CRISTIANE APARECIDA ALMEIDA

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO SORTIVO DE REJEITO DE MINERAÇÃO EM RELAÇÃO A COMPOSTOS MODELO

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2019

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa

T
A447a
2019

Almeida, Cristiane Aparecida, 1988-
Avaliação do comportamento sortivo de rejeito de mineração em relação a compostos modelo / Cristiane Aparecida Almeida. – Viçosa, MG, 2019.
xxiv, 117 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: André Fernando de Oliveira.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 106-117.

1. Barragens de rejeitos. 2. Minério de ferro. 3. Meio ambiente. 4. Azul de metileno. 5. Alaranjado de metila. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 546.6216

CRISTIANE APARECIDA ALMEIDA

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO SORTIVO DE REJEITO DE MINERAÇÃO EM RELAÇÃO A COMPOSTOS MODELO

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 26 de fevereiro de 2019.

Alisson Carraro Borges

Maurício Xavier Coutrim

Renata Pereira Lopes Moreira
(Coorientadora)

Antônio Augusto Neves

André Fernando de Oliveira
(Orientador)

Dedico essa tese com todo meu amor aos grandes alicerces da minha existência, sem vocês nada disso seria possível. Maria Raimunda e José Mariano (*in memorian*)...

“É melhor tentar e falhar, que preocupar-se e ver a vida passar. É melhor tentar, ainda que em vão, que sentar-se, fazendo nada até o final. Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias frios em casa me esconder. Prefiro ser feliz embora louco, que em conformidade viver”

(Martin Luther King)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu orientador André Fernando por aceitar me orientar lá em 2013, me dando oportunidade de conhecer uma pessoa tão brilhante intelectual e pessoalmente! Obrigada pelos ensinamentos e pela enorme contribuição profissional e de vida! Obrigada pelos conselhos, orientação e me apoiar sempre!

À professora Renata Lopes por me ajudar na conclusão dessa etapa e por ser uma pessoa maravilhosa, gentil e amável com todos! Obrigada pela orientação e ensinamentos de sempre!

Aos professores Maria Eliana e Antônio Augusto por me acolherem! Agradeço pela disponibilidade, amizade, orientação, conselhos e ensinamentos de sempre, desde que entrei na UFV!

Aos amigos e colegas do LaQUA que convivi durante os 6 anos que estive em Viçosa, pela amizade, companheirismo e ensinamentos de sempre! Em especial, agradeço: Carlos Eduardo (Dudu), Nívia, Luiz Manoel, Isadora, Ariany, Luísa e Mari Diniz.

Aos professores Efraim e Deusanilde, pela amizade e auxílios!

Ao Anderson Pacheco, por todos os auxílios nas análises de solo e interpretação dos dados, além da amizade dispensada e prontidão em me ajudar.

À Universidade Federal de Viçosa e ao programa de pós-graduação em Agroquímica pela oportunidade de fazer mestrado e doutorado!

A CAPES e ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos que foi imprescindível para eu chegar até aqui!

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

Terminando mais uma etapa, com a certeza de que fiz o melhor que eu poderia e tive condições de fazer. Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, por me amparar nos momentos difíceis e me dar força para continuar quando eu tive vontade de desistir.

Aos meus avós Maria Raimunda e José Mariano (*in memorian*), por tudo que fizeram por mim minha vida toda, pela educação que me concederam, carinho, amor e formação pessoal! Obrigada por acreditarem no meu sonho e vivê-lo comigo... Essa conquista é por vocês!

Agradeço aos meu pais pela vida que me concederam, a minha mãe Nédia, por tudo e por estar ao meu lado sempre que precisei! Obrigada por sonhar comigo! Aos meus familiares pelo apoio e presença, em especial aos meus irmãos: Naiara, Carlos Roberto, Claudiane e Roberto Carlos, e minhas sobrinhas: Julia, Hellóa, Alice e Maria Vitória! Obrigada por tudo!

Ao Nilton, pelo companheirismo nesses últimos 8 anos da minha vida, por entender minha ausência, me amparar, me apoiar e viver comigo todas as minhas conquistas! Vou guardar isso comigo sempre tudo que fez por mim....

Aos amigos que fiz ao longo da minha estadia em Viçosa, que me proporcionaram momentos de descontração, ensinamentos em especial a: Meilene, Gabi e Rhaissa, as meninas da minha república Camylla, Yanka e Julyana.

As minhas amigas e parceiras de vida pela presença e amizade de sempre: Camila, Tamires e Fabiana.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram com esse trabalho!

BIOGRAFIA

Nascida em 26 de janeiro de 1988 em Ubá, Minas Gerais, Brasil.

Filha de Nédia Aparecida de Almeida e de Sebastião dos Santos.

Concluiu o Ensino Médio, Escola Estadual Raul Soares em 2005.

Em 2007, Iniciou o curso de graduação em Design de Produto – Bacharelado na Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG) – Ubá e trancou o curso em fevereiro de 2009.

Em 2009, iniciou o curso de graduação em Química-Licenciatura na UEMG – Ubá, concluindo o curso em 2012, vindo a colar grau em fevereiro de 2013.

Em abril de 2013, iniciou o curso de mestrado em Agroquímica na Universidade Federal de Viçosa (UFV) com ênfase em Química Analítica, titulando em 24 de fevereiro de 2015.

Em março de 2015, iniciou o curso de doutorado em Agroquímica na Universidade Federal de Viçosa (UFV) com ênfase em Química Analítica, titulando em 26 de fevereiro de 2019.

PUBLICAÇÕES

Essa tese gerou três artigos:

ALMEIDA, C. A; OLIVEIRA, A. F.; PACHECO, A. A.; LOPES, R.P.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A. Characterization and evaluation of sorption potential of the iron mine waste after Samarco dam disaster in Doce River basin e Brazil. **Chemosphere**, v. 209, p. 411–420, 2018.

ALMEIDA, C. A.; OLIVEIRA, A. F.; PACHECO, A. A.; LOPES, R.P.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A. Characterization of the iron mine waste from the Samarco dam (Mariana / Brazil) with emphasis on anion adsorption. **Microchemical Journal**, 2018 (submetido).

ALMEIDA, C. A.; OLIVEIRA, A. F.; PACHECO, A. A.; LOPES, R.P.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A. Estudo dos parâmetros das Curvas Analíticas de compostos modelo, 2019 (Em redação).

Um resumo expandido publicado em anais de evento:

ALMEIDA, C. A.; OLIVEIRA, A. F. ; PACHECO, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A. Avaliação do comportamento cinético adsorvente da 'Lama de Mariana/MG' para o azul de metileno. In: Congresso Brasileiro de Química, 2017, Gramados/RS. 57º Congresso Brasileiro de Química, 2017.

Um resumo publicado em anais de evento:

ALMEIDA, C. A.; OLIVEIRA, A. F.; PACHECO, A. A.; LOPES, R.P.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A. Caracterização do rejeito de minério de ferro com ênfase na adsorção de ânions. In: 19º ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica e o 7º CIAQA - Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 2018, Caldas Novas. 19º ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica e o 7º CIAQA - Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 2018.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS xv

LISTA DE TABELAS xx

RESUMO xxii

ABSTRACT xxiv

CAPÍTULO 1 1

Justificativa, Revisão da Literatura e Objetivos 1

INTRODUÇÃO GERAL 1

1. JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA 2

2. REVISÃO DA LITERATURA 3

2.1. Mineradora Samarco 3

2.2. O episódio do rompimento da barragem da Samarco 4

2.3. Corantes no meio ambiente 5

2.4. Adsorção 5

2.4.1. Cinética de adsorção 6

2.4.1.1. Modelo de pseudo primeira-ordem 6

2.4.1.2. Modelo de pseudo segunda-ordem 7

2.4.1.3. Modelo de difusão intrapartícula 7

2.4.2. Equilíbrio de adsorção 8

2.4.2.1. Modelos linearizados em equilíbrio de adsorção 8

2.4.2.2. Modelo de Langmuir 9

2.4.2.3. Modelo de Freundlich 9

2.5. Modelos de curvas analíticas 10

2.5.1. Modelo linear 10

2.5.1.1. Coeficiente de Correlação e Coeficiente de Determinação 12

2.5.2. Modelo quadrático 13

2.5.3. Sensibilidade Analítica de Sistemas Não Lineares 14

2.5.4. Espectrofotometria Molecular UV/Vis e sensibilidade 15

3. OBJETIVOS 19

3.1. Objetivo geral 19

3.2. Objetivos específicos 19

Capítulo 2 20

Estudo dos parâmetros da Curva Analítica de compostos modelos 20

Resumo 21

1. Introdução 22

2. Materiais e Métodos 24

2.1. Reagentes e Soluções 24

2.2. Equipamentos 24

2.3. Otimização das condições de análise do composto modelo 25

2.4. Tratamento dos dados 25

2.4.1. Construção de curvas em todo espectro UV-Vis 25

3. Resultados e Discussão 26

3.1. Espectros dos corantes em solução aquosa para diferentes valores de pH da solução 26

3.2. Sensibilidade analítica ao longo de toda faixa de comprimento de onda .. 27

3.3. Número de noves contido no coeficiente de determinação (N9) ao longo de toda faixa de comprimento de onda 28

3.3.1. Azul de metileno 28

3.3.2. Alaranjado de metila 30

3. 4. Desvio padrão dos resíduos ao longo de toda faixa de comprimento de onda 31

3.5. Comportamento em solução aquosa 32

3.5.1. Comportamento do Azul de metileno 32

3.5.1.2. Estudo de estabilidade 35

3.5.1.3. Curva analítica do azul de metileno em 612, 630 e 666 nm 37

3.5.2. Comportamento do Alaranjado de Metila em solução aquosa 39

3.5.2.1. Estudo de estabilidade 39

3.5.2.2. Curva analítica do alaranjado de metila 42

4. Conclusões parciais 44

Capítulo 3 45

Caracterização e avaliação do potencial de sorção de rejeitos de minas de ferro após o rompimento da barragem da Samarco na Bacia do Rio Doce – Brasil com ênfase na adsorção de cátions 45

Resumo 46

1. Introdução 47

2. Materiais e Métodos 49

2.1. Área de estudo e amostragem 49

2.2. Preparo da amostra 51

2.3. Reagentes e soluções 51

2.4. Caracterização das amostras 52

2.5. Estudos de sorção com Azul de Metileno 55

2.5.1. Procedimento geral 55

2.5.2. Modelos cinéticos 56

2.5.3. Isotermas de adsorção 57

2.5.4. Estudo termodinâmico 57

3. Resultados e Discussão 58

3.1. Análises Física do rejeito de mineração 58

3.2. Caracterização por MEV, DRX e BET 58

3.3. Difratometria de Raios X 61

3.4. Espectroscopia no Infravermelho 64

3.5. Titulação Potenciométrica 65

3.6. Ponto de carga zero (pH_{PZC}) 66

3.7. Tamanho das partículas em função do valor de pH do meio 67

3.8. Análise química do rejeito de mineração 69

3.9. Determinação de elementos inorgânicos (ICP/OES) 70

3.10.1. Efeito do tempo de contato no processo de adsorção 72

3.10.2. Efeito da dose do adsorvente 73

3.10.3. Efeito do pH no processo de adsorção 74

3.10.4. Efeito de troca iônica 75

3.10.5. Modelos cinéticos 76

3.10.6. Isotermas de adsorção 78

4. Conclusões parciais 82

CAPÍTULO 4 83

Avaliação do potencial de sorção do rejeito de minério de ferro proveniente do rompimento da barragem da Samarco (Mariana/ Brasil) com ênfase na adsorção de ânions 83

Resumo 84

1. Introdução 85

2. Materiais e Métodos 86

2.1. Área de estudo e amostragem 86

2.2. Reagentes e soluções 86

2.3. Estudos de sorção com Alaranjado de Metila 86

2.3.1. Procedimento geral 86

2.3.2. Modelos cinéticos 87

2.3.3. Isotermas de adsorção 87

2.3.4. Estudo termodinâmico 87

3. Resultados e Discussão 88

3.1. Estudos de sorção com Alaranjado de Metila 88

3.1.1. Efeito do tempo de contato no processo de adsorção 88

3.1.2. Efeito da dose do adsorvente 91

3.1.3. Efeito do pH no processo de adsorção 92

3.1.4. Efeito de troca-iônica 94

3.1.5. Modelos cinéticos 95

3.1.6. Isotermas de adsorção 97

3.1.7. Estudos termodinâmicos 101

4. Conclusões parciais 102

Referências Bibliográficas 106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparação de três sistemas espectrofotométricos. (A) Espectro da Sensibilidade analítica. (B) Espectro da Absorbância. A sensibilidade analítica foi obtida a partir concentrações dos analitos (■) 10,0 a 60,0 μmol L^{-1} para verde malaquita; (■) 0,0 a 20,0 μmolL^{-1}; ferro(II) em um sistema ferro(II)-1,10 fenantrolina; (■) de 0,0 a 5,0 mmolL^{-1} para o citrato em competição com a fenantrolina na complexação de ferro(II). Fonte: próprio autor..... 16

Figura 2. Avaliação do comportamento analítico da função N9 para sistemas espectrofotométricos: (■) Verde malaquita em concentrações variando de 10,0 a 60,0 μmolL^{-1}. (■) Complexo ferro-fenantrolina em concentrações variando de 0,0 a 20,0 μmolL^{-1}. (■) Complexo de ferro-citrato em concentrações de citrato variando de 0,0 a 5,0 mmolL^{-1}. Fonte: próprio autor. 18

Figura 3. Equilíbrio ácido-base de Bronsted do sistema alaranjado de metila . 22

Figura 4. Equilíbrio ácido-base de Bronsted do sistema do azul de metileno .. 23

Figura 5. Diagrama de distribuição de espécies dos sistemas apresentados em função do pH da solução. (A) Sistema Azul de metileno. (B) Sistema Alaranjado de metila. (■) Espécie totalmente protonada. (○) Espécie desprotonada..... 23

Figura 6. Espectros de absorção na região do visível em água das soluções dos corantes na concentração de 50,0 μmolL^{-1} para vários valores de pH. (A) Azul de metileno. (B) Alaranjado de metila. Valores de pH: (■) 3,5; (■) 4,0; (■) 5,0; (■) 6,0; (■) 7,5 e (■) 9,5.. 26

Figura 7. Gráficos da sensibilidade analítica ao longo de toda faixa de comprimento de onda do UV-Vis para vários valores de pH para concentrações dos corantes variando de 5,0 a 50,0 μmolL^{-1}. (A) Azul de metileno. (B) Alaranjado de metila. Valores de pH: (■) 3,5; (■) 4,0; (■) 5,0; (■) 6,0; (■) 7,5 e (■) 9,5.. 27

Figura 8. Gráfico da variação do número de noves (N9) do azul de metileno ao longo de toda faixa de comprimento de onda do UV-Vis. Valores de pH: (■) 3,5;

(■) 4,0; (■) 5,0; (■) 6,0; (■) 7,5 e (■) 9,5.. (A) 5,0 a 50,0 μmolL^{-1}. (B) 5,0 a 30,0 μmolL^{-1}. 29

Figura 9. Gráfico do número de noves (N9) ao longo de toda faixa de comprimento de onda do UV-vis. Valores de pH: (■) 3,5; (■) 4,0; (■) 5,0; (■) 6,0; (■) 7,5 e (■) 9,5. (A) 5,0 a 50,0 μmolL^{-1}. (B) 5,0 a 30,0 μmolL^{-1} 30

Figura 10. Espectro do desvio padrão dos resíduos obtido nos estudos do azul de metileno ao longo de toda faixa de comprimento de onda do UV-vis para vários valores de pH. Valores de pH: (■) 3,5; (■) 4,0; (■) 5,0; (■) 6,0; (■) 7,5 e (■) 9,5.. (A) Faixa ampla (concentrações variando de 5,0 a 50,0 μmolL^{-1}). (B) Faixa estreita (concentrações variando de 5,0 a 30,0 μmolL^{-1})..... 31

Figura 11. Gráfico de desvio padrão dos resíduos para o alaranjado de metila ao longo de toda faixa de comprimento de onda do UV-vis para vários valores de pH. Valores de pH: (■) 3,5; (■) 4,0; (■) 5,0; (■) 6,0; (■) 7,5 e (■) 9,5.. (A) Faixa ampla (concentrações variando de 5,0 a 50,0 μmolL^{-1}). (B) Faixa estreita ((concentrações variando de 5,0 a 30,0 μmolL^{-1}). 32

Figura 12. Equilíbrio do monômero de azul de metileno formando o dímero Fonte: (Tafulo *et al.*, 2009) 33

Figura 13. Comparação do espectro da solução de azul de metileno 50 μmol L^{-1} preparada em água e em álcool. (-) Água. (-) Álcool..... 35

Figura 14. Espectro da solução de azul de metileno em pH 7,5 para a faixa de comprimento de onda de 400 a 700 nm para a concentração de 50,0 μmolL^{-1}, no intervalo de tempo variando de zero a 45,0 minutos. Insert: Região ampliada ao redor de 630 nm. 36

Figura 15. (A) Estudo ao longo do tempo do azul de metileno em pH 7,5 em comprimentos de onda de: (■) 612 nm; (○) 630 nm e (▲) 666 nm (B) Comportamento do azul de metileno ao longo do tempo em 400,0 nm. 37

Figura 16. Curva analítica do azul de metileno em pH 7,5. (A) Curva analítica em comprimentos de onda de: (■) 666 nm, (●) 630 nm e (△) 612 nm 38

Figura 17. Espectro da solução de alaranjado de metila para a faixa de comprimento de onda de 400 a 575 nm para a concentração de 30,0 μmolL^{-1}. (A) pH 3,5. (B) pH 4,0. (C) pH 5,0. 40

Figura 18. Estudo ao longo do tempo do alaranjado de metila em comprimentos de onda de: (●) 400 nm; (Δ) 460 nm e (■) 480 nm. (A) pH 3,5. (B) pH 4,0. (C) pH 5,0. 41

Figura 19. Curva analítica do alaranjado de metila em pH 3,5. (A) 5,0 a 50 μmol L^{-1} (faixa ampla). (B) 5,0 a 30 μmol L^{-1} (faixa estreita). 42

Figura 20. Mapa de localização do local de amostragem. Uma visão geral da amostragem do local. Localização de Mariana. Município de Mariana e rios afetados..... 49

Figura 21. Locais de coleta de amostras no distrito de Paracatu de Baixo. (A) Estrada de acesso ao distrito. (B) Perto da igreja central e (C) Próximo a quadra de esportes..... 50

Figura 22. Imagem SEM do material não-fracionado coletado em Paracatu de Baixo. Amplificação: A) 80 x. B) 120 x. C) 1000 x e D) 2500 x. A caixa ao redor da área em C corresponde à área onde a análise de EDS foi realizada na Figura 23. 59

Figura 23. EDS de amostras de material não fracionado. Mapa de varredura: os pontos revelaram a presença de Fe (vermelho), O (verde) e Si (azul) em altas concentrações. 60

Figura 24. Difratograma de difração de raios X da fração argila de rejeito de mineração. (Il) Ilita; (Ct) Caulinita; (Gt) Goethita e (Hm) Hematita 62

Figura 25. Difração de raios X de rejeitos de mineração. (A) Material não fracionado e (B) fração de silte. (Ka) caulinita; (Gt) goethita; (Gb) gibbsita; (Hm) hematite; (Qz) quartzo; e mica (Mi). 63

Figura 26. Espectros de FT-IR-ATR do rejeito. (A) espectro inteiro da região compreendida entre 400 a 4000 cm^{-1}; (B) expansão da região entre 200 a 1100 cm^{-1}. 64

Figura 27. Titulação potenciométrica de 1,0 ± 0,1 g de rejeito de mineração em 50,0 mL de solução de nitrato de cálcio 0,01 mol L^{-1}. Titulantes: (■) HCl 0,01 mol L^{-1} e (○) NaOH 0,01 mol L^{-1}. (A) curvas de titulação; (B) carga superficial65

Figura 28. Potencial zeta do rejeito de mineração em função do pH do meio. Massa de 0,05 g do material em 10,0 mL de solução de nitrato de potássio 2,0 mol L^{-1}. 67

Figura 29. Distribuição de tamanhos de partículas medidos com luz dispersiva, em função do pH. É apresentado o ajuste do modelo de regressão não-linear de Lorentz. Inserto: Gráfico de resíduos do modelo. 69

Figura 30. Efeito do tempo de contato de 4,0 g de rejeito com uma concentração de azul de metileno de 100,0 μmol L^{-1}. (■) % Adsorvida e (□) quantidade adsorvida. 73

Figura 31. Efeito da dose do adsorvente em pH 7,5 e tempo de contato de 24 h, no processo de adsorção entre o azul de metileno e o rejeito de mineração para uma concentração de azul de metileno de 100,0 μmol L^{-1}. (■) % Adsorvida e (□) quantidade adsorvida. 74

Figura 32. Efeito do pH com 4,0 g de rejeito e tempo de contato de 24 h no processo de adsorção entre o azul de metileno e o rejeito de mineração com uma concentração de azul de metileno de 100,0 μmol L^{-1}. (■) % Adsorvida e (□) quantidade adsorvida. 75

Figura 33. Efeito da adição de nitrato de cálcio a pH 7,5, 4,0 g de rejeito e tempo de contato de 24 h no processo de adsorção entre o azul de metileno e o rejeito de mineração com uma concentração de azul de metileno de 100,0 μmolL^{-1}. (■) % Adsorvida e (□) quantidade adsorvida. 76

Figura 34. (A) Cinética de adsorção do azul de metileno pelo rejeito de Mariana. Condições experimentais: massa de rejeito: 4,0 g; volume de solução: 100,0 mL; concentração de azul de metileno: 50,0 μmol L^{-1} e pH 7,5. (B) Gráficos de resíduo dos modelos em "A". (○) Pseudo-primeira ordem e (■) Pseudo-segunda ordem. 78

Figura 35. (A) A isoterma de adsorção do corante azul de metileno com o resíduo de mineração realizada em uma condição de equilíbrio. Condições experimentais: massa de rejeitos 4,0 g; volume de solução: 100,0 mL; tempo de contato: 24 h, pH 7,5 e temperatura 25 ºC. (B) O gráfico de resíduos do modelo. (○) Freundlich e (■) Langmuir..... 79

Figura 36. Efeito do tempo de contato para uma massa de rejeito de 10,0±0,02 g em contato com uma concentração de alaranjado de metila de 25,0 $\mu molL^{-1}$ em pH 3,5. (■) % Adsorvida e (□) quantidade adsorvida. 88

Figura 37. Efeito da dose do adsorvente para uma concentração de alaranjado de metila de 25,0 $\mu molL^{-1}$ em pH 3,5 e tempo de contato de 24 h. (■) % Adsorvida e (□) quantidade adsorvida..... 92

Figura 38. Efeito do pH para uma massa de rejeito de 10,0±0,02 g em contato com uma concentração de alaranjado de metila de 25,0 $\mu molL^{-1}$ e tempo de contato de 24 h. (■) % Adsorvida e (□) quantidade adsorvida. 93

Figura 39. Efeito da adição de nitrato de cálcio para uma massa de rejeito de 10,0 ± 0,02 g em contato com uma concentração de alaranjado de metila de 25,0 $\mu molL^{-1}$ e tempo de contato de 24 h. (■) % Adsorvida e (□) quantidade adsorvida..... 95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Figuras de mérito obtidas para as curvas analíticas nos comprimentos de onda 612 nm e 666 nm e 630 nm..... 38

Tabela 2**.** Figuras de mérito obtidas para a curva analítica em uma faixa de trabalho menor (5,0 a 30,0 $\mu molL^{-1}$) em comprimento de onda de 666 nm..... 39

Tabela 3. Figuras de mérito obtidas para as curvas analíticas no comprimento de onda em 480 nm. 42

Tabela 4. Análises físicas do rejeito de mineração. 58

Tabela 5. Composição química da amostra de rejeito de mineração obtida por Espectroscopia de Energia Dispersiva 59

Tabela 6. Área Superficial Específica (ESA) realizada nos rejeitos de mineração das amostras compostas de rejeitos do material não fracionado e em suas frações silte e argila, ajustando isotermas do tipo Brunauer, Emmett e Taller (BET) e Langmuir (BRANAUER; EMMETT; TELLER, 1938; CESSA *et al.*, 2009). 61

Tabela 7. Análises Químicas de amostras compostas de rejeito de mineração do material não fracionado. 69

Tabela 8. Elementos encontrados em rejeitos de mineração após digestão em forno de microondas, analisados pelo ICP-OES em comparação com os Valores de Qualidade de Referência (VQR)(CETESB, 2016; COPAM, 2011). 71

Tabela 9. Parâmetros cinéticos obtidos nos ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o processo de adsorção entre o azul de metileno e o rejeito de mineração. 77

Tabela 10. Parâmetros obtidos no ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich ao estudo de isoterma de adsorção entre o azul de metileno e o rejeito de mineração..... 80

Tabela 11. Parâmetros termodinâmicos para adsorção de corante azul de metileno com o resíduo de mineração. 80

Tabela 12. Comparação da quantidade máxima adsorvida, obtida pelo modelo de Langmuir, para o azul de metileno para diferentes adsorventes. 81

Tabela 13. Resultados obtidos em estudos de adsorção de materiais minerais com alaranjado de metila 90

Tabela 14. Parâmetros obtidos nos ajustes dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para o processo de adsorção entre o alaranjado de metila e o rejeito. 96

Tabela 15. Parâmetros obtidos no ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich nos estudos de isoterma de adsorção. 98

Tabela 16. Comparação da quantidade máxima adsorvida, obtida pelo modelo de Langmuir, para o alaranjado de metila para diferentes adsorventes. 99

Tabela 17. Parâmetros termodinâmicos calculados para o processo de adsorção do alaranjado de metila com o rejeito..... 101

RESUMO

ALMEIDA, Cristiane Aparecida, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2019. **Avaliação do comportamento sortivo de rejeito de mineração em relação a compostos modelo**. Orientador: André Fernando de Oliveira. Coorientadoras: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e Renata Pereira Lopes Moreira.

