT 6.

O parâmetro Eh apresentou pouca variação entre os diferentes pontos de amostragem, com valores entre 440 e 542 mV, valores característicos de ambientes oxidantes. Estes dados podem estar relacionados com os baixos valores de pH associados às reações de oxidação envolvendo sulfetos minerais. O pH e o Eh são parâmetros fundamentais nos processos geoquímicos de solubilização de metais pesados, visto que a solubilidade e a taxa de dissolução de muitos minerais são fortemente dependentes do pH (Langmuir, 1997).

O teor de sólidos dissolvidos (TDS), que avalia a quantidade das substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas nas águas, mostra valores elevados principalmente no ponto PAT 7, cujo valor foi de 8251 mg/L. De entre os pontos amostrados, apenas em PAT 6

o resultado obtido esteve abaixo dos 1000 mg/L o que demonstra, mais uma vez, o efeito da diluição da água ao longo da linha de drenagem ácida.

4.1.2. Concentração de elementos potencialmente tóxicos em forma dissolvida e total nas águas

As rochas primárias e seus minerais associados passam por processos que resultam na mobilização e redistribuição de componentes químicos e minerais, além de uma reorganização e recristalização em novos minerais. Entre os processos que mais afetam a química das águas dos rios está o intemperismo químico, visto que a concentração dos elementos dissolvidos nas águas é proveniente da dissolução dos minerais através do contato entre a água e os materiais geológicos, geralmente envolvendo a acidez associada às águas e o oxigênio (O_2) atmosférico nos materiais parentais. A estabilidade dos íons na solução aquosa é proporcionada pela formação de íons hidratados devido à atração dos cátions às extremidades negativas das moléculas polares da água gerando arranjos relativamente estáveis (Freeze & Cherry, 1979; Langmuir, 1997; Siegel, 2002).

Alterações nas condições de oxi-redução podem levar à liberação de elementos potencialmente tóxicos no meio ambiente. Fatores como pH, potencial redox e temperatura, frequentemente estimulados por processos bacterianos, determinam a forma química com que esses elementos serão introduzidos no meio ambiente ao afetarem a solubilidade, mobilização e a precipitação/deposição dos metais potencialmente tóxicos. A escavação de minérios, assim como o processo de extração de metais aumentam a exposição de minerais de sulfeto, que podem oxidar, aumentando as concentrações de SO_4^{2-} , H^+ e metais dissolvidos nas águas de drenagem. A maioria dos elementos metálicos são muito solúveis em solução ácida, podendo ser precipitados como óxidos ou hidróxidos com o aumento do pH (Rose *et al.*, 1979; Siegel, 2002; Jambor *et al.*, 2003; Eby, 2004).

Os teores dissolvidos e totais dos elementos que ocorrem nas águas ácidas da Mina de São Domingos em concentrações acima dos valores considerados tóxicos para o meio ambiente, arsênio (As), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn), foram determinados a partir da leitura das amostras em ICP-OES. Foram identificadas diferentes proporções nas concentrações dos elementos nos pontos de amostragem (Tabela 4.2), sendo que para os teores dissolvidos a ordem decrescente de concentração foi a seguinte:

PAT 3 → Fe > Cu > Mn > Zn > As;

PAT 5 → Fe > Cu > Zn > Mn > As;

PAT 6 → Fe > Mn > Zn > Cu > As;

PAT 7 → Fe > Cu > Zn > As > Mn;

PAT 9-10 → Fe > Zn > Cu > Mn > As.

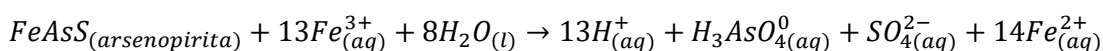
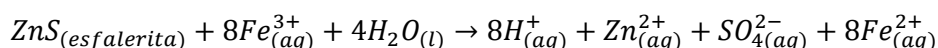
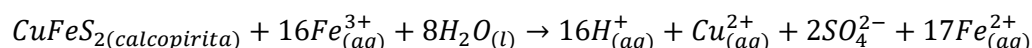
Tabela 4. 2. Concentrações dissolvidas e totais de As, Cu, Fe, Mn e Zn pontos de coleta de água na drenagem na Mina de São Domingos.

		PAT 3	PAT 5	PAT 6	PAT 7	PAT 9-10
As (mg/L)	Dissolvido	< 0,05	< 0,05	< 0,05	32,29	1,1
	Total	< 0,05	< 0,05	< 0,05	15,68	0,53
Cu (mg/L)	Dissolvido	4,73	9,86	2,96	536,04	11,26
	Total	5,33	11,05	3,2	152,84	11,92
Fe (mg/L)	Dissolvido	8,97	51,06	8,44	8895,31	109,26
	Total	11,09	59,51	12,27	2365,91	116,32
Mn (mg/L)	Dissolvido	3,12	6,4	3,88	16,38	7,14
	Total	3,38	7,02	3,51	7,16	7,63
Zn (mg/L)	Dissolvido	2,79	8,61	3,46	309,29	19,47
	Total	3,74	9,65	3,42	82,78	20,52

As concentrações relevantes de As, Cu, Fe, Mn e Zn são compatíveis com a paragênese da mineralização da região, representada, entre outros, por pirita (FeS₂), esfarelita (ZnS), galena (PbS) e arsenopirita (FeAsS), que compõem os depósitos de minérios da região, como os numerosos jazigos de sulfetos maciços polimetálicos com enriquecimento em Cu e Zn e jazidas estratiformes de Mn, além das estruturas filonianas de Cu (Carvalho, 1971; Oliveira & Silva, 2007).

Nota-se que, apesar das diferenças nas concentrações, o Fe é o elemento dominante em todos os pontos de amostragem. A alta concentração deste elemento nas águas coletadas é fundamentada pelos elevados teores nas fontes e pela elevada solubilidade do Fe²⁺ em meio ácido. Poderá ainda estar relacionado à capacidade de mobilização do Fe e redistribuição durante o intemperismo químico das rochas encaixantes, processo responsável pela fonte primária do Fe na hidrosfera (Langmuir, 1997; Jambor *et al.*, 2003).

A presença dos elementos As, Cu e Zn está relacionada com os sulfetos metálicos que, ao sofrerem dissolução oxidativa por meio de reações com O₂ ou Fe³⁺, liberam metais e íons de hidrogênio (H⁺). Apesar de a pirita ser o principal mineral de sulfeto, outros minerais como calcopirita (CuFeS₂), esfarelita ((Zn, Fe)S) e arsenopirita (FeAsS), atuam como fontes potenciais de metais nas águas. A oxidação desses minerais ocorre segundo as seguintes reações (Jambor *et al.*, 2003):



Sob a maioria das condições de oxidação-redução, os metais de transição, entre eles Cu, Fe, Mn e Zn, ocorrem em solução como espécies catiônicas divalentes ou

trivalentes. A pHs elevados, a adsorção se torna um importante processo na remoção efetiva desses elementos da solução para as partículas coloidais e sedimentos, formando hidróxidos insolúveis. Porém, a baixos valores de pH, a adsorção é desprezível, mantendo os elementos em solução (Eby, 2004).

Os teores totais do Cu, Fe, Mn e Zn nas águas, obtidos através da solubilização do material particulado nas águas coletadas e quantificados por ICP-OES, não apresentaram diferenças significativas quando comparadas às concentrações encontradas nas águas filtradas, o que é justificado pelas condições ácidas do ambiente, nas quais a maioria dos metais não é adsorvida por oxihidróxidos e partículas minerais. Assim, esses metais permanecem em solução, levando a quantidades significativas de metais pesados na drenagem. Para estes elementos, um aumento subsequente do pH levaria a uma diminuição da solubilidade do ferro e à formação de oxidróxidos, aumentando a capacidade sorvente das partículas na água para os íons metálicos (Eby, 2004). A amostra PAT-7 tem um padrão de comportamento distinto das restantes amostras no que diz respeito à razão entre os teores dissolvidos e totais, para todos os metais, particularmente para o Cu, Fe e Zn que apresentam concentrações superiores na fração dissolvida. Esta diferença poderá estar relacionada com dois fatores: (1) pela maior acidez encontrada, o que permitiu a solubilização completa destes 3 elementos e (2) pela elevada quantidade de partículas em suspensão, possivelmente com composição química empobrecida nestes elementos, as quais, ao serem digeridas, tiveram um efeito de diluição na solução final, o que poderá justificar os mais baixos teores destes elementos na fracção total.

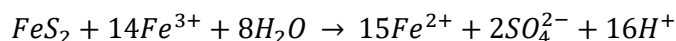
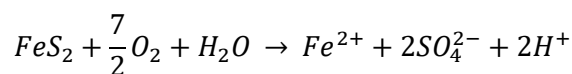
O As difere dos metais de transição por ocorrer em solução como espécies carregadas negativamente. Sendo assim, sob condições de oxidação, este elemento ocorre no estado As^{+5} , podendo ocorrer em solução como $H_2AsO_4^-$ e $H_2AsO_4^{2-}$. Quando carregado negativamente em solução, a adsorção para este elemento aumenta com o declínio do pH. As espécies de arseniato (As^{+5}) formam complexos de esfera interna na superfície de oxihidróxidos de ferro e são fortemente adsorvidas perto do pH neutro, enquanto as espécies de arsenito (As^{+3}) são apenas fracamente adsorvidas em todos os valores de pH (Eby, 2004).

4.1.3. Concentração de sulfatos

O enxofre (S) está entre os componentes relativamente abundantes nas águas naturais. A forma assumida por esse elemento em solução varia amplamente em função do pH e do Eh. É relativamente insolúvel em soluções ácidas, podendo precipitar sob condições de oxidação intermediárias (Rose *et al.*, 1979). Nas águas naturais, o enxofre existe em quatro espécies aquosas: HSO_4^- , SO_4^{2-} (sulfato), $H_2S_{(aq)}$ (sulfeto) e HS^- , das quais as duas últimas apenas ocorrem sob fortes condições redutoras e $H_2S_{(aq)}$ corresponde à espécie dominante em condições ácidas. Em geral, a mobilidade do sulfato é determinada por processos de troca aniônica e absorção biológica, sendo comumente adsorvidos por óxidos de alumínio e ferro em pH baixo, podendo ainda, sob condições fortemente redutoras, favorecer a precipitação de minerais de ferro (Eby, 2004).

A fonte antropogênica de sulfatos nas águas naturais está relacionada com as drenagens ácidas mineiras (Eby, 2004). A entrada dos sulfatos nas águas ocorre pelo processo de oxidação de sulfetos. A oxidação da pirita (FeS_2), sulfeto mineral mais abundante na crosta terrestre, ocorre primeiramente na superfície exposta, onde o enxofre pirítico com carga formal (-1) é oxidado a sulfato (+6) e o ferro ferroso é liberado para solução. Além disso, há a liberação de íons de hidrogênio, o que aumenta a acidez

das águas. Na presença de um agente oxidante, são possíveis duas reações redox gerais da pirita (Langmuir, 1997):



As concentrações de sulfato determinadas, estão na Tabela 4.3. A análise desses resultados demonstra pouca variação entre os valores encontrados nas amostras totais e filtradas, o que sugere que a maioria do sulfato encontrado nas águas ácidas encontra-se dissolvida e apenas uma pequena quantidade está associada a componentes sólidos presentes nas águas. Os teores de sulfatos obtidos estão relacionados com os valores encontrados para o pH, visto que há aumento da acidez durante a formação do sulfato. A amostra PAT 6, que apresentou a menor concentração de sulfato (3,04 mg/L) é, por sua vez, a que apresenta maior valor de pH (3,48). Por outro lado, a maior concentração de sulfato, identificada no ponto PAT 7 (5,50 mg/L), corresponde ao menor valor de pH encontrado na região.

Tabela 4. 3. Teores de sulfato determinados nas amostras total e filtrada das águas de drenagem ácida da Mina de São Domingos.

		Sulfatos (mg/L)
PAT 3	Total	3,64
	Filtrada	3,65
PAT 5	Total	4,04
	Filtrada	3,96
PAT 6	Total	3,10
	Filtrada	3,04
PAT 7	Total	5,32
	Filtrada	5,50
PAT 9-10	Total	4,23
	Filtrada	3,98

4.2. Caracterização da capacidade de adsorção de elementos potencialmente tóxicos pelos geomateriais

4.2.1. Determinação do pH mais adequado à adsorção nos geomateriais

Os resultados dos testes realizados para a determinação dos valores de pH mais adequados à adsorção dos elementos nos materiais selecionados e que seriam utilizados nos ensaios seguintes (cinéticos, de equilíbrio e de coluna), estão representados em gráficos para cada elemento químico. Os gráficos apresentam as concentrações iniciais e finais após 24 horas de agitação com os geomateriais

ferrihidrita, bentonita e bentonita calcinada, para três diferentes valores de pH (pH 2, 5 e 7). As concentrações obtidas estão representadas na tabela 1 do Anexo.

No ensaio relativo ao As, a ferrihidrita foi o material que apresentou as maiores taxas de adsorção, o que pode estar relacionado com a atração eletrostática entre os oxianions de As e uma eventual carga positiva na superfície dos óxidos de ferro. Associado a isto, há a elevada afinidade química entre os As e o Fe, principal elemento da composição da ferrihidrita. Os valores apresentados foram de aproximadamente 86% de remoção em pH 2, 61% de remoção em pH 5 e 32% de remoção em pH 7. A diminuição da adsorção com o aumento do pH está relacionada à competição pelos locais de adsorção entre o grupo hidroxila (OH^-) e as espécies As(V) , que constituem as principais formas dos oxianions de As. Após agitação com as argilas natural e calcinada nos três valores de pH pré-determinados, a concentração de As nas soluções manteve-se praticamente inalterada, o que se deve às cargas negativas presentes na superfície das argilas, que afastam os complexos aniônicos formados pelo As (Figura 4.1).

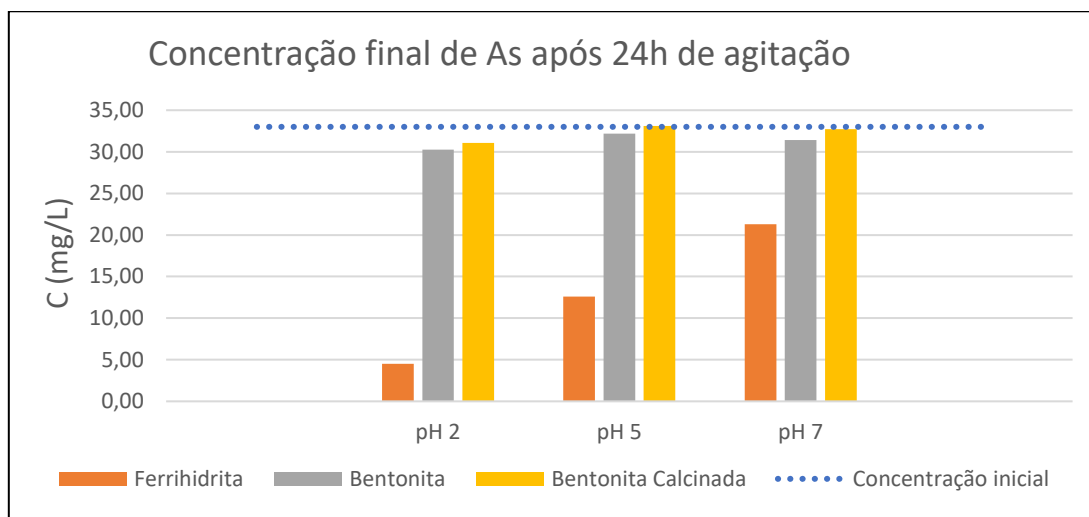


Figura 4. 1. Gráfico indicando as concentrações finais de As após 24 horas de agitação da solução monovalente em contato com os materiais ferrihidrita, bentonita e bentonita calcinada em valores de pH aproximados de 2, 5 e 7.

O elemento Cu foi eficientemente adsorvido por todos os materiais em pH próximo ao neutro, apresentando taxas de remoção acima de 99%. Porém, em ambientes mais ácidos, as taxas de adsorção não foram significativas (Figura 4.2). Em relação ao Fe, nenhum material se mostrou eficiente. As soluções monoelementares continuaram a apresentar elevadas concentrações após agitação com os três materiais para todos os valores de pH (Figura 4.3).

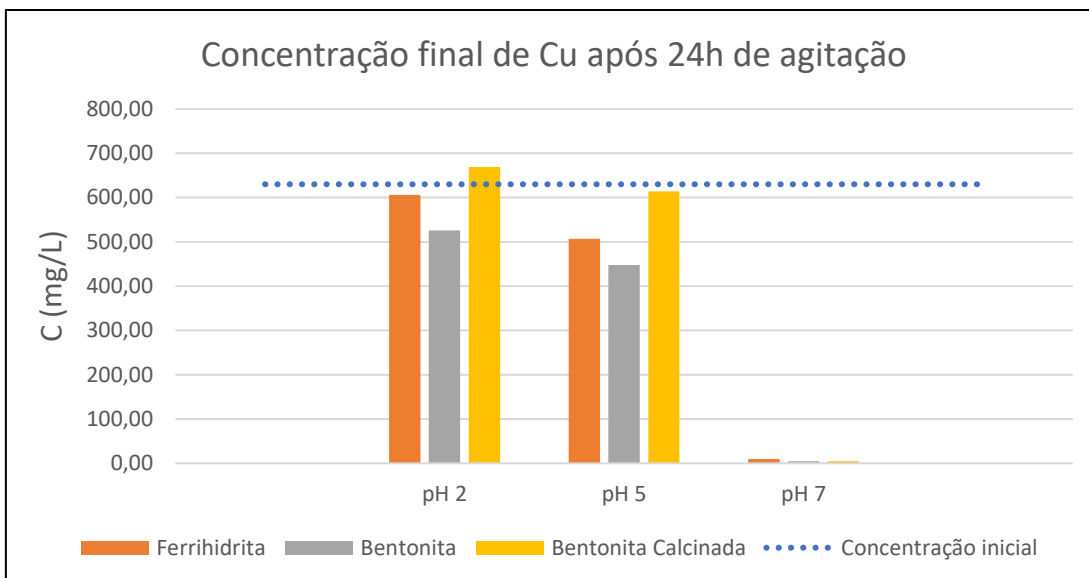


Figura 4. 2. Gráfico indicando as concentrações finais de Cu após 24 horas de agitação da solução monovalente em contato com os materiais ferrihidrita, bentonita e bentonita calcinada em valores de pH aproximados de 2, 5 e 7.