Em novembro de 2015 ocorreu o rompimento da barragem de Fundão, da empresa Samarco, localizada em Mariana, MG, Brasil. Esse episódio lançou diretamente no meio ambiente aproximadamente 60 milhões de toneladas de rejeito de minério, ocasionando mortes de pessoas, inundação, poluição e devastação ambiental inédita no Brasil. Esses rejeitos serão, com o passar do tempo, incorporados ao solo, podendo afetar a permeação de nutrientes e agrotóxicos, comprometendo a agricultura local. Sendo assim, faz-se necessária uma caracterização criteriosa desse rejeito. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi estudar a composição física, química e mineralógica do rejeito de mineração e avaliar a sua capacidade de sorção em presença de moléculas modelo, como o corante azul de metileno e alaranjado de metila, buscando fazer uma previsão do comportamento desses rejeitos em presença de compostos catiônicos e aniônicos. O rejeito estudado foi coletado na região de Paracatu de Baixo (17º 13' 20" S e 46º 52' 29" W) em 08/11/2015. No Capítulo 1 foram apresentados a justificativa, revisão da literatura e objetivos do trabalho. No Capítulo 2 foi discutido o comportamento dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila em solução aquosa. No Capítulo 3 foi abordada a caracterização do rejeito de mineração e o estudo sortivo desse rejeito em presença do azul de metileno. No Capítulo 4 são apresentados os resultados referentes ao estudo sortivo em presença do alaranjado de metila. Foi desenvolvido um método de análise para os compostos modelo em solução aquosa, sendo possível sugerir a presença da espécie reduzida no meio. Foi observado a dimerização do azul de metileno, enquanto o comportamento do alaranjado de metila foi conforme esperado. O rejeito possui partículas não porosas, com baixa área superficial, com baixo risco de contaminação ambiental, e terá pouca influência nas propriedades do solo quando for definitivamente incorporado. Os estudos de adsorção mostraram uma baixa sorção de ânions e

cátions, usando os compostos modelos. O processo predominante é de troca-iônica. O rejeito terá pouca influência na retenção de cátions e ânions como parte do novo solo.

ABSTRACT

ALMEIDA, Cristiane Aparecida, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2019. **Evaluation of the sorptive behavior of mining wast in association to model compounds.** Advisor: André Fernando de Oliveira. Co-advisors: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz and Renata Pereira Lopes Moreira.

In November 2015, the dam of Fundão, belonging to the Samarco company, located in Mariana, MG, Brazil, broke. This episode sent directly to the environment approximately 60 million tons of ore tailings, causing people deaths, flood, pollution and environmental devastation unheard in Brazil. These rejects will, over time, be incorporated into the soil, which may affect nutrients and pesticides permeation, compromising local agriculture. Therefore, a careful characterization of this waste is necessary. In this sense, the purpose of this work was to study the physical, chemical and mineralogical composition of the mining tailings and to evaluate their sorption capacity in the presence of model molecules, such as methylene blue and methyl orange dye, in order to predict its behavior in presence of cationic and anionic compounds. The studied waste was collected in the region of Paracatu de Baixo (17º 13' 20" S and 46º 52' 29" W) on 11/08/2015. Chapter 1 presented the justification, literature review and work´s objectives. In Chapter 2, the behavior of methylene blue and orange methyl dyes in aqueous solution was discussed. In Chapter 3, the characterization of the mining tailings and the adsorbent of this tailings in the presence of methylene blue were studied. In Chapter 4 are presented the results referring to the adsorbent study in the presence of methyl orange. An analysis method was developed for the model compounds in aqueous solution, and it is possible to suggest the presence of the reduced species in the solution. Methylene blue dimerization was observed, while methyl orange behavior was as expected. The reject has nonporous particles with low surface area, low risk of environmental contamination, and will have little influence on soil properties when it is definitively incorporated. Adsorption studies showed low sorption of anions and cations, using the model compounds. The predominant process is ion exchange. The reject will have little influence on the retention of cations and anions as part of the new soil.

CAPÍTULO 1

Justificativa, Revisão da Literatura e Objetivos

INTRODUÇÃO GERAL

1. JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

No dia 05 de novembro de 2015 aconteceu o derramamento de rejeitos de mineração a partir da barragem de Fundão, de propriedade da empresa Samarco. Esse acontecimento resultou em mortes de peixes, trabalhadores e moradores da região afetada. Além disso, houve inundação da região ao redor, causando uma grande devastação ambiental nas regiões atingidas, como Barra Longa, Paracatu de Baixo e Bento Rodrigues, chegando a atingir o oceano Atlântico.

Essa 'lama de Mariana' soterrou uma área de 1469 hectares e formou uma camada de aproximadamente 2 metros de altura em alguns pontos. Gradualmente, o Estado e as empresas diretamente envolvidas no desastre terão que remover parte desse material por ações de remediação. Dessa forma, existe a hipótese que, com o tempo e os manejos de remediação na região, parte dessa lama será definitivamente incorporada ao solo. Assim, o impacto desses rejeitos sobre a agricultura local e sobre outros usos do solo devem ser avaliados.

Nesse sentido, faz-se necessária uma caracterização criteriosa do rejeito de mineração, a fim de determinar sua composição e prever possíveis impactos ambientais no solo ao longo do tempo. Vale ressaltar que a presença destes componentes no solo pode afetar a permeação de nutrientes e agrotóxicos, comprometendo a agricultura loca e o meio ambiente. Sendo assim, esse trabalho teve por objetivo estudar a sorção do rejeito de mineração em presença de moléculas modelo, como o corante azul de metileno e alaranjado de metila.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Mineradora Samarco

A Samarco foi fundada em 1977 e atua no segmento de mineração. Essa empresa tem como principal produto as pelotas de minério de ferro, que são comercializadas para as indústrias siderúrgicas das Américas, do Oriente Médio, da Ásia e Europa (SAMARCO, 2017).

O beneficiamento do minério itabirito (rico em ferro e sílica) ocorre na usina de Germano, em Mariana/MG. Nesse estágio, são realizados a britagem, peneiramento e posterior flotação (PIRES *et al.*, 2003; SAMPAIO; DA LUZ; LINS, 2001). O processo utilizado é chamado de flotação catiônica reversa porque utiliza um agente coletor catiônico e um agente depressor, retirando o constituinte de menor interesse no produto final do processo produtivo. O coletor é um surfactante ou seja, que possui uma região polar e uma longa cadeia apolar (PIRES *et al.*, 2003).

Na etapa de flotação convencional, parte do minério sedimenta e parte fica suspensa. São adicionados o hidróxido de sódio para controle de pH em torno de 10,5, e amido gelatinizado para ser adsorvido preferencialmente nas superfícies dos óxidos e hidróxidos de ferro, inibindo-se assim a ação do agente coletor. Posteriormente, é adicionado o agente coletor, acetato de eteramina e água suficiente para ajustar a porcentagem de sólidos da flotação (40-50%). O material flotado será carregado por gravidade para a barragem de rejeitos. Os agentes coletores vão recobrir a superfície do material de menor interesse, tornando-a hidrofóbica, que por sua vez terá fraca afinidade pela água e consequentemente podem se ligar às bolhas de ar e separados dos demais. Os rejeitos de minério são o que sobram do processo de beneficiamento do minério de ferro, sendo basicamente composto por minério de ferro, areia e água (SAMPAIO; DA LUZ; LINS, 2001). De acordo com (PIRES *et al.*, 2003), os rejeitos provenientes do beneficiamento de minério da empresa Samarco, são compostos principalmente por: Fe (57,2%), SiO_2 (14,1%), Al (1,3%) e elementos traços: Cr, Cd e Pb.

Na Samarco, os rejeitos produzidos nos processos de fabricação são armazenados em barragens, como Germano, Fundão e Santarém. Alternativas têm sido estudadas para aproveitar os rejeitos provenientes do beneficiamento do minério de ferro, para fabricação de ladrilhos hidráulicos, blocos pré-moldados, artefatos cerâmicos (SAMARCO, 2017), mas esse aproveitamento ainda é insuficiente comparado com a sua produção.

2.2. O episódio do rompimento da barragem da Samarco

Em 05 de novembro de 2015, a barragem de Fundão rompeu, liberando diretamente no meio ambiente cerca de 60 milhões toneladas de rejeitos de minério (GOMES *et al.*, 2017; MIRANDA; MARQUES, 2016). Esse episódio causou devastação ambiental em cidades vizinhas, vilarejos e comunidades, chegando a atingir o oceano atlântico em 22 de novembro de 2015 (ALMEIDA et al., 2016b; FERNANDES et al., 2016; NEVES et al., 2016; SEGURA et al., 2016; WANDERLEY; MILANEZ; PINTO, 2016).

Trinta e nove municípios foram impactados nos estados de Minas Gerais e do Espírito Santo, em que famílias ficaram desabrigadas e propriedades rurais ficaram inundadas. Os rejeitos liberados no meio ambiente afetaram temporariamente a captação direta de água no rio Doce, comprometendo o abastecimento de água em nove cidades, como Governador Valadares (MG) e Colatina (ES) (SAMARCO, 2017).

O lançamento desses rejeitos no meio ambiente causou 19 mortes, uma série de problemas a inúmeras famílias, comprometeu a pesca e o acesso a água limpa e alimentos. Além disso, percorreram entre as mais importantes bacias hidrográficas sul-americanas, causando mortalidade da sua biota, principalmente enterrada e sufocada pela lama (MIRANDA; MARQUES, 2016), matando milhares de peixes e invertebrados em seu caminho, ocasionando destruição em massa do ecossistema fluvial (GOMES *et al.*, 2017).

2.3. Corantes no meio ambiente

Os corantes sintéticos são um grupo de poluentes orgânicos, muito usados em indústrias têxteis (AKSU, 2005). Os efluentes da indústria têxtil são altamente coloridos, devido aos corantes que não se aderem às fibras durante os processos de tingimento. Tais processos resultam em uma grande quantidade de rejeitos (KUNZ; PERALTA-ZAMORA, 2002), que são as fontes de poluição da água (LIU *et al.*, 2012), devido à produção em larga escala de corantes sintéticos e sua aplicação extensiva (FORGACS; CSERHA; OROS, 2004).

A presença de corantes em efluentes é preocupante, uma vez que podem causar efeitos adversos às diferentes formas de vida (FORGACS; CSERHA; OROS, 2004; GUSMÃO *et al.*, 2013; RAFATULLAH *et al.*, 2010). Alguns desses compostos possuem propriedades mutagênicas ou cancerígenas em seres humanos (AKSU, 2005). Além disso, efluentes coloridos quando dispensados inadequadamente nos recursos hídricos prejudicam a penetração da luz solar nesses sistemas, impedindo assim, a fotossíntese (GUSMÃO *et al.*, 2013).

A descarga direta de corantes sintéticos em ambientes aquáticos pode causar a formação de produtos de degradação, que podem ser tóxicos (GARG; KUMAR; GUPTA, 2004). Dessa forma, o impacto e a toxicidade dos principais corantes lançados no meio ambiente têm sido amplamente estudados.

Os processos disponíveis para remoção de efluentes têxteis incluem adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica, fotoquímica e biodegradação (GUARATINI; ZANONI, 2000; WANG; ZHU, 2006).

2.4. Adsorção

A adsorção é um processo em que espécies químicas ficam retidas na superfície de um sólido. O processo envolve a transferência de massa, uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se na superfície (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Adsorvato é a espécie química que adere à superfície sólida e adsorvente é o material sólido que retém o adsorvato em sua superfície. Devido a controvérsias em relação à distinção ou mesmo identificação de processos de

superfícies similares, tais como a troca-iônica ou a absorção, muitas vezes o processo é chamado apenas de ‘sorção’.

O processo de adsorção pode ser classificado em adsorção física ou adsorção química, dependendo das forças envolvidas. A adsorção química, ou quimissorção, envolve a formação de ligação covalente entre o adsorvato e a superfície do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A adsorção física, ou fisiosorção, envolve outras interações, usualmente envolvendo menor energia entre o adsorvente e o adsorvato, como interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e interação de curto alcance (de Van der Walls), interações dipolo-dipolo ou deslocamento da nuvem eletrônica.

Os fatores que influenciam o processo de adsorção são interação adsorvato/adsorvente, área superficial do adsorvente, tamanho de partícula, temperatura, pH, e tempo de contato (GHOSH; BHATTACHARYYA, 2002; NASCIMENTO *et al.*, 2014; RAFATULLAH *et al.*, 2010).

2.4.1. Cinética de adsorção

O estudo cinético de adsorção é de fundamental importância, podendo-se relacionar a velocidade (taxa de consumo ou formação de espécie química em função do tempo) com diversas variáveis que afetam a adsorção. Sendo assim, é usual o ajuste de modelos cinéticos pré-estabelecidos e a partir deles, inferir sobre os mecanismos ou obter equações que descrevam o comportamento do sistema. Os modelos mais utilizados para descrever o mecanismo cinético de adsorção são: pseudo-primeira ordem de Lagergren (FEBRIANTO *et al.*, 2009; GUSMÃO *et al.*, 2013; LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda ordem de Ho e McKay (FEBRIANTO *et al.*, 2009; GUSMÃO *et al.*, 2013; HO; MCKAY, 1999) e difusão intrapartícula de Weber & Morris (Weber & Morris, 1963 *apud* (FEBRIANTO *et al.*, 2009; GUSMÃO *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2016)).

2.4.1.1. Modelo de pseudo primeira-ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem (FEBRIANTO *et al.*, 2009; GUSMÃO *et al.*, 2013; LAGERGREN, 1898) considera que as concentrações de

outros reagentes são altas o suficiente para serem consideradas constantes. Esse modelo é apresentado na Equação 1:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 c_t \qquad \text{Equação 1}$$

Em que q_t é a quantidade de adsorvato sorvido ao sólido em um intervalo de tempo (t), c_t é a concentração na solução e k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem.

A forma integrada e linearizada da Equação 1, no intervalo de tempo igual a zero até um tempo *t* é:

$$log\frac{(q_e - q)}{q_e} = -k_1.t \qquad \text{Equação 2}$$

Em que q_e e q são as quantidades do analito adsorvidas no equilíbrio e no tempo *t*, respectivamente.

2.4.1.2. Modelo de pseudo segunda-ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção (FEBRIANTO *et al.*, 2009; GUSMÃO *et al.*, 2013; HO; MCKAY, 1999) assume que o processo ocorre pela formação de ligações covalentes. A forma linearizada da equação da pseudo-segunda ordem pode ser descrita pela Equação 3.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2.q_e} + \frac{1}{q_e}.t \qquad \text{Equação 3}$$

Em que k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.

2.4.1.3. Modelo de difusão intrapartícula

O mecanismo de adsorção pode envolver várias etapas, sendo que algumas podem prevalecer no processo, por ser a etapa lenta (ou determinante). No caso de processos limitados pela difusão do adsorvato até a superfície do adsorvente pode ser descrito pelo modelo de difusão intrapartícula, Equação 4 (Weber & Morris, 1963 *apud* (FEBRIANTO *et al.*, 2009; GUSMÃO *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2016).

$$q = kt^{0,5}$$ Equação 4

Em que *k* é a constante de transporte intrapartícula e é função do coeficiente de difusão do adsorvato.

2.4.2. Equilíbrio de adsorção

Para descrever o processo de adsorção entre o adsorvente e o adsorvato no equilíbrio, são utilizados modelos de isotermas de adsorção. Os modelos de isoterma mais utilizados são: modelo de Langmuir (BUTNARIU *et al.*, 2015; GUSMÃO *et al.*, 2013; ITODO; ITODO; GAFAR, 2011; LANGMUIR, 1916, 1918a) e modelo de Freundlich (ALMEIDA *et al.*, 2009; BUTNARIU *et al.*, 2015; FREUNDLICH, 1906; GUSMÃO *et al.*, 2013).

2.4.2.1. Modelos linearizados em equilíbrio de adsorção

Existem disponíveis na literatura vários trabalhos abordando equilíbrios de adsorção. A maioria desses trabalhos utiliza modelos linearizados, o que pode ocasionar erros nas estimativas dos parâmetros ajustados ou, ao menos erro nas estimativas dos desvios-padrão desses parâmetros. Quando se lineariza uma equação, o parâmetro perde sua interpretação intrínseca, podendo alterar a distribuição de erros, como a normalidade, independência e homogeneidade da variância. Sendo assim, os dados linearizados implicam em alteração dos erros, podendo violar as suposições de variância e normalidade do método dos mínimos quadrados (LIMA, 2009).

Recomenda-se, portanto, o uso de métodos não-lineares (HO; OFOMAJA, 2006). Algumas alternativas para ajuste de modelos não lineares é a utilização de algoritmos baseados no método de Gauss-Newton e Levenberg-Marquadt (MAZUCHELI; ACHCAR, 2002). Além disso, é possivel ajustar modelos não lineares com o auxílio do software Origin (OriginLab), que possuem em sua bilbioteca várias funções para obtenção de modelos de regressão não linear. No Excel, também é possível realizar regressão não linear, por meio da ferramenta Solver (LIMA, 2009).

2.4.2.2. Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir assume que: (i) existe um número definido de sítios no adsorvente; (ii) os sítios possuem energia equivalente e (iii) as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras. A adsorção ocorre em uma monocamada e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (ERDOĞAN *et al.*, 2005; GUSMÃO *et al.*, 2013; LANGMUIR, 1918a; NASCIMENTO *et al.*, 2014). A Equação 5 representa o modelo da isoterma de Langmuir (GUSMÃO *et al.*, 2013; LANGMUIR, 1916).

$$qe = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L\, C_e} \qquad \text{Equação 5}$$

Em que q_e é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg g^{-1}); q_{max} é capacidade máxima de adsorção; K_L é a constante de interação adsorvente/adsorvato; C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio na solução.

Apenas como ilustração, a Equação 6 representa o modelo de Langmuir em sua forma linearizada (ITODO; ITODO; GAFAR, 2011).

$$\frac{C_e}{qe} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \qquad \text{Equação 6}$$

O gráfico $\frac{C_e}{q_e} x C_e$ fornece informações referentes a q_{max} e K_L, através dos coeficientes angular e linear.

2.4.2.3. Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich é capaz de descrever a adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos em uma grande variedade de adsorventes (FEBRIANTO *et al.*, 2009) e não se restringe à formação de uma monocamada (GUSMÃO *et al.*, 2013).

A Equação 7 expressa o modelo proposto por Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \qquad \text{Equação 7}$$

A Equação 8 expressa o modelo proposto por Freundlich em sua forma linearizada.

$$logq_e = \log K_F + \frac{1}{n} logC_e$$ Equação 8

Em que q_e representa a quantidade de soluto adsorvido por g de adsorvente na fase sólida em equilíbrio; C_e é a concentração de equilíbrio em solução; 1/n é a constante relacionada a heterogeneidade da superfície; K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

Os valores de K_F *e* 1/n são calculados a partir do modelo de regressão linear (Equação 9). A inclinação corresponde ao valor de 1/n e o intercepto ao valor de log K_F (FEBRIANTO *et al.*, 2009; GUSMÃO *et al.*, 2013).

O modelo de Freundlich propõe uma adsorção favorável quando *n* é menor que a unidade, de modo que quanto maior o valor de n, mais forte é a interação entre o adsorvente e o adsorvato. Por outro lado, se 1/n for igual a 1, a adsorção é linear, indicando que as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção (FEBRIANTO *et al.*, 2009; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.5. Modelos de curvas analíticas

Em uma determinação analítica, as curvas analíticas são utilizadas para estimar, de maneira indireta, a concentração do analito na amostra. Para tanto, é necessário estabelecer uma escala de correspondência entre a concentração do analito em uma condição experimental e a resposta instrumental obtida. O modelo de regressão que explique essa escala de correspondência é o modelo da curva analítica (CUADROS-RODRÍGUEZ *et al*., 2007; DE BARROS NETO; PIMENTEL; ARAÚJO, 2002).

2.5.1. Modelo linear

Em uma análise de regressão busca-se encontrar um modelo que permita uma previsão dos valores da variável dependente "*y"* quando valores da variável independente "*x"* são conhecidos (ALMEIDA; FALCAO, 2002; DE BARROS

NETO; PIMENTEL; ARAÚJO, 2002). O modelo linear é o mais comumente utilizado em regressão. A relação linear entre a variável "*x*" e a variável "*y*" é descrita pela Equação 9.

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \varepsilon_i \qquad \text{Equação 9}$$

β_0 e β_1 são os parâmetros associados ao modelo, ε é o erro aleatório associado a determinação de "*y*".

Para cada sinal "y_i" observado para uma concentração "x_i", o modelo linear fornece uma estimativa do valor previsto pelo modelo ($(y_e)_i$), Equação 10.

$$\hat{y}_i = (y_e)_i = b_0 + b_1 x_i \qquad \text{Equação 10}$$

Os coeficientes b_0 e b_1 são estimativas dos parâmetros β_0 e β_1.

As diferenças entre os valores observados (y_i) e os valores estimados pelo modelo ($(y_e)_i$), são os residuos e_i, Equação 11.

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \qquad \text{Equação 11}$$

Sendo assim para obter um modelo que explique os dados experimentais da melhor maneira possível, usualmente é utilizado o Método dos Quadrados Mínimos, proposto por Gauss (ALMEIDA; FALCAO, 2002; DRAPER; SMITH, 1966; GUENTHER, 1972) em que, os parâmetros são estimados minimizando a soma dos quadrados dos resíduos. Para os tratamentos estatísticos, admite-se que os erros nas medidas são devidos as variações na variável dependente *y* e que os erros, e_i, não são correlacionados e seguem uma distribuição normal (PIMENTEL; BARROS NETO, 1996).

O desvio padrão dos resíduos (S_{res}), ou desvio padrão da regressão, corresponde à diferença entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo, Equação 12.

$$s_{res} = \sqrt{\frac{\Sigma(y_i - (y_e)_i)^2}{N-2}} \qquad \text{Equação 12}$$

"N" corresponde ao número de graus de liberdade.

Esse parâmetro é importante, pois têm a unidade da variável "*y*" e é uma medida da dispersão dos valores de "*y"* ao redor do valor estimado. A partir desse parâmetro é possível obter uma estimativa da resolução analítica em "*y*" (r_y), Equação 13, ou seja, menor diferença que é possível distinguir nos valores de "*y*", e seu equivalente no domínio da concentração (r_c), Equação 14. Ainda que esse parâmetro seja calculado de maneira similar ao LOD, sua interpretação é distinta (OLIVEIRA, 2019b; ZAMPIER, 2017).

$$r_y = 3s_{res} \qquad \text{Equação 13}$$

$$r_c = \frac{3s_{res}}{S} \qquad \text{Equação 14}$$

Melhor que esse parâmetro, o exame cuidadoso do gráfico dos resíduos do modelo, permite uma melhor compreensão da qualidade do ajuste (DRAPER; SMITH, 1966).

2.5.1.1. Coeficiente de Correlação e Coeficiente de Determinação

Uma maneira recorrente de avaliar a qualidade do ajuste de modelos de regressão é o uso do coeficiente de correlação (*r*) e o coeficiente de determinação (R^2). Embora não sejam os parâmetros mais adequados, são muito utilizados atualmente, e o segundo é considerado o melhor dentre eles, pois representa a fração da variância explicada pelo modelo quando comparada com a variância total dos valores de "*y*" (do ponto de vista de ANOVA – análise de variância). Assim, os valores de R^2 são compreendidos entre 0 e 1 e quanto mais próximo de 1, melhor a descrição do comportamento de y pelo modelo. Assim, Um R^2 de 0,98 significa que 98% da variação total de "*y"* em torno da sua média foi explicada pelo modelo. Mas, por outro lado, não é possível afirmar se o 2% de variância não explicada está bem distribuída ao longo da faixa analítica, que é o ideal. Ela pode, por exemplo, se encontrar em uma única porção da curva e indicar falta de ajuste (DRAPER; SMITH, 1966). Outra desvantagem está no fato de ser um parâmetro relativo e não absoluto, como o desvio-padrão dos

resíduos. Dessa maneira, é difícil decidir, na prática, se uma diferença de R^2 igual 0,001 é grande ou não para uma determinada aplicação.

Em curvas analíticas, considerando apenas valores de R^2 quanto mais próximos da unidade, melhor. Assim, uma curva com R^2 igual a 0,999 é, *a priori*, melhor que outra com R^2 igual a 0,99. É uma prática comum citar o número de noves em sequência que aparecem no valor de R^2. Essa função N9 determina esse número, sendo igual a 3 no primeiro caso, e 2, no segundo.

A Função Número de Noves (N9) é um parâmetro usado para permitir a comparação gráfica de vários valores de R^2, principalmente quando estão acima de 0,9, Equação 15.

$$N9 = -\log(1 - R^2) \qquad \text{Equação 15}$$

Ela foi proposta por (ALMEIDA, 2015), para avaliar qualidade do ajuste linear em cada comprimento de onda de uma família de espectros de absorção na região do UV/vis do complexo de cromo-EDTA em diferentes concentrações. A partir do gráfico de N9 vs. Comprimento de onda foi possível observar a faixa espectral onde a qualidade do modelo é melhor.

2.5.2. Modelo quadrático

Ainda que tradicionalmente o modelo linear tenha sido usado em curvas analíticas, principalmente devido à ausência de recursos computacionais adequados e pela sua simplicidade, não há, *a priori*, limitações quanto ao uso de funções não lineares, desde que sejam biunívocas, ou seja, para cada valor de concentração exista apenas uma resposta analítica e vice-versa (OLIVEIRA, 2019b; OLIVEIRA *et al*., 2019).

Similarmente ao modelo linear, o modelo quadrático é baseado na relação entre a variável *x* e a variável *y*, que pode ser descrita pela Equação 16.

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \beta_2 x_i^2 + \varepsilon_i \qquad \text{Equação 16}$$

β_0, β_1 e β_2 são os parâmetros associados ao modelo, ε é o erro aleatório associado a determinação de *y*, *x* é concentração da espécie química e *y* é o sinal ou resposta fornecida pelo instrumento.

O modelo de segunda ordem pode ser expresso pela Equação 17, onde os termos b_o,b_1 e b_2 são estimativas dos parâmetros associados ao modelo (β's)

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1 x_i + b_2 x_i^2 \qquad \text{Equação 17}$$

Vários softwares têm rotinas para determinar diretamente os parâmetros desses modelos, tais como *Microsoft Excel*, *OriginCal Origin*, *Statsoft Statistica*, etc. Alguns permitem o tratamento sob o ponto de vista matricial, como *Matlab* ou o *R*, e são softwares que são muito utilizados atualmente.

2.5.3. Sensibilidade Analítica de Sistemas Não Lineares

A sensibilidade analítica, de acordo com a definição da IUPAC, corresponde à derivada do quociente entre a variação na resposta analítica e a concentração do analito (DE BARROS NETO; PIMENTEL; ARAÚJO, 2002; SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., STANLEY, 2007), Equação 18.

$$S = \frac{dA}{dc} \qquad \text{Equação 18}$$

Essa definição já considera, como já discutido, curvas analíticas de modelos não-lineares. Considerando os modelos quadráticos (Equação 17), obtemos, Equação 19:

$$S = \frac{dA}{dc} = \frac{d(B + Ic + Qc^2)}{dc} = I + 2Qc \qquad \text{Equação 19}$$

Onde *B*, branco (termo constante) da curva analítica, *I*, a inclinação (termo linear) e *Q*, a curvatura (ou termo quadrático).

Em modelos lineares (onde *Q* é igual a zero), a sensibilidade analítica é constante, ou seja, independente da concentração do analito (CUADROS-

RODRÍGUEZ *et al.*, 2007; SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., STANLEY, 2007). Sendo assim, a sensibilidade corresponde à inclinação.

Em modelos quadráticos a sensibilidade depende da concentração, como descrito na Equação 19. Isso significa que em cada concentração, utilizada na curva analítica, tem-se um valor de sensibilidade. A avaliação da sensibilidade deve ser baseada no seu menor valor na faixa analítica, que usualmente ocorre no limite superior da curva (c_{max}), uma vez que o parâmetro Q usualmente é menor que zero. Dessa maneira, pode-se definir a % de sensibilidade mínima (%S_{min}), Equação 20 (OLIVEIRA *et al.*, 2019).

$$\%S_{min} = \frac{I + 2Qc_{max}}{I} \qquad \text{Equação 20}$$

2.5.4. Espectrofotometria Molecular UV/Vis e sensibilidade

Usualmente, não é apresentada a diferença entre a sensibilidade analítica de uma curva analítica e o produto da absortividade molar da espécie absorvente da radiação e do caminho óptico na Espectrofotometria Molecular (ou UV/Vis) (ALMEIDA *et al*., 2016a), descrito pela Lei de Beer-Lambert-Bouger (Equação 21). Além disso, considera-se, implicitamente, que a lei de Beer deve ser válida em todos comprimentos de onda.

$$A_\lambda = \sum \varepsilon_{i,\lambda}\, b[i] \qquad \text{Equação 21}$$

Onde A_λ é a absorbância no comprimento de onda λ, b, o caminho óptico e [i] a concentração no equilíbrio da espécie absorvente de radiação *i*, e $\varepsilon_{\lambda,i}$, a absortividade molar da espécie *i* no comprimento de onda λ (OLIVEIRA, 2019a).

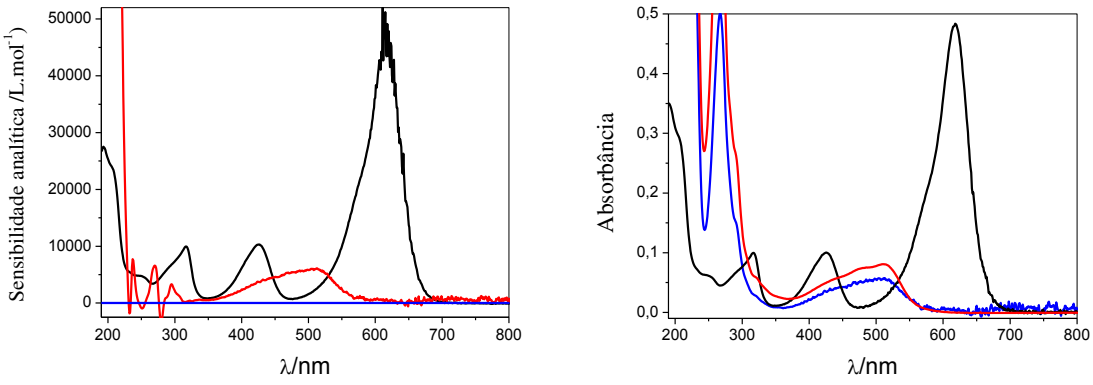
A curva analítica, por sua vez, se refere à concentração (muitas vezes analítica) do analito, que pode não absorver a radiação no comprimento de onda usado na determinação, Equação 22.

$$A = B + S.c \qquad \text{Equação 22}$$

Onde B, é o branco, que envolve a absorção de espécies concomitantes na solução medida assim como efeitos ópticos diversos (eventual refração, espalhamento de luz, etc.) e que são mantidos constantes e minimizados tanto quanto possível. A sensibilidade analítica (S), por sua vez, engloba fatores de diluição, estequiométricos, entre o analito e a(s) espécie(s) absorvente(s) e eficiência em suas formações (LIMA *et al.*, 2011).

Desta maneira, o comportamento não-linear e outros fenômenos em curvas analíticas não são necessariamente desvios da Lei de Beer-Lambert-Bouger, mas sim, devido aos fatores envolvidos na sensibilidade analítica.

Para ilustrar esse comportamento, pode-se observar na Figura 1, o comportamento de três sistemas modelo: (1) verde malaquita, (2) ferro-fenantrolina e (3) ferro-fenantrolina-citrato.



(A) (B)

Figura 1. Comparação de três sistemas espectrofotométricos. (A) Espectro da Sensibilidade analítica. (B) Espectro da Absorbância. A sensibilidade analítica foi obtida a partir concentrações dos analitos (■) 10,0 a 60,0 μmol L^{-1} para verde malaquita; (■) 0,0 a 20,0 μmolL^{-1}; ferro(II) em um sistema ferro(II)-1,10 fenantrolina; (■) de 0,0 a 5,0 mmolL^{-1} para o citrato em competição com a fenantrolina na complexação de ferro(II). Fonte: próprio autor.

Pela avaliação convencional de espectros de absorção molecular para uso em espectrofotometria, o interesse é avaliar as regiões do espectro que apresentem um comportamento linear da absorbância com a concentração do analito. Assim, pode-se determinar o comprimento de onda máximo onde a

sensibilidade seja adequada, ou seja, que apresentem qualidade suficiente para o problema analítico. A escolha do comprimento de onda baseado naquele que apresente a maior sensibilidade analítica, embora se considere que qualquer máximo possa ser utilizado, desde que não exista interferência.

(ANDRADE *et al.*, 2016) utilizou um comprimento de onda na região do ultravioleta enquanto (SILVA; NÓBREGA; ROCHA, 2011) um máximo na região do visível para a determinação de EDTA e de manganês (II), respectivamente, utilizando a formação do complexo Mn(III)-EDTA.

Com auxílio da variação da função N9, em função do comprimento de onda, Figura 1, é possível mostrar “anomalias” nesse tipo de avaliação para alguns sistemas químicos, (Figura 2). O sistema verde malaquita, no qual o analito é a própria espécie adsorvente apresenta as maiores sensibilidades analíticas, que ocorrem nos máximos de absorbância, conforme esperado. Praticamente não se observou desvios da linearidade (valores de N9 razoavelmente próximos a 2). Nas regiões próximas a 350 nm, 475 nm e acima de 600 nm, onde a absorbância era muito baixa e portanto, a relação sinal/ruído mais alta, a qualidade do ajuste foi pior (menores valores de N9), não sendo um “desvio da lei de Beer”, mas sim, limitações instrumentais.

Entretanto, quando a derivatização do analito foi utilizada, como o caso do complexo ferro(II)-1,10 fenantrolina, a região com melhor ajuste foi menor, cerca de 350 a 550 nm. Acima dessa região, a relação sinal/ruído explica o comportamento observado, mas abaixo dessa região, apenas alguns máximos são observados. Esse comportamento, por sua vez, pode ser explicado pela presença de outras espécies absorventes (1,10-fenantrolina livre protonada e não protonada, etc.) com valores de absortividade molar muito maior que o complexo no mesmo comprimento de onda, de maneira que a variação na absorbância é muito baixa com a variação da concentração do analito.

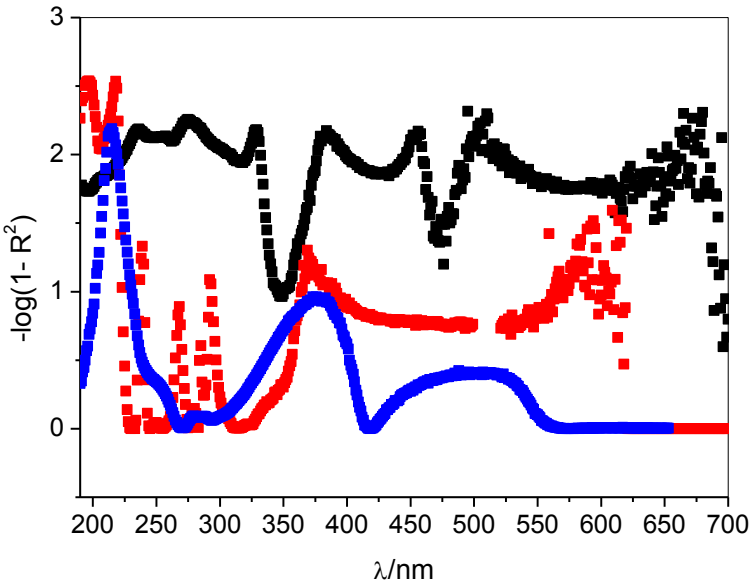


Figura 2. Avaliação do comportamento analítico da função N9 para sistemas espectrofotométricos: (■) Verde malaquita em concentrações variando de 10,0 a 60,0 μmolL^{-1}. (■) Complexo ferro-fenantrolina em concentrações variando de 0,0 a 20,0 μmolL^{-1}. (■) Complexo de ferro-citrato em concentrações de citrato variando de 0,0 a 5,0 mmolL^{-1}. Fonte: próprio autor.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Caracterizar e avaliar o comportamento sorvente do rejeito de mineração, proveniente da cidade de Mariana, em relação a compostos modelos (corante azul de metileno e alaranjado de metila).

3.2. Objetivos específicos

- Otimizar o método de análise para o azul de metileno e alaranjado de metila em solução aquosa por Espectrofotometria de Absorção Molecular;

- Caracterizar o rejeito de mineração quanto à composição física, química e mineralógica;

- Estudar o comportamento sorvente do rejeito de mineração utilizando o composto modelo azul de metileno.

- Estudar o comportamento sorvente do rejeito de mineração utilizando o composto modelo alaranjado de metila.

Capítulo 2

Estudo dos parâmetros da Curva Analítica de compostos modelos

Resumo

O alaranjado de metila e o azul de metileno têm sido muito utilizados como compostos modelos em estudos de novos adsorventes para remoção de contaminantes orgânicos. O azul de metileno é utilizado como espécie modelo para compostos catiônicos e o alaranjado de metila como espécie modelo para compostos aniônicos. Dessa maneira, o objetivo desse trabalho foi o desenvolvimento e otimização de um método de determinação desses corantes em solução aquosa por Espectrofotometria de Absorção Molecular. Foram avaliados os melhores valores de pH, comprimento de onda e faixa analítica para a construção das curvas analíticas. Também foram avaliados parâmetros de qualidade do ajuste, sensibilidade analítica e estabilidade do corante ao longo do tempo. A determinação do azul de metileno, nas condições selecionadas, foi realizada em 666 nm, pH 7,5 em uma faixa analítica de 5,0 a 30,0 $\mu molL^{-1}$. Para o alaranjado de metila, utilizou-se uma faixa de 5,0 a 30,0 $\mu molL^{-1}$, em pH 3,5, no comprimento de onda de 480 nm. O comportamento do alaranjado de metila em solução aquosa foi conforme esperado. Entretanto, para o azul de metileno em solução foi possível observar a dimerização desse corante e sugerir a presença da espécie reduzida no meio.

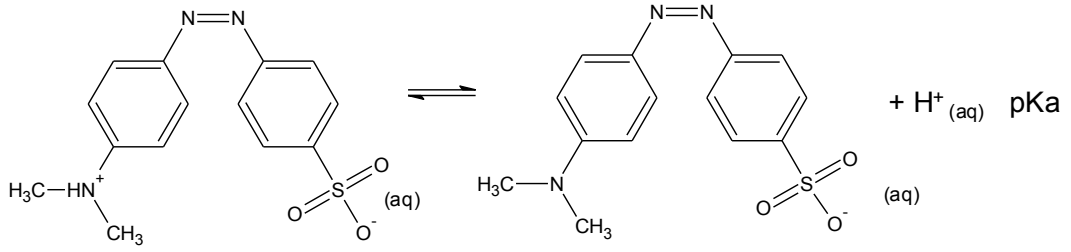
1. Introdução

O azul de metileno e o alaranjado de metila são corantes muito utilizados como compostos modelo em estudos de novos adsorventes para remoção de contaminantes orgânicos (HAMEED; DIN; AHMAD, 2007). O azul de metileno é utilizado como como espécie modelo para corantes catiônicos e o alaranjado de metila como espécie modelo para compostos aniônicos.

O alaranjado de metila (AlMe) é um representante dos corantes do grupo azo, solúveis em água, muito utilizados em indústrias têxteis, entre outras aplicações (FAN *et al.*, 2009; MITTAL *et al.*, 2007). Além de ser muito utilizado como indicador ácido base de Bronsted (MITTAL *et al.*, 2007).

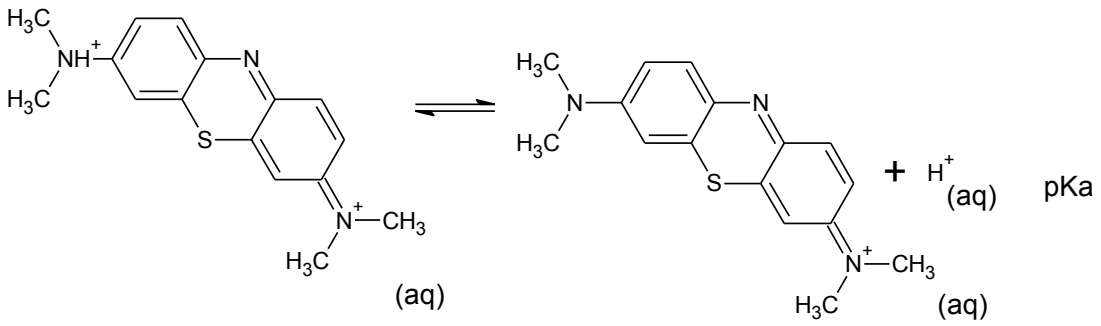
O azul de metileno (AZ) é utilizado na indústria têxtil e possui outras aplicações, como tingimento em indústrias de algodão e papel, tingimento temporário de cabelo e revestimento para pasta de papel (WU *et al.*, 2009), além de corante de células, indicador de titulação redox ou como parasiticida.

Esses corantes apresentam comportamento ácido-base de Bronsted. Nas Figura 3 e 4 são mostradas as estruturas dos corantes na forma mais protonada em equilíbrio com sua forma desprotonada, em solução aquosa. O valor de pKa estimado para o AZ varia entre 3,2 e 4,8, a partir de modelos tipo *linear free energy relationship* (ACD/LABS, 2015), embora Scotti *et al.*, 2008 (SCOTTI *et al.*, 2006) citem o valor de 5,6 para esse parâmetro, e o valor de pKa estimado para o AlMe é de 3,46 (LIDE, 2006).



(HAlMe) (AlMe$^-$)

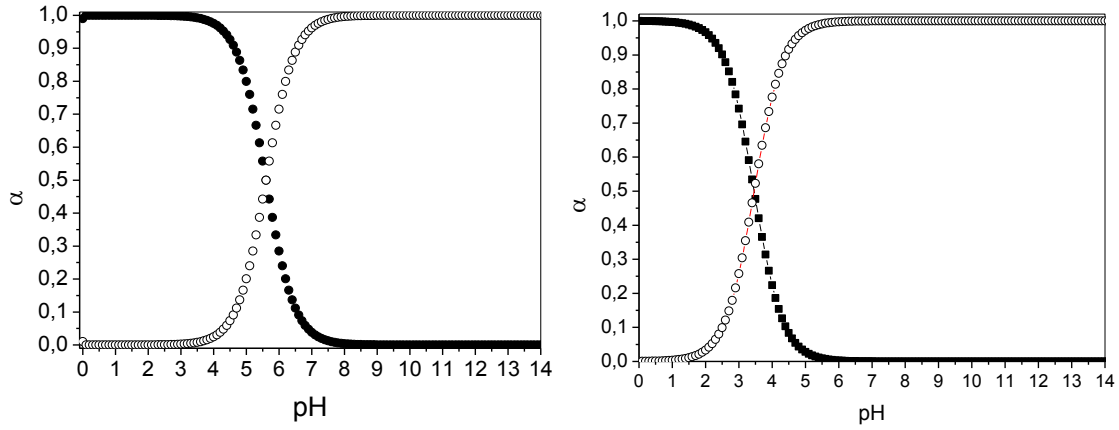
Figura 3. Equilíbrio ácido-base de Bronsted do sistema alaranjado de metila



(HAZ^{2+}) (AZ^{+})

Figura 4. Equilíbrio ácido-base de Bronsted do sistema do azul de metileno

Na Figura 5 é mostrado o diagrama de distribuição de espécies para ambos corantes em função do pH do meio. Em pH acima do valor do pK_a do sistema, há predominância da espécie desprotonada, que age como base de Bronsted, ou seja, sua fração de equilíbrio é maior nesse pH.



(A) (B)

Figura 5. Diagrama de distribuição de espécies dos sistemas apresentados em função do pH da solução. (A) Sistema Azul de metileno. (B) Sistema Alaranjado de metila. (■) Espécie totalmente protonada. (○) Espécie desprotonada.

Há muitos trabalhos publicados na literatura em que esses corantes são determinados por Espectrofotometria Molecular UV/Vis de forma direta, devido às suas elevadas absortividades molar na região do visível do espectro eletromagnético. Isso porque essa técnica é simples e de custo relativamente acessível. Porém, não há relatos sobre quais as melhores condições de se analisar esses corantes e, consequentemente, construir a curva analítica. Assim, o objetivo do presente estudo foi caracterizar espectrofotometricamente o azul

de metileno e o alaranjado de metila, visando propor um método simples para determinação desses analitos em solução aquosa.

2. Materiais e Métodos

2.1. Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água purificada tipo 1, que foi obtida por sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, EUA). Foram preparadas soluções tampão (0,2 mol L^{-1}) a partir da dissolução da quantidade apropriada de seus reagentes em água e o pH foi ajustado utilizando-se soluções de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico (ambos na concentração de 0,1 mol L^{-1}). Finalmente, o volume foi completado em balão volumétrico. Para pHs 3,5 a 5,0, usou-se acetato de sódio trihidratado (Vetec). Para pH 6,0, usou-se o carbonato de sódio (Vetec) e para pH entre 7,5 e 9,5 utilizou-se o ácido bórico (Vetec).

A solução estoque de azul de metileno ($1,0x10^{-3}$ mol L^{-1}) foi preparada pesando uma massa igual a 373,9 mg de azul de metileno (Massa Molecular = 373,9 g mol^{-1}) (Vetec), que foi solubilizada em uma quantidade de água e o volume completado com a água tipo 1, para 100,0 mL.

A solução estoque de alaranjado de metila ($1,0x10^{-3}$ mol L^{-1}) foi preparada pesando uma massa de 164,0 mg de alaranjado de metila (CAS 547-58-0) (Vetec) que foi por sua vez solubilizada em uma quantidade de água e o volume completado com água tipo 1, para 50,0 mL.

2.2. Equipamentos

O método de análise foi desenvolvido em um espectrômetro UB2000+ da Ocean Optics na região do visível, com fonte de tungstênio (Ocean Optics). Foi utilizada uma cubeta de vidro de 10,0 mm de caminho óptico e volume de cerca de 3,0 mL. Filtros de densidade nula foram utilizados para diminuir a intensidade do feixe de luz da fonte e adequá-lo ao uso do espectrômetro.

2.3. Otimização das condições de análise do composto modelo

Foram construídas curvas analíticas dos corantes em diferentes valores de pH, na faixa analítica de 5,0 a 30,0 μmolL^{-1} (faixa estreita) ou na faixa de 5,0 a 50,0 μmolL^{-1} (faixa ampla). Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram calculados a partir dos parâmetros da curva analítica (Equação 23) (MILLER; MILLER, 1993).

$$LOD = 3\frac{S_B}{S} \qquad LOQ = 10\frac{S_B}{S} \qquad \text{Equação 23}$$

Onde s_B é a estimativa do desvio padrão do branco (termo constante) e *S*, a sensibilidade analítica (inclinação).

Para a caracterização do analito e otimização das condições de análise, buscando a escolha do melhor comprimento de onda, melhor faixa analítica e melhor pH de análise, foram avaliados: o número de noves (N9) contido no coeficiente de determinação (R^2), a sensibilidade analítica e o desvio padrão dos resíduos ao longo de toda faixa de comprimento de onda, de acordo com a metodologia proposta por (ALMEIDA, 2015).

2.4. Tratamento dos dados

Todos os dados foram tratados em planilhas eletrônicas Microsoft Excel e no software OriginPro® 19.0 (LabOrigin).

2.4.1. Construção de curvas em todo espectro UV-Vis

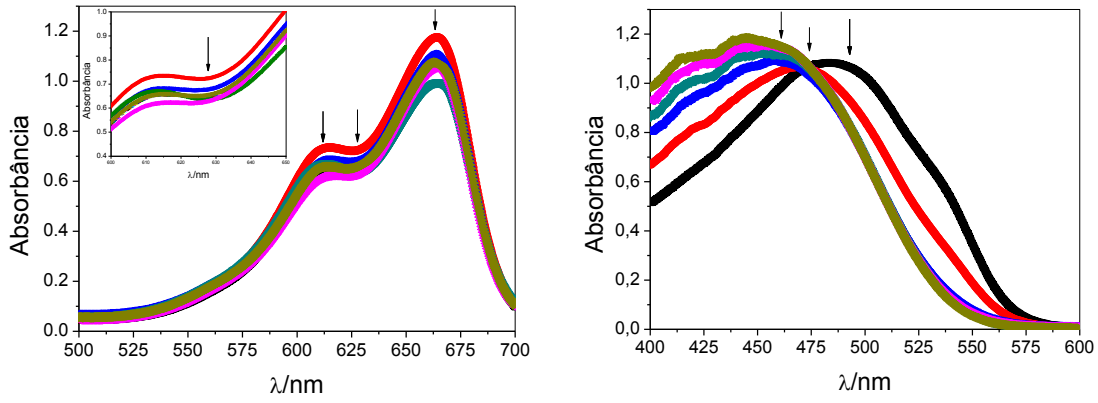
Foram construídas curvas analíticas em cada comprimento de onda a partir das absorbâncias de várias soluções dos corantes em diferentes concentrações, entre 5,0 e 50,0 μmol L^{-1}. Para isso, os dados de comprimento de onda e absorbância foram importados para o Microsoft Excel, sendo que o conjunto referente a cada concentração do corante fosse uma coluna. Em coluna adjacente, os parâmetros internos da função 'proj.lin', responsável pelo cálculo do modelo de regressão foram extraídos utilizando a função 'índice'. Dessa maneira foram obtidas colunas com valores de inclinação, termo constante

(branco), coeficiente de determinação, desvio padrão dos resíduos, etc., considerando-se a faixa analítica de interesse.

3. Resultados e Discussão

3.1. Espectros dos corantes em solução aquosa para diferentes valores de pH da solução

Os espectros das soluções de azul de metileno e de alaranjado de metila em soluções com diferentes valores de pH são mostrados na Figura 6.



(A) (B)

Figura 6. Espectros de absorção na região do visível em água das soluções dos corantes na concentração de 50,0 μmolL^{-1} para vários valores de pH. (A) Azul de metileno. (B) Alaranjado de metila. Valores de pH: (■) 3,5; (■) 4,0; (■) 5,0; (■) 6,0; (■) 7,5 e (■) 9,5.