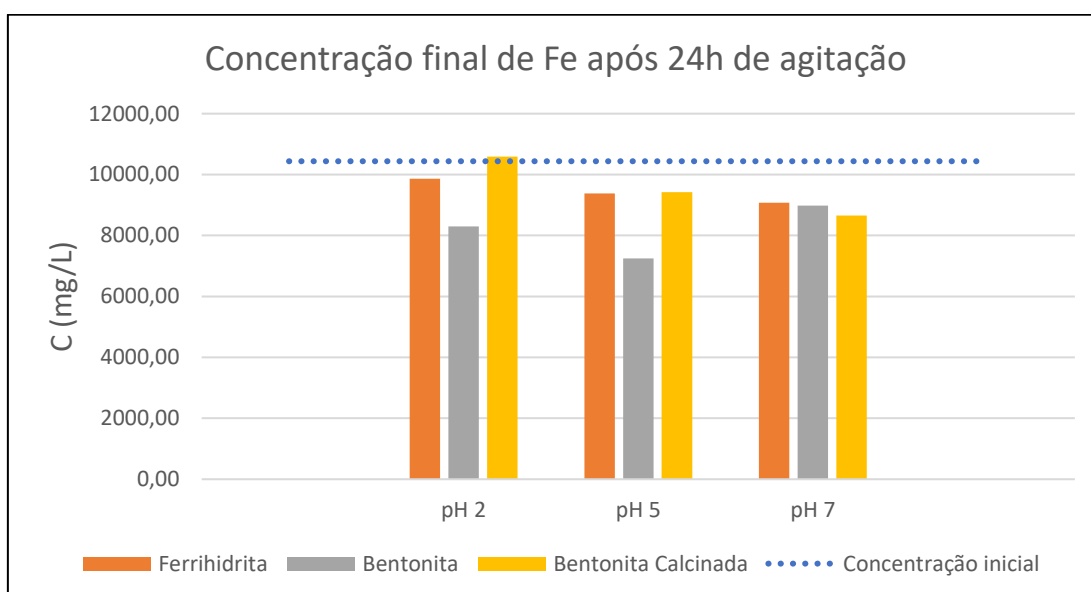


Figura 4. 3. Gráfico indicando as concentrações finais de Fe após 24 horas de agitação da solução monovalente em contato com os elementos ferrihidrita, bentonita e bentonita calcinada em valores de pH aproximados de 2, 5 e 7.

O ensaio relativo ao Mn apresentou bons resultados em diferentes valores de pH e materiais utilizados. Em pH 2, a bentonita natural foi o material que obteve os maiores valores de adsorção quando comparada a outros materiais: houve remoção de 86% do manganês presente na solução, enquanto a argila calcinada adsorveu cerca de 50% deste elemento e a ferrihidrita aproximadamente 20%. Os melhores resultados, porém, ocorreram nos valores mais altos de pH. Nestes casos, ferrihidrita e bentonita natural adsorveram mais de 90% do manganês, enquanto a bentonita com tratamento térmico apresentou remoção de cerca de 70% (Figura 4.4).

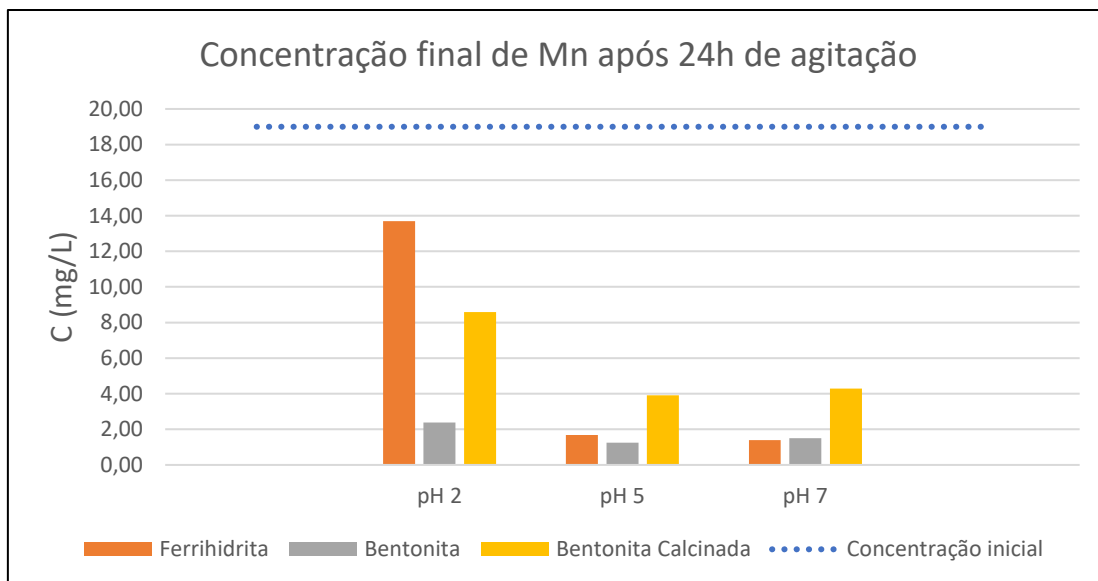


Figura 4. 4. Gráfico indicando as concentrações finais de Mn após 24 horas de agitação da solução monovalente em contato com os elementos ferrihidrita, bentonita e bentonita calcificada em valores de pH aproximados de 2, 5 e 7.

O elemento Zn não apresentou resultados muito significativos em sua remoção. Em solução com pH neutro foram encontradas as maiores taxas de remoção: 42%, 60% e 68% para ferrihidrita, bentonita calcificada e bentonita natural, respectivamente. As soluções com valores de pH aproximados de 2 e 5 apresentaram taxas de remoção abaixo de 46% (Figura 4.5).

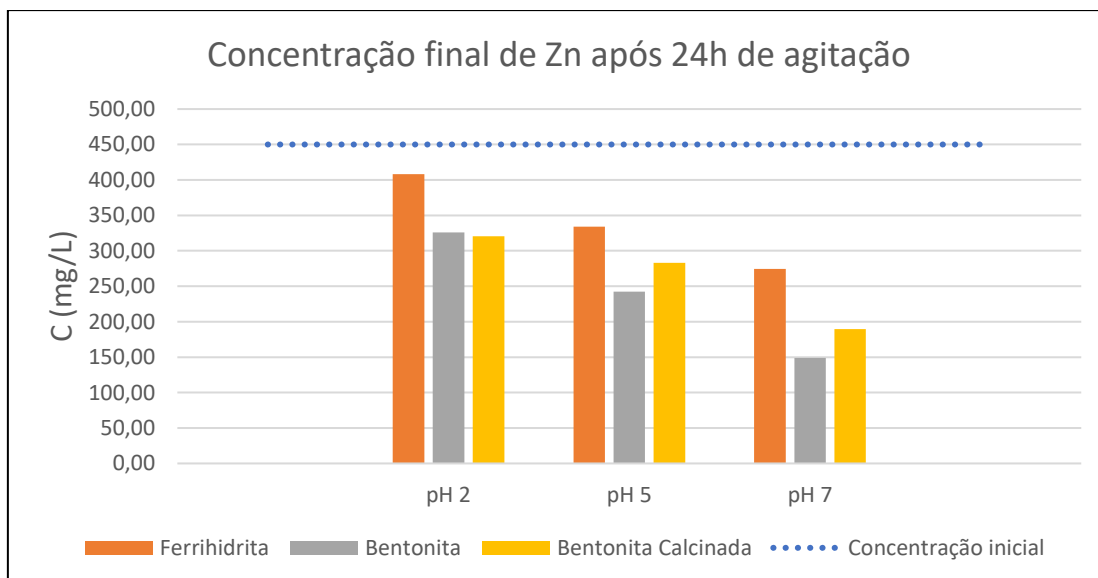


Figura 4. 5. Gráfico indicando as concentrações finais de Zn após 24 horas de agitação da solução monovalente em contato com os elementos ferrihidrita, bentonita e bentonita calcificada em valores de pH aproximados de 2, 5 e 7.

À exceção do As, as taxas de remoção foram mais elevadas nas soluções que apresentam valores de pH mais altos. Isto se deve à tendência dos cátions metálicos

permanecerem dissolvidos em solução em ambientes ácidos, o que dificulta a adsorção destes elementos. Quanto à relação dos elementos químicos com os materiais adsorventes, o As apresentou resultados significativos apenas quando em contato com a ferrihidrita. Em contato com as argilas, os resultados pouco se alteravam. Diferentemente, os elementos Cu, Fe, Mn e Zn obtiveram, em sua maioria, melhores resultados com a argila bentonítica natural.

A relação dos cátions metálicos com a bentonita é explicada pela atração eletrostática entre estes e a carga negativa encontrada na superfície das argilas, proveniente da substituição isomórfica em seus arranjos cristalinos que aumentam a sua eletronegatividade e, conseqüentemente, a sua capacidade de atração de cargas positivas. Enquanto isso, os óxidos e hidróxidos de ferro dependem do pH para a criação e definição do tipo de suas cargas superficiais. Em ambientes ácidos, uma superfície positiva é criada pela adsorção do H⁺ em solução, o que pode ter favorecido a adsorção do As em pH 2, já que o As tende a formar oxiânions.

Após análise das taxas de remoção (Tabela 4.4), foram avaliados quais os materiais, elementos e valores de pH mais vantajosos à adsorção e seriam utilizados na execução dos ensaios cinético, de equilíbrio e de coluna de leito fixo. Optou-se por não utilizar a argila calcinada nos ensaios seguintes devido aos resultados pouco expressivos. Pelo mesmo motivo, o elemento Fe não foi mais utilizado.

Tabela 4. 4. Taxas de remoção dos elementos As, Cu, Fe, Mn e Zn pelos materiais ferrihidrita, bentonita natural e calcinada, para os valores de pH 2, 5 e 7.

		% remoção				
		As	Cu	Fe	Mn	Zn
pH 2	Ferrihidrita	86,1	4,0	5,5	20,2	11,8
	Bentonita	6,7	16,7	20,5	86,1	29,5
	Bentonita Calcinada	4,3	0,0	0,0	50,0	30,7
pH 5	Ferrihidrita	63,2	16,5	10,1	90,9	26,9
	Bentonita	6,00	26,3	30,5	93,3	47,0
	Bentonita Calcinada	3,3	0,0	9,7	79,0	38,1
pH 7	Ferrihidrita	32,6	99,7	13,1	91,2	42,0
	Bentonita	0,5	99,9	13,9	90,5	68,6
	Bentonita Calcinada	0,0	99,9	17,0	73,1	60,0

Devido às condições apresentadas, verificou-se que a solução ácida era a mais indicada para a adsorção do As, assim como a utilização da ferrihidrita como material adsorvente. Enquanto isso, valores de pH mais próximos ao neutro eram mais vantajosos na remoção dos elementos Cu, Mn e Zn, que obtiveram bons resultados com a utilização de ambos os materiais. Desta forma, os ensaios para o As foram realizados em pH 2 e utilizando apenas o material ferrihidrita. Para os demais elementos, os ensaios foram realizados em pH próximo a 7 para a ferrihidrita e bentonita natural. Foi realizado, ainda, um ensaio cinético com a bentonita natural em pH 2 para os elementos As, Cu, Fe, Mn e Zn, de forma a avaliar o processo de adsorção de todos os elementos nas condições de pH realmente existentes nestas águas de drenagem ácida.

4.2.2. Estudo cinético em sistemas estáticos

Após agitação das soluções monoelementares por tempos pré-determinados em contato com os materiais adsorventes, foram construídas curvas cinéticas que relacionam a razão entre a concentração final e a inicial *versus* o tempo em horas.

A figura 4.6 mostra a evolução da remoção dos elementos As, Cu, Fe, Mn e Zn pela bentonita natural em ambiente ácido. As concentrações obtidas encontram-se na Tabela 2 do Anexo. À exceção do Mn, ao final de 24 horas a concentrações das soluções não apresentaram alterações significativas, o que demonstra que os elementos permaneceram dissolvidos na solução. O Mn é rapidamente adsorvido na primeira hora e mantém esta concentração até o final do ensaio, o que sugere que pode ter ocorrido troca catiônica entre algum elemento da composição da argila e o Mn.

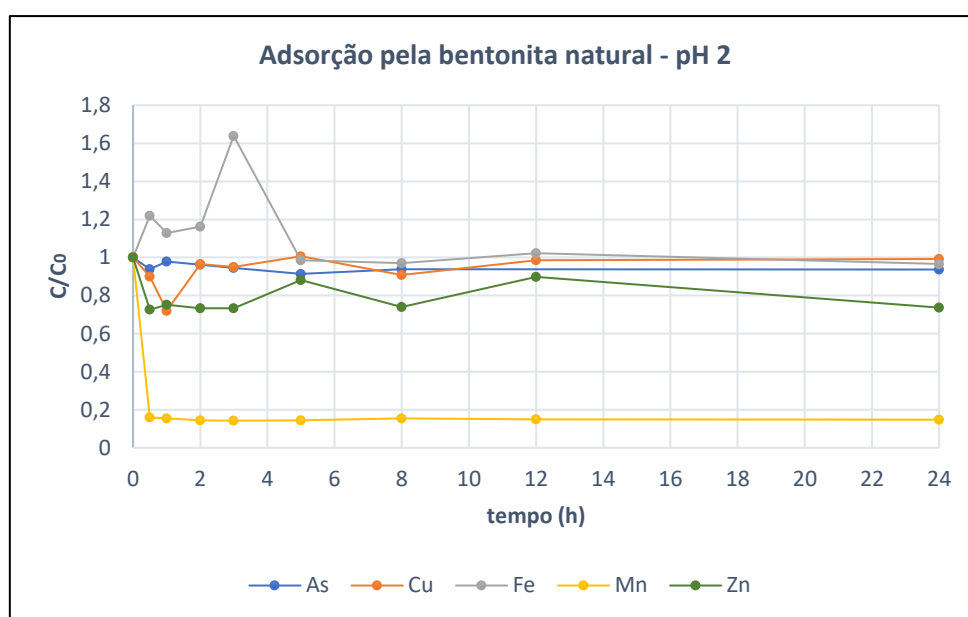


Figura 4. 6. Razão entre as concentrações inicial e final de As, Cu, Fe, Mn e Zn em tempos pré-determinados após agitação das soluções com a bentonita natural em pH próximo a 2.

O comportamento do Fe no ensaio mostra uma transferência deste elemento da argila para a solução monoelementar nas primeiras horas. Ao fim de 4 horas, a solução entra em equilíbrio, mantendo a razão entre as concentrações inicial e final próximo a 1.

A fugura 4.7 representa a adsorção dos elementos Cu, Mn e Zn pela bentonita natural em pH próximo ao neutro. Com o aumento do pH das soluções, houve crescimento expressivo na adsorção destes elementos. Neste ensaio não foram analisados As e Fe devido aos resultados anteriores não demonstrarem resultados relevantes. As concentrações obtidas encontram-se na tabela 3 do Anexo.

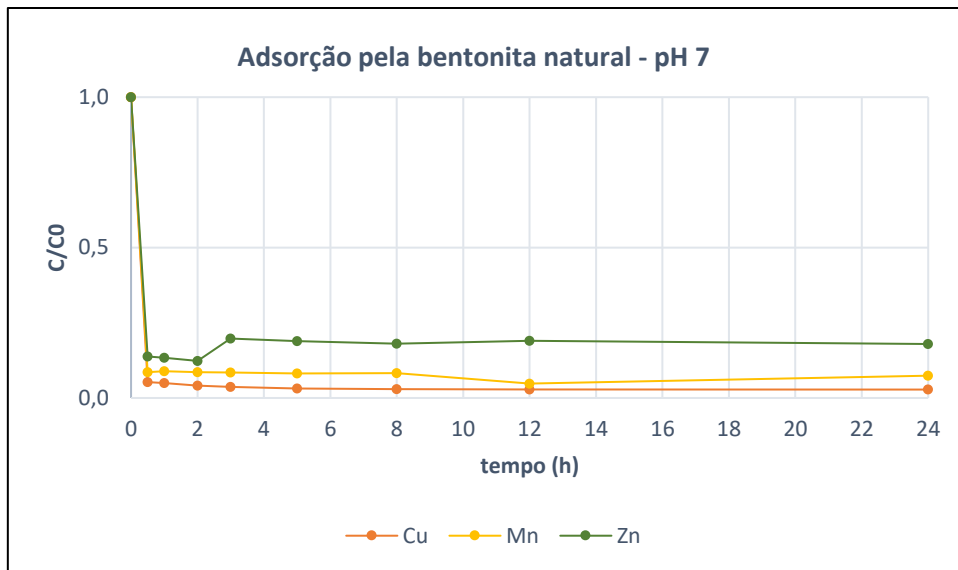


Figura 4. 7. Razão entre as concentrações inicial e final de Cu, Mn e Zn em tempos pré-determinados após agitação das soluções com bentonita natural em pH próximo a 7.

As concentrações das soluções de Cu, Mn e Zn foram rapidamente reduzidas em 30 minutos de ensaio. Além disso, as soluções chegaram ao equilíbrio logo nas primeiras horas. Ao fim de 24 horas, as concentrações de Cu e Mn correspondiam a menos de 1% da concentração inicial, enquanto a solução de Zn apresentava 18% da concentração inicial. Estas características demonstram a eficiência da argila bentonítica como material adsorvente em ambientes de pH neutro.

A figura 4.8 expressa os resultados obtidos na utilização da ferrihidrita na adsorção dos elementos As, Cu, Mn e Zn. Baseando-se nos resultados já analisados anteriormente, aqui os ensaios cinéticos foram realizados em pH 7 para o Cu, Mn e Zn e em pH 2 para o As. Nota-se a grande eficiência deste material nestas condições. A razão C/C_0 das soluções de As e o Mn foram menores que 0,1, enquanto Cu e Zn apresentaram razão de 0,2 e 0,32, respectivamente. As concentrações obtidas encontram-se na tabela 4 do Anexo para o As e na tabela 5 para Cu, Mn e Zn.