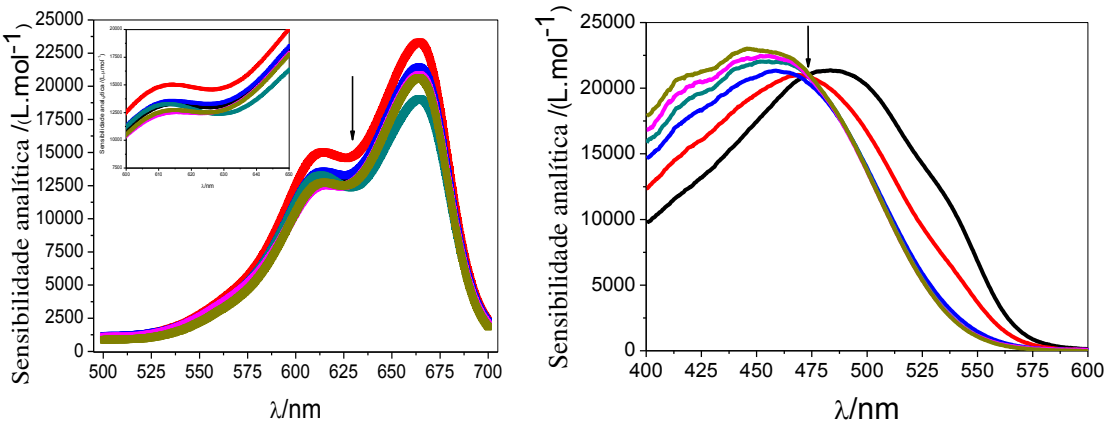
Observou-se pela Figura 6A, um comportamento similar entre os espectros para a solução de azul de metileno, com máximos de absorbância em 666 nm, um 'ombro' em 612 nm, e um 'vale' em 630 nm. Esses máximos são comparáveis aos obtido por (NEUMANN *et al.*, 2000; SARTORI *et al.*, 2011).

O comportamento do alaranjado de metila em solução aquosa foi bem similar para valores de pH compreendidos entre 5,0 e 9,5, com máximos de absorbância em 460 nm. Já para valores de pH 3,5 e 4,0 os máximos de absorbância foram em 480 nm e 475 nm, respectivamente, Figura 6B. Essas mudanças observadas nos máximos de absorbância estão relacionados com a mudança das espécies em solução com a variação do valor de pH do meio

(MASOUD; HAMMUD, 2001; OLIVEIRA; OLIVEIRA; MELO, 2006). Esse fato justifica-se devido a predominância da espécie totalmente protonada, que é a espécie absorvente em pH 3,5 (Figura 5B). Já para valores de pH compreendidos entre 4,0 e 9,5 há predominância da espécie desprotonada, que por sua vez é a espécie absorvente.

3.2. Sensibilidade analítica ao longo de toda faixa de comprimento de onda

Foram obtidas as sensibilidades das curvas analíticas para cada comprimento de onda em todo espectro UV/Vis para soluções de azul de metileno e alaranjado de metila para os diferentes valores de pHs, Figura 7. Foi observado que os máximos de sensibilidade ocorrem nos máximos de comprimento de onda, conforme esperado (ALMEIDA, 2015).



(A) (B)

Figura 7. Gráficos da sensibilidade analítica ao longo de toda faixa de comprimento de onda do UV-Vis para vários valores de pH para concentrações dos corantes variando de 5,0 a 50,0 μmolL^{-1}. (A) Azul de metileno. (B) Alaranjado de metila. Valores de pH: (■) 3,5; (■) 4,0; (■) 5,0; (■) 6,0; (■) 7,5 e (■) 9,5.

Para os corantes estudados, Figura 7, observou-se um possível ponto isosbéstico, ou seja, um comprimento de onda em que a absortividade molar da cromoespécie é constante, independente do pH, ou outro tipo de equilíbrio químico que seja função do pH das soluções. Esse ponto é usualmente associado à uma região da estrutura química comum às espécies químicas que participam de equilíbrios ácido-base de Bronsted. Para o azul de metileno esse

ponto foi observado em 630 nm, enquanto para o alaranjado de metila foi observado em 475 nm.

Para o azul de metileno, a sensibilidade analítica foi maior em pH 4,0, que sugere uma maior porcentagem da espécie de interesse nessa condição. Os demais valores de pH, apresentaram praticamente o mesmo valor de sensibilidade, com exceção do pH 6,0, que apresentou menor sensibilidade, Figura 7A. Já para o alaranjado de metila, os valores das sensibilidades analíticas foram bem parecidos, mas foi possível observar a mudança das espécies químicas de acordo com o pH da solução, Figura 7B.

3.3. Número de noves contido no coeficiente de determinação (N9) ao longo de toda faixa de comprimento de onda

A partir dos espectros obtidos em diferentes concentrações e valores de pH, obteve-se os espectros de N9 em cada valor de pH para cada corante (Figura 8 e Figura 9).

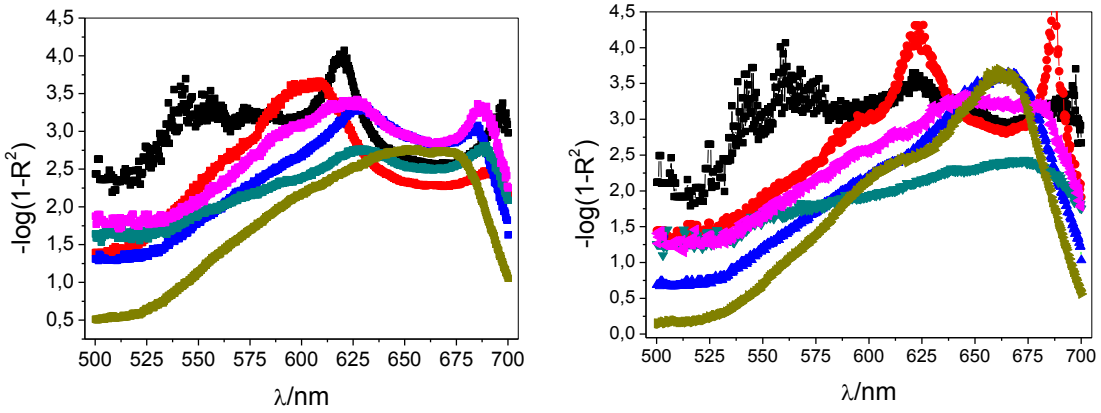
O número de noves (N9) é uma função que determina o "número de noves" contidos no coeficiente de determinação (R^2) (ALMEIDA, 2015) e é adequada para distinguir graficamente diferenças na qualidade de ajuste das curvas analíticas, uma vez que curvas analíticas devem apresentar coeficientes de determinação maiores que 0,99 (Equação 15, Capítulo 1).

3.3.1. Azul de metileno

Na Figura 8A são mostrados os gráficos de número de noves (N9) ao longo de toda faixa do espectro UV/Vis para diferentes pHs, na faixa de concentração do azul de metileno de 5,0 a 50,0 $\mu molL^{-1}$. O N9 obtido para todos os valores de pHs, entre 600 e 675 nm, foi acima de 2,0, ou seja, (> 0,99). Isso indica que nessa faixa de comprimento de onda, independente do pH do meio, as curvas analíticas são bem lineares.

Entretanto, diferentemente do esperado para cromoespécies (ou seja, espécie química que contém grupos cromóforos), que apresentam valores de N9

razoavelmente constantes ao longo dos máximos de absorção (666 nm), (Figura 8A), o azul de metileno apresentou um comportamento menos linear (com valores abaixo de 3,0) em relação à faixa estreita ao redor de 600 nm.



(A) (B)

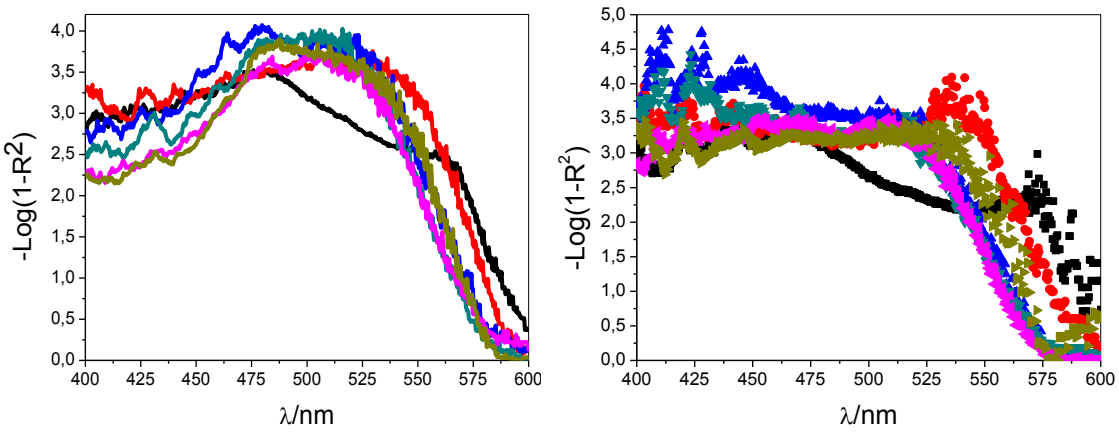
Figura 8. Gráfico da variação do número de noves (N9) do azul de metileno ao longo de toda faixa de comprimento de onda do UV-Vis. Valores de pH: (■) 3,5; (■) 4,0; (■) 5,0; (■) 6,0; (■) 7,5 e (■) 9,5. (A) 5,0 a 50,0 μmolL^{-1}. (B) 5,0 a 30,0 μmolL^{-1}.

Para avaliar a faixa analítica sobre a linearidade da curva analítica, o espectro de N9 foi construído para uma faixa de concentração mais estreita (5,0 a 30 μmol L^{-1}, Figura 8B). De uma maneira geral, houve um aumento no valor desse parâmetro, com exceção, por exemplo, na região de 600 nm para a solução com pH 3,5. Esse aumento sugere um comportamento não linear da curva analítica em toda faixa de concentração estudada. A faixa mais estreita em concentrações menores permite um melhor ajuste do modelo linear aos dados experimentais.

Além disso, observou-se um comportamento distinto do perfil de N9 em função do pH, um grupo com comportamento similar em valores de pH abaixo de 4,0, e outro, acima de 5,0, embora a qualidade do ajuste no pH 9,0 tenha apresentado um número de noves bem menor. Dessa diferença de comportamento pode sugerir reações do analito em função do pH, como os equilíbrios ácido base de Bronsted envolvidos.

3.3.2. Alaranjado de metila

Pode-se ver na Figura 9 o gráfico de número de noves ao longo de toda faixa do espectro UV/Vis para diferentes pHs, na faixa de concentração de alaranjado de metila de 5,0 a 50,0 μmolL^{-1} (faixa ampla) e na faixa de 5,0 a 30,0 μmolL^{-1} (faixa estreita).



(A) (B)

Figura 9. Gráfico do número de noves (N9) ao longo de toda faixa de comprimento de onda do UV-vis. Valores de pH: (■) 3,5; (■) 4,0; (■) 5,0; (■) 6,0; (■) 7,5 e (■) 9,5. (A) 5,0 a 50,0 μmolL^{-1}. (B) 5,0 a 30,0 μmolL^{-1}

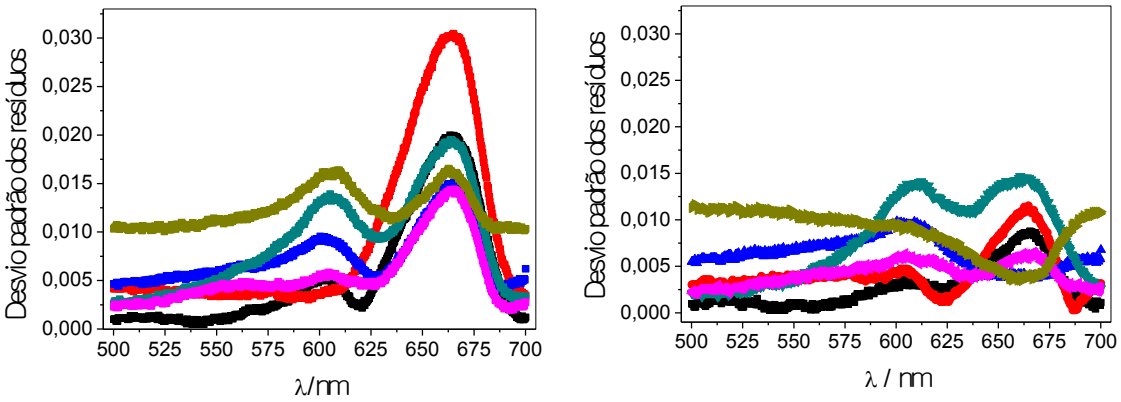
O comportamento do alaranjado de metila foi conforme esperado, em que para a faixa de concentração entre 5,0 e 50 μmolL^{-1}, se obteve curvas bem lineares, com valores de N9 acima de 2,5 para todos os valores de pH estudados na faixa entre 450 e 550 nm, Figura 9A. Para os valores de pH compreendidos entre 4,0 e 9,5, as curvas analíticas foram muito lineares, com N9 acima de 3,0 para a faixa compreendida entre 460 e 540 nm. Enquanto os valores de N9 para o estudo em pH 3,5, foram acima de 3,0 para a faixa de comprimento de onda compreendido entre 450 e 500 nm.

Para verificar se a linearidade das curvas analíticas de alaranjado de metila melhoravam em faixas mais estreitas, foi realizado o gráfico de N9 para curvas analíticas compreendidas entre 5,0 a 30,0 μmolL^{-1}, para toda a faixa de comprimento de onda estudada, Figura 9B. O N9 para os valores de pH entre 4,0 e 9,5 foram acima de 2,5 para comprimentos de onda abaixo de 540 nm. Já

para o estudo em pH 3,5, a linearidade melhorou para faixa mais estreita, com N9 acima 3,0 para comprimentos de onda abaixo de 500 nm, em relação aos outros valores de pH. Esse fato pode ser justificado pelo fato da espécie predominante nesse valor de pH, *Zwitterion*, ser mais estável em relação as outras espécies (OLIVEIRA; OLIVEIRA; MELO, 2006).

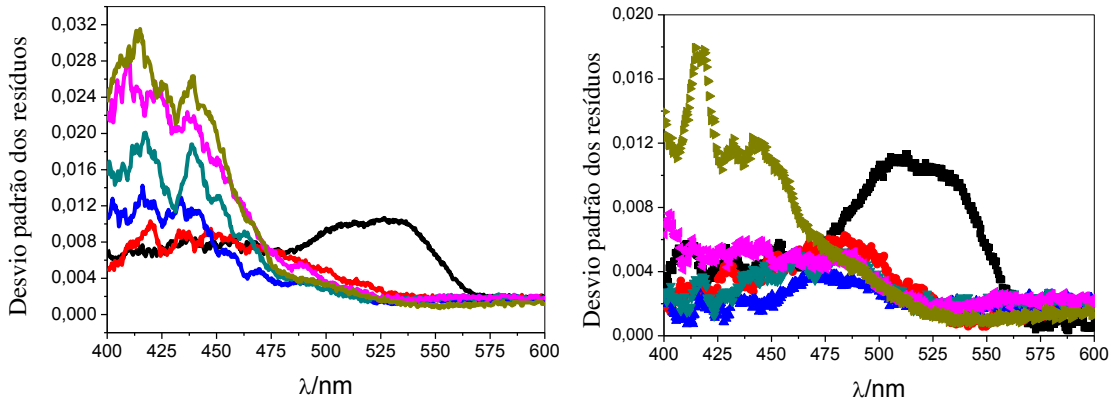
3. 4. Desvio padrão dos resíduos ao longo de toda faixa de comprimento de onda

Os desvios padrão dos resíduos obtidos para cada curva analítica (5,0 a 50,0 $\mu molL^{-1}$) do azul de metileno e alaranjado de metila, na faixa de 500 a 700 nm, são mostrados nas Figura 10A e Figura 11A, respectivamente. Nas Figura 10B e Figura 11B são mostrados os desvios referentes à faixa de concentração 5,0 a 30,0 $\mu molL^{-1}$. Esses resultados foram obtidos para diferentes valores de pH.



(A) (B)

Figura 10. Espectro do desvio padrão dos resíduos obtido nos estudos do azul de metileno ao longo de toda faixa de comprimento de onda do UV-vis para vários valores de pH. Valores de pH: (■) 3,5; (■) 4,0; (■) 5,0; (■) 6,0; (■) 7,5 e (■) 9,5. (A) Faixa ampla (concentrações variando de 5,0 a 50,0 $\mu molL^{-1}$). (B) Faixa estreita (concentrações variando de 5,0 a 30,0 $\mu molL^{-1}$).



(A) (B)

Figura 11. Gráfico de desvio padrão dos resíduos para o alaranjado de metila ao longo de toda faixa de comprimento de onda do UV-vis para vários valores de pH. Valores de pH: (■) 3,5; (■) 4,0; (■) 5,0; (■) 6,0; (■) 7,5 e (■) 9,5. (A) Faixa ampla (concentrações variando de 5,0 a 50,0 $\mu molL^{-1}$). (B) Faixa estreita ((concentrações variando de 5,0 a 30,0 $\mu molL^{-1}$).

Pode-se observar que os maiores desvios ocorreram nos máximos de absorbância, independente do pH do meio e faixa de concentração do corante. O comportamento do desvio padrão dos resíduos é ao contrário ao comportamento do coeficiente de determinação. Uma vez que o desvio padrão dos resíduos está associado ao erro devido ao ajuste do modelo e dispersão dos dados experimentais, à medida que esse parâmetro aumenta, diminui, portanto, o coeficiente de determinação e assim, N9.

3.5. Comportamento em solução aquosa

3.5.1. Comportamento do Azul de metileno

Diante dos resultados previamente observados, pode-se averiguar uma diferença no comportamento do azul de metileno nas regiões de comprimento de onda dos dois máximos (612 e 666 nm), Figura 6. O ombro observado em 612 nm pode ser atribuído à agregação de moléculas dos corantes, formando dímeros, de acordo com o equilíbrio esquematizado na Figura 12 (Tafulo *et al.*, 2009). Enquanto que o ponto isosbéstico, em 630 nm, Figura 6, indicaria a presença de um equilíbrio entre o monômero e as espécies de dímero de azul de metileno na solução.

É interessante observar que a dimerização estaria ocorrendo com a espécie desprotonada (AZ^+), como mostrado na Figura 12. Dessa forma, a concentração do dímero, $(AZ)_2^{2+}$ deve ser mais acentuada com o aumento do pH na faixa de 4,5 a 6,5, como observado no diagrama de distribuição de espécie proposto para o azul de metileno (Figura 5A), considerando que o pKa do sistema é igual a 5,6.

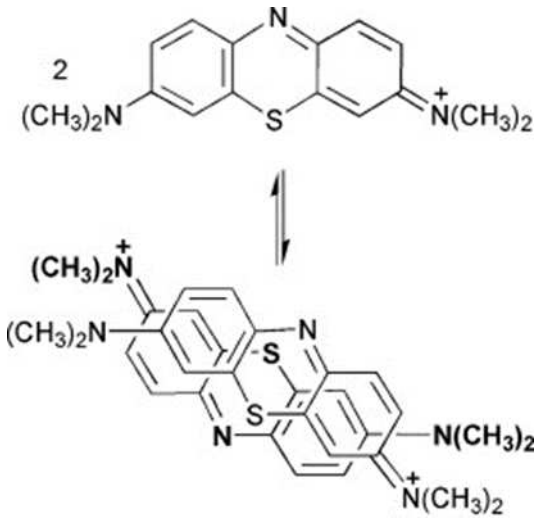


Figura 12. Equilíbrio do monômero de azul de metileno formando o dímero
Fonte: (Tafulo *et al.*, 2009)

A banda observada em 666 nm pode ser atribuída ao monômero do azul de metileno (FLORENCE; NAOREM, 2014; GILANI; GHORBANPOUR; SALMANPOUR, 2013). Assim, de acordo com a proposta desse equilíbrio, a espécie monomérica do azul de metileno deve ser predominante em baixas concentrações, enquanto que, em altas concentrações, deve haver um aumento na concentração do agregado, levando a um aumento relativo da banda em 612 nm, observado por (GHANADZADEH; ZANJANCHI; TIRBANDPAY, 2002), (USACHEVA; TEICHERT; BIEL, 2003) e (GILANI; GHORBANPOUR; SALMANPOUR, 2013).

Devido à proximidade das duas bandas, deve ocorrer uma superposição parcial das mesmas e assim, a sensibilidade analítica, de acordo com a Lei de Beer (OLIVEIRA, 2019a), deve ser explicada pela expressão, Equação 24.

$$S_\lambda = \varepsilon_0.[HAZ^{2+}] + \varepsilon_1.[AZ^+] + \varepsilon_{1,1}[(AZ)_2^{2+}] \qquad \text{Equação 24}$$

Em que os subíndices ‘0’, ‘1’ e ‘1,1’ referem-se à espécie totalmente protonada, espécie totalmente desprotonada, e dímero da espécie totalmente desprotonada, respectivamente. A partir da Equação 24, pode-se explicar porque o ponto isosbéstico não é bem caracterizado. O ponto isosbéstico pode ocorrer para um par de espécies apenas, havendo a influência da terceira espécie na alteração da sensibilidade analítica. Tratamentos estatísticos envolvendo a deconvolução dos espectros apresentados, por exemplo, na Figura 7A poderão auxiliar nessa avaliação.

A formação de agregado do azul de metileno, que é uma tiazina, pode ser explicada pelo fato de que grande parte da estrutura química do azul de metileno é plana devido à fusão de grupos aromáticos, formando uma nuvem de π-elétrons com elevada possibilidade de conjugação e grupos metílicos ao redor dos grupos amínicos, diminuindo a solvatação pelas moléculas de água das espécies químicas, ainda que iônicas.

A formação dos dímeros é, portanto, favorecida com o aumento da concentração analítica do azul de metileno, pois as energias dessas interações de curto-alcance tornam-se da mesma magnitude que as baixas energias de solvatação desse corante, em contraponto à elevada energia de interação de longe alcance (ligação de hidrogênio) entre as moléculas de água. Além disso, a dimerização ocorre apenas com a espécie desprotonada, pois é possível a rotação em 180º de uma das espécies químicas (sem impedimentos estéricos), evitando a repulsão entre os grupos catiônicos, que não pode ser evitada com as espécies totalmente protonadas. Vários autores (GHANADZADEH; ZANJANCHI; TIRBANDPAY, 2002; GILANI; GHORBANPOUR; SALMANPOUR, 2013; TAFULO; QUEIRÓS, 2009) apresentaram argumentos similares.

Para verificar a dimerização do azul de metileno em solução aquosa, preparou-se soluções do corante em álcool, diminuindo a polaridade do solvente. Os resultados obtidos foram comparados com o espectro do azul de metileno em água, Figura 13.

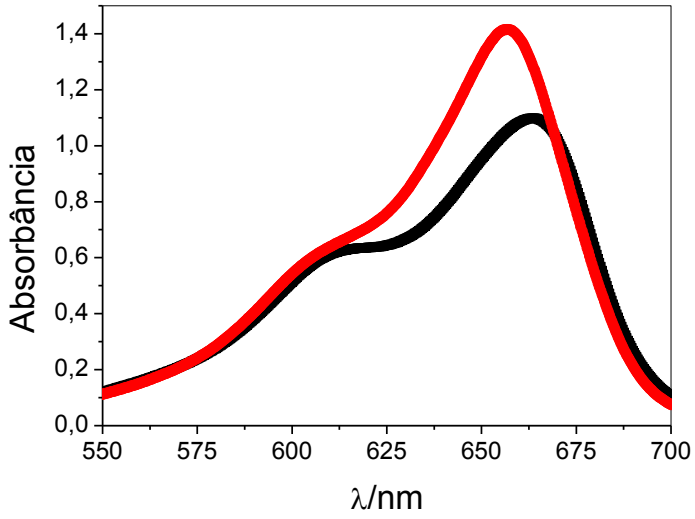


Figura 13. Comparação do espectro da solução de azul de metileno 50 µmol L^{-1} preparada em água e em álcool. (-) Água. (-) Álcool.

Observou-se, a partir da Figura 13, um pequeno deslocamento de comprimento de onda máximo devido a mudança do solvente e um aumento de absorbância na banda atribuída ao monômero do azul de metileno, quando foi utilizado solução de álcool para o preparo da solução do azul de metileno. Sendo assim, pode-se verificar que estaria ocorrendo a dimerização do azul de metileno em solução aquosa.

Do ponto de vista do desenvolvimento de um método analítico para determinação de azul de metileno, a faixa de concentração mais ampla, em pH 4,0, apresentou a maior sensibilidade analítica, Figura 7A. Entretanto, esta condição apresentou o maior desvio padrão dos resíduos. O pH 7,5 foi o que apresentou menor desvio padrão dos resíduos em ambas faixas de concentração, Figura 10A. Sendo assim, esse valor de pH foi escolhido para realizar as análises desse corante devido ao menor desvio padrão dos resíduos, uma boa sensibilidade e bons valores de N9.

3.5.1.2. Estudo de estabilidade

A estabilidade da solução do azul de metileno na concentração 50,0 µmolL^{-1} e em pH 7,5 foi avaliada no intervalo de 45 min, Figura 14.

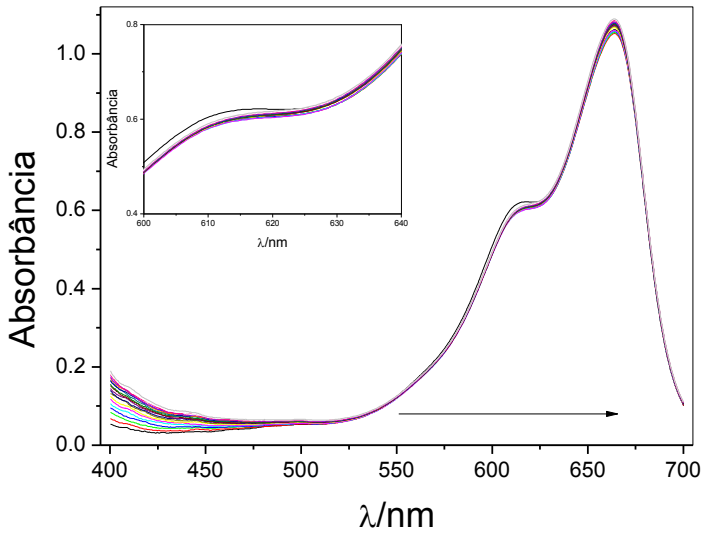
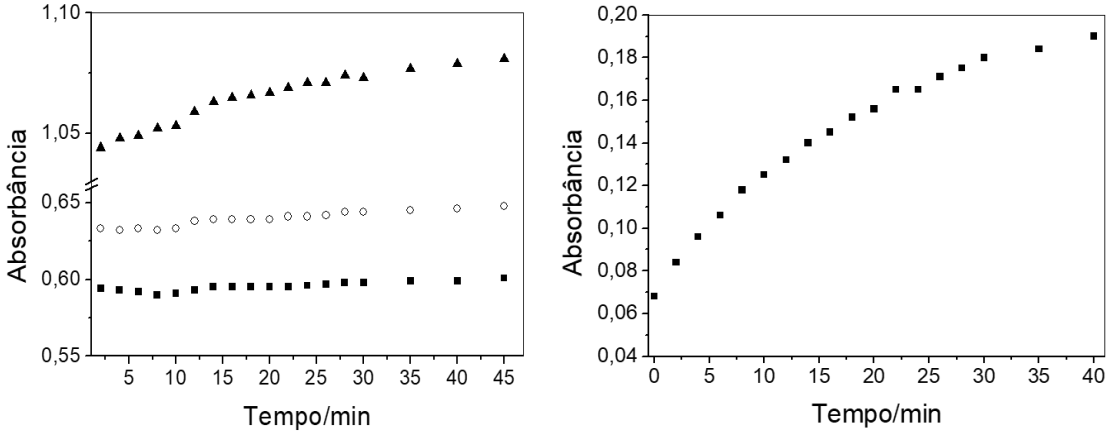


Figura 14. Espectro da solução de azul de metileno em pH 7,5 para a faixa de comprimento de onda de 400 a 700 nm para a concentração de 50,0 μmolL^{-1}, no intervalo de tempo variando de zero a 45,0 minutos. Insert: Região ampliada ao redor de 630 nm.

Para melhor visualização dessa estabilidade, construiu-se um gráfico das absorbâncias obtidas para os comprimentos de onda 612, 630 e 666 nm em função do tempo (Figura 15A). O aumento observado para a banda de 666 nm foi cerca de 0,025 UA em 45 min, um valor considerado baixo. De acordo com a Figura 13, não se observa uma variação significativa da absorbância em comprimentos de onda acima 550 nm.

O comportamento do azul de metileno ao longo do tempo no comprimento de onda de 400 nm é mostrado na Figura 15B. Pode-se observar que, com o passar do tempo, há um aumento da absorbância, o que indica a instabilidade de alguma espécie que absorve nesse comprimento de onda.



(A) (B)

Figura 15. (A) Estudo ao longo do tempo do azul de metileno em pH 7,5 em comprimentos de onda de: (■) 612 nm; (○) 630 nm e (▲) 666 nm (B) Comportamento do azul de metileno ao longo do tempo em 400,0 nm.

A partir dos resultados da variação de absorbância no comprimento de onda de 666 nm, pode-se perceber que essa espécie parece apresentar uma absortividade molar nesse comprimento de onda 5 vezes menor que no comprimento de onda igual a 400 nm, conforme observado na Figura 15.

3.5.1.3. Curva analítica do azul de metileno em 612, 630 e 666 nm

Diante dos resultados de estabilidade obtidos no item anterior, foram construídas curvas analíticas nos comprimentos de onda de 612, 630 e 666 nm na faixa de 5,0 a 50,0 μmol L^{-1} (Figura 16).

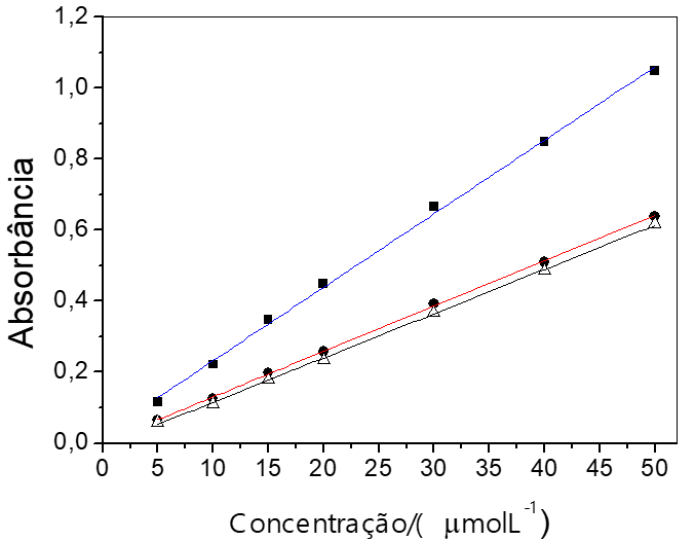


Figura 16. Curva analítica do azul de metileno em pH 7,5. (A) Curva analítica em comprimentos de onda de: (■) 666 nm, (●) 630 nm e (△) 612 nm

As figuras de méritos obtidas para as curvas analíticas nos comprimentos de onda de 612, 630 e 666 nm são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Figuras de mérito obtidas para as curvas analíticas nos comprimentos de onda 612 nm e 666 nm e 630 nm

Parâmetros	612 nm	630 nm	666 nm
R^2	0,9993	0,9995	0,9982
LOD/ (μmol L^{-1})	0,89	0,78	1,47
LOQ/ (μmol L^{-1})	2,98	2,60	4,90
s_{res}*	0,0052	0,0047	0,0142
Sensibilidade Analítica /(L μmol^{-1})	(1,25 ± 0,01)x10^4	(1,28 ± 0,01)x10^4	(2,07 ±0,04)x10^4
Faixa analítica/(μmol L^{-1})	2,98 - 50,0	2,60 - 50,0	4,90 - 50,0

* *S_{res} - Desvio padrão dos resíduos*

Pode-se observar na Tabela 1 que os limites de detecção (e consequentemente, os limites de quantificação) foram similares nos comprimentos de onda iguais a 612 nm e 630 nm, porém mais elevado (cerca do dobro) para comprimento de onda igual a 666 nm, ainda que a sensibilidade nesse último comprimento de onda tenha sido mais elevada.

Embora a avaliação dos coeficientes de determinação permita estabelecer uma ordem para a qualidade dos ajustes (igual à ordem do limite de detecção), assim como o desvio padrão dos resíduos, esse último parâmetro é mais informativo, uma vez que tem dimensões de absorbância.

A qualidade do modelo da curva analítica em 666 nm foi melhorada limitando-se a parte superior da faixa analítica, como pode ser visto na Tabela 2. Obteve-se, assim, um menor limite de quantificação, devido à sensibilidade analítica maior. Embora o desvio padrão dos resíduos tenha diminuído de maneira acentuada, ainda ficou maior que os valores obtidos nos outros comprimentos de onda, como observado na Tabela 1.

Tabela 2**.** Figuras de mérito obtidas para a curva analítica em uma faixa de trabalho menor (5,0 a 30,0 μmol L^{-1}) em comprimento de onda de 666 nm

Parâmetros	666 nm
R^2	0,9990
LOD/ μmolL^{-1}	0,84
LOQ/ μmolL^{-1}	2,75
Desvio padrão dos resíduos /UA	0,0064
Sensibilidade Analítica / L.μmol^{-1}	(2,21 $\pm$ 0, 033)x10^4
Faixa analítica / μmolL^{-1}	2,75 - 30,0

3.5.2. Comportamento do Alaranjado de Metila em solução aquosa

3.5.2.1. Estudo de estabilidade

Com intuito de verificar o comportamento do AlMe em solução aquosa, avaliou-se a sua estabilidade na concentração 30,0 μmol L^{-1} . Foram avaliados os seguintes valores de pH: 3,5 e 5,0 em um intervalo de 35 min e 60 min para o pH 4,0, como mostrado na Figura 17.

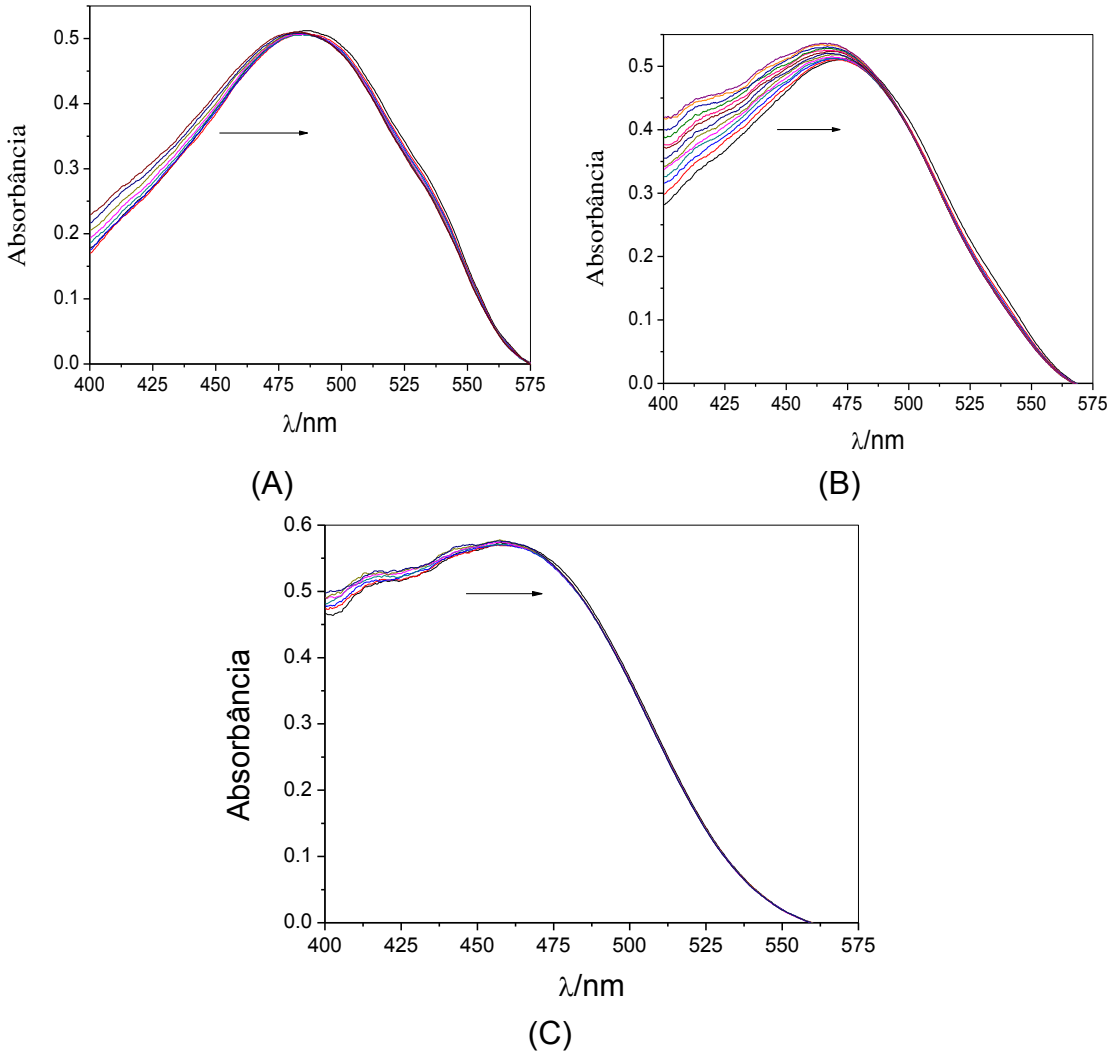


Figura 17. Espectro da solução de alaranjado de metila para a faixa de comprimento de onda de 400 a 575 nm para a concentração de 30,0 μmolL^{-1}. (A) pH 3,5. (B) pH 4,0. (C) pH 5,0.

Para melhor visualização dessa estabilidade, construiu-se um gráfico das absorbâncias obtidas para os comprimentos de onda 400, 460 e 480 nm em função do tempo (Figura 18).

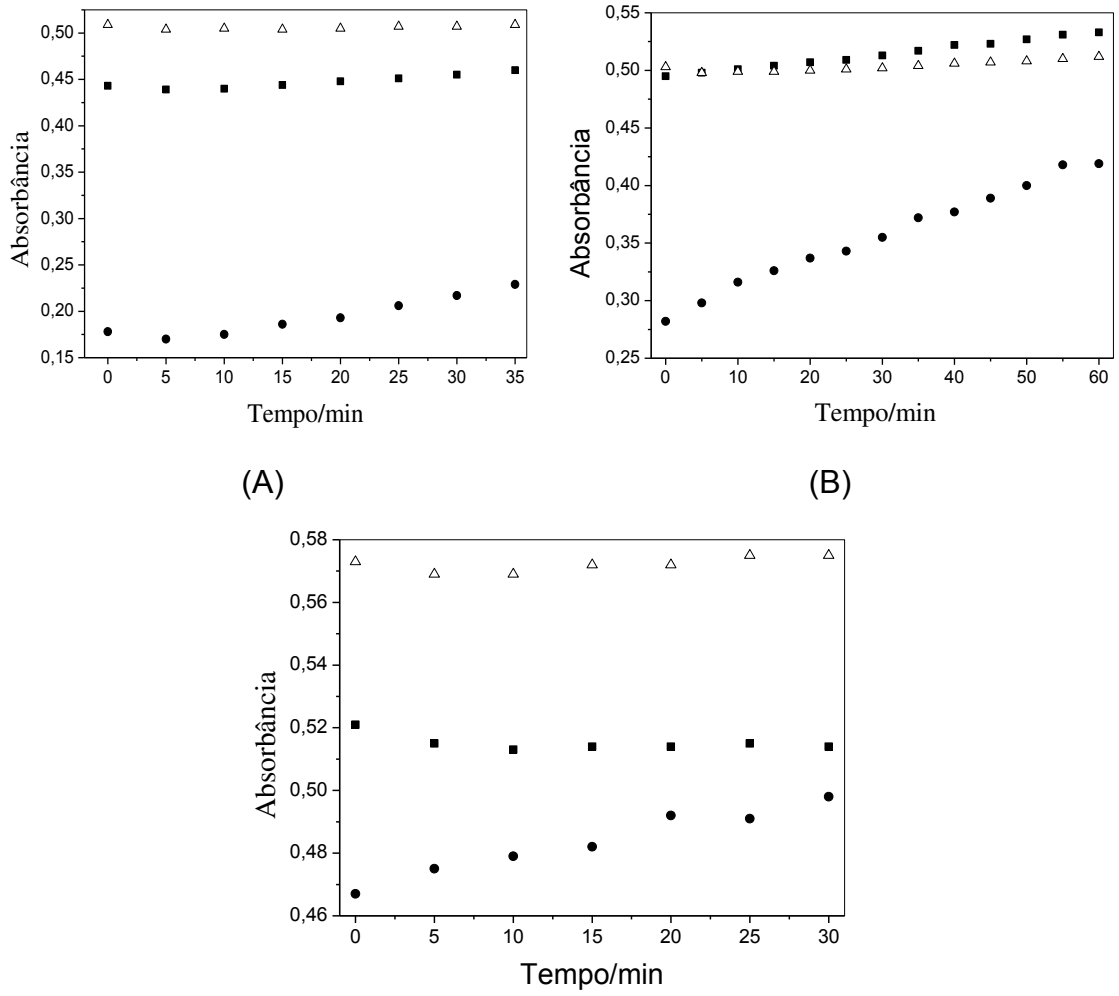


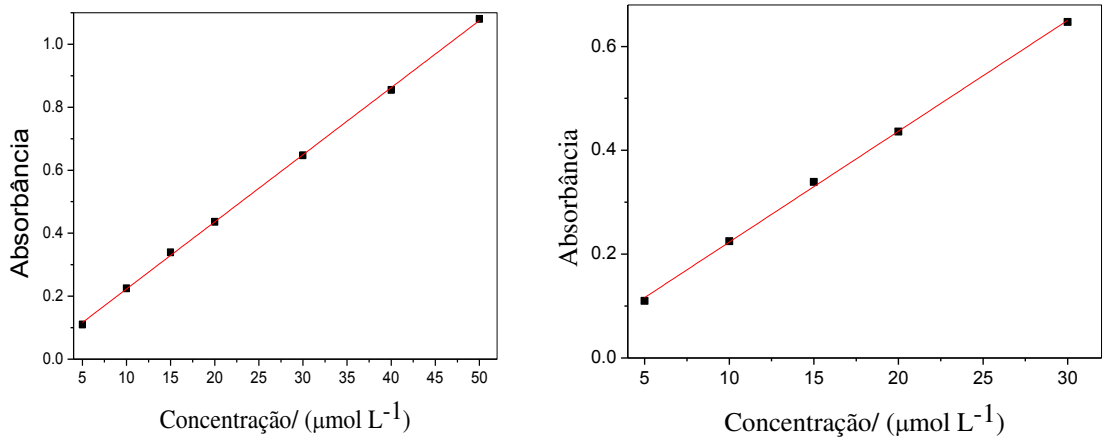
Figura 18. Estudo ao longo do tempo do alaranjado de metila em comprimentos de onda de: (•) 400 nm; (Δ) 460 nm e (■) 480 nm. (A) pH 3,5. (B) pH 4,0. (C) pH 5,0.

Pode-se verificar que não há variação da absorbância de maneira intensa para comprimentos de onda acima 450 nm, Figura 17. O aumento observado para os comprimentos de onda independente do valor de pH da solução foi cerca de 0,02 UA, para os comprimentos de onda de 460 e 480 nm. Contudo, o valor de pH 3,5 foi mais estável em relação aos outros, se justificando pelas formas *Zwitterion* do AlMe serem mais estáveis (OLIVEIRA; OLIVEIRA; MELO, 2006).

Pode-se observar que, com o passar do tempo, no comprimento de onda de 400 nm, há um aumento da absorbância, o que indica a instabilidade de alguma espécie que absorve nesse comprimento de onda. Esse aumento de absorbância foi mais pronunciado no valor de pH 4,0.

3.5.2.2. Curva analítica do alaranjado de metila

Diante dos resultados de estabilidade obtidos no item anterior, foi escolhido por construir as curvas analíticas em pH 3,5, visto que nesse valor de pH foi obtido uma maior estabilidade, menor desvio padrão dos resíduos e boa sensibilidade analítica, em relação aos outros valores de pH. Utilizou-se o máximo de absorbância (480 nm), e construiu-se as curvas em duas faixas de concentração, uma faixa ampla (5,0 a 50 μmol L^{-1}) e uma faixa estreita (5,0 a 30 μmol L^{-1}), Figura 19.



(A) (B)

Figura 19. Curva analítica do alaranjado de metila em pH 3,5. (A) 5,0 a 50 μmol L^{-1} (faixa ampla). (B) 5,0 a 30 μmol L^{-1} (faixa estreita).

As figuras de méritos obtidas para as curvas analíticas são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3. Figuras de mérito obtidas para as curvas analíticas no comprimento de onda em 480 nm.

Parâmetros	Faixa estreita	Faixa ampla
R^2	0,9996	0,9997
LOD/ (μmol L^{-1})	0,73	0,66
LOQ/ (μmol L^{-1})	2,44	2,19
s_{res}*	0,0065	0,0066
Sensibilidade Analítica /(L μmol^{-1})	(2,11 ± 0,022)x10^4	(2,13 ± 0,016)x10^4
Faixa analítica /(μmol L^{-1})	2,44- 30,0	2,19 - 50,0

* *S_{res} - Desvio padrão dos resíduos*

Pode-se observar na Tabela 3 que os limites de detecção e de quantificação, desvio padrão dos resíduos, coeficiente de determinação e sensibilidade analítica foram similares para as duas faixas analíticas estudadas. Contudo, optou-se por construir a curva analítica utilizando uma faixa mais estreita.

Os resultados obtidos nesses estudos dos parâmetros das curvas analíticas dos corantes modelo foram utilizados para a construção das curvas analíticas para a quantificação dos corantes nos estudos de adsorção.

4. Conclusões parciais

Foi desenvolvido um método de análise do azul de metileno e de alaranjado de metila em solução aquosa por Espectrofotometria de Absorção Molecular no UV/Visível.

As figuras de mérito obtidas para os comprimentos de onda estudados foram adequadas, com baixos LOD, LOQ e desvio padrão dos resíduos. A partir dos estudos realizados, foram definidas as melhores condições de análise do azul de metileno em solução, como curva analítica com faixa analítica de 5,0 a 30,0 μmol L^{-1} em pH 7,5 e no comprimento de onda igual a 666 nm. Para o alaranjado de metila em solução foi construída uma curva analítica na faixa de 5,0 a 30,0 μmol L^{-1}, em pH 3,5 e no comprimento de onda igual a 480 nm.

Uma inspeção cuidadosa dos parâmetros avaliados, permitiu avaliar o comportamento do azul de metileno em solução, permitindo observar a dimerização desse corante catiônico, assim como sugerir a presença da espécie reduzida no meio. A continuação da avaliação espectral do azul de metileno, como o estudo do pH das soluções de azul de metileno, permitirá estimar a constante de dimerização considerando o equilíbrio ácido-base de Bronsted, o que não tem sido encontrado na literatura. Está sendo investigada a possibilidade da espécie leuco azul de metileno (forma reduzida e incolor) estar presente e lentamente decomposta pelo oxigênio dissolvido na solução.

O comportamento do alaranjado de metila foi conforme esperado, demonstrando a presença predominante da espécie totalmente protonada em pH 3,5 e a presença predominante da espécie desprotonada em valores de pH acima de 4,0.

Capítulo 3

Caracterização e avaliação do potencial de sorção de rejeitos de minas de ferro após o rompimento da barragem da Samarco na Bacia do Rio Doce – Brasil com ênfase na adsorção de cátions

Resumo

A barragem de Fundão entrou em colapso liberando 60 milhões de toneladas de rejeitos de mineração para o meio ambiente. Os rejeitos da mineração devem ser melhor estudados, uma vez que alguns deles são depositados no solo das planícies aluviais e no fundo dos rios, como sedimentos, da região afetada. Assim, este trabalho tem como objetivo realizar a caracterização química, física e adsortiva das amostras coletadas na região de Paracatu de Baixo (17º 13' 20" S e 46º 52' 29" W) em três locais diferentes no dia 08/11/2015. Os rejeitos de mineração utilizados no presente estudo possuem superfície irregular, com tamanhos variando de 2 a 200 μm e pH_{PCZ} em 6,0. São compostos predominantemente por caulinita, goethita, hematita, gibbsita e quartzo. Foi classificado como resíduo sólido não perigoso. Os estudos de adsorção mostraram que os rejeitos de mineração têm uma baixa capacidade de troca catiônica. O processo de sorção foi realizado por troca iônica e a cinética segue o modelo de pseudo segunda ordem (R^2> 0,78). O processo é endotérmico (ΔH igual a 29,33 kJ mol^{-1}) e espontâneo (ΔG igual a -24,7 kJ mol^{-1} a 25 ºC). O modelo de Langmuir apresentou um melhor ajuste (R^2 > 0,995) aos dados experimentais. A capacidade máxima de adsorção foi de 4,42 mg g^{-1} a 25 ° C.

1. Introdução

A bacia do rio Doce é uma área de grande importância socioambiental, contendo 228 municípios, uma população estimada de 3,5 milhões de habitantes, rica em biodiversidade, sendo 98% da área inserida no bioma Mata Atlântica e o restante no Cerrado (CBH-DOCE, 2017). Além disso, a bacia se configura como uma área de elevada importância econômica, com destaque para a atividade agropecuária, mineração e atividades industriais como a produção de celulose, laticínios e siderurgia, com a presença do maior complexo siderúrgico da América Latina (PIRH-DOCE, 2010).

A empresa Samarco produz um concentrado contendo, em geral, 67% de minério de ferro que é exportado para outros países. A atividade de mineração utiliza grandes quantidades de solo e rochas para extração de minério de ferro (SCHOENBERGER, 2016). Os rejeitos produzidos nos processos de fabricação pela Samarco são armazenados em barragens, como Germano, Fundão e Santarém (SEGURA et al., 2016). A composição dos rejeitos de minério é constituída basicamente por minério de ferro, areia e água (SAMARCO, 2017).

Em 5 de novembro de 2015, a barragem de Fundão rompeu-se, lançando 60 milhões de toneladas de rejeito no meio ambiente, que por sua vez inundaram a barragem de Santarém e o distrito de Bento Rodrigues. Posteriormente, alcançaram os distritos de Paracatu de Baixo e Barra Longa, atingiram os rios Gualaxo do Norte (55 km), Carmo (cerca de 22 km) e Doce (cerca de 600 km) e depois o Oceano Atlântico (cerca de 660 km) (FERNANDES et al., 2016; NEVES et al., 2016; SEGURA et al., 2016; WANDERLEY; MILANEZ; PINTO, 2016).