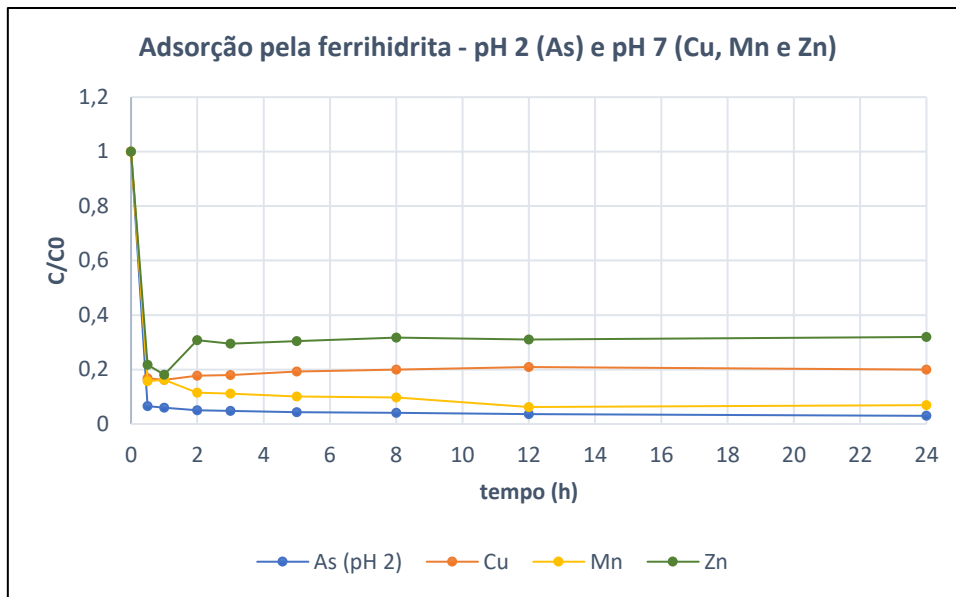


Figura 4. 8. Razão entre as concentrações inicial e final de As, Cu, Mn e Zn em tempos pré-determinados após agitação das soluções com ferrihidrita.

4.2.2.1. Ajuste aos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem

Os dados foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem através da aplicação de regressão não linear pela utilização da ferramenta SOLVER do Microsoft Excel. Os gráficos gerados determinam o comportamento cinético do processo da adsorção e relacionam a capacidade de remoção q (mg.g^{-1}) pelo tempo t (h).

A figura 4.9 apresenta as curvas de q versus t ajustados para os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem nos processos de adsorção pela bentonita natural a pH 7, para os elementos Cu, Mn e Zn. Os principais parâmetros encontrados na construção dos gráficos encontram-se na tabela 4.5.

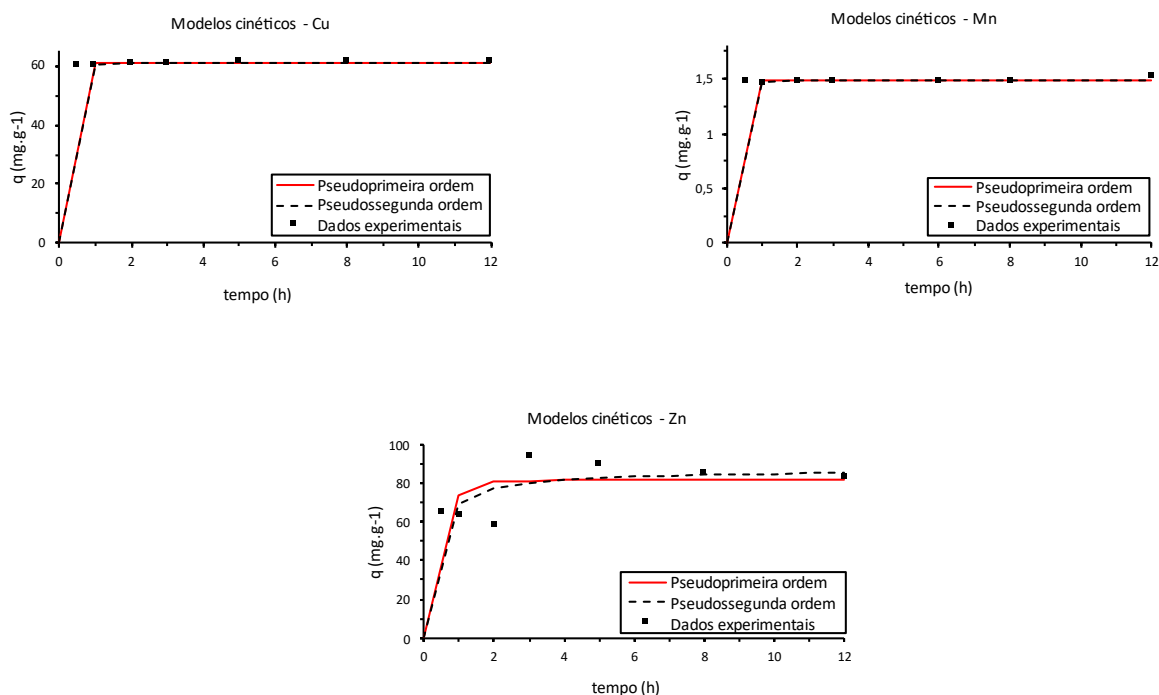


Figura 4. 9. Ajustes das curvas cinéticas para os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem a partir da utilização da bentonita natural em pH 7. As curvas mostram a relação entre a capacidade de remoção q (mg.g^{-1}) e o tempo t (h).

Tabela 4. 5. Principais parâmetros encontrados nos ajustes das curvas cinéticas para a bentonita em pH 7, para os elementos Cu, Mn e Zn. Na tabela, q_e exp representa o valor estimado para a capacidade de remoção, q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio obtida experimentalmente, K_1 e K_2 , as constantes de velocidade de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, respectivamente, e R^2 é o coeficiente de correlação.

	Pseudoprimeira ordem				Pseudossegunda ordem		
	q_e exp. (mg.g^{-1})	q_e (mg.g^{-1})	K_1 (h^{-1})	R^2	q_e (mg.g^{-1})	K_2 (h^{-1})	R^2
Cu	61,4	60,9	8,0	0,44	61,0	2,1	0,70
Mn	1,6	1,5	9,7	< 0,10	1,5	71,0	0,17
Zn	41,9	81,6	2,3	0,23	87,3	< 0,1	0,44

Os coeficientes de correlação (R^2) encontrados para cada método e elemento sugerem que os dados não se ajustaram bem aos modelos, o que indica que os modelos não são adequados para representar os dados cinéticos obtidos experimentalmente. Apesar disto, os dados da cinética para os elementos Cu, Mn e Zn mostram uma melhor adaptação ao modelo de pseudossegunda ordem de acordo com a avaliação de R^2 . Apesar da baixa compatibilidade com os modelos, as capacidades de adsorção no equilíbrio encontradas experimentalmente (q_e exp.) aproximaram-se dos valores encontrados na representação dos dados pelos modelos matemáticos para o Cu e para o Zn.

A análise dos gráficos mostra que os elementos químicos avaliados apresentaram rápida evolução do processo de adsorção, alcançando o equilíbrio nas primeiras horas

de ensaio, o que demonstra a grande disponibilidade de locais na superfície da argila que adsorvessem os metais. Nestas condições, a capacidade de adsorção da bentonita seguiu a ordem $Zn > Cu > Mn$.

A figura 4.10 refere-se aos dados ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem do processo de adsorção da ferrihidrita para os elementos químicos As, Mn e Zn. Os principais parâmetros encontrados neste processo encontram-se na tabela 4.6. O Cu não se adequou a qualquer dos modelos e, por isso, não foi representado.

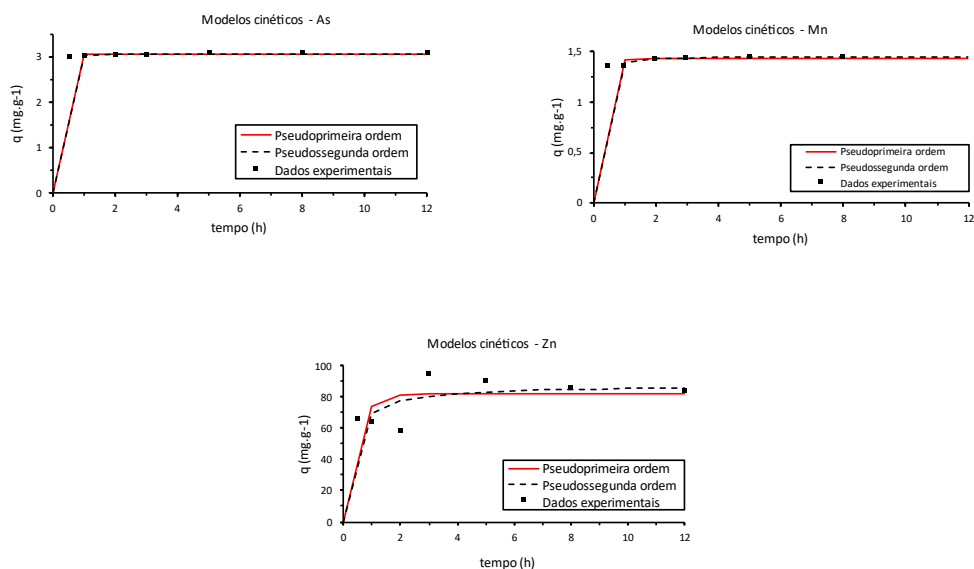


Figura 4. 10. Ajustes das curvas cinéticas para os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem a partir da utilização da ferrihidrita em pH 7 (Mn e Zn) e pH 2 (As). As curvas mostram a relação entre a capacidade de remoção q (mg.g^{-1}) e o tempo t (h).

Tabela 4. 6. Principais parâmetros encontrados nos ajustes das curvas cinéticas para a ferrihidrita em pH 7 para os elementos Mn e Zn e pH 2 para o As. Na tabela, q_e exp representa a capacidade de remoção obtida experimentalmente, q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio, K_1 e K_2 , as constantes de velocidade de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, respectivamente, e R^2 é o coeficiente de correlação.

		Pseudoprimeira ordem				Pseudossegunda ordem		
		q_e exp. (mg.g^{-1})	q_e (mg.g^{-1})	K_1 (h^{-1})	R^2	q_e (mg.g^{-1})	K_2 (h^{-1})	R^2
As	pH 2	3,1	3,1	7,7	0,49	3,1	20,4	0,87
Mn	pH 7	1,6	1,4	5,9	0,38	1,4	16,0	0,77
Zn	pH 7	31,4	34,2	34,2	< 0,10	34,2	50981,4	< 0,10

A avaliação dos coeficientes de correlação R^2 aponta para um melhor ajuste ao modelo de pseudossegunda ordem para os elementos As e Mn, enquanto o Zn não se ajustou bem a nenhum dos modelos. Apesar disso, os dados cinéticos obtidos experimentalmente para a capacidade de adsorção são similares aos dados obtidos pelos modelos para os três elementos. A partir da análise dos gráficos e dos parâmetros

gerados, a capacidade de adsorção da ferrihidrita nas condições determinadas foram Zn>As>Mn.

4.2.3. Equilíbrio da Adsorção

A partir dos dados obtidos nos ensaios de equilíbrio foi calculada a eficiência de remoção dos elementos na condição de saturação a partir da equação:

$$Eficiência (\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (Equação 4.1)$$

em que C_0 e C_e representam as concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente.

Tanto a bentonita quanto a ferrihidrita apresentaram resultados satisfatórios na remoção dos elementos químicos selecionados nas condições impostas. A relação entre a eficiência de remoção para cada diluição está representada na figura 4.11 para a bentonita e na figura 4.12 para a ferrihidrita.

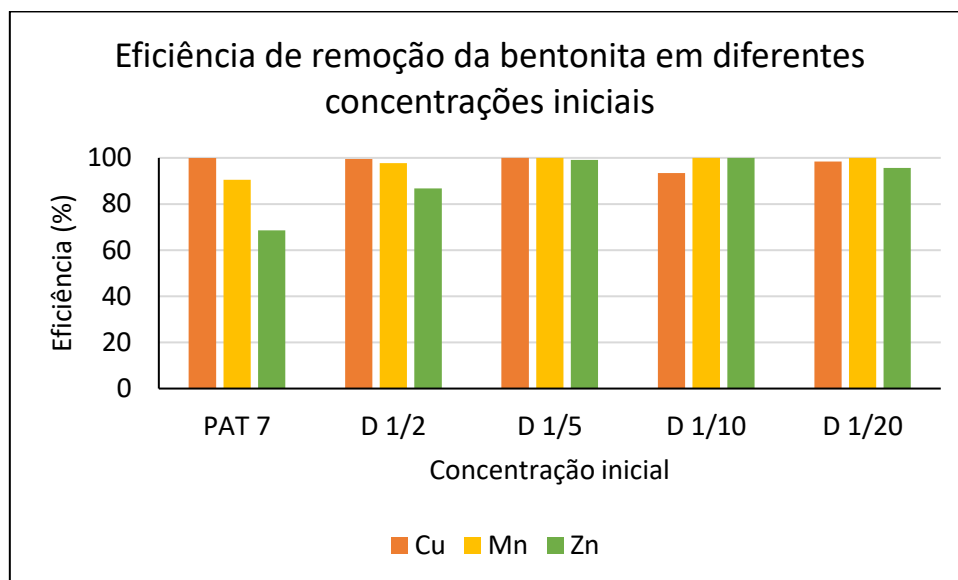


Figura 4. 11. Eficiência de remoção da bentonita em cinco diferentes concentrações iniciais de Cu, Mn e Zn em pH 7.

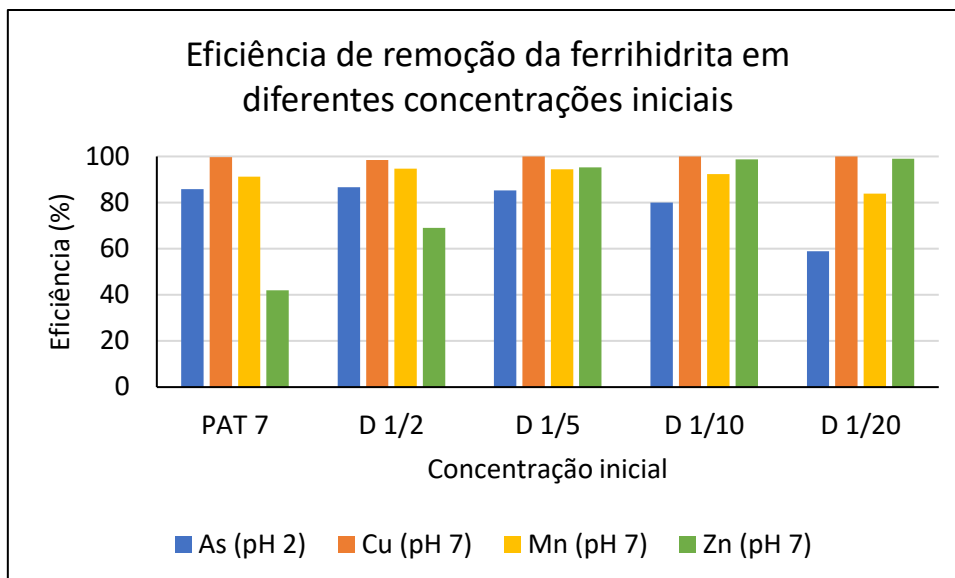


Figura 4. 12. Eficiência de remoção da ferrihidrita em cinco diferentes concentrações iniciais de As, Cu, Mn e Zn.

Para as soluções com concentrações baseadas na amostra PAT 7, a bentonita natural apresentou taxas de remoção de 99,9%, 90,5% e 68,6% para Cu, Mn e Zn, respectivamente, em pH 7. A ferrihidrita apresentou 85,9% de remoção de As em pH 2 e 99,7%, 91,2% e 42% de remoção de Cu, Mn e Zn, respectivamente, em pH 7. A eficiência de remoção das soluções com diferentes concentrações iniciais também foi calculada. As concentrações iniciais utilizadas foram obtidas pela diluição da PAT 7 em 2, 5, 10 e 20 vezes.

Nos ensaios com a bentonita, a concentração inicial não interferiu significativamente na adsorção do Cu e do Mn, sendo removidos em todos os casos com eficiência acima de 90%. Na remoção do Zn, a argila apresentou maiores taxas de eficiência em concentrações mais baixas. Quando a concentração inicial foi a mais elevada, com os valores observados em PAT 7, a taxa de remoção foi de 68,6%. Em contrapartida, quando dissolvida 2 vezes, a remoção foi de 86,7% e nas concentrações mais baixas (diluições 1/5 e 1/10) as taxas ficaram acima dos 95%.

Na utilização da ferrihidrita como material adsorvente em diferentes concentrações iniciais, o Cu apresentou taxas de eficiência superior a 98% para todas as concentrações iniciais. O Mn apresentou ligeira queda em sua remoção para a concentração diluída 20 vezes, quando obteve 83,9% de remoção contra taxas acima dos 91% nos outros casos. Apenas o Zn apresentou melhores resultados de adsorção em soluções mais diluídas. Em PAT 7 apenas 42% deste elemento foi removido, quando com diluição 1/2, o resultado foi de 69%. Nas diluições de 5, 10 e 20 vezes, os resultados obtidos foram maiores que 95% de remoção. O contrário ocorreu com o As: a eficiência diminuiu com a diluição da solução inicial, apresentando apenas 58,8% de remoção na solução mais diluída, enquanto PAT 7 teve 86% do As removido. As concentrações obtidas nesse ensaio estão representadas na tabela 7 do Anexo.

4.2.3.1. Ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich

As isotermas geradas pelo ajuste aos modelos Langmuir e Freundlich foram obtidas pela análise de regressão não linear dos dados experimentais com a utilização da

ferramenta Solver do Microsoft Excel. As isotermas indicam o comportamento idealizado da relação entre a capacidade de remoção q_e (mg.g^{-1}) e a concentração residual C (mg.L^{-1}).