Esse episódio causou o maior desastre ambiental dessa natureza no mundo. Acidentes em indústrias de mineração também ocorreram em outros países como Estados Unidos, Europa, Chile e Filipinas (RICO *et al.*, 2008), com danos ambientais muito menores em relação a esse episódio. Em Mariana, aproximadamente 60 milhões de toneladas de rejeitos de minério foram lançados diretamente no meio ambiente (Almeida *et al.*, 2016; Do Carmo *et al.*, 2017; Neves *et al.*, 2016; Segura *et al*., 2016). Dentre os principais danos causados, incluem 19 mortes, famílias desabrigadas, devastação e destruição de áreas

agrícolas e de preservação ambiental (Fernandes *et al.*, 2016; Do Carmo *et al.*, 2017). Além disso, causou a mortalidade de grande parte da biota existente, sendo o ecossistema fluvial uma dos mais afetados (GOMES *et al.*, 2017; MIRANDA; MARQUES, 2016).

Os rejeitos decorrentes do acidente com a mineradora Samarco devem ser melhor estudados, uma vez que alguns deles são depositados no solo das planícies aluviais e no fundo dos rios, como sedimentos, da região afetada. Portanto, este trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento sortivo deste resíduo, utilizando o azul de metileno como composto modelo, que é amplamente utilizado devido à sua capacidade de adsorção conhecida em superfícies sólidas (RYTWO; RUIZ HITZKY, 2003; SAVANT, 1994; TAYLOR, 1985; YUKSELEN; KAYA, 2008).

2. Materiais e Métodos

2.1. Área de estudo e amostragem

Três amostras foram coletadas em 08 de novembro de 2015, em três diferentes pontos do distrito de Paracatu de Baixo (17º 13' 20" S e 46º 52' 29" W), localizado a 35 km da cidade de Mariana (20º 22' 40" S e 43º 24' 58" W) (Figura 20). Os pontos de coleta, mostrados na Figura 21, foram: via de acesso ao distrito (A), próximo à igreja central (B) e ao lado da quadra de esportes central (C). Foram coletadas aproximadamente 5,0 kg de amostras em cada um dos locais, até uma profundidade de 20 cm, usando uma pá de plástico. O armazenamento foi realizado em recipientes plásticos, em local úmido e sem penetração da luz solar. As amostras eram de coloração marron, úmida e possuía odor moderado. Antes dos ensaios, as amostras *A*, *B* e *C* foram misturadas para obter uma amostra representativa do local avaliado.

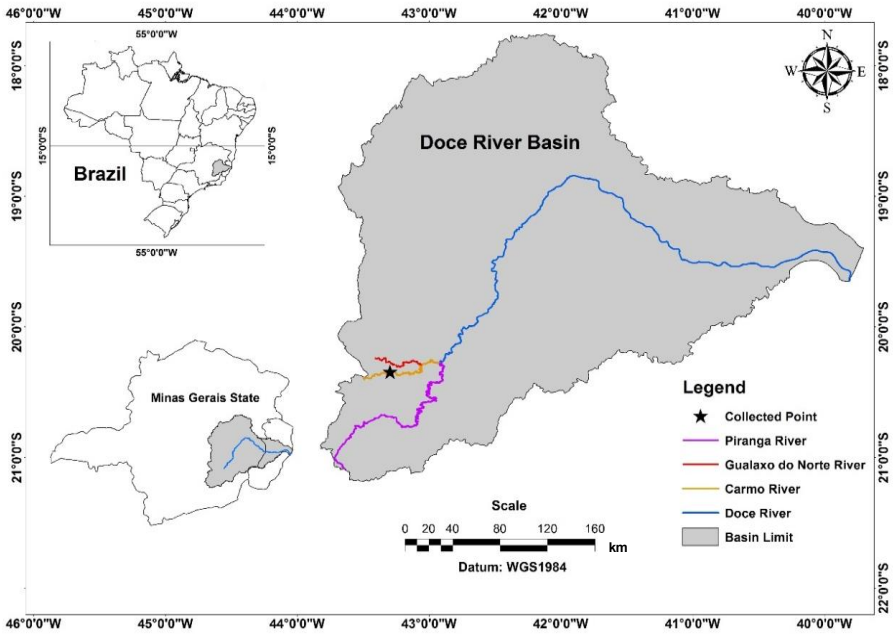


Figura 20. Mapa de localização do local de amostragem. Uma visão geral da amostragem do local. Localização de Mariana. Município de Mariana e rios afetados.

(A)

(B)

(C)

Figura 21. Locais de coleta de amostras no distrito de Paracatu de Baixo. (A) Estrada de acesso ao distrito. (B) Perto da igreja central e (C) Próximo a quadra de esportes.

Os resultados deste estudo são para o material coletado no distrito de Paracatu de Baixo, sendo que após a barragem de Candonga, muito material mais pesado / mais grosseiro pode ter sido removido dos rejeitos, de modo que o material a jusante pode ser muito mais fino e possuir propriedades físicas diferentes.

2.2. Preparo da amostra

As amostras foram secas ao ar, posteriormente secadas por 24 h em estufa a 105 ºC (amostra A), em seguida peneiradas para retirar as partículas grosseiras. Foram trituradas e peneiradas em uma peneira de 2 mm (amostra B).

A separação e quantificação das frações de areia grossa (2,0-0,21 mm) e areia fina (0,21-0,05 mm) foi realizada por peneiramento e pesagem.

As separações e quantificação das frações silte (0,02 a 0,05 mm) e frações argila (< 0,02 mm) foram realizadas por sedimentação (utilizando a lei de Stokes), método da pipeta (DONAGEMA *et al.*, 2011) (amostra C).

O método da pipeta se baseia na velocidade de queda das partículas que compõem o solo em presença de dispersante, hidróxido de sódio, e água. Calcula-se, através da lei de Stokes, a velocidade de sedimentação das partículas, determinando-se o tempo necessário para a fração silte sedimentar. Decorrido o tempo de sedimentação da fração, pipetou-se um volume da suspensão obtida para determinação da fração argila. Em seguida, essa suspensão foi seca a 105 ºC em estufa por 24 h e, posteriormente, pesada.

A determinação da fração silte foi obtida por diferença das outras frações em relação a massa da amostra utilizada.

2.3. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico (Vetec / Sigma-Aldrich), sem purificação adicional. A água utilizada foi do tipo 1, obtida pelo sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, EUA). Os reagentes utilizados foram acetato de cálcio hidratado (CAS 5743-26-0), nitrato de cálcio tetrahidratado (CAS 13477-34-4) e azul de metileno (CAS 61-73-4). As soluções tampão foram preparadas com acetato de sódio trihidratado (CAS 23424-28-4), carbonato de sódio (CAS 497-19-8) e ácido bórico (CAS 10043-35-3). Para os

ensaios de troca iônica, foi utilizado o nitrato de cálcio hexahidratado (CAS 35054-52-5).

2.4. Caracterização das amostras

A morfologia da superfície e a composição elementar das amostras foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Hitachi High-Tech, model TM3000 Tabletop Microscope) com filamento de tungstênio e por Espectroscopia de Energia dispersiva (EDS) usando sensor de Fluorescência de Raio X, acoplado ao SEM, respectivamente. A composição mineralógica foi obtida por difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro multifuncional Panalytical X 'Pert Pro PW 3040/60, equipado com 1800 W, e tubo de cobalto (Cokα). Os padrões de difração de raios-X foram coletados entre 4 a 50° 2θ, e uma velocidade de varredura de 1° 2θ min^{-1}, com 40 kV e 40 mA (amostra C). Os espectros de infravermelho (FT-IR) foram realizadas em um equipamento VARIAN 660-IR com acessório de reflectância atenuada PIKE GladiATR na região de 200 a 4000 cm^{-1} (amostra C).

O potencial Zeta e os tamanhos das partículas do material foram medidos utilizando espalhamento de luz dispersiva (Zetasizer Nano ZS90, Malvern). As suspensões contendo 5,0 mg mL^{-1} foram ajustadas para pH entre 1 e 11 com soluções de HCl ou NaOH (0,1 mol L^{-1}) e a força iônica foi ajustada para 2,0 mol L^{-1}, usando nitrato de potássio.

O conteúdo de carbono orgânico total foi determinado usando um analisador de carbono orgânico (TOCL, Shimadzu). Os padrões de carbono total (CT) 100 mg C L^{-1}, foram preparados a partir de hidrogenoftalato de potássio (CAS-877-24-7) (Vetec) seco previamente em estufa a 60 ºC por 4 horas em estufa e mantido em dessecador com sílica-gel até o momento de uso. Uma massa 212,0 mg do padrão primário foi solubilizada em uma quantidade de água e transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 1,0 L e o volume completado com água. Os padrões de carbono Inorgânico (CI) 100 mgC L^{-1} foram preparados a partir da pesagem 0,35 g de hidrogenocarbonato de sódio (CAS- 144-55-8) (Synth) e de 0,44 g carbonato de sódio (CAS-

497-19-8) (Vetec), que foram solubilizados em uma quantidade de água, transferidos quantitativamente para um balão volumétrico de 1,0 L e o volume completado com água tipo 1. Após a obtenção das curvas analíticas, construídas na faixa de concentração variando de 5,0 a 100 mgC L^{-1} para o carbono inorgânico e 10,0 a 100 mgC L^{-1} para o carbono total, foram realizadas as medições das amostras, preparadas em água para obtenção do carbono solúvel. Para isso, foram adicionados 20,0 mL de água a 5,0 $\pm$ 0,1 g do material seco. A mistura foi mantida em agitação por 4,0 h utilizando um agitador magnético. Após esse tempo, o sistema foi centrifugado, filtrado e a solução resultante foi diluída 25,0 vezes. Finalmente, fez-se a medição da solução diluída. As amostras foram analisadas em triplicatas. O teor de carbono orgânico total (*TOC*) foi calculado pela diferença entre o teor de carbono total e o teor de carbono inorgânico total.

As medidas de pH das amostras foram realizadas na mistura formada pela amostra seca (amostra B) e água (pH_{H2O}) ou solução de KCl 1,0 mol L^{-1} (pH_{KCl}) nas proporções de 1:2 ou 1:5 (m/v), respectivamente, após a decantação do sólido. Os valores de pH foram medidos utilizando pHmetro (MPA-210, Tecnopon), através de um eletrodo combinado de vidro para medições em solução aquosa, após adição de volumes conhecidos de ácido ou base forte.

Para determinação de Ca^{2+}, Mg^{2+} e Al^{3+} trocáveis no rejeito, as amostras secas (amostra B) foram submetidas a uma etapa de extração com KCl 1,0 mol L^{-1} (DONAGEMA *et al*., 2011). Uma massa de 7,5 g de material seco foi colocada em um erlenmeyer juntamente com 150,0 mL de solução de KCl 1,0 mol L^{-1}. Fechou-se o recipiente com rolha de borracha, e agitou-se com movimentos circulares, evitando molhar a rolha. Repetiu-se essa operação várias vezes. Deixou-se em repouso por 24 h. Após esse tempo de repouso, o teor de Ca^{2+} e Mg^{2+} no sobrenadante foram determinados utilizando Espectrofotômetro de Absorção Atômica (220 FS, VARIAN). Foram construídas curvas analíticas na faixa de concentração de 0,9 a 4,5 mg L^{-1} para o Ca^{2+} e de 0,2 a 1,0 mg L^{-1} para o Mg^{2+}. O teor Al^{3+} trocável foi determinado por titulação ácido-base com solução NaOH 0,025 molL^{-1}, utilizando alíquotas de 50,0 mL da solução obtida na extração com KCl, na presença de 3 gotas do indicador azul de bromotimol 1,0 g L^{-1} até a coloração verde-azulada persistir.

Para determinação de K^+ e P^{5+} disponíveis, as amostras secas (amostra B) foram submetidas a uma etapa de extração com solução Mehlich-1 (HCl 0,05 $molL^{-1}$ + H_2SO_4 0,0125 $molL^{-1}$), de acordo com a metodologia de Silva *et al*. (1998). Pesou-se 10 g de material seco e colocou-se em um erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se 100 mL da solução extratora Mehlich-1. Agitou-se a solução formada por 5 min e deixou-se em repouso durante 12 h. A determinação de potássio, foi realizado em um fotômetro de chama (400, Corning). Foi construída uma curva analítica na faixa de concentração de 4 a 20 mg L^{-1}. Para determinação de fósforo, sobre uma alíquota de 5 mL do extrato, adicionou-se 10 mL de solução ácida de molibdato de amônio 0,6 g L^{-1} e 30 mg de ácido ascórbico em pó. Agitou-se a solução durante dois minutos e deixou-se em repouso até desenvolver a cor durante uma hora. Efetuou-se a leitura no Espectrofotômetro de Absorção Molecular (600S, FEMTO), no comprimento de onda de 660 nm. Foi construída uma curva analítica com padrões de fosfato na faixa de concentração de 0,4 a 2,0 mg L^{-1}, realizando-se o mesmo procedimento dedicado à amostra.

As análises para determinação da acidez potencial (H+Al), consistiram em pesar 10,0 g de material seco, colocar em um erlenmeyer juntamente com 150,0 mL de solução de acetato de cálcio 1,0 mol L^{-1} a pH 7,0. Fechou-se o recipiente com rolha de borracha, e agitou-se com movimentos circulares, evitando molhar a rolha. Repetiu-se essa operação várias vezes. Deixou-se em repouso por 24 h. Pipetou-se 100 mL dessa solução obtida após extração com acetato de cálcio e colocou-se em um erlenmeyer de 200 mL, juntamente com 5 gotas de fenolftaleína 3% e titulou-se com solução de NaOH 0,066 mol L^{-1} até o desenvolvimento da coloração rósea persistente. Realizou-se o mesmo procedimento para o branco. O resultado foi expresso em $cmol_C/dm^3$.

A determinação dos elementos pseudo-totais (Cr, Pb, V, Ba, Ni, Co, As, Cd, Cu, Zn, Al, Fe e Mn) foi realizada pelo Espectrômetro de Emissão Ótica ICP-OES (Optima, 8300), após extração de acordo com o procedimento de EPA 3051A (USEPA, 2007). As amostras foram trituradas em cadinho de porcelana, secas em estufa a 105ºC por 4 h e posteriormente passadas em peneiras de 200 mesh. Pesou-se 0.5±0,01 g de amostra de rejeito seco, transferiu-se o material

para tubos de Falcon de 50 mL. Dispensou-se 9 mL de HNO_3 (68%) (Vetec) e 3 mL de HCl (38%) (Vetec) em cada tubo. Tampou-se os tubos. Colocou-se os tubos no aparelho de micro-ondas, Microwave Digestion System (Anton Paar) e realizou-se a digestão por 40 min. Aguardou-se o resfriamento das amostras. Filtrou-se as amostras utilizando papel de filtro quantitativo. Transferiu-se o extrato para balão volumétrico de 50 mL e completou-se o volume com água tipo 1. Os extratos obtidos foram armazenados em geladeira. Foi realizado o branco dos experimentos.

As análises de área de superfície por isortermas Brunauer, Emmett e Taller (BET) e Lagmuir foi feita por meio da adsorção de gás nitrogênio na superfície da amostra, utilizando um equipamento Quantacrhome Instruments Nova 2200e. Para a determinação, inicialmente secou-se a amostra em estufa a 105º C durante 3 h. Pesou-se aproximadamente 1,00 mg das amostras que foram acondicionadas em células de vidro de 6 mm. As amostras foram degaseificadas sob vácuo a alta temperatura a fim da remoção de água e outros compostos. Após a degaseificação, a amostra foi transferida para o módulo de análise onde o gás nitrogênio é injetado no interior da célula e realizadas as medidas.

As análises de MEV e EDS foram realizados com a amostra A. O carbono orgânico total, potencial zeta, tamanho de partícula, parâmetros de fertilidade, titulação potenciométrica e determinação de elementos pseudo-totais foram realizadas com a amostra B. As análises foram realizadas em repetições (carbono orgânico, potencial zeta, tamanho de partícula e determinação de elementos pseudo-totais). As análises de DRX, FT-IR e área superficial específica BET foram realizadas com a amostra C.

2.5. Estudos de sorção com Azul de Metileno

2.5.1. Procedimento geral

Em frascos de vidro com tampa, foram adicionados 4,00 $\pm$ 0,02 g de rejeito (amostra B), que foi colocado em contato com 100,0 mL de solução de azul de

metileno, a temperatura ambiente de 25,0 ºC. O sistema foi mantido sob agitação orbital em mesa agitadora (MA 140, Marconi). Os efeitos do tempo de contato (0 a 72 h), pH (3,5 a 9,5), massa do adsorvente (0,5 a 30,0 g), troca iônica (10 a 200 mmol L^{-1}) e temperatura (25 a 40 ºC) também foram investigados. A temperatura foi controlada com o auxílio de banho termostático (TE-184, Tecnal). Para avaliar o efeito de um parâmetro específico, variaram-se os valores desse parâmetro, enquanto os valores dos outros parâmetros foram mantidos constantes. Ao final de cada experimento, uma alíquota de 5,0 mL do sobrenadante foi coletada, centrifugada por 10,0 min a 100 rpm em centrífuga (Quimis 222-T28) e a concentração de azul de metileno foi determinado por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis (UB2000+, Ocean Optics) no comprimento de onda igual a 666 nm, utilizando uma cubeta de vidro de 10,0 mm de caminho óptico. Foi realizado um experimento para cada tempo no estudo do efeito do tempo de contato.

Para quantificação do analito, foram construídas curvas analíticas na faixa de concentração compreendida entre 5,0 e 30,0 μmol L^{-1}. A porcentagem de adsorção e a quantidade adsorvida (q_e) do corante foram calculadas utilizando a Equação 25 e Equação 26, respectivamente.

$$Adsorção(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i}\ x100 \qquad \text{Equação 25}$$

$$q_e\ /(mg\ g^{-1}) = \frac{(C_i - C_f\ ).v}{m} \qquad \text{Equação 26}$$

Em que C_i é a concentração inicial do corante na solução (*mg* L^{-1}), C_f é a concentração final do corante no filtrado (*mg* L^{-1}) e *m* é a massa do rejeito (*g*).

2.5.2. Modelos cinéticos

Nos experimentos para avaliar o comportamento cinético de adsorção do corante pelo rejeito de mineração, foram estudadas as concentrações de 50; 100,0 e 200,0 μmol L^{-1} do azul de metileno. Todas as soluções foram preparadas em pH 7,5 (tampão ácido bórico 0,18 mol L^{-1}), em contato com 4,0 g de rejeito (amostra B). O mecanismo cinético de adsorção foi avaliado pela aplicação dos

modelos de pseudo primeira ordem (FEBRIANTO *et al.*, 2009; GUSMÃO *et al.*, 2013; LAGERGREN, 1898), modelo de pseudo segunda ordem (FEBRIANTO *et al.*, 2009; GUSMÃO *et al.*, 2013; HO; MCKAY, 1999), e difusão intrapartícula (Weber and Morris, 1963 *apud* (FEBRIANTO *et al.*, 2009; GUSMÃO *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2016).

2.5.3. Isotermas de adsorção

Para os estudos das isotermas de adsorção, foram avaliadas as concentrações do azul de metileno: 10,0; 50,0; 100,0; 150,0; 200,0 e 300,0 μmol L^{-1}. Todas as soluções foram preparadas em pH 7,5 (tampão ácido bórico). As temperaturas avaliadas foram 25; 30; 35 e 40°C. Os modelos de Langmuir (BUTNARIU *et al.*, 2015; GUSMÃO *et al.*, 2013; ITODO; ITODO; GAFAR, 2011; LANGMUIR, 1916, 1918a) e Freundlich (ALMEIDA *et al.*, 2009; BUTNARIU *et al.*, 2015; FREUNDLICH, 1906; GUSMÃO *et al.*, 2013), foram ajustados aos dados experimentais.

2.5.4. Estudo termodinâmico

A partir da constante de adsorção, obtidas para as isotermas de adsorção em diferentes temperaturas, foram calculados os parâmetros termodinâmicos, variação de entalpia padrão (ΔH°) e variação de entropia padrão (ΔS°). Foi utilizada a Equação de Van't Hoff (Equação 27), cujos valores de inclinação e termo constante foram obtidos com auxílio do modelo de regressão linear ordinário no gráfico de $\ln K$ *versus* 1/T.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \qquad \text{Equação 27}$$

Em que *R* é a constante dos gases (8, 314 J $mol^{-1}K^{-1}$), *T*, a temperatura absoluta (K).

A variação de energia livre padrão também foi determinada por meio da Equação 28.

$$\Delta G^o = -RTlnK_L = \Delta H^o - T\Delta S^o$$ Equação 28

3. Resultados e Discussão

3.1. Análises Física do rejeito de mineração

Os resultados da análise granulométrica permitiram concluir que o rejeito é constituído por 42,0% de areia, 47,5% de silte e 10,6% de argila (Tabela 4). Com tais proporções, sua textura foi classificada como franca, de acordo com o sistema de classificação para solos (SANTOS *et al.*, 2013, 2015).

Tabela 4. Análises físicas do rejeito de mineração.

Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila	Classificação textural	*Dp**
%					(g cm^{-3})
4,50	37,5	47,5	10,6	Franca	2,94

* Dp- Densidade de partícula

A densidade de partícula (Dp) apresentou valor de 2,94 g cm^{-3}, correspondendo à massa por unidade de volume de partículas do rejeito seco. Este valor, em comparação aos encontrados em solos, está acima da média geral de 2,65 g cm^{-3}. Porém, coincide com a Dp para solos com altos teores de ferro (KER, 1997; VASCONCELLOS *et al.*, 2007). Desta forma, o valor elevado encontrado no rejeito é justificado pela presença de grande quantidade de óxidos de ferro em sua composição, uma vez que a matéria prima utilizada pela mineradora da Samarco é, em grande, parte a rocha itabirito (CPRM, 2005). Os itabiritos são rochas metamórficas do Grupo Itabira na região do Quadrilátero Ferrífero (ROSIÈRE; JR, 2000). São compostos predominantemente de quartzo e hematita (CARVALHO FILHO *et al.*, 2015; ROSIÈRE; JR, 2000).

3.2. Caracterização por MEV, DRX e BET

Na Figura 22 são apresentadas amostras do material não-fracionado obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Pode-se observar que

o material apresenta partículas não porosas e de formato irregular, com tamanhos variando entre 2 e 200 μm. Esses resultados estão em conformidade com (SEGURA et al., 2016), que encontrou essas mesmas características na sua amostra do rejeito da barragem de Fundão.

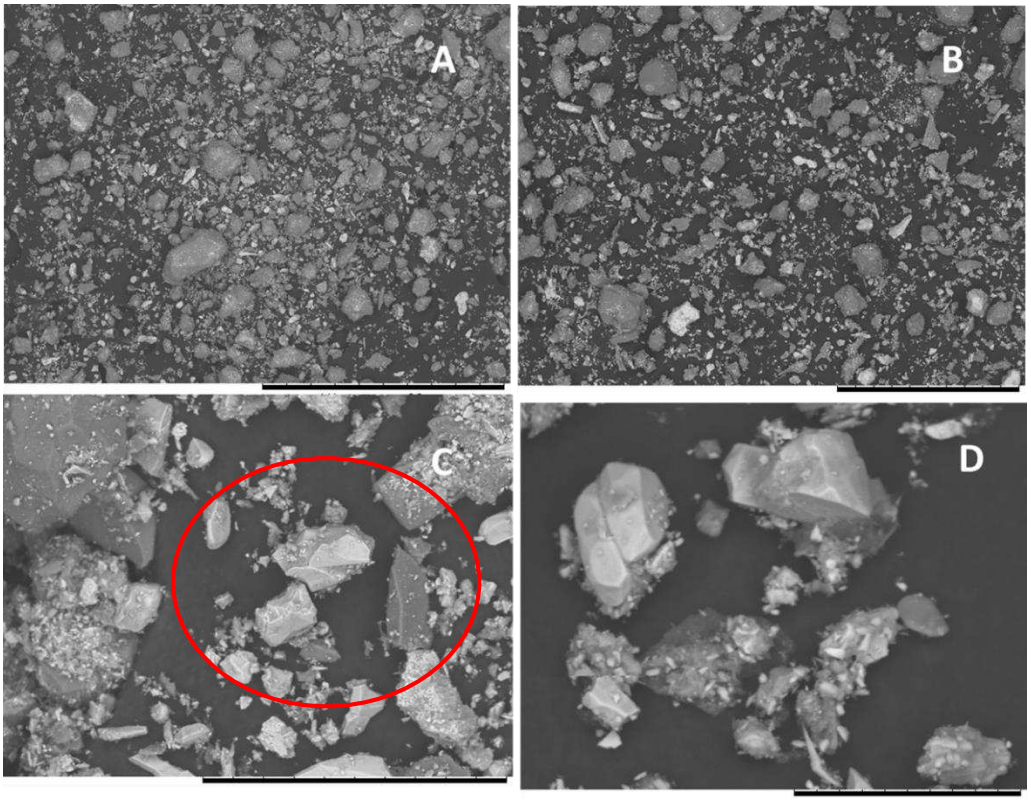


Figura 22. Imagem SEM do material não-fracionado coletado em Paracatu de Baixo. Amplificação: A) 80 x. B) 120 x. C) 1000 x e D) 2500 x. A caixa ao redor da área em C corresponde à área onde a análise de EDS foi realizada na Figura 23.

Na Tabela 5 e Figura 23 são mostrados os resultados obtidos para a composição elementar do rejeito por EDS, que foram similares aos encontrados por (SEGURA et al., 2016). Vale ressaltar que estes pesquisadores analisaram o rejeito de Mariana logo após o episódio de derramamento da barragem de minério.