A figura 4.13 e a tabela 4.7 apresentam os resultados obtidos para o ajuste dos dados aos modelos definidos após ensaio de equilíbrio para os metais Cu, Mn e Zn pela bentonita natural em pH neutro. Os valores para o R^2 indicam que o Mn e o Zn neste ensaio ajustam-se a ambos os modelos, enquanto os valores encontrados para o Cu mostram que este elemento não se adequou de maneira satisfatória a qualquer dos modelos. Ainda assim, para o Cu e o Zn, o modelo de Freundlich se adequou melhor aos dados experimentais, enquanto para o Mn, o modelo de Langmuir foi o que se adaptou melhor.

O modelo matemático de Langmuir pode ser usado para prever a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) dos materiais utilizados. A bentonita natural em pH neutro apresentou capacidades máximas de 224,50 mg/g , 98,92 mg/g e 1,69 mg/g para Cu, Zn e Mn, respectivamente.

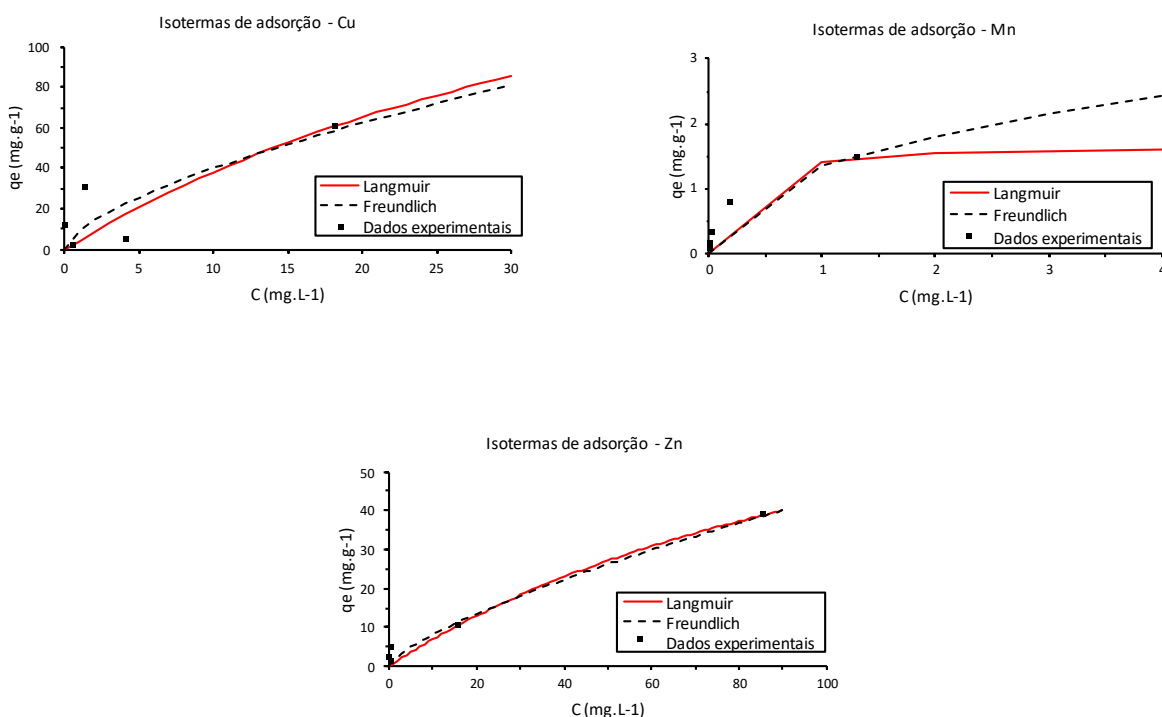


Figura 4. 13. Regressão não linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção do Cu, Mn e Zn de soluções em pH próximo ao neutro, pela bentonita. As isotermas indicam o comportamento idealizado da relação entre a capacidade de remoção q_e (mg.g^{-1}) e a concentração residual C (mg.L^{-1}).

Tabela 4. 7. Principais parâmetros encontrados nos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich para a bentonita em pH 7 para os elementos Cu, Mn e Zn. Na tabela, $q_{m\acute{a}x}$ representa a capacidade de adsorção máxima, K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir, K_f é a capacidade de adsorção de Freundlich, n representa a constante de afinidade e R^2 é o coeficiente de correlação.

	Langmuir			Freundlich		
	$q_{m\acute{a}x}$ (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	K_f	1/n	R^2
Cu	224,50	0,02	0,61	1,57	9,22	0,64
Mn	1,69	5,09	0,98	1,34	2,31	0,96
Zn	98,92	0,01	0,97	1,54	1,38	0,98

A figura 4.14 apresenta as isotermas geradas durante a adsorção do As em pH ácido e dos elementos Cu, Mn e Zn em pH próximo a 7 pela ferrihidrita. Na tabela 4.8 encontram-se os principais parâmetros originados na elaboração destas isotermas.

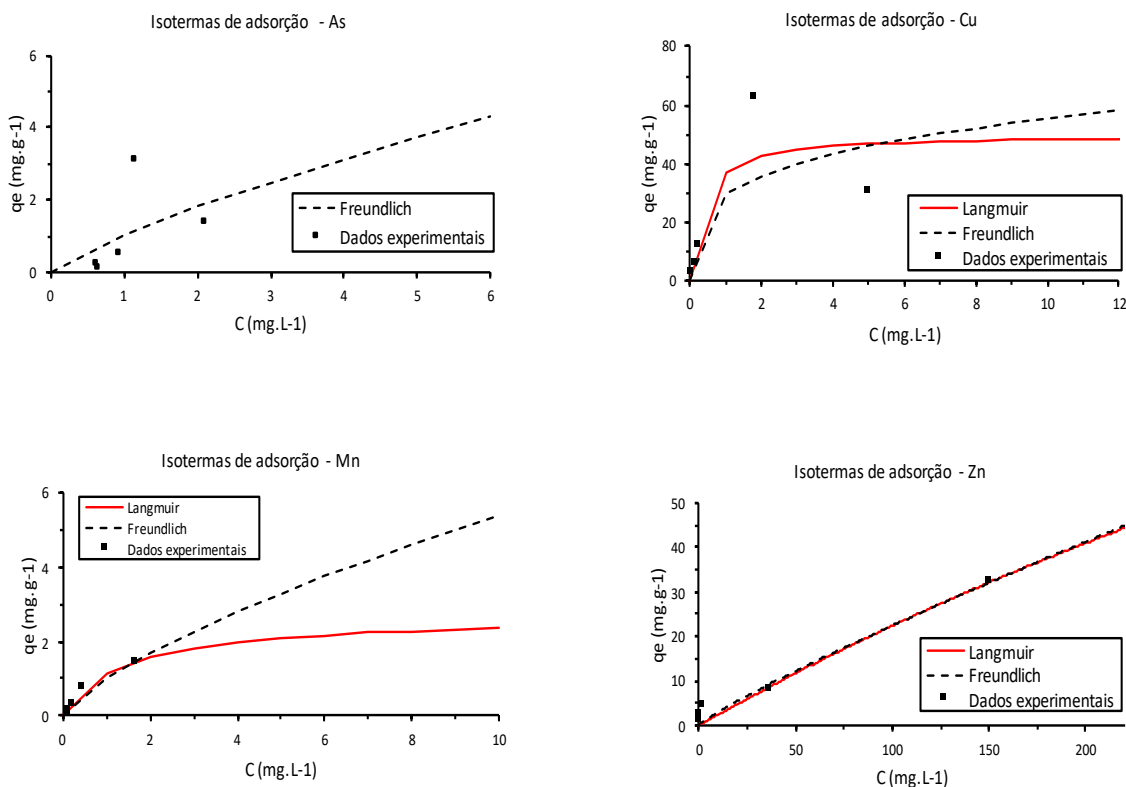


Figura 4. 14. Regressão não linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção do As, Cu, Mn e Zn pela ferrihidrita. As isotermas indicam o comportamento idealizado da relação entre a capacidade de remoção q_e (mg.g⁻¹) e a concentração residual C (mg.L⁻¹).

Tabela 4. 8. Principais parâmetros encontrados nos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich para a ferrihidrita para os elementos As, Cu, Mn e Zn. Na tabela, $q_{m\acute{a}x}$ representa a capacidade de adsorção máxima, K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir, K_f é a capacidade de adsorção de Freundlich, n representa a constante de afinidade e R^2 é o coeficiente de correlação.

	Langmuir			Freundlich		
	$q_{m\acute{a}x}$ (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	K_f	1/n	R^2
As	-	-	-	1,05	1,27	0,21
Cu	50,11	2,77	0,68	29,77	3,7	0,52
Mn	2,67	0,73	0,96	1,03	1,39	0,94
Zn	240,69	0,01	0,96	0,39	1,14	0,97

Os dados gerados pelo ensaio de equilíbrio para a adsorção de As pela ferrihidrita não se ajustaram ao modelo de Langmuir e não se ajustaram bem ao modelo de Freundlich ($R^2 = 0,21$). Enquanto isso, o Cu apresentou melhor ajuste para o modelo de Langmuir e os elementos Mn e Zn se ajustaram bem aos dois modelos. Assim como nos ensaios com a bentonita acima discutidos, os valores para R^2 podem não representar verdadeiramente os resultados esperados devido à baixa quantidade de dados originados para cada elemento.

Considerando o modelo de Langmuir, a capacidade de adsorção por grama de ferrihidrita foi: Zn > Cu > Mn, com valores de 240,69 mg/g, 50,11 mg/g e 2,67 mg/g, respectivamente.

4.2.4. Remoção em sistema dinâmico

4.2.4.1. Coluna preenchida por bentonita

Previamente ao ensaio com as águas colhidas nas drenagens ácidas da Mina de São Domingos, foi realizado um teste com água destilada na coluna preenchida de argila com o objetivo de avaliar o comportamento da expansão do material. Durante uma hora, água destilada foi percolada pela coluna e não foi observada qualquer alteração no volume da argila, porém houve a abertura de pequenas fendas (Figura 4.15).

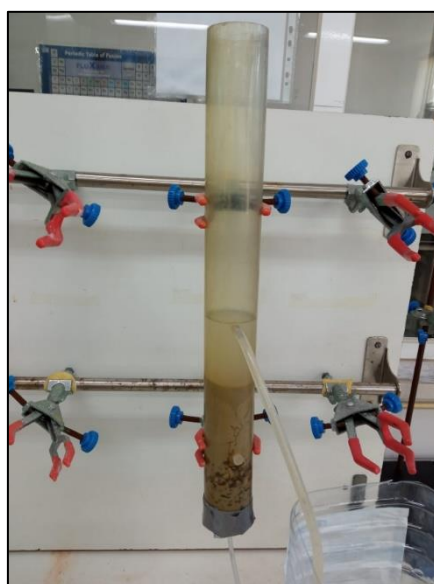


Figura 4. 15. Abertura de pequenas fendas durante a percolação de água destilada através da coluna preenchida por bentonita.

A partir dos resultados encontrados nos ensaios anteriores para a bentonita, o pH neutro mostrou-se o mais eficiente no processo da adsorção dos elementos estudados. Sendo assim, o pH da água ácida que seria percolada através das colunas preenchidas pela argila foi ajustado de forma a apresentar valores o mais próximo possível a 7. Contudo, para valores de pH neutro ocorreu a precipitação dos metais dissolvidos na água, tal como seria de esperar atendendo à baixa solubilidade da generalidade dos metais para valores de $\text{pH} > 6$. Através de diversas tentativas de aumento gradual dos valores deste parâmetro, verificou-se que o pH 5,8 era o limite a partir do qual ocorria precipitação dos metais, pelo que o pH da amostra de água a utilizar neste ensaio (PAT-7) foi ajustado a 5,8 (Figura 4.16).



Figura 4. 16. Precipitação de metais presentes na solução devido ao aumento do pH.

O ensaio de percolação através da bentonita da amostra de água de drenagem ácida da Mina de São Domingos selecionada para este ensaio (PAT-7), foi feita em duplicado através de 2 colunas em simultâneo. Em ambas as colunas, imediatamente após o início da percolação, a argila passou a se expandir excessivamente atingindo quase o topo das colunas antes da chegada da água de percolação (Figura 4.17). Sendo assim, as duas primeiras recolhas não foram realizadas após a saída da água pelo topo da coluna, mas sim diretamente de dentro da coluna com a ajuda de uma pipeta, visto que a água inserida ainda não havia percorrido todo o trajeto. Nas fases finais do ensaio, a argila já ocupava a totalidade do volume da coluna (Figura 4.18), corroborando a elevada capacidade de adsorção da argila bentonítica e o elevado teor em metais da água de drenagem ácida mineira.

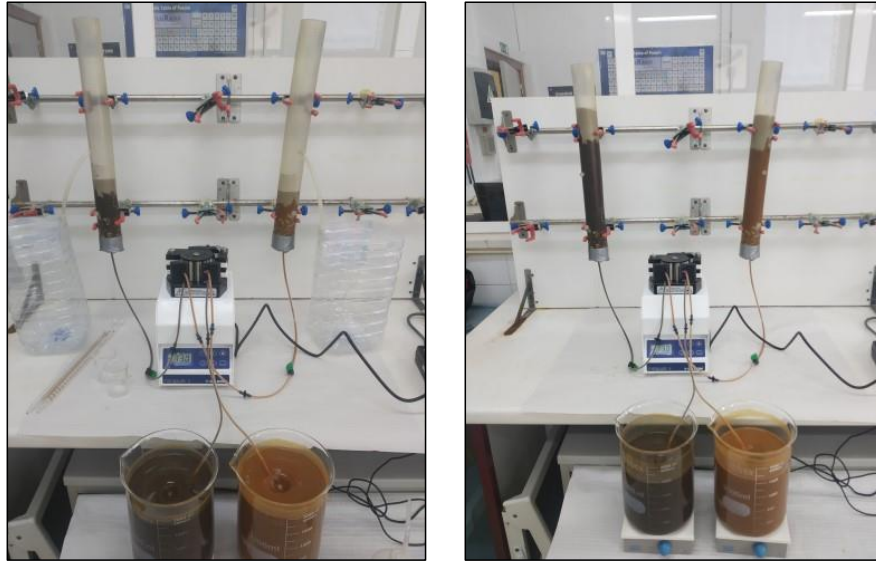


Figura 4. 17. Ao ser percolada pelas águas naturais colhidas na Mina de São Domingos, a argila passou a expandir-se excessivamente.



Figura 4. 18. Alturas inicial e final da argila nas colunas.

4.2.4.1.1. Análise do efluente

Foram percolados 5 litros da amostra de água da mina de São Domingos, PAT-7, em cada coluna. Foram colhidas 17 amostras, tendo-se realizado uma amostragem nas 2 colunas, a cada hora transcorrida. Essas amostras foram posteriormente filtradas e as soluções lidas através de ICP-OES para determinação do teor dissolvido dos elementos inicialmente selecionados para análise: As, Cu, Fe, Mn e Zn. A figura 4.19 mostra, através dos valores médios das 2 colunas, a relação entre a concentração inicial da solução na entrada da coluna (C_0) e a concentração da solução na saída da coluna (C) em função do tempo em horas. As concentrações obtidas a cada hora neste ensaio encontram-se na tabela 8 dos Anexos.

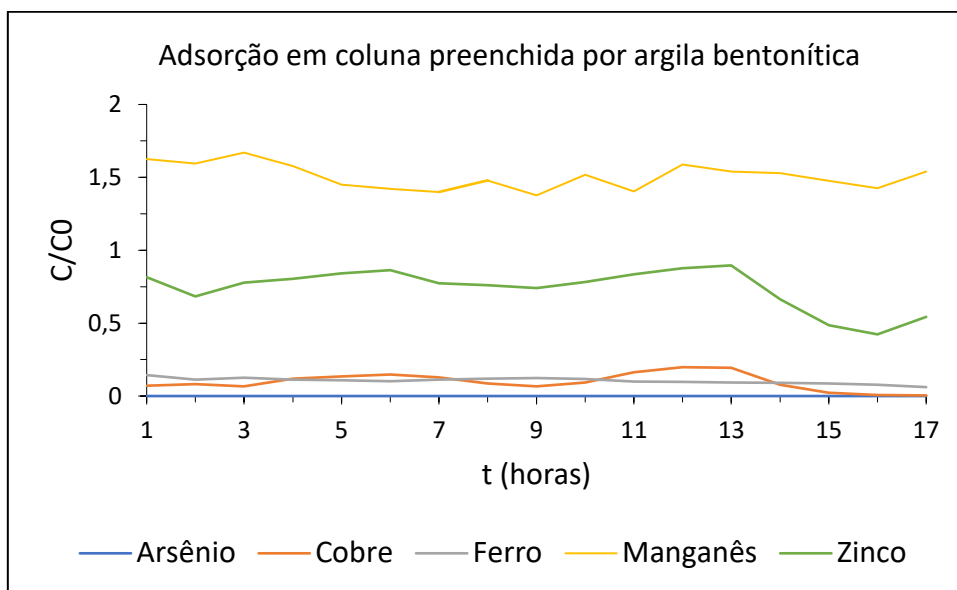


Figura 4. 19. Relação entre as concentrações inicial (C_0) e final (C) dos elementos As, Cu, Fe, Mn e Zn *versus* o tempo decorrido na passagem das águas pelas colunas preenchidas de argila. Foram utilizados os valores médios das duas colunas para a construção do gráfico.

Diferentemente do ensaio estático, que não apresentou taxas significativas na remoção do As pela bentonita, no ensaio de coluna a concentração de As no efluente é nula desde a primeira recolha, o que atesta que a bentonita adsorveu totalmente o As existente na solução. Nesta situação, poderá ter havido adsorção dos íons de hidrogênio (H^+) da solução formando cargas positivas onde pudessem ser adsorvidos ânions arsenato por atração eletrostática.

O Cu e o Fe tiveram, também, grande redução na concentração desde o princípio. Após 15 horas de ensaio, o Cu já havia sido praticamente todo removido, enquanto o Fe apresentou queda de 94% na composição final do efluente. A remoção significativa do Fe pode ser vista através da comparação visual da coloração da água na entrada e na saída da coluna. Antes avermelhada, a água residual apresentava-se transparente ao final do ensaio (Figura 4.20). O Zn, apesar de ainda estar bastante presente nas concentrações finais, teve 45% do valor inicial removido ao final do ensaio.

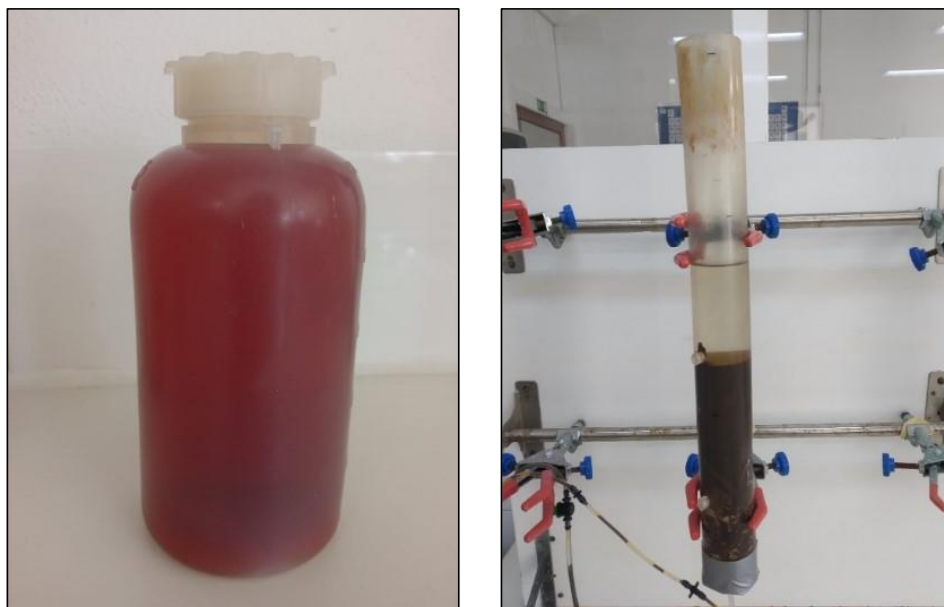


Figura 4. 20. Coloração inicial da água colhida na Mina de São Domingos (esq.) e água sem coloração ao final do ensaio de coluna de leito fixo (dir.).

Entre os elementos estudados, o Mn foi o único que, além de não ter sido removido da solução, apresentou concentrações finais superiores às concentrações iniciais. Isto pode ter ocorrido devido à permuta entre os íons componentes da argila e aqueles presentes na solução. Assim, os cátions de Mn iriam para a solução enquanto outros íons como o Cu e o Zn entrariam na estrutura cristalina da bentonita.

Após cada uma das 17 recolhas do ensaio, as amostras do efluente eram analisadas quanto aos valores de pH e condutividade elétrica (Figura 4.21). O pH inicial da solução sofreu ligeira queda durante o ensaio, chegando a 4,5 na 12^a hora, quando passou a subir até atingir 5,49 no final das 17 horas. A diminuição do pH no início do ensaio pode estar relacionada com a adsorção de H⁺ pela argila quando a solução ácida passa pela coluna. O aumento do pH na 13^a hora até o final do ensaio coincide com a redução do Zn e do Cu no efluente, podendo-se relacionar a menor adsorção de H⁺ em detrimento da maior adsorção destes elementos químicos.

Enquanto isso, nas duas colunas a condutividade elétrica apresentou elevação nos dados durante as duas primeiras horas de ensaio, quando a maior parte dos metais nas águas ainda não tinha sido adsorvida, o que foi seguido de uma queda constante correspondente a uma progressiva retenção desses elementos pela argila, que durou até a 8^a recolha, quando passou a alternar valores mais altos e mais baixos, apresentando o maior valor de 45,15 mS/cm na 16^a hora. Essa alternância pode ser o resultado de uma possível mudança nas cargas elétricas do material que preenchia as colunas, gerando picos de adsorção e liberação dos metais que se refletem nos valores da condutividade elétrica.

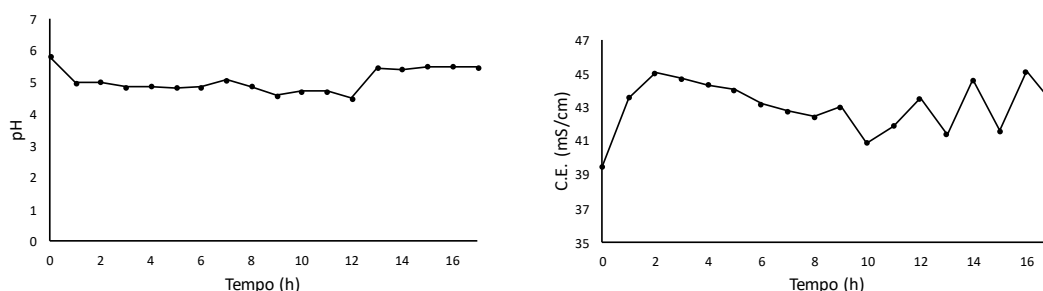


Figura 4. 21. Valores de pH e condutividade elétrica da solução após a percolação nas colunas preenchidas de bentonita. Foram utilizados os valores médios das duas colunas para a construção dos gráficos.

4.2.4.1.2. Análise da bentonita após o ensaio

Ao fim do ensaio, a argila da coluna foi recolhida e seca em estufa a 60°C. O método da digestão parcial através da *aqua regia* foi então realizado nestas amostras para a avaliação de mudanças composicionais após a passagem da água ácida. A tabela 4.9 apresenta os valores totais encontrados na argila após análise em ICP-OES.

Tabela 4. 9. Teores totais da argila antes e após a passagem da água ácida da Mina de São Domingos.

Elemento	Concentração (mg.Kg ⁻¹)	
	Bentonita natural	Bentonita após ensaio
Al	56328,79	36307,94
As	<0,5	1426,98
Cd	<0,5	29,87
Co	<0,5	53,48
Cr	16,55	9,96
Cu	19,91	12503,60
Fe	12676,42	187357,90
Mn	137,53	151,85
Ni	<0,5	4,80
Pb	<0,5	40,77
V	8,19	55,06
Zn	11,49	3273,19

O grande aumento nos teores totais de As, Cu, Fe e Zn na composição da argila após o contato com as águas ácidas condizem com os valores encontrados anteriormente e evidenciam a elevada capacidade de remoção da bentonita em adsorver esses elementos em ambientes com valores de pH próximos ao neutro. Foram também removidos da água contaminada quantidades significativas de cádmio (Cd), cobalto (Co), níquel (Ni), chumbo (Pb) e vanádio (V). Por outro lado, os elementos alumínio (Al) e crômio (Cr) apresentaram concentrações inferiores após o ensaio, o que demonstra que foram removidos da composição da bentonita por troca iônica com os restantes

cátions metálicos e arsênio existentes na água de percolação. Diferentemente do resultado observado na composição do efluente, que mostra um aumento do Mn, a bentonita não mostra perda deste elemento de sua composição.

Durante o processo de secagem das argilas em estufa, formou-se um sal nas paredes dos recipientes que continham a argila (Figura 4.22). Estes sais passaram também pelo processo da digestão parcial pelo método da *aqua regia*. A tabela 4.10 apresenta os valores encontrados após análise em ICP-OES.



Figura 4. 22. Sal precipitado após argilas utilizadas nos ensaios de coluna de leito fixo serem colocadas em estufa a 60°C.

Tabela 4. 10. Teores totais dos sais precipitados das argilas utilizadas no preenchimento das colunas por onde percolaram as águas ácidas.

Elemento	Concentração (mg.Kg⁻¹)
Al	248,84
As	3,65
Cd	<0,01
Co	53,84
Cr	4,59
Cu	390,13
Fe	717,19
Mn	811,03
Ni	<0,01
Pb	<0,01
V	<0,01
Zn	719,60

Assim como na argila, os sais apresentaram grande proporção dos elementos Al, As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Zn. Em contrapartida, os elementos Cd, Ni, Pb e V não se encontram na composição total dos sais.

4.2.4.2. Coluna preenchida por ferrihidrita

4.2.4.2.1. Análise do efluente

Assim como nas colunas preenchidas pela argila, foram percolados 5 litros das águas da Mina de São Domingos em cada coluna preenchida por ferrihidrita (Figura 4.23), tendo esta percolação sido realizada simultaneamente em 2 colunas. Para este ensaio não foi alterado o pH da solução, que permaneceu no valor de 2,3. Foram colhidas 17 amostras, uma a cada hora transcorrida. Essas amostras foram lidas, após filtração, em ICP-OES para determinação do teor dos elementos inicialmente determinados sob forma dissolvida: As, Cu, Fe, Mn e Zn. A figura 4.24 mostra a relação entre as concentrações iniciais (C_0) e aquelas obtidas na saída da coluna (C). As concentrações obtidas a cada hora neste ensaio encontram-se na tabela 9 dos Anexos.

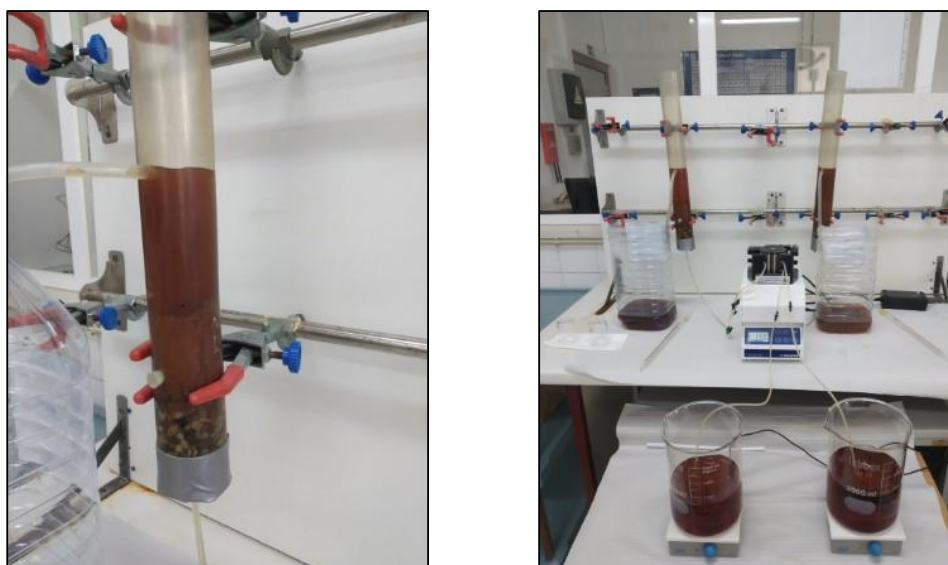


Figura 4. 23. Colunas preenchidas de ferrihidrita sendo percoladas pela água ácida colhida nas drenagens da Mina de São Domingo.

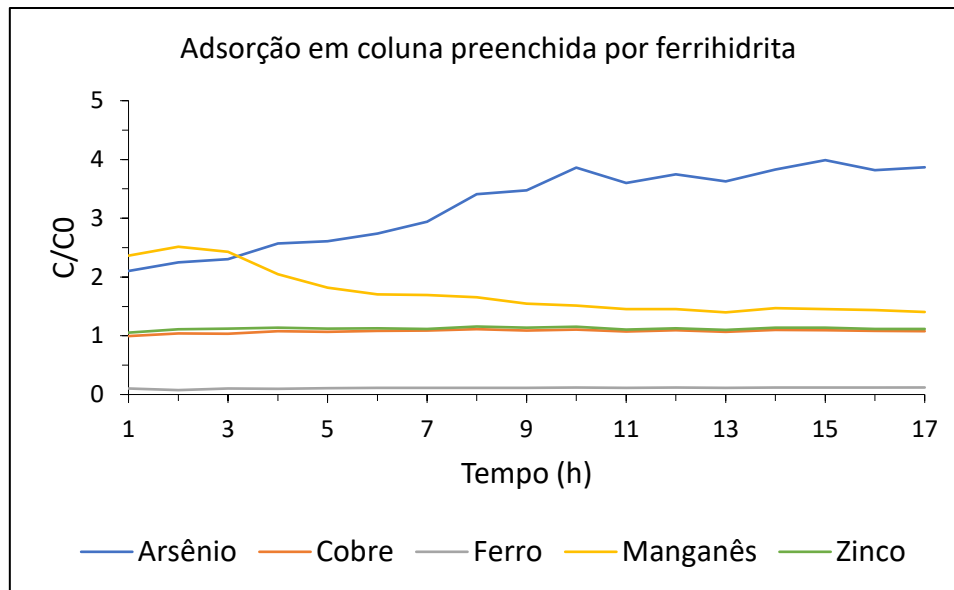


Figura 4. 24. Relação entre as concentrações inicial e final dos elementos As, Cu, Fe, Mn e Zn versus o tempo decorrido na passagem das águas ácidas pelas colunas preenchidas de ferrihidrita. Para a construção do gráfico, foram utilizados os valores médios das duas colunas.

A análise dos efluentes mostra que o Fe foi, entre os elementos selecionados, o único removido das águas ácidas da Mina de São Domingos. Desde as primeiras recolhas na saída da coluna, o Fe já apresentava taxas significativas de remoção, o que se manteve constante até o final do ensaio. Ao fim das 17 horas, 88% da concentração inicial do Fe havia sido adsorvido pela ferrihidrita. A adsorção do Fe ocorre pela interação deste elemento com grupos hidroxila (OH⁻) que se formam na superfície dos óxidos de Fe na presença de água. Os cátions da superfície não são totalmente coordenados e, portanto, absorvem a molécula de água da solução para completar sua camada de coordenação. Dessa forma, a adsorção de cátions por óxidos hídricos envolve uma interação OH⁻-M⁺² em sua superfície (Karapinar, 2016). O Fe apresenta grande afinidade com a ferrihidrita sendo o elemento de maior concentração em sua composição e, assim, acaba sendo totalmente removido da solução, enquanto Cu, Mn e Zn permanecem com suas concentrações finais semelhantes às concentrações iniciais. Apesar de haver um pequeno acréscimo na concentração de Mn nas primeiras horas de ensaio, esta passou a diminuir após a terceira hora e permaneceu constante até ao fim do ensaio em uma concentração similar às águas que entravam nas colunas.

A concentração de As apresentou-se de forma crescente ao longo do ensaio, chegando a apresentar 4 vezes a concentração inicial ao final do ensaio. Isto indica que as águas ácidas removeram o As da ferrihidrita (com teores muito elevados neste material residual), tornando o efluente mais concentrado neste elemento. Com base nos ensaios estáticos era prevista a adsorção deste elemento pela ferrihidrita nas condições de baixo pH. Porém, a eficácia das reações de adsorção depende de fatores como pH, força iônica e a presença de íons concorrentes. Neste caso, o aumento da concentração de As no efluente pode estar também relacionado com a presença abundante de ânions de sulfato na solução ácida inserida nas colunas. O sulfato é comumente adsorvido por óxidos de ferro em pH baixo e pode ter competido com o arsenato pelos sítios de adsorção existentes na superfície da ferrihidrita.

A análise dos valores de pH e condutividade elétrica de cada amostra recolhida a cada hora está registrada na figura 4.25. O pH pouco alterou durante o ensaio, apresentando valores que variaram entre 1,91 na primeira recolha e 1,97 na última recolha. Já os valores para a condutividade elétrica apresentaram queda na primeira hora, resultante da retirada de íons da solução. Os valores permaneceram constantes até a 6ª recolha, quando passaram a sofrer pequenas oscilações, alternando entre 14,6 mS/cm e 13,4 mS/cm. Essa alternância pode ser o resultado de uma possível mudança nas cargas elétricas do material que preenchia a coluna.

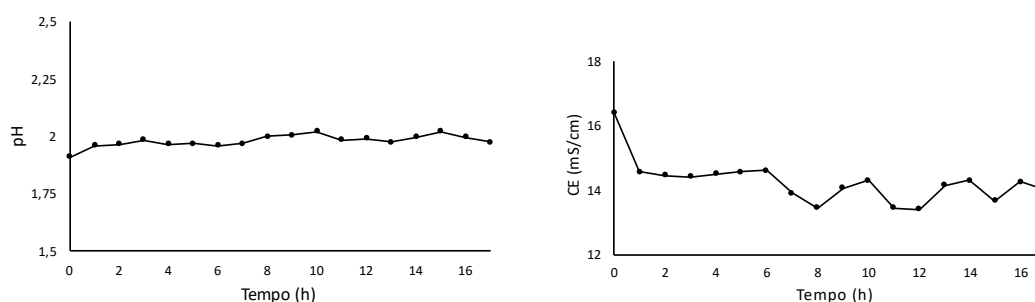


Figura 4. 25. Valores de pH e condutividade elétrica da solução após a percolação nas colunas preenchidas de ferrihidrita. Os gráficos foram construídos utilizando-se os valores médios das duas colunas.

4.2.4.2.2. Análise da ferrihidrita após o ensaio

Após a percolação das águas da Mina de São Domingos nas colunas preenchidas por ferrihidrita, este material foi submetido à digestão parcial através da extração por *aqua regia* e depois analisados em ICP-OES. A comparação destes resultados com aqueles encontrados antes da passagem das águas ácidas encontra-se na tabela 4.11.

Tabela 4. 11. Teores totais da ferrihidrita antes e após a passagem da água ácida da Mina de São Domingos.

Elemento	Concentração (mg.Kg ⁻¹)	
	Ferrihidrita lavada	Ferrihidrita após ensaio
As	51208,85	38586,54
Cd	811,45	684,72
Co	<0,01	10,43
Cr	<0,01	<0,01
Cu	6,09	1336,30
Fe	322236,35	275071,72
Mn	623,68	116,24
Ni	<0,01	<0,01
Pb	37,39	52,37
V	33,22	49,62
Zn	313,68	746,38

Após o ensaio, a ferrihidrita apresentou redução de 24% de As devido à lixiviação destes elementos pela água ácida durante sua passagem pelas colunas, tendo este material funcionado de forma inversa ao que se pretendia. Em vez de funcionar como adsorvente do As da água de drenagem ácida, funcionou como fonte deste elemento. O Mn também apresentou queda nos valores de suas concentrações. Esses resultados são compatíveis com a concentração do efluente após a passagem pelas colunas, já que o aumento desses elementos na solução final implica que estes foram removidos da composição da ferrihidrita, a qual, conforme se pode observar na tabela 4.11, é um óxido de ferro muito impuro, dada a sua composição muito rica em outros metais.