Tabela 5. Composição química da amostra de rejeito de mineração obtida por Espectroscopia de Energia Dispersiva

Elemento química	Teor %(m/m)	Fração molar / %	Segura et al., 2016
Oxigênio (O)	40,59±0,65	67,88	33,9±12,1
Silício (Si)	9,06±0,28	8,63	6,2±3,9
Ferro (Fe)	45,94±0,67	22,01	31,4±20,2
Bromo (Br)	4,42±0,38	1,48	2,8±0,8

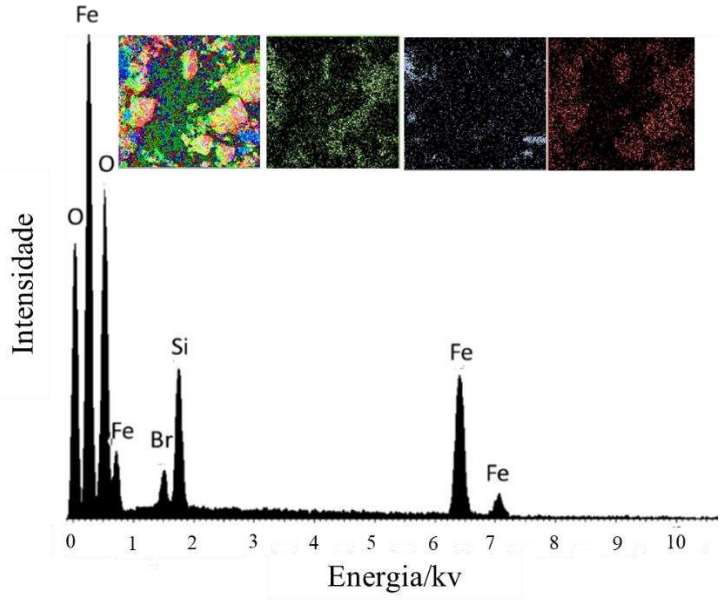


Figura 23. EDS de amostras de material não fracionado. Mapa de varredura: os pontos revelaram a presença de Fe (vermelho), O (verde) e Si (azul) em altas concentrações.

Os resultados de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) mostraram a presença predominante de ferro, oxigênio e silício. A distribuição espacial desses elementos químicos na amostra pode ser observada no inserto da Figura 23. Pode-se ver que os elementos são distribuídos em toda a composição da amostra, de maneira bem homogênea.

A área superficial específica (ESA) das frações do rejeito, são mostradas na Tabela 5, que apresentou valores de 5,25; 5,66 e 22,77 $m^2\ g^{-1}$ para o material não fracionado, frações silte e argila, respectivamente. Tais valores são justificados por sua baixa proporção da fração argila (10,6 %), que por apresentar

tamanho < 0,02 mm, controla a menor ou maior ESA. Desta forma, essa característica é de grande importância neste estudo, por avaliar o comportamento de adsorção do material estudado, como já avaliado em estudos com solos (CESSA *et al.*, 2009).

Tabela 6. Área Superficial Específica (ESA) realizada nos rejeitos de mineração das amostras compostas de rejeitos do material não fracionado e em suas frações silte e argila, ajustando isotermas do tipo Brunauer, Emmett e Taller (BET) e Langmuir (BRANAUER; EMMETT; TELLER, 1938; CESSA *et al.*, 2009).

Rejeito de mineração	Área superficial / $m^2\ g^{-1}$
Material não fracionado	5,25
Fração silte	5,66
Fração argila	22,77

3.3. Difratometria de Raios X

A difratometria de raios X (DRX) do rejeito não fracionado apresentou os minerais caunilita, quartzo e hematita (Figura 25A), sendo estes, os minerais mais abundantes encontrados no solo do estado de Minas Gerais, devido ao forte grau de intemperismo deste ambiente tropical (MA; EGGLETON, 1999; MELO *et al.*, 2001). A presença marcante de quartzo (Figura 25A) dificultou a identificação dos minerais menos pronunciados na amostra não fracionada. Desta forma, com a obtenção dos DRXs das frações silte e argila foi possível observar a predominância de caulinita, ilita, goethita, hematita, quartzo e mica. Os minerais predominantes na fração argila do rejeito foram a caulinita, ilita; goethita e hematita (Figura 24).

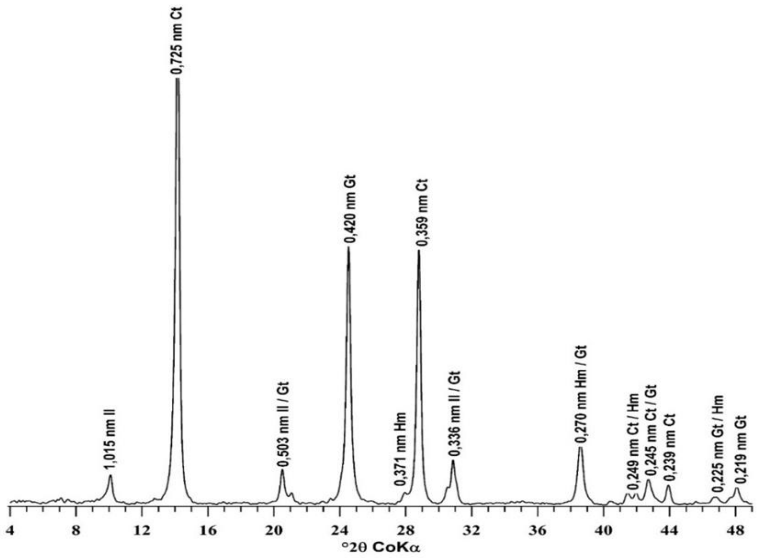


Figura 24. Difratograma de difração de raios X da fração argila de rejeito de mineração. (Il) Ilita; (Ct) Caulinita; (Gt) Goethita e (Hm) Hematita

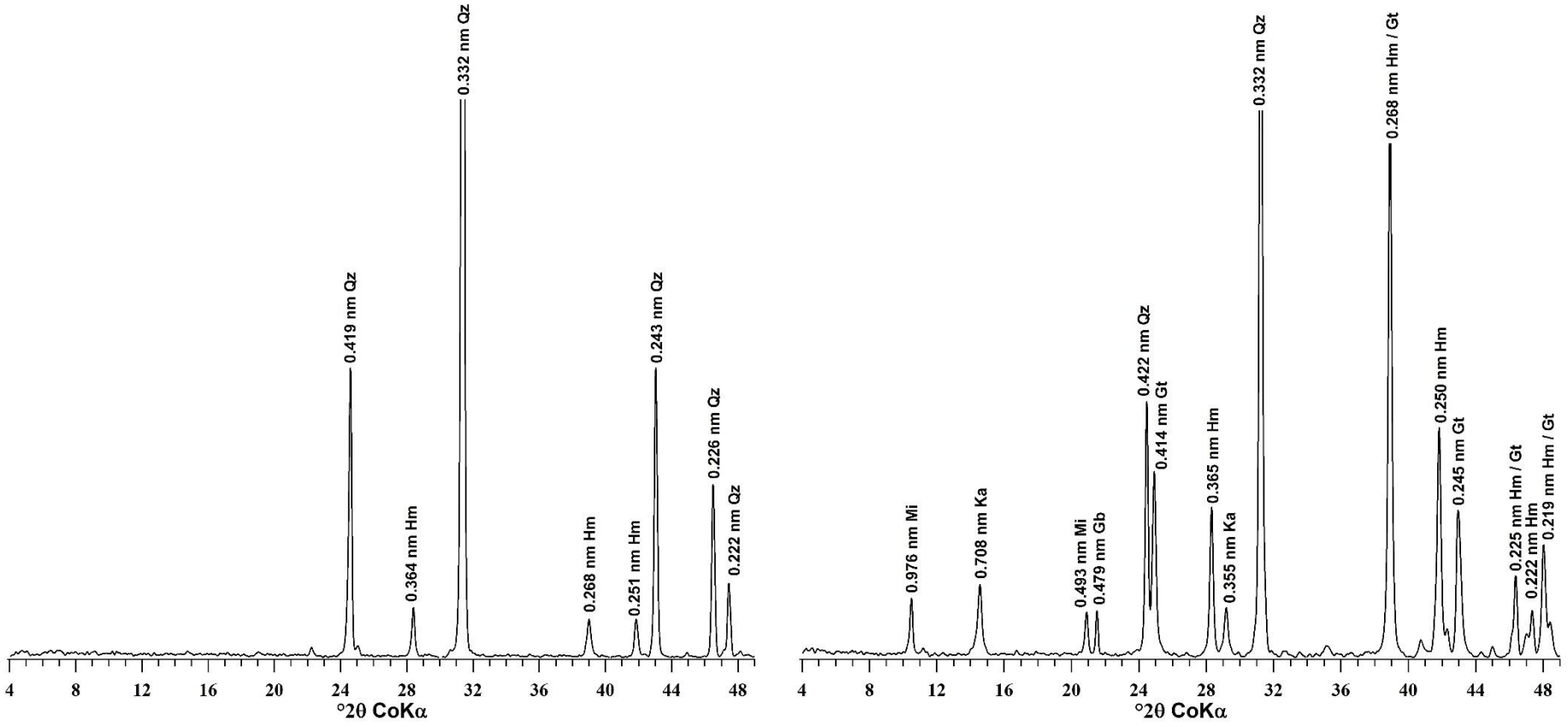
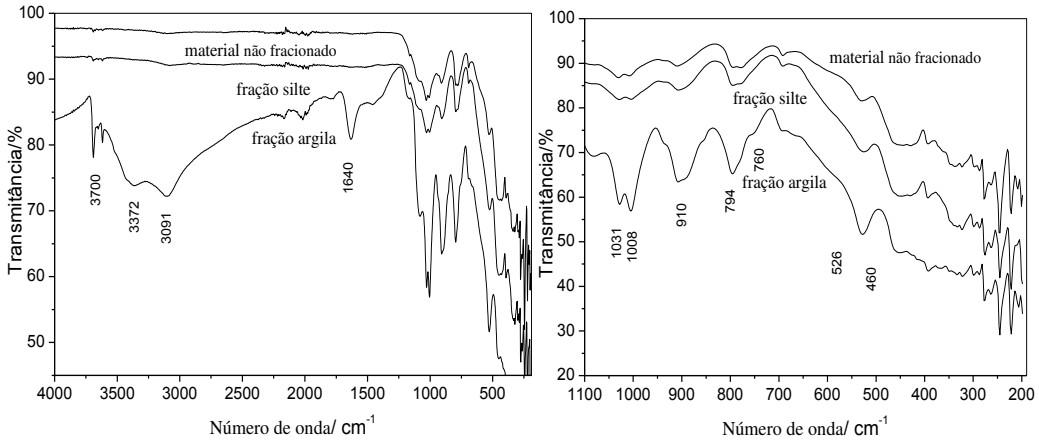


Figura 25. Difração de raios X de rejeitos de mineração. (A) Material não fracionado e (B) fração de silte. (Ka) caulinita; (Gt) goethita; (Gb) gibbsita; (Hm) hematite; (Qz) quartzo; e mica (Mi).

3.4. Espectroscopia no Infravermelho

O espectro de infravermelho na faixa de 200 a 4000 cm^{-1} e na faixa ampliada de 200 a 1100 cm^{-1} para o rejeito não fracionado e das suas frações (após etapa de secagem), pode ser visualizado na Figura 26. Observa-se um baixo teor de matéria orgânica na fração silte e no material não-fracionado (rico em silte), devido à baixa absorção na região acima de 1400 cm^{-1}. Na fração argila é possível observar a presença de bandas em 3372, 3091 e 1640 cm^{-1}, referentes à presença matéria orgânica. A banda em 1640 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento de ligações duplas (C=C, C=N, N=O), a banda em 3091 cm^{-1} ao estiramento C-H e as bandas em 3372 e 3700 cm^{-1} podem ser atribuídas a presença de aminas primárias e secundárias, e de amidas sem dois substituintes no hidrogênio (Barbosa, 2007). Essas bandas identificadas na fração argila podem ser atribuídas a presença dos reagentes utilizados no processo de flotação da mineradora Samarco (amido e eteramina).



(A) (B)

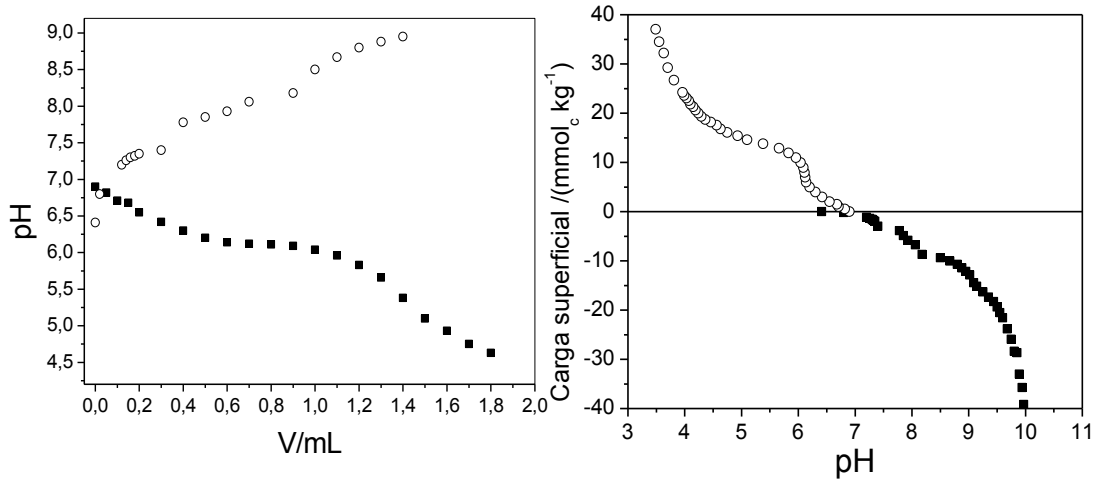
Figura 26. Espectros de FT-IR-ATR do rejeito. (A) espectro inteiro da região compreendida entre 400 a 4000 cm^{-1}. (B) expansão da região entre 200 a 1100 cm^{-1}.

Na região compreendida entre 1100 e 200 cm^{-1} (Figura 26B), característica de compostos inorgânicos, observa-se uma maior similaridade nos espectros obtidos para as frações silte e argila, e o material não fracionado.

Foram identificadas bandas em 1031, 1008 e 794 cm^{-1}, são característicos do mineral caulinita (Xu *et al.*, 2011). A banda identificada em 910 cm^{-1} corresponde ao estiramento vibracional Si-O (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013), Figura 26. As bandas identificadas em 460 e 760 cm^{-1} podem ser atribuídas as vibrações das ligações Al-O e Mg-O, respectivamente (TOLEDO *et al.*, 2013). A banda observada em 526 cm^{-1} pode ser atribuída às ligações Fe-OH. Essas bandas estão de acordo com os resultados obtidos nos difratogramas de raios-X.

3.5. Titulação Potenciométrica

A presença de grupos com caráter ácido-base na superfície do material foi avaliada por titulação potenciométrica. Foi realizada uma titulação usando um ácido forte e uma base forte, nas concentrações de 0,01 mol L^{-1} e os resultados são mostrados na Figura 27.



(A) (B)

Figura 27. Titulação potenciométrica de 1,0 ± 0,1 g de rejeito de mineração em 50,0 mL de solução de nitrato de cálcio 0,01 mol L^{-1}. Titulantes: (■) HCl 0,01 mol L^{-1} e (○) NaOH 0,01 mol L^{-1}. (A) curvas de titulação; (B) carga superficial

Na titulação com ácido forte, foram observados dois saltos potenciométricos, enquanto que na titulação com base forte, foi observado

apenas um salto potenciométrico. Os valores estimados de pKa foram de aproximadamente 6,0 (pKa_1), 7,2 (pKa_2), e 8,0 (pKa_3), baseado no ponto central das regiões tampão. Esses valores de pKa estimados podem ser atribuídos à presença da caulinita e de óxidos de ferro no rejeito, que possuem pH_{PCZ} de aproximadamente 6,0 e 8,0, respectivamente (STUMM; MORGAN, 1981; YU, 1997). Esses resultados evidenciam que o material possui comportamento ácido base de Bronsted, de maneira a possuir uma capacidade tamponante igual 0,06 mol L^{-1} (para atingir um pH igual a 6,0) e, pode influenciar o pH do meio assim como uma distribuição de cargas em sua superfície em função do pH do meio.

A quantidade de cargas na superfície do material (q_c) a partir de grupos tituláveis foi determinada considerando o balanço de carga da solução ao longo da titulação (Equação 29).

$$q_{c,i} = \frac{([H^+] - [OH^-])V_i + z_A n_i(A)}{m} \qquad \text{Equação 29}$$

onde *A*, é o contra-íon do titulante, ou seja, é íon sódio, na titulação com NaOH ou o cloreto, na titulação com HCl; z_A, a carga do contra-íon; *n_i, e Vi a quantidade de substância de contra-íon e o volume total da solução no i-ésimo ponto.*

Este gráfico mostra o comportamento das cargas elétricas na superfície do material, sugerindo que, em uma faixa de pH de interesse agrícola (5,5 a 6,5), o material contém cargas predominantemente positivas na superfície, tornando-se mais aniônico na faixa superior de pH.

3.6. Ponto de carga zero (pH_{PZC})

A Figura 28 mostra o valor do potencial zeta das partículas suspensas do rejeito em relação ao pH da solução, obtida pela técnica de espalhamento de luz dispersiva.

Considerando que o potencial zeta é nulo no valor do pH_{PCZ} (ponto de carga zero), pode-se ver na Figura 28, que o pH_{PCZ} foi ≈ 6,0. Comparando com as curvas de titulação, este pH coincide com a região tampão em torno do pKa_1

(próximo de 6,0), de forma a sugerir que o valor de pKa se refere a um grupo ácido catiônico. A região entre -10 e -20 mV pode ser associada às regiões tampão em torno dos valores de pKa_2 e pKa_3, sugerindo a desprotonação de dois grupos ácidos neutros distintos. Assim, para valores de pH superiores a pH_{PZC} (6,0), a carga superficial é negativa e a interação com cátions é aumentada, favorecendo sua contribuição para a fertilidade do solo (Appel *et al.*, 2003). Em relação à curva de carga superficial, Figura 27B, há um deslocamento de cerca de uma unidade de pH em relação à predominância de carga em uma faixa de pH entre 6,0 e 7,0. Esta diferença pode ser devido à titulação de espécies solúveis além dos grupos de Bronsted na superfície sólida.

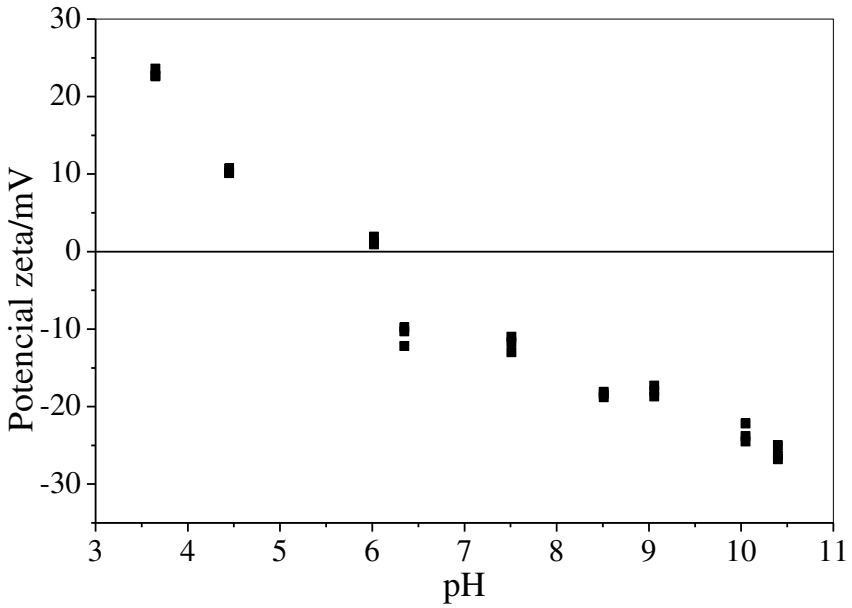


Figura 28. Potencial zeta do rejeito de mineração em função do pH do meio. Massa de 0,05 g do material em 10,0 mL de solução de nitrato de potássio 2,0 mol L^{-1}.

3.7. Tamanho das partículas em função do valor de pH do meio

As determinações do tamanho das partículas foram realizadas para verificar o comportamento das partículas em função do pH da solução, uma vez que através dessa análise só é possível medir o tamanho das partículas que se encontram em suspensão.

Como mostrado na Figura 29, em regiões fora do pH_{PCZ}, os valores de

distribuição dos tamanhos foram menores, devido à influência da carga superficial no material estudado. Essas cargas resultam em repulsão entre as partículas carregadas, o que pode ser explicado pela nuvem de íons dispersos devido à camada difusa descrita pelo potencial zeta (OLIVEIRA *et al.*, 2015). Os maiores valores de tamanhos foram obtidos para o pH_{PCZ} devido às cargas das partículas serem nulas nesse pH, o que favorece a aglomeração das partículas, resultando em maiores tamanhos (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

Para melhor explicar os dados obtidos, usou-se o modelo de Lorentz (Equação 30) para estimar o ponto central da curva de distribuição, Figura 29. O gráfico de resíduos é mostrado no inserto da Figura 29.

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi}\frac{w}{4(x - xc)^2 + w^2}$$ Equação 30

Em que y_0 corresponde ao menor valor de tamanho encontrado; *A*, corresponde a área da curva de distribuição de tamanhos; *H*, é a altura do centro de distribuição de tamanhos; X_c, corresponde ao centro da curva de distribuição de tamanhos e *W*, corresponde a largura do pico.

O modelo apresentou um coeficiente de determinação (R^2) igual 0,72 e pode-se observar um bom ajuste do modelo pela dispersão não tendenciosa dos resíduos com desvio padrão dos resíduos próximo a 200 nm, representando também o erro na medida dos diâmetros.

O termo x_c, corresponde a uma estimativa do valor do pH_{PCZ}, que correspondeu a 6,44, estando em conformidade com os resultados obtidos na análise do potencial zeta e com as cargas de superfície. Nesse valor de pH, devido à ausência de cargas nas superfícies das partículas, ocorre um máximo de aglomeração, aumentando então o diâmetro medido.

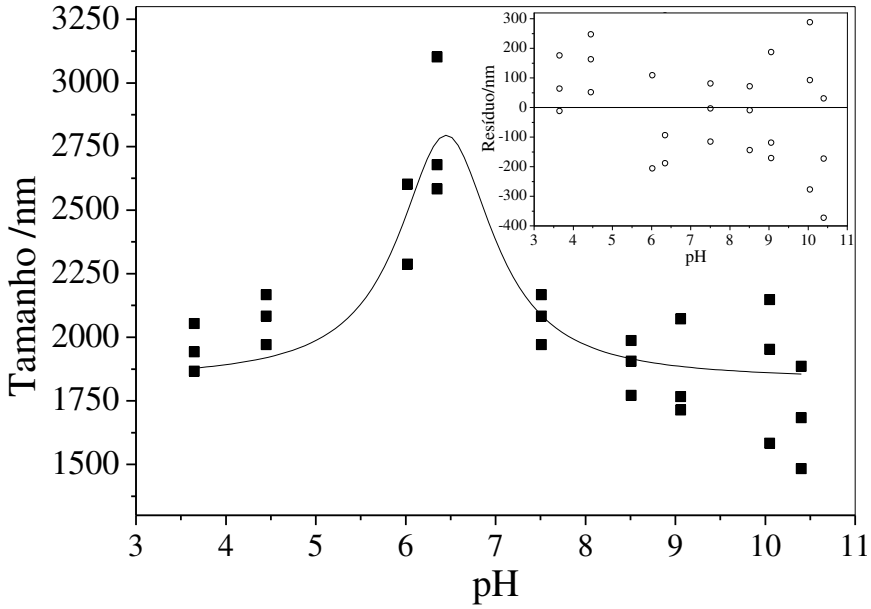


Figura 29. Distribuição de tamanhos de partículas medidos com luz dispersiva, em função do pH. É apresentado o ajuste do modelo de regressão não-linear de Lorentz. Inserto: Gráfico de resíduos do modelo.

3.8. Análise química do rejeito de mineração

As propriedades físicas do rejeito estão relacionadas à sua composição química e podem influenciar na disponibilidade de nutrientes, assim como em muitos processos físicos, químicos e biológicos (ARMENTA; DE LA GUARDIA, 2014). Dessa forma, os parâmetros químicos do rejeito foram apresentados na Tabela 7.

O valor do pH do rejeito em presença de água e em solução de KCl foram de 8,37 e 7,72, respectivamente. Dessa forma, a diferença entre os dois valores (ΔpH) é de 0,65 unidade e pode ser devido à troca de potássio por íons lábeis na superfície do material, tais como ferro ou alumínio, e que, com sua hidrólise na solução, tendem aumentar a concentração de H^+ na solução (GALVÃO; VAHL, 1996).

Tabela 7. Análises Químicas de amostras compostas de rejeito de mineração do material não fracionado.

pH H_2O	pH KCl	P^{5+}	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	H+Al	SB	CTC	P ads	TOC
		mg L^{-1}		$mmol_c$ L^{-1}						%	mg g^{-1}
8,37	7,72	9,0	11,0	13,80	0,30	0,30	0,30	14,40	14,70	37,1	1,51

SB – Soma de Bases Trocáveis, foi calculado pela soma dos cátions (Ca^{2+}, Mg^{2+} e Al^{3+})

CTC - Capacidade de Troca Catiônica foi estimada pela soma das bases (SB) e acidez potencial

P ads - Fósforo adsorvido, foi determinado de acordo com Alvarez *et al.* (2000).

TOC - Carbono Orgânico Total

O valor da Capacidade de Troca Catiônica, CTC, foi obtido pela soma das bases trocáveis (Ca^{2+}, Al^{3+} e Mg^{2+}) e acidez potencial, e foi igual a 14,7 $mmol_c$ L^{-1}. Este valor representa uma baixa capacidade de troca catiônica do material, se comparado com valores usuais para solos (Santos, 2013; Sobral *et al.*, 2015). Essa superfície foi carregada principalmente com cálcio em sua superfície, uma vez que a carga elétrica devido ao cálcio representa 95,8% da CTC (RONQUIM, 2010).

O valor de carbono orgânico total (TOC) foi muito baixo (SOBRAL *et al.*, 2015), devido à presença de poucos compostos orgânicos na composição do material (SANTOS, 2013), de acordo com os resultados obtidos nos espectros de FTIR-ATR.

3.9. Determinação de elementos inorgânicos (ICP/OES)

Foram encontrados no rejeito de mineração os elementos: Al, Fe, Mn e Cr (Tabela 8). Esses elementos também foram encontrados por (SEGURA et al., 2016) analisando os elementos no rejeito de mineração por ICP-MS.

A presença de alumínio, ferro e manganês no material não interfere em seu comportamento como parte do futuro solo. O teor obtido para o ferro por ICP-OES (10,4 % m m^{-1}) é menor que o obtido por EDS, Tabela 5. Essa discrepância é razoável uma vez que o resultado do EDS é um valor aproximado, sendo influenciado pela estrutura do material, além de apresentar menor precisão para elementos com baixa massa molar como o oxigênio (e não detectando elementos com massa molar menor). Foi encontrado Cr no material, que é um elemento considerado tóxico, de acordo com sua concentração e

estado de oxidação (sendo o estado de oxidação VI mais tóxico que o III), Tabela 8. Porém, estes elementos encontram-se dentro dos valores de referência de qualidade estabelecidos por órgãos reguladores no Brasil, tais como Conselho Estadual de Política Ambiental do estado de Minas Gerais (COPAM) e Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), para solos e água subterrânea.

Os rejeitos da mineração, foram classificados como sólidos não perigosos, segundo a NBR 10.004 (ABNT, 2004), uma vez que os valores encontrados para Cr foram abaixo das concentrações máximas de poluentes estabelecidos na massa bruta conforme estabelecido no Anexo I- Listagem nº 9 da norma. Desta forma não foram realizados os ensaios de lixiviação e ensaios de solubilização estabelecidos pela NBR 10.004.

Tabela 8. Elementos encontrados em rejeitos de mineração após digestão em forno de microondas, analisados pelo ICP-OES em comparação com os Valores de Qualidade de Referência (VQR)(CETESB, 2016; COPAM, 2011).

Elemento	Concentração*	COPAM (2011)	CETESB (2016)
	($\mu g\ g^{-1}$)		
Cr	16,1 ± 0,4	75,0	40,0
Pb	< LOQ (< 0,17)	19,45	17,0
V	< LOQ (< 0,33)	129,0	-
Ba	< LOQ (< 0,22)	93,0	75,0
Ni	< LOD (< 0,05)	21,5	13,0
Co	< LOD (< 0,045)	6,0	13,0
As	< LOD (< 0,08)	8,0	3,5
Cd	< LOD (< 0,05)	<0,4	<0,5
Cu	< LOD (< 0,07)	49,0	35,0
Zn	< LOD (< 0,17)	46,5	60,0
	$mg\ g^{-1}$		
Al	2,94 ± 0,09	-	-
Fe	103,40 ± 1,20	-	-
Mn	0,450 ± 0,006	-	-

* Valores entre parêntese representam os valores numéricos do LOD e LOQ.

O valor obtido para a concentração de As no rejeito foi abaixo do LOD (< 0,08), não sendo possível inferir sobre a presença do mesmo no material. É possível que o rejeito de regiões mais a jusante contenha arsênio devido a contaminação de sedimentos e solos. Embora (SEGURA et al., 2016) tenha encontrado 460 ng g^{-1} de As analisando o rejeito do distrito de Bento Rodrigues usando ICP/MS.

3.10. Estudos de sorção com Azul de Metileno

3.10.1. Efeito do tempo de contato no processo de adsorção

O tempo de equilíbrio ($t_{95\%}$) para remoção do corante azul de metileno pelo rejeito de mineração foi de 200 min, ou seja, tempo necessário para que 95% da adsorção tenha ocorrido. Neste caso, 95% do máximo adsorvido, nessa condição experimental, correspondeu a 45% de adsorção (Figura 30). O tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato é muito importante por indicar o tempo mínimo para que a amostragem seja realizada em condição de equilíbrio químico (Nascimento *et al.*, 2014). Do ponto de vista experimental, para garantir que todo azul de metileno fosse adsorvido independente da condição experimental, optou-se por realizar os experimentos por 24 h, garantindo-se, dessa maneira, que os dados obtidos se refiram à condição de equilíbrio.

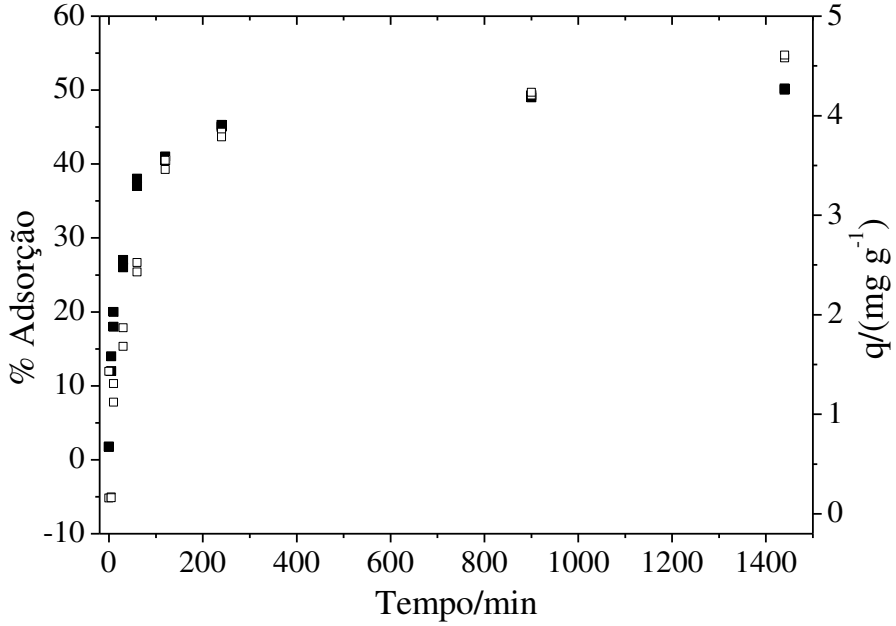


Figura 30. Efeito do tempo de contato de 4,0 g de rejeito com uma concentração de azul de metileno de 100,0 μmol L^{-1}. (■) % Adsorvida e (□) quantidade adsorvida.

O aumento do tempo de contato causou um aumento na quantidade adsorvida de azul de metileno até cerca de 5,0 mg g^{-1} (Figura 30).

3.10.2. Efeito da dose do adsorvente

Na Figura 31 são mostrados o efeito da quantidade do adsorvente sobre a porcentagem de adsorção do corante azul de metileno a 100,0 μmol L^{-1}. Como pode ser visto, ocorre um aumento inicial da porcentagem de remoção com o aumento da massa do adsorvente, que sugere ser devido à maior disponibilidade de sítios de adsorção do adsorvente, enquanto que a quantidade adsorvida diminui com o aumento da dose do adsorvente. No entanto, para valores de dose de rejeito acima de 200,0 g L^{-1}, a remoção de azul de metileno é próxima de 90,0%. Resultados semelhantes também foram encontrados por (ALMEIDA et al., 2009), estudando a remoção de azul de metileno em argilas.

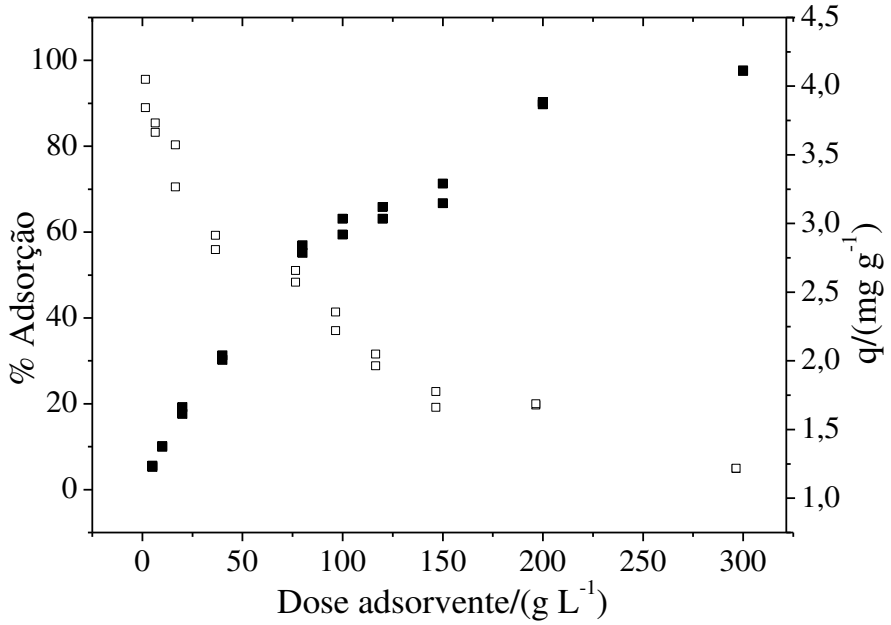


Figura 31. Efeito da dose do adsorvente em pH 7,5 e tempo de contato de 24 h, no processo de adsorção entre o azul de metileno e o rejeito de mineração para uma concentração de azul de metileno de 100,0 μmol L^{-1}. (■) % Adsorvida e (□) quantidade adsorvida.

3.10.3. Efeito do pH no processo de adsorção

O valor de pH da solução é um parâmetro importante para o controle do processo de adsorção, pois pode alterar a carga superficial dos adsorventes (Figura 27) e a carga do corante (Toledo *et al.*, 2005). O efeito do pH na remoção do azul de metileno (100,0 μmol L^{-1}) foi estudado para valores de pH entre 3,5 e 9,5, conforme mostrado na Figura 32.

Observa-se que o processo de adsorção é favorecido à medida que se aumenta o pH do sistema. Observa-se uma remoção de ≈25% para pH 3,5, enquanto que para pH 9,5 a remoção é de ≈50%. Em meio ácido, o número de sítios carregados negativamente diminuiu, aumentando os sítios carregados positivamente, o que não favoreceu a adsorção do cátion modelo, devido à repulsão eletrostática. Com a diminuição do potencial zeta (próximo ao pH 6,0) a repulsão é diminuída e à medida que a superfície se torna mais negativa, interações íon-íon na superfície se tornam mais efetivas favorecendo a adsorção do cátion.

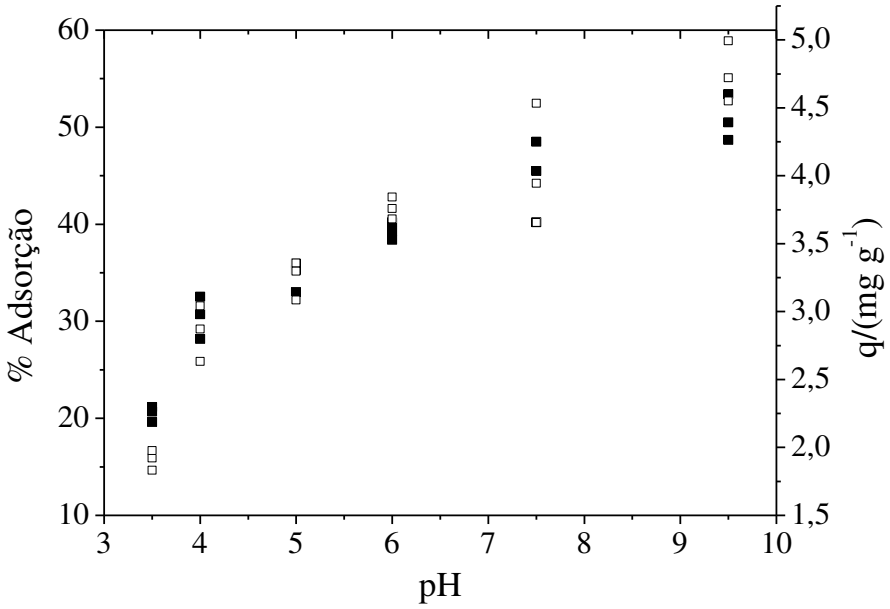


Figura 32. Efeito do pH com 4,0 g de rejeito e tempo de contato de 24 h no processo de adsorção entre o azul de metileno e o rejeito de mineração com uma concentração de azul de metileno de 100,0 μmol L^{-1}. (■) % Adsorvida e (□) quantidade adsorvida.

Pode-se observar que as maiores porcentagens de remoção foram obtidas nos valores de pH acima de 7,0, onde o material adsorvente tem cargas mais negativas em sua superfície, possibilitando assim uma maior interação com o azul de metileno e, consequentemente, maiores porcentagens de remoção.

3.10.4. Efeito de troca iônica

A Figura 33 mostra o efeito da concentração de cálcio sob a remoção do azul de metileno pelo rejeito de mineração. A diminuição da adsorção do azul de metileno com o aumento da concentração de cálcio mostra o efeito de troca-iônica pronunciado, como considerado ao longo do trabalho, ou seja, a competição do azul de metileno e do cálcio sobre os sítios aniônicos na superfície.

Uma baixa remoção do azul de metileno poderia sugerir outros fenômenos de adsorção, tais como interações de curto alcance devido à nuvem eletrônica do azul de metileno com a superfície, o que não ocorreu.

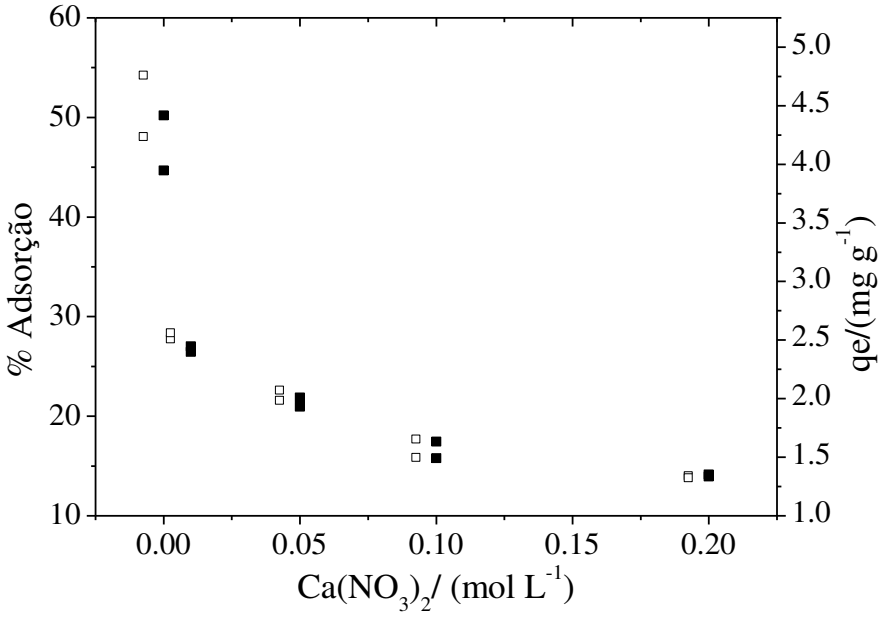


Figura 33. Efeito da adição de nitrato de cálcio a pH 7,5; 4,0 g de rejeito e tempo de contato de 24 h no processo de adsorção entre o azul de metileno e o rejeito de mineração com uma concentração de azul de metileno de 100,0 $\mu molL^{-1}$. (■) % Adsorvida e (□) quantidade adsorvida.

3.10.5. Modelos cinéticos

Os modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999) e difusão intrapartícula de Weber e Morris foram aplicados aos dados experimentais, Tabela 9. Os gráficos com os modelos de regressão e seus respectivos gráficos de resíduos estão apresentados na Figura 34. O modelo de difusão intrapartícula apresentou falta de ajuste quando aplicado aos dados experimentais.

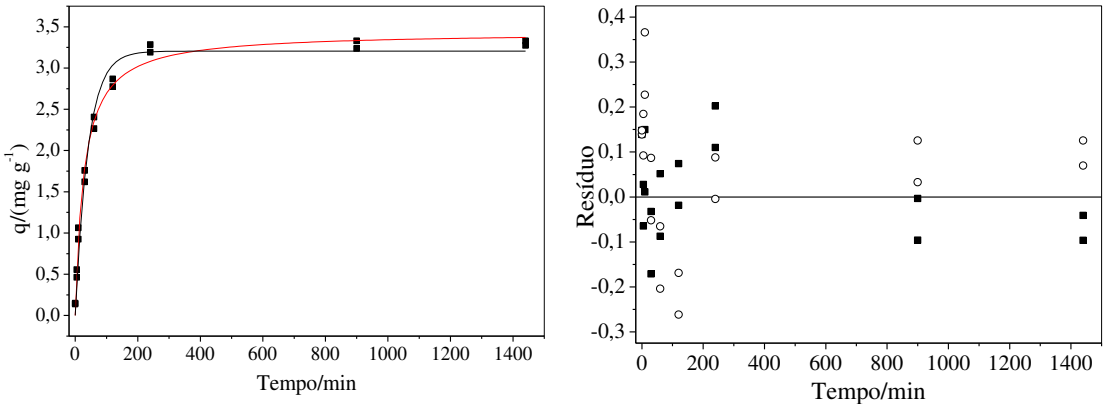
Tabela 9. Parâmetros cinéticos obtidos nos ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o processo de adsorção entre o azul de metileno e o rejeito de mineração.

Concentração inicial do azul de metileno	/(μmol L^{-1})	50	100	200
qe (experimental)	(mg g^{-1})	3,33	4,60	5,76
qe (experimental)	(mmol kg^{-1})	10,4	14,.4	18,0
Pseudo primeira ordem	qe (calc) /(mg g^{-1})	3,20 ± 0,06	4,29 ± 0,14	5,12 ± 0,36
	k_1/ (g mg^{-1} min^{-1})	(2,4±0,2) x 10^{-2}	(3,5±0.5) x 10^{-2}	(2,9±0,8) x 10^{-2}
	R^2	0,980	0,941	0,645
	sres /(mg g^{-1})*	0,171	0,378	0,958
Pseudo segunda ordem	qe (calc)/(mg g^{-1})	3,44 ± 0,20	4,59 ± 0,37	5,34 ± 1,41
	k_2/ (g mg^{-1} min^{-1})	(1,05±0,14)x10^{-2}	(1,14±0,21)x10^{-2}	(1,02±0,61)x10^{-2}
	R^2	0,992	0,984	0,782
	sres /(mg g^{-1})	0,108	0,198	0,75

s_{res} - estimativa do desvio padrão dos resíduos,
qe(experimental) - quantidade adsorvida obtida experimentalmente na condição de equilíbrio,
qe(calc) - quantidade adsorvida calculada pelo modelo na condição de equilíbrio,
k_1 - constante do modelo de pseudo primeira ordem, e
k_2 - constante do modelo de pseudo segunda ordem

Os modelos de pseudo-segunda ordem e pseudo-primeira ordem mostraram um bom ajuste, com parâmetros de qualidade de ajuste próximos (R^2, s_{res}), assim como a quantidade de adsorção em equilíbrio (q_e) calculada. O mesmo não foi observado para o modelo de difusão intrapartícula, que apresentou falta de ajuste quando aplicado aos dados experimentais. Por exemplo, as estimativas de desvio padrão de resíduos (s_{res}) para o último modelo (> 1,04 mg g^{-1}) foram valores > 29%, quando comparados com q_e, além de serem da mesma ordem de grandeza da faixa de valores experimentais obtidos para a quantidade adsorvida.

Uma melhor comparação entre os modelos de pseudo primeira e segunda ordem é obtida com a análise do gráfico de resíduos. Os perfis de ambos resíduos são semelhantes, mas o de pseudo primeira ordem apresenta elevados valores de resíduos nos tempos iniciais, onde há grande variação da quantidade adsorvida, como mostrado na Figura 34. Dessa maneira, o modelo de pseudo segunda ordem consegue descrever melhor os dados dos estudos cinéticos.



(A) (B)

Figura 34. (A) Cinética de adsorção do azul de metileno pelo rejeito de Mariana. Condições experimentais: massa de rejeito: 4,0 g; volume de solução: 100,0 mL; concentração de azul de metileno: 50,0 μmol L^{-1} e pH 7,5. (B) Gráficos de resíduo dos modelos em "A". (○) Pseudo-primeira ordem e (■) Pseudo-segunda ordem.

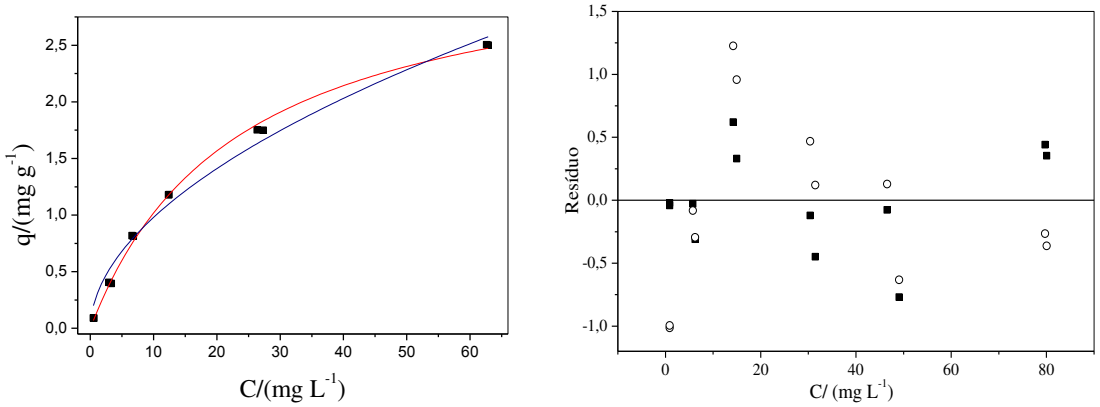
O modelo de pseudo segunda ordem também foi mais adequado para descrever a cinética de adsorção de corantes com outros adsorventes, como zeolita natural (HAN *et al.*, 2009) e caulinita natural (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013) com o corante azul de metileno, e solo nigeriano (DAWODU; AKPOMIE, 2016) e serragem (BANERJEE; CHATTOPADHYAYA, 2017), utilizando o corante tartrazina. Deve-se ressaltar, entretanto, que nesses artigos, a seleção do modelo foi baseada apenas em valores de R^2 e, portanto, não é possível garantir que esse é o melhor modelo que explique os resultados obtidos pelos autores.

3.10.6. Isotermas de adsorção

Estudos de isotermas de adsorção do corante azul de metileno com o rejeito de mineração foram realizados na condição de equilíbrio. Foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais, Figura 35. Os parâmetros obtidos para cada modelo, Langmuir e Freundlich, podem ser visualizados na Tabela 10.

O modelo de Langmuir apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais para todas as condições estudadas, com maiores coeficientes de determinação ($0,995 < R^2 < 0,996$) e menores desvios padrão dos resíduos (0,06

g g^{-1} < S_{res} < 0,18g g^{-1}) comparados com os valores obtidos para o modelo de Freundlich (0,964 < R^2 < 0,996) e (0,10 g g^{-1} < S_{res} < 0,46 g g^{-1}). Esse modelo assume que há formação de monocamada na superfície, não havendo interação entre as moléculas vizinhas, sendo todos os sítios homogêneos e uniformes (Langmuir, 1916, 1918; Nascimento *et al.*, 2014). Esses resultados são coerentes com aqueles obtidos neste trabalho, uma vez que observou uma grande influência das cargas elétricas superficiais no processo de sorção do azul de metileno, aliada ao baixo teor de compostos orgânicos.



(A) (B)

Figura 35. (A) A isoterma de adsorção do corante azul de metileno com o resíduo de mineração realizada em uma condição de equilíbrio. Condições experimentais: massa de rejeitos 4,0 g; volume de solução: 100,0 mL; tempo de contato: 24 h, pH 7,5 e temperatura 25 ºC. (B) O gráfico de resíduos do modelo. (○) Freundlich e (■) Langmuir.

A temperatura representa um dos principais efeitos sobre o processo de adsorção (ALMEIDA *et al.*, 2009). O aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas nos poros internos das partículas do adsorvente (DOGAN *et al.*, 2004).

Tabela 10. Parâmetros obtidos no ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich ao estudo de isoterma de adsorção entre o azul de metileno e o rejeito de mineração.

Modelo	Parâmetros	Temperatura / K			
		298,15	303,15	308,15	313,15
Langmuir	$Q_{máx}$ / (mg g^{-1})	4,42±0,15	3,39±0,12	3,33±0,10	2,51±0,08
	K_L / (L mg^{-1})	0,043±0,015	0,048±0,016	0,052±0,016	0,079±0,003
	R^2	0,995	0,996	0,996	0,996
	s_{res}/(mg g^{-1})	0,15	0,06	0,13	0,18
Freundlich	K_F	1,563±0,191	1,878±0,098	1,575±0,095	1,068±0,035
	R^2	0,964	0,965	0,986	0,996
	s_{res}/(mg g^{-1})	0,25	0,46	0,38	0,10
	n	2,23	2,87	2,85	17,79

$Q_{máx}$– Quantidade máxima adsorvida

K_L- Constante de Langmuir

K_F- Constante de Freudlich, e

S_{res}- estimativa do desvio padrão dos resíduos

O processo de adsorção foi endotérmico