Em contrapartida, os resultados encontrados para o Cu, Fe e Zn não são compatíveis com a análise dos efluentes. O resultado esperado para o Fe seria de um grande aumento da concentração na ferrihidrita devido à elevada taxa de remoção deste elemento nas águas ácidas que percolaram a coluna. Além disso, esperava-se que os teores de Cu e Zn não sofressem alterações, pois não houve mudanças significativas nas concentrações dos efluentes. Apesar disso, a composição da ferrihidrita após o ensaio apresentou elevados aumentos destes elementos, em especial, em Cu. Estes resultados indicam que a ferrihidrita a ser utilizada neste ensaio deveria ter uma composição mais pura ou então, ter sido previamente purificada através da dessorção de uma parte dos metais retidos.

4.2.4.3. Ensaio em branco

Um ensaio em branco foi realizado percolando-se água ultrapura em duas colunas: uma preenchida de bentonita e outra por ferrihidrita (Figura 4.26). As condições foram semelhantes àsquelas realizadas nos ensaios de coluna anteriores. A água ao ser percolada pela coluna de ferrihidrita teve seu pH inicial alterado para 2,09; enquanto aquela a ser percolada pela coluna de bentonita permaneceu com o seu pH original de 6,03. Foram utilizados 5 litros de água em cada coluna e foram recolhidas 17 amostras, uma a cada hora.

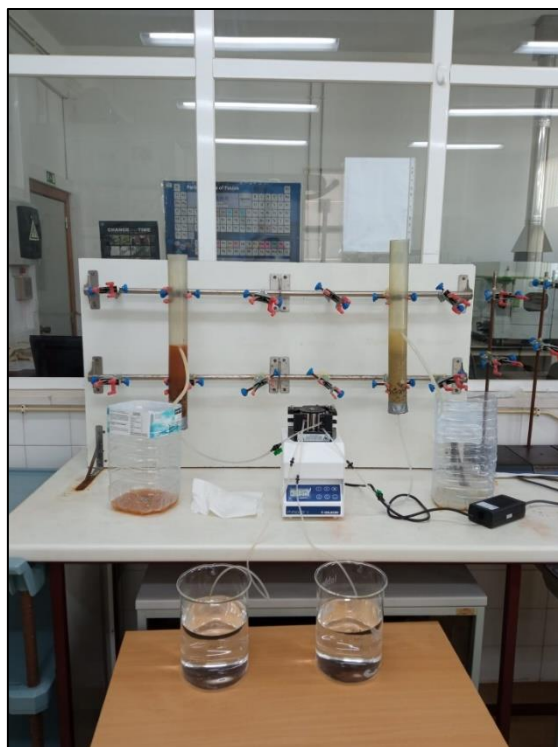


Figura 4. 26. Colunas preenchidas por ferrihidrita (esquerda) e bentonita (direita) sendo percoladas por água ultrapura.

As amostras colhidas foram filtradas e analisadas em ICP-OES para os elementos As, Cu, Fe, Mn e Zn. Os resultados encontram-se na Figura 4.27. A presença destes elementos no efluente mostra que estes foram removidos dos respectivos materiais. A água ultrapura ao percolar na coluna de bentonita passou a apresentar cerca de 0,1 mg/L de As em sua composição. Já o Fe apresentou picos de concentração durante o ensaio, chegando a 0,25 mg/L. Entre as recolhas 8 e 15, porém, não foi constatado. Os elementos Cu, Mn e Zn não foram detectados durante o ensaio. Enquanto isso, as águas que estiveram em contato com a ferrihidrita passaram a conter teores mais elevados de todos os elementos estudados. Entre estes, o Fe foi o que apresentou maiores índices, chegando a apresentar concentração de 17,73 mg/L na última recolha do ensaio. Os outros elementos apresentaram teores menores: o Mn chegou a 7,79 mg/L, o As a 5,68 mg/L, o Zn a 1,57 mg/L e o Cu a 0,08 mg/L. Estes resultados apontam para o maior grau de pureza da bentonita utilizada neste ensaio, relativamente à ferrihidrita no que diz respeito aos teores destes elementos metálicos e do As. As concentrações obtidas a cada hora neste ensaio encontram-se na tabela 10 dos Anexos.

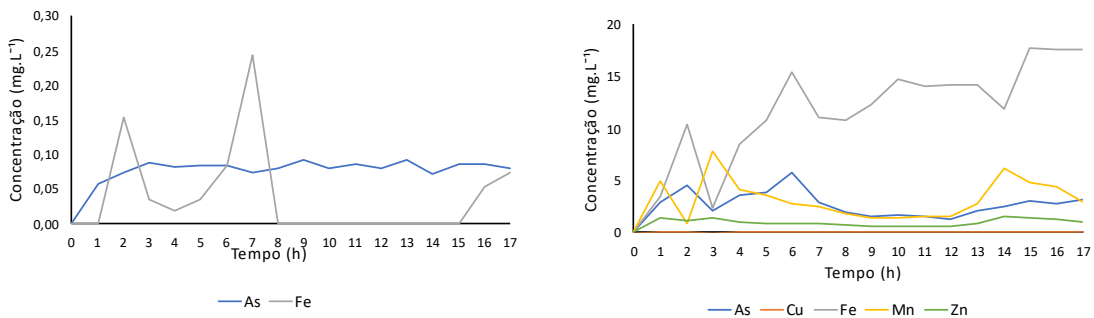


Figura 4. 27. Concentração do efluente após percolação da água ultrapura pela coluna preenchida de bentonita (esquerda) e pela coluna preenchida de ferrihidrita (direita).

A figura 4.28 traz a evolução dos valores de pH e condutividade elétrica durante o ensaio em branco. Referente ao pH, a água percolada pela coluna de bentonita teve acréscimo em seus valores, passando de 6, no início do ensaio, a 9 no fim das 17 horas. Este aumento pode estar associado à adsorção do H⁺ pela bentonita, diminuindo a concentração deste íon no efluente. Já os valores de pH das águas percoladas na coluna de ferrihidrita permaneceram constantes até o final do ensaio.

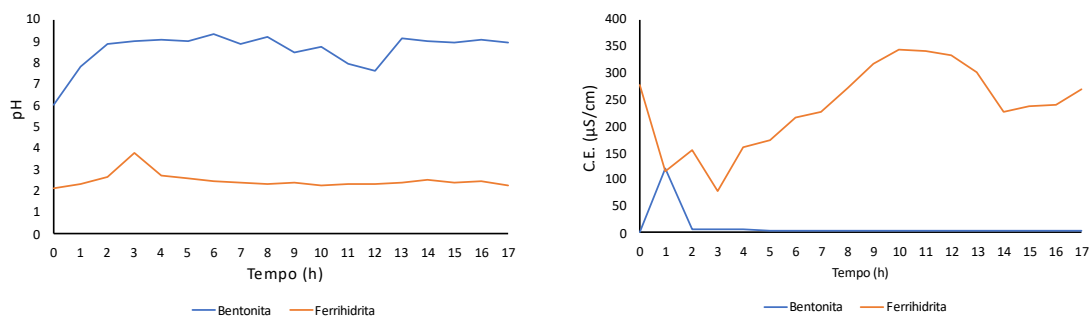


Figura 4. 28. Evolução dos valores de pH e condutividade elétrica durante o ensaio em branco.

A condutividade elétrica para a coluna de ferrihidrita apresentou aumento expressivo de seus valores durante o ensaio, o que coincide com o aumento da concentração de íons nas águas. Do mesmo modo, as águas que estiveram em contato com a bentonita também apresentaram aumento nos valores da condutividade elétrica, porém em proporções menores. Inicialmente em 0.38 µS/cm, ao final do ensaio este parâmetro apresentava valor de 3.94 µS/cm.

Capítulo 5

5. Conclusões

Este trabalho tem como principal objetivo a avaliação da eficácia de geomateriais, como adsorventes de elementos potencialmente tóxicos presentes em águas de drenagem ácida. A utilização de geomateriais no tratamento de águas com forte carga poluente, consiste num método ativo, mais eficiente do que os métodos passivos, através do recurso de reagentes bio(químicos), que visam a depuração da água de drenagem e/ou a sedimentação dos materiais em suspensão.

De entre as características avaliadas na seleção dos geomateriais a utilizar, estão a sua elevada disponibilidade, baixo custo e alta eficiência na remoção dos elementos desejados. Os geomateriais escolhidos para atuarem como potenciais adsorventes foram (1) uma argila bentonítica, de ocorrência natural no Alto Alentejo, região de Benavila, e (2) um óxido de ferro hidratado sob a forma de ferrihidrita, que representa o resíduo do tratamento passivo da água de uma mina abandonada, Mina de Jales, situada em Vila Pouca de Aguiar, Norte de Portugal. Por sua vez, as águas de drenagem ácida utilizadas foram recolhidas na área mineira de São Domingos, na Faixa Piritosa Ibérica.

As águas de drenagem ácida utilizadas neste estudo são águas com pH situado entre 2,00 e 3,48, elevada condutividade (entre 1452 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 16840 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e com características de meios muito oxidantes, com valores de Eh compreendidos entre 440 e 542 mV. Apresentam concentrações de metais (Cu, Zn, Mn e Fe) e arsênio, em formas dissolvidas e totais, com valores muito acima dos valores considerados tóxicos para o meio ambiente, sendo estas concentrações compatíveis com a paragênese da mineralização da região, representada, entre outros, por piritita (FeS_2), esfarelita (ZnS), galena (PbS) e arsenopiritita (FeAsS). Estes minerais fazem parte de numerosos jazigos de sulfetos maciços polimetálicos com enriquecimento em Cu e Zn, jazidas estratiformes de Mn e estruturas filonianas de Cu (Carvalho, 1971; Oliveira & Silva, 2007). Os ensaios para determinação da capacidade de adsorção de cada um dos materiais adsorventes e, para cada elemento selecionado, foram realizados em quatro etapas: (1) determinação do valor de pH mais adequado a ser utilizado nas etapas seguintes, (2) ensaios cinéticos, (3) ensaios de equilíbrio e (4) ensaio de coluna em leito fixo. As primeiras 3 etapas utilizaram soluções monoelementares com concentração de cada elemento semelhante à de uma amostra de água da Mina de São Domingos que apresentou as concentrações mais elevadas destes elementos metálicos. Nos ensaios de coluna em leito fixo foi utilizada a amostra de drenagem ácida usada como modelo para a síntese das soluções monoelementares.

Tanto a argila bentonítica quanto a ferrihidrita apresentam bons desempenhos na remoção de elementos potencialmente tóxicos encontrados nas águas de ambientes mineiros. Entre as vantagens desses geomateriais, para além do seu baixo custo e elevada disponibilidade, as que se destacam são a rapidez em que ocorreram as adsorções e as pequenas quantidades que podem ser utilizadas para adsorver grandes quantidades de elementos. Em todos os ensaios cinéticos e de equilíbrio em que foram utilizadas soluções monoelementares o equilíbrio foi atingido em menos de duas horas e, muitas vezes, já nos primeiros minutos. O curto período necessário para o alcance

das condições de equilíbrio apresenta grande importância prática, garantindo eficiência e economia no processo de adsorção.

A remoção dos elementos das águas contaminadas mostrou-se fortemente dependente do pH da solução para todos os íons investigados. Isto ocorre devido às mudanças nas propriedades da superfície dos materiais e da composição da solução. Em ambientes ácidos, os cátions metálicos tendem a permanecer em solução, dificultando sua remoção das águas. Em ambientes neutros, as capacidades de adsorção calculadas após os estudos cinético e de equilíbrio indicam que tanto a argila bentonítica quanto a ferrihidrita são capazes de adsorver eficientemente os elementos Cu, Mn e Zn de soluções monoelementares. Em contrapartida, a ferrihidrita apresentou maiores taxas de remoção em soluções monoelementares de As em ambiente ácido, visto que a forma mais comum encontrada do As em ambientes como a Mina de São Domingos é a pentavalente, referido como o ânion arsenato (AsO_4^{-3}).

Referente aos ajustes a modelos matemáticos de cinética, os dados não se adequaram bem para todos os materiais e elementos, o que pode ser atribuído à pouca representatividade dos dados. Ainda assim, pela avaliação dos coeficientes de correlação, a cinética de adsorção indicou que a bentonita e a ferrihidrita seguem o modelo de pseudosegunda ordem para os elementos estudados. Os dados referentes à adsorção do Cu em ferrihidrita não se ajustaram aos modelos cinéticos.

Os ensaios de equilíbrio feitos com a bentonita indicam que os dados apresentaram melhor ajuste ao modelo de Freundlich para o Cu e Zn e de Langmuir para o Mn. Já nos ensaios com a ferrihidrita, os dados se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich para o As e Zn, enquanto para o Cu e o Mn, o modelo de Langmuir foi melhor adaptado. O As não se ajustou ao modelo de Langmuir. A capacidade de adsorção máxima calculada por este modelo matemático para a bentonita seguiu a ordem $Cu > Zn > Mn$. Para a ferrihidrita, a ordem foi $Zn > Cu > Mn$.

As isotermas obtidas nos ensaios de equilíbrio usando a bentonita apresentam-se na forma favorável para o Cu e o Zn e como não favorável para o Mn. Já para a ferrihidrita, as curvas geradas apresentam formas favoráveis para o Mn e Zn e não favoráveis para formas favoráveis para o processo da adsorção do Cu.

Os ensaios de coluna mostraram que a concorrência entre os íons no preenchimento dos locais de adsorção dos materiais pode alterar significativamente a eficiência de remoção dos elementos. Neste ensaio, a argila adsorveu totalmente o As, enquanto o Cu e o Fe apresentaram taxas de remoção acima dos 90% em pH próximo a 6. O Zn apresentou baixa taxa de remoção, e as taxas de Mn aumentaram na solução. Já na coluna preenchida com ferrihidrita e utilizando soluções com pH próximo a 2, o ferro foi o único elemento adsorvido, apresentando taxa de remoção de 88%.

A análise dos dados gerados no ensaio utilizando águas de drenagem ácida mineira reais mostra que a adsorção é eficiente na remoção de elementos potencialmente tóxicos utilizando os geomateriais bentonita e ferrihidrita. Pelas suas propriedades químicas, mineralógicas e de superfície, estes materiais poderão ser indicados no tratamento das drenagens de áreas mineiras, com a subsequente proteção das linhas de água a jusante. As soluções necessitam, porém, de ajustes aos valores de pH de forma a facilitar o processo de remoção para determinado elemento.

Como resultado do conhecimento adquirido através deste estudo, espera-se que a aplicação destes dois geomateriais nas condições químicas mais adequadas a cada caso a recuperar, possa ser feita em pequenas estações construídas a montante das

descargas nas linhas de água principais; nestes casos será possível ter uma melhoria da qualidade do sistema fluvial, a partir da eliminação ou diminuição dos contaminantes provenientes da drenagem dos principais focos produtores, a que se juntarão os processos de atenuação natural. Esta abordagem poderá estender-se a áreas mineiras em atividade, em que a utilização de geomateriais no tratamento dos seus efluentes poderá evitar o lançamento de poluentes para as linhas de água, trazendo uma otimização e uma gestão mais eficiente dos recursos hídricos.

Apesar dos bons resultados obtidos com os ensaios realizados, testes adicionais mostram-se necessários para um maior aproveitamento dos materiais. Entre as sugestões para trabalhos futuros, estão a avaliação de outros parâmetros, tais como a influência da temperatura e da velocidade de agitação nos ensaios em série. Deverá ainda avaliar-se a eficácia de outros tipos de geomateriais, sempre mantendo o objetivo do baixo custo e elevada disponibilidade no meio, em diferentes contextos mineiros, de forma a conhecer quais os geomateriais mais adequados a cada área com necessidade de intervenção.

Além disso, seria de grande relevância o estudo da capacidade de reutilização dos materiais através do processo da dessorção evitando, assim, o desperdício e privilegiando o conceito de economia circular, o qual assenta na redução, reutilização, recuperação e reciclagem de materiais e energia. A recuperação dos contaminantes eliminados por estes processos, com valor comercial, poderá melhorar a viabilidade económica deste sistema de tratamento, aumentando a sua aceitação por parte das entidades financiadoras.

Capítulo 6

6. Referências bibliográficas

- Abreu, M.M., Batista, M.J., Magalhães, M.C., Matos, J.X. 2010. Acid mine drainage in the Portuguese Iberian Pyrite Belt. *In: Robinson, Brock C. (Ed.), Mine Drainage and Related Problems*. Nova Science Publishers, New York, p. 70.
- Alleoni, L. R. F.; Camargo, O. A.; Casagrande, J. C. 1998. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. *Sci. Agric. Vol. 55. n. 3 Piracicaba*.
- Álvarez-Valero, A. M.; Pérez-Lopez, R.; Matos, J.; Capitán, M. A.; Nieto, J. M.; Sáez, R.; Delgado, J.; Caraballo, M. 2008. Potential environmental impact at São Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environmental Geology 55, 1797-1809*.
- Alves, A. C. M. 2007. Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado. Dissertação de mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento. Universidade Federal de Alagoas. Maceió, Alagoas.
- Araújo, M. A. 2006. O Relevo de Portugal. *Finisterra, XLI, 82, pp. 139-149*.
- Arruda, M. A. Z.; Santelli, R. E. 1997. Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte. *Química Nova, 20(6)*.
- Baeyens, M. B.; Fernandes, M. 2018. Adsorption of heavy metals including radionuclides. *In: Schoonheydt, R.; Johnston, F.; Bergaya, F. 2018. Developments in Clay Minerals, Elsevier Vol. 9, p. 125 – 172*.
- Balsa, C.; Teixeira, J. S. 2018. Recursos Geológicos de Trás-os-Montes - Passado, presente e perspectivas futuras. Instituto Politécnico de Bragança. Bragança, Portugal.
- Barriga, F.J.A.S. 1983. Hydrothermal metamorphism and ore genesis at Aljustrel, Portugal. Tese de Doutoramento (não publicado), University of Western Ontario, 368 p.
- Bell, F. G. 1998. *Environmental Geology: Principles and Practice*. Wiley-Blackwell; 1ª edição.
- Bergaya, F.; Lagaly, G. 2013. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. *In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), Handbook of Clay Science. Part A. Fundamentals, Developments in Clay Science. Elsevier, pp. 1e19*.
- Bigham, J. M.; Fitzpatrick, R. W.; Schulze, D. G. 2002. Iron Oxides. *In: Dixon, J. B.; Schulze, D. G. 2002. Soil Mineralogy with Environmental Applications, vol. 7, p. 323-366. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA*.
- Blowes, D. W.; Bain, J. G.; Smyth, D. J. 2003. Treatment of mine drainage using permeable reactive materials. *In: Jambor, J. L.; Blowes, D. W.; Ritchie, A. I. M. 2003. Environmental Aspects of Mine Wastes. Vol. 31, Mineralogical Association of Canada, Ottawa*.
- Bohn, H.L.; McNeal, B.L.; O'Connor, G.A. 1979. *Soil chemistry*. New York: John Wiley, 329p.
- Bojemueller, E.; Nennemann, A.; Lagaly, G. 2001. Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites. *Applied Clay Science 18, 277–284*.
- Bonilla-Petriciolet, A.; Mendonza-Castillo, D. I.; Reynel-Ávila, H. E. 2017. Introduction. *In: Bonilla-Petriciolet, A.; Mendonza-Castillo, D. I.; Reynel-Ávila, H. E. 2017. Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. Springer, Cham. p. 1-18*.

- Borisover, M.; Davis, J. A. 2015. Adsorption of Inorganic and Organic Solutes by Clay Minerals. *In: Natural and Engineered Clay Barriers*. Elsevier Science. Volume 6. Amsterdam, p. 33-70.
- Boyd, G. E.; Adamson, A. W.; Myers Jr, L. S. 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics of ionic exchange adsorption processes.
- Brigatti, M. F.; Galan, E.; Theng, B. K. G. 2006. Structures and Mineralogy of Clay Minerals. *In: Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G. (Eds.), Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, Vol. 1*. Elsevier, p. 19-86.
- Broekaert, J. A. C. 2014. Inductively Coupled Plasma Spectrometry. *Handbook of Spectroscopy, Second Edition*.
- Campaner, V. P.; Luiz-Silva, W. 2009. Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil. *Química Nova, Vol. 32, nº 1*, 146-152.
- Canilho, M. H. 1992. Contribuição para o conhecimento petrográfico e geoquímico do maciço ígneo de Benavila (Avis). *Ciências da Terra (UNL) nº 11*, pp. 255-273. Faculdade de Ciências de Lisboa, Lisboa, Portugal.
- Carvalho, A. D. 1979. Breves Referências sobre Jazigos Auríferos Portugueses. *Boletim de Minas, Lisboa, vol. 16, nº3/4*, p. 139-150.
- Carvalho, A. M. G. 2004. Alguns Aspectos da Geologia do Alentejo. II Encontro Regional de Educação. Aprender no Alentejo, Évora.
- Carvalho, A. M. G.; Carvalhosa, A. B. 1982. Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50000. Notícia Explicativa da Folha 32-A Ponte de Sor. *Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa*.
- Carvalho, D. 1971. Mina de São Domingos. Principais Jazigos Minerais do Sul de Portugal, *Livro-Guia nº4*, pp. 59-64.
- Carvalho, D. L. 2011. Monitorização de áreas mineiras abandonadas: metodologias de amostragem e análise. Tese de Mestrado em Ordenamento e Valorização de Recursos Geológicos. Universidade do Minho.
- Ciola, R. 1981. Fundamentos da catálise. São Paulo: Moderna.
- Cooney, D.O. 1999. Adsorption design for wastewater treatment. Florida: CRC Press, 208p.
- Cornell, R. M.; Schwertmann, U. 2003. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Costa, A.; Chambel, A. 2007. Informação Hidrogeológica. *In: Oliveira, J. T.; Silva, J. B. Carta Geológica de Portugal na escala 1/50 000. Notícia explicativa da folha 46-D: Mértola. Lisboa: Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, 34-38*.
- Diaz- Barrientos, E.; Madrid, L.; Cabrera, F.; Contreras, M.C. 1991. Comparison of two methods of sample preparation for determination by atomic absorption spectrophotometry of heavy metals in soils and sediments. *Communications in Soil Science and Plant Analysis, New York, v.22, n.15/16*, p.1559-1568.
- Dotto, G. L.; Salau, N. P. G.; Piccin, J. S.; Cadaval Jr, T. R. S.; Pinto, L. A. A. 2017. Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. *In: Bonilla-Petriciolet, A.; Mendoza-Castillo, D. I.; Reynel-Ávila, H. E. 2017. Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. p. 53-76.
- Eby, G. N. 2004. Principles of Environmental Geochemistry. 1ª edição. Cengage Learning.
- Eger, P. 1994. Wetland treatment for trace-metal removal from mine drainage – the importance of aerobic and anaerobic processes. *Water Science & Technol. 29:249-256*.

- Fernandes, A. S. C. 2011. Caracterização petrográfica, mineralógica e geoquímica do padrão de alteração hidrotermal a muro das massas de sulfuretos maciços do Lousal, Faixa Piritosa Ibérica. Tese de Mestrado em Geologia Econômica. Universidade de Lisboa.
- Fernández, R.; Ruiz, A. I.; Cuevas, J. 2014. The role smectite composition on the hyperalkaline alteration. *Applied Clay Science*, v. 95, n. 0, p. 83-94.
- Ford, K. L. 2003. Passive Treatment Systems for Acid Mine Drainage. Technical Note 409. Bureau of Land Management Web-based report available online at <http://www.blm.gov/nstc/library/techno2.htm>.
- Freeze, R.A.; Cherry, J.A. 1979. *Groundwater*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, Vol. 7632, 604.
- Gomes, P.; Valente, T.; Pereira, P. 2018. Addressing Quality and Usability of Surface Water Bodies in Semi-Arid Regions with Mining Influences. *Environmental processes*, 5, 707-725. <https://doi.org/10.1007/s40710-018-0329-0>.
- Ho, Y. S.; McKay, G. 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE*, Vol 76, Part B, 332-340.
- Ho, Y. S.; McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34, 451-465.
- Hollanders, S.; Adriaens, R.; Skibsted, J.; Cizer, O.; Elsen, J. 2016. Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. *Applied Clay Science*.
- Hou, X.; Jones, B. T. 2008. Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry. *Encyclopedia of Analytical Chemistry Online*. John Wiley & Sons, Ltd.
- IPMA – Instituto Português do Mar e da Atmosfera. 2020a. Disponível em: <https://www.ipma.pt/pt/educativa/tempo.clima/>. Acessado em: 26/11/2020.
- IPMA – Instituto Português do Mar e da Atmosfera. 2020b. Boletim Climatológico Mensal, Janeiro 2020. Divisão de Clima e Alterações Climáticas, Lisboa. Disponível em: http://www.ipma.pt/resources.www/docs/im.publicacoes/edicoes.online/20200214/BEGzqweykcCjzjU.AIArQ/cli_20200101_20200131_pcl_mm_co_pt.pdf. Acessado 26/11/2020.
- IPMA – Instituto Português do Mar e da Atmosfera. 2020c. Boletim Climatológico Mensal, Julho 2020. Divisão de Clima e Alterações Climáticas, Lisboa. Disponível em: http://www.ipma.pt/resources.www/docs/im.publicacoes/edicoes.online/20200806/QjVTABosEPrZtOOiteHA/cli_20200701_20200731_pcl_mm_co_pt.pdf. Acessado em: 26/11/2020.
- Jambor, J. L.; Blowes, D. W.; Ritchie, A. I. M. 2003. *Environmental Aspects of Mine Wastes*. Short Course Series, Volume 31. Mineralogical Association of Canada. Ottawa, Ontario, Canada.
- Johnston, C. T. 2018. Clay mineral – water interactions. *In*: Schoonheydt, R.; Johnston, F.; Bergaya, F. 2018. *Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals*, Vol. 9, 410 p.
- Karapinar, N. 2016. Removal of Heavy Ions by Ferrihydrite: an Opportunity to the Treatment of Acid Mine Drainage. *Water Air Soil Pollut*, 227:193.
- Lagergren, S. 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24:1–39.
- Langmuir, D. 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, New Jersey.
- Ledin, M.; Pedersen, K. 1996. The environmental impact of mine wastes – Roles of microorganisms and their significance in treatment of mine wastes. *Earth-Science Reviews* 41, pp. 67-108.

Leistel, J.M., Marcoux, E., Thiéblemont, D., Quesada, C., Sánchez, A., Almodóvar, G.R., Pascual, E., Sáez, R. 1998. The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*, 33: 2-30.

Leite, I. F.; Raposo, C. M. O.; Silva, S. M. L. 2008. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. *Cerâmica* 54 (2008), p 303-308.

Lima, L. K. S.; Gonçalves, W. P.; Silva, V. J.; Dias, G.; Neves, G. A.; Santana, L. N. L. 2016. Estudo da Composição Química em Argilas na Formação de Novas Fases Cristalinas em Materiais Cerâmicos. 22º CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal, RN, Brasil.

Lottermoser, B. 2010. Introduction to Mine Wastes. *In: Mine Wastes*, 3ª edição. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Martins, S. A. B. 2018. Mineralizações Auríferas de Jales, Gralheira e Raiz do Monte: estudo mineralógico e paragenético. Dissertação de mestrado. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento de Território.

Matos, J. X.; Pereira, Z.; Batista, M. J.; Oliveira, D. P. 2012. São Domingos mining site-Iberian Pyrite Belt. *In 9th International Symposium on Environmental Geochemistry, Field Guidebook*.

McCabe, W. L.; Smith, J. C.; Harriott, P. 1993. Unit Operations of Chemical Engineering. 5ª Edition, New York: McGraw-Hill International Editions, 1130 p.

Melo, D. Q.; Lima, A. C. A.; Barros, A. L.; Vidal, C. B.; Raulino, G. S. C.; Nascimento, R. F. 2014. Equilíbrio de Adsorção. *In: Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; Melo, D. Q.; Raulino, G. S. C. 2014. Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária. p. 23-48.*

Myers, D. 1999. Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications. 2ª edição, WILEY-VCH.

Nieuwenhuize, J.; Poley-Vos, C. H.; Van den Akker, A. H.; Van Delft, W. 1991. Comparison of microwave and conventional extraction techniques for the determination of metals in soils, sediment and sludge samples by atomic spectrometry. *Analyst* 116:347-351.

Nogueira, A. R.; Knapp, G.; Krug, F. J.; Nobrega, J. de A. 2001. Digestão em Amostra Assistida por Microondas. *In: Curso em Análise Química. Plasmas em química analítica e preparo de amostras, 2001, São Carlos: UFSCar, 2001.*

Noronha, F.; Ramos, J. M. F. 1993. Mineralizações auríferas primárias no norte de Portugal. Algumas Reflexões. *Cuaderno Lab Xeolóxico de Laxe, Coruña, Vol. 18, pp. 133-146.*

Odom, I. E. 1984. Smectite clay Minerals: Properties and Uses. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 311, 391-409.

Olesik, J. W. 1996. Fundamental Research in ICP-OES and ICPMS. *Analytical Chemistry News & Features. American Chemical Society.*

Oliveira, J. T., Oliveira, V.; Piçarra, J. M. 1991. Traços gerais da evolução tectono-estratigráfica da Zona de Ossa Morena, em Portugal: síntese crítica do estado actual dos conhecimentos. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal, 77: 3-26.*

Oliveira, J. T.; Relvas, J. M. R. S.; Pereira, Z.; Matos, J. X.; Rosa, C. J.; Rosa, D.; Munhá, J. M.; Jorge, R. C. G. S.; Pinto, A. M. M. 2006. O Complexo Vulcano-Sedimentar da Faixa Piritosa: Estratigrafia, Vulcanismo, Mineralizações Associadas e Evolução Tectono-Estratigráfica no Contexto da Zona Sul de Portugal. *In: Geologia de Portugal no Contexto da Ibéria (Dias, R.; Araújo, A.; Terrinha, P.; Kullberg, J. C. (Editores). Univ. de Évora, Évora, 207-243.*

Oliveira, J. T.; Relvas, J. M. R. S.; Pereira, Z.; Matos, J. X.; Rosa, C. J.; Rosa, D.; Munhá, J. M.; Fernandes, P.; Jorge, R. C. G. S.; Pinto, A. M. M. 2013. Geologia Sul Portuguesa, com ênfase na estratigrafia, vulcanologia física, geoquímica e mineralizações da faixa piritosa. *In: Geologia de Portugal, Vol. I – Geologia Pré-mesozóica de Portugal*. Editores: R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha & Kullber, J. C. Escolar Editora, 673-765.

Oliveira, J. T.; Silva, J. B. 2007. Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50000. Notícia Explicativa da Folha 46-D Mértola. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.

Piçarra, J. M.; Dias, R. P.; Ribeiro, M. L.; Solá, R.; Barbosa, B.; Pais J. 2009. Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50000. Notícia Explicativa da Folha 32-C Avis. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.

Piccin, J. F.; Cadaval Jr, T. R. S.; Pinto, L. A. A.; Dotto, G. L. 2017. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. *In: Bonilla-Petriciolet, A.; Mendoza-Castillo, D. I.; Reynel-Ávila, H. E. 2017. Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer Nature.

Plumlee, G. S.; Morman, S. A. 2011. Mine wastes and Human Health. *Elements*, Vol. 7, pp. 399-404.

Possa, M. V.; Santos, M. D. C. 2003. Tratamento de Drenagem Ácida de Mina por Processo de Neutralização Controlada. Seminário Brasil – Canadá de Recuperação Ambiental de Áreas Mineradas, Florianópolis, SC, Brasil.

Powell, R. M.; Puls, R. W.; Blowes, D. W.; Vogan, J. L.; Gillham, R. W.; Powell, P. D.; Schultz, D.; Landis, R.; Sivavec, T. 1998. Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/600/R-98/125 (NTIS 99-105702).

Price, W. A. 2003. Challenges posed by metal leaching and acid rock drainage, and approaches used to address them. *In: Jambor, J. L.; Blowes, D. W.; Ritchie, A. I. M. 2003. Environmental Aspects of Mine Wastes*. Vol. 31, Mineralogical Association of Canada, Ottawa.

Price, W. A.; Errington, J. C. 1998. Guidelines for metal leaching and acid rock drainage at minesites in British Columbia. B. C. Ministry of Energy and Mines.

Ptacek, C. J.; Blowes, W. D. 2003. Geochemistry of concentrated waters at mine-waste sites. *In: Jambor, J. L.; Blowes, D. W.; Ritchie, A. I. M. 2003. Environmental Aspects of Mine Wastes*. Vol. 31, Mineralogical Association of Canada, Ottawa.

Qiu, H.; LV, L.; Pan, B.; Zhang, Q.; Zhang, W.; Zhang, Q. 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *J Zhejiang Univ Sci A* 10(5):716–724.

Quintas, A.; Pereira, V. A. 2016. As Minas Portuguesas da Faixa Piritosa Ibérica: A Pirite Alentejana na Economia Nacional Oitocentista. *In: Susana Rocha Relvas, Rikki Morgan-Tamosunas e Maria Gómez Bedoya (eds.), Iberian Interconnections - Conference Proceedings*, 2016, Porto, Universidade Católica, 109-119. ISBN 978-989-8835-14-7.

Quintas, A.; Pereira, V. A. 2017. “O património geológico das pirites e do mármore do Alentejo. Industrialização, paisagem e valorização cultural e turística”. *In: Octavio Puche Riart et al. (Eds.) Minería y Metalurgia Históricas en el Sudoeste Europeu. Nuestras Raíces Mineras*, Madrid, SDPGYM – VALORIZA MINERÍA, 507-515, ISBN 978-84-697-5918-9.

Rait, R.; Trumm, D.; Pope, J.; Craw, D.; Newman, N.; MacKenzie, H. 2010. Adsorption of arsenic by iron precipitates from two coal mine drainage sites on the West Coast of New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, Vol 53, Nos. 2-3, 177-193.

Raulino, G. S. C.; Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; Melo, D. Q.; Nascimento, R. F. 2014. Adsorção em Leito Fixo. *In: Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; Melo, D. Q.; Raulino, G. S. C. 2014. Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária.

- Rebelo, F. 1992. O relevo de Portugal: uma introdução. Associação Portuguesa de Geógrafos. *Inforgéo*. 4, 17-35.
- Rosa, D. 2003. Evolução do fluido mineralizante no distrito aurífero de Jales. *Ciências da Terra (UNL)*, Lisboa, nº esp. V, CD-ROM, B97-B100.
- Rosado, L.; Morais, C.; Candeias, A. E.; Pinto, A. P.; Guimarães, F.; Mirão, J. 2008. Weathering of S. Domingos (Iberian Pyritic Belt) abandoned mine slags. *Mineralogical Magazine*, vol 72(1), pp. 489-494.
- Rose, A. W.; Hawkes, H. E.; Webb, J. S. 1979. *Geochemistry in mineral exploration*. Academic Press. Segunda Edição.
- Ross, C.S.; Shannon, E.V. 1926. The Minerals of Bentonite and Related Clays and Their Physical Properties. *Journal of American Ceramic Society* 9, p. 77-96.
- Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. 1999. *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*. Academic Press. Marseille, France.
- Ruthven, D. M. 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. New York: John Wiley & Sons.
- Sáez, R.; Almodóvar, G. R.; Pascual, E. 1996. Geological constraints on massive sulphide genesis in the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews* 11, 429-451.
- Santos, P. S. 1989. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2ª edição revisada e ampliada, Volume 1. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, São Paulo, Brasil.
- Schoonheydt, R.; Johnston, C. T. 2006. Surface and interface chemistry of clay minerals. *In: Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G. 2006. Handbook of Clay Science. Volume 1. Elsevier Science*. 1246 p.
- Schoonheydt, R.; Johnston, F.; Bergaya, F. 2018. *Developments in Clay Minerals*, Elsevier Vol. 9, 410 p.
- Schwertmann, U.; Cornell, R. M. 2000. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH.
- Schwertmann, U.; Taylor, R. M. 1989. Iron Oxides. *In: Dixon, J. B.; Weed, S. B. 1989. Minerals in Soil Environments. Vol. 1, Second Edition. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA*, p. 379-438.
- Seader, J. D.; Henley, E. J. 2006. *Separation Process Principles*. John Wiley & Sons, Inc. Second Edition.
- Seal, R. R.; Hammarstrom, J. M. 2003. Geoenvironmental models of mineral deposits: examples from massive sulfide and gold deposits. *In: Jambor, J. L.; Blowes, D. W.; Ritchie, A. I. M. 2003. Environmental Aspects of Mine Wastes. Short Course Series, Volume 31. Mineralogical Association of Canada. Ottawa, Ontario, Canada*.
- Siegel, F. R. 2002. *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*. Berlim, Springer, 218 pp.
- Silva, M. F.; Pineda, E. A. G.; Bergamasco, R. 2015. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalizadores na remoção de poluentes de águas residuais. *Quim. Nova*, Vol. 38, No. 3, 393-398.
- Skoog, D. A; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. 2006. *Fundamentos de Química Analítica*, Editora Thomson, tradução da 8ª edição.
- Stam, J. C. 1983 Exploracion minera, reservas y calidades. Simposio sobre Los problemas de la pirita, Club Español de la Minería, Madrid, Spain, 1.1-1.68.

- Tavares, S. R. L. 2009. Fitorremediação em solo e água de áreas contaminadas por metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos. Tese de doutorado em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Tien, C. 2019. Introduction to Adsorption: Basics, Analysis, and Applications. Elsevier.
- Thomas, W. J., Crittender, B. 1998. Adsorption Technology & Design. Elsevier Science & Technology Books.
- Tournassat, C.; Bourg, I. C.; Steefel, C. I.; Bergaya, F. 2015. Surface Properties of Clay Minerals. *In: Natural and Engineered Clay Barriers*. Elsevier Science. Volume 6. Amsterdam, p. 5-31.
- U.S.EPA. 2007. Method 3051A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils, Revision 1. Washington, DC.
- Valente, T.; Antunes, I.M.; Sequeira Braga, A.A.; Neiva, A.; Moreno, F. 2019b. Mobility Control Of Uranium And Other Potentially Toxic Elements In Mine Waters By Ochre-Precipitates. IMWA 2019 "Mine Water: Technological and Ecological Challenges" (eds. Wolkersdorfer, Ch.; Khayrulina, E.; Polyakova, S.; Bogush, A.), 457-462.
- Valente, T.; Gomes, P.; Pamplona, J.; de la Torre, M.L. 2012. Natural stabilization of mine waste-dumps - Evolution of the vegetation cover in distinctive geochemical and mineralogical environments. *Journal of Geochemical Exploration*, 152-161.
- Valente, T.; Gomes, P.; Sequeira Braga, A.A.; Pamplona, J.; Antunes, I.M.; Reyes, C.A.; Moreno, F. 2019a. Mineralogical Attenuation Processes Associated With The Evolution Of Acid Mine Drainage In Sulfide-Rich Mine Wastes. IMWA 2019 "Mine Water: Technological and Ecological Challenges" (eds. Wolkersdorfer, Ch.; Khayrulina, E.; Polyakova, S.; Bogush, A.), 146-152.
- Valente, T.; Leal Gomes, C. 2009. Occurrence, properties and pollution potential of environmental minerals in acid mine drainage. *Science of the Total Environment*, 407, 1135-1152. DOI 10.1016/j.scitotenv.2008.09.050.
- Velho, J. L. 2018. Argilas Especiais – Mineralogia e Propriedades. Livros de Geociências, Temas de Geociências n. 12. Simões & Linhares, Coimbra, Portugal.
- Vidal, C. B.; Lima, A. C. A.; Melo, D. Q.; Raulino, G. S. C.; Nascimento, R. F. 2014. Cinética de Adsorção. *In: Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; Melo, D. Q.; Raulino, G. S. C. 2014. Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária. p. 51-72.
- Violante, A., Gaudio, S. D., Pigna, M., Ricciardella, M., Banerjee, D. 2007. Coprecipitation of Arsenate with Metal Oxides. 2. Nature, Mineralogy, and 101 Reactivity of Iron (III)-Aluminum Precipitates. *Environ. Sci. Technol.* vol. 41 (3): 8275–8280.
- Walton-Day, K. 2003. Passive and Active treatment of mine drainage. *In: Jambor, J. L.; Blowes, D. W.; Ritchie, A. I. M. 2003. Environmental Aspects of Mine Wastes*. Vol. 31, Mineralogical Association of Canada, Ottawa.
- Waybrant, K. R., Ptacek C. J., and D. W. Blowes. 2002. Treatment of mine drainage using permeable reactive barriers: Column experiments. *Environmental Science & Technology* 36:1349-1356.
- Wolkersdorfer, C., Nordstrom, D.K., Beckie, R.D., Cicerone, D.S., Elliot, T., Edraki, M., Valente, T., França, S.C., Kumar, P., Oyarzún Lucero, R.A. & Soler i Gil, A. 2020. Guidance for the Integrated Use of Hydrological, Geochemical, and Isotopic Tools in Mining Operations. *Mine Water Environ* 39, 204–228. <https://doi.org/10.1007/s10230-020-00666-x>.
- Yang, J.; Kwon, M. J.; Park, Y.; Choi, J. 2015. Adsorption of Arsenic from Aqueous Solutions by Iron Oxide Coated Sand Fabricated with Acid Mine Drainage. *Separation Science and Technology*, 50: 267-275.

Younger, P. L. 2000. The adoption and adaptation of passive treatment technologies for mine waters in the United Kingdom. *Mine Water Environ.* 19, 84-97.

Younger, P. L.; Banwart, S. A.; Hedin, R. S. 2002. *Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation.* Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands.

Anexos

Tabela 1 - Concentrações obtidas após ensaio de 24 horas em três diferentes valores de pH (2, 5 e 7) para três materiais: bentonita natural, bentonita calcinada e ferrihidrita.

		Concentrações (mg.L ⁻¹)				
		As	Cu	Fe	Mn	Zn
pH 2	Concentração inicial	32,45	631,31	521,88	17,16	462,69
	Bentonita calcinada	31,07	669,03	529,65	8,59	320,58
	Ferrihidrita	4,53	606,09	493,21	13,70	408,25
	Bentonita natural	30,27	525,78	8295,00	2,38	326,13
pH 5	Concentração inicial	34,24	607,49	521,88	18,59	457,20
	Bentonita calcinada	33,11	613,70	471,10	3,91	282,94
	Ferrihidrita	12,59	507,19	468,97	1,68	334,24
	Bentonita natural	32,18	447,63	7251,72	1,24	242,31
pH 7	Concentração inicial	31,58	625,78	521,88	15,94	473,70
	Bentonita calcinada	32,72	0,86	432,99	4,30	189,64
	Ferrihidrita	21,28	1,76	453,66	1,40	274,68
	Bentonita natural	31,42	0,29	449,07	1,51	148,82

Tabela 2 – Valores encontrados nas amostras após ensaio cinético com a bentonita natural a pH 2.

Concentração (mg.L ⁻¹)					
Tempo (h)	As	Cu	Fe	Mn	Zn
0	15,49	529,90	8584,95	4,58	442,81
0,5	30,27	476,88	10462,86	2,57	321,42
1	31,60	381,87	9690,98	2,49	333,21
2	31,07	511,51	9979,18	2,31	325,02
3	30,49	503,64	14070,24	2,29	324,77
5	29,50	533,39	8463,84	2,32	390,17
8	30,28	481,25	8337,84	2,49	327,44
12	30,18	522,01	8774,67	2,42	397,34
24	30,27	525,78	8295,00	2,38	326,13

Tabela 3 - Valores encontrados nas amostras após ensaio cinético com a bentonita natural a pH 7.

Tempo (h)	Concentração (mg.L⁻¹)		
	Cu	Mn	Zn
0	631,99	16,09	473,70
0,5	33,42	1,38	65,38
1	31,19	1,44	63,12
2	25,82	1,38	58,39
3	23,49	1,36	93,82
5	19,65	1,31	89,76
8	18,68	1,32	85,42
12	18,15	0,77	85,26
24	0,29	1,20	148,82

Tabela 4 – Concentração residual do As após ensaio cinético com a ferrihidrita a pH 2.

Tempo (h)	Concentração (mg.L⁻¹)
0	32,11
0,5	2,12
1	1,94
2	1,62
3	1,54
5	1,38
8	1,30
12	1,15
24	4,53

Tabela 5 – Concentração residual dos elementos Cu, Mn e Zn após ensaio cinético com a ferrihidrita a pH 7.

Tempo (h)	Concentração (mg.L⁻¹)		
	Cu	Mn	Zn
0	631,99	16,09	473,70
0,5	105,94	2,54	103,21
1	102,32	2,61	85,78
2	112,15	1,85	146,03
3	113,50	1,80	139,83
5	121,95	1,62	144,24
8	125,93	1,56	150,24
12	132,36	1,00	322,12
24	1,76	1,12	274,70

Tabela 6 - Concentrações residuais após ensaio de equilíbrio com a bentonita natural. As amostras D1/2, D1/5, D1/10 e D1/20 são diluições da amostra PAT 7 em 2, 5, 10 e 20 vezes respectivamente. Os ensaios foram realizados em valores de pH próximo a 7.

		PAT 7	D 1/2	D 1/5	D 1/10	D 1/20
Cu	Início	625,78	312,93	125,17	62,59	31,29
	Equilíbrio	0,29	1,39	0,00	0,00	0,44
Mn	Início	15,94	8,04	3,22	1,61	0,80
	Equilíbrio	1,51	0,19	0,00	0,00	0,00
Zn	Início	473,70	117,76	47,11	23,55	11,78
	Equilíbrio	148,82	15,60	0,41	0,04	0,51

Tabela 7 - Concentrações residuais após ensaio de equilíbrio com a ferrihidrita. As amostras D1/2, D1/5, D1/10 e D1/20 são diluições da amostra PAT 7 em 2, 5, 10 e 20 vezes respectivamente. Os ensaios foram realizados em valores de pH próximo a 7, à exceção do ensaio com As, que ocorreu em pH próximo a 2.

		PAT 7	D 1/2	D 1/5	D 1/10	D 1/20
As	Início	32,11	15,83	6,33	3,17	1,58
	Equilíbrio	4,53	2,11	0,93	0,63	0,65
Cu	Início	625,78	312,93	125,17	62,59	31,29
	Equilíbrio	1,76	4,98	0,00	0,00	0,00
Mn	Início	15,94	8,04	3,22	1,61	0,80
	Equilíbrio	1,40	0,42	0,18	0,12	0,13
Zn	Início	473,70	117,76	47,11	23,55	11,78
	Equilíbrio	274,68	36,44	2,26	0,29	0,12

Tabela 8 – Concentrações residuais das águas de drenagem ácida em função do tempo após percolação pelas colunas preenchidas de bentonita.

Tempo (h)	Concentração (mg.L ⁻¹)														
	As			Cu			Fe			Mn			Zn		
	Coluna 1	Coluna 2	Média	Coluna 1	Coluna 2	Média	Coluna 1	Coluna 2	Média	Coluna 1	Coluna 2	Média	Coluna 1	Coluna 2	Média
1	0,00	0,00	0,00	4,27	72,62	38,45	1193,94	1360,73	1277,33	23,45	29,83	26,64	207,39	297,09	252,24
2	0,00	0,00	0,00	5,65	80,81	43,23	884,18	1128,84	1006,51	25,00	27,24	26,12	167,09	255,29	211,19
3	0,00	0,00	0,00	13,63	56,45	35,04	1007,97	1216,28	1112,13	24,33	30,38	27,35	236,64	244,34	240,49
4	0,00	0,00	0,00	17,21	109,65	63,43	939,83	1077,10	1008,46	23,52	28,14	25,83	239,58	258,11	248,85
5	0,00	0,00	0,00	21,78	123,17	72,47	896,30	1012,90	954,60	22,93	24,55	23,74	251,06	269,16	260,11
6	0,00	0,00	0,00	27,66	130,38	79,02	856,65	967,48	912,07	23,65	22,90	23,27	260,91	273,33	267,12
7	0,00	0,00	0,00	23,64	114,39	69,01	1038,10	951,08	994,59	22,87	22,98	22,93	230,85	247,14	239,00
8	0,00	0,00	0,00	39,07	54,13	46,60	1164,91	971,79	1068,35	21,85	26,61	24,23	238,33	231,81	235,07
9	0,00	0,00	0,00	43,34	27,47	35,40	1242,20	959,84	1101,02	23,50	21,60	22,55	245,17	212,95	229,06
10	0,00	0,00	0,00	66,69	32,54	49,61	1172,20	906,15	1039,17	24,09	25,67	24,88	262,71	221,27	241,99
11	0,00	0,00	0,00	125,77	49,17	87,47	1021,65	746,88	884,26	25,13	20,85	22,99	282,19	234,06	258,13
12	0,00	0,00	0,00	137,97	74,26	106,12	981,99	726,69	854,34	24,47	27,54	26,01	289,55	252,71	271,13
13	0,00	0,00	0,00	137,79	69,67	103,73	950,66	706,93	828,79	26,75	23,69	25,22	294,22	260,11	277,16
14	0,00	0,00	0,00	61,38	20,86	41,12	934,83	684,64	809,74	25,32	24,79	25,05	229,00	180,97	204,98
15	0,00	0,00	0,00	19,38	3,50	11,44	902,39	629,48	765,93	22,77	25,58	24,17	192,10	108,95	150,52
16	0,00	0,00	0,00	5,13	1,78	3,46	783,48	588,47	685,98	23,03	23,64	23,34	152,86	108,81	130,83
17	0,00	0,00	0,00	3,16	1,23	2,19	591,66	497,42	544,54	28,64	21,79	25,22	180,74	155,18	167,96

Tabela 9 - Concentrações residuais das águas de drenagem ácida em função do tempo após percolação pelas colunas preenchidas de ferrihidrita.

Tempo (h)	Concentração (mg.L ⁻¹)														
	As			Cu			Fe			Mn			Zn		
	Coluna 1	Coluna 2	Média	Coluna 1	Coluna 2	Média	Coluna 1	Coluna 2	Média	Coluna 1	Coluna 2	Média	Coluna 1	Coluna 2	Média
1	74,49	61,29	67,89	545,30	521,32	533,31	926,63	898,31	912,47	40,95	36,42	38,68	336,86	314,68	325,77
2	75,54	69,78	72,66	565,73	546,14	555,93	937,15	409,73	673,44	36,23	46,16	41,19	346,58	341,05	343,81
3	72,86	76,03	74,44	568,87	542,40	555,64	937,13	923,13	930,13	33,19	46,32	39,75	347,04	346,90	346,97
4	75,89	90,18	83,04	569,43	586,30	577,87	777,39	975,87	876,63	31,60	35,53	33,56	346,74	358,13	352,43
5	72,79	95,54	84,16	557,78	584,38	571,08	958,41	987,17	972,79	28,61	31,02	29,82	339,99	354,74	347,36
6	76,54	100,46	88,50	574,88	585,61	580,24	981,65	1030,50	1006,08	28,44	27,43	27,94	349,43	347,52	348,47
7	75,49	114,47	94,98	578,77	588,21	583,49	1030,16	1039,58	1034,87	28,65	26,88	27,77	338,94	352,63	345,79
8	80,95	139,24	110,09	594,81	597,87	596,34	1003,93	1037,57	1020,75	27,20	27,02	27,11	358,48	357,47	357,97
9	84,66	139,84	112,25	589,53	577,68	583,61	990,96	1074,91	1032,93	26,31	24,26	25,29	361,62	341,70	351,66
10	89,63	159,90	124,77	588,61	598,70	593,65	1032,20	1088,07	1060,13	25,68	23,95	24,81	356,84	357,19	357,02
11	85,16	147,46	116,31	575,21	574,24	574,72	972,30	1090,13	1031,22	24,16	23,51	23,83	345,96	336,07	341,01
12	85,86	156,17	121,02	589,65	581,42	585,54	987,69	1110,35	1049,02	24,39	23,18	23,78	353,54	342,99	348,26
13	87,54	146,86	117,20	578,91	564,21	571,56	966,82	1065,25	1016,03	23,65	22,17	22,91	347,52	334,15	340,83
14	92,52	154,70	123,61	588,01	592,34	590,17	1011,64	1085,80	1048,72	25,07	23,08	24,07	354,27	349,92	352,09
15	100,36	157,22	128,79	588,84	586,62	587,73	1007,99	1127,09	1067,54	24,50	23,05	23,78	353,72	350,56	352,14
16	100,31	146,11	123,21	590,74	570,11	580,43	1008,84	1115,64	1062,24	24,52	22,53	23,52	352,98	338,72	345,85
17	93,64	155,99	124,82	567,09	587,61	577,35	964,54	1175,33	1069,93	23,16	22,80	22,98	338,65	351,72	345,18

Tabela 10 - Concentrações residuais das águas destiladas em função do tempo após percolação pelas colunas preenchidas de bentonita e ferrihidrita.

Tempo (h)	Concentração (mg.L ⁻¹)									
	Bentonita					Ferrihidrita				
	As	Cu	Fe	Mn	Zn	As	Cu	Fe	Mn	Zn
1	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	2,92	0,08	3,45	4,93	1,35
2	0,07	0,00	0,15	0,00	0,00	4,50	0,07	10,36	0,89	1,16
3	0,09	0,00	0,03	0,00	0,00	2,06	0,00	2,39	7,79	1,41
4	0,08	0,00	0,02	0,00	0,00	3,53	0,04	8,47	4,10	0,92
5	0,08	0,00	0,04	0,00	0,00	3,88	0,04	10,76	3,51	0,89
6	0,08	0,00	0,08	0,00	0,00	5,68	0,03	15,44	2,72	0,88
7	0,07	0,00	0,24	0,00	0,00	2,90	0,03	11,12	2,46	0,79
8	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	1,98	0,03	10,78	1,79	0,66
9	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	1,50	0,03	12,26	1,32	0,54
10	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	1,70	0,02	14,73	1,43	0,61
11	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	1,45	0,03	14,05	1,52	0,53
12	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	1,30	0,02	14,17	1,53	0,50
13	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	2,00	0,02	14,18	2,80	0,86
14	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	2,45	0,02	11,82	6,15	1,57
15	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	2,99	0,04	17,73	4,84	1,38
16	0,09	0,00	0,05	0,00	0,00	2,78	0,02	17,63	4,39	1,29
17	0,08	0,00	0,07	0,00	0,00	3,19	0,01	17,59	2,85	0,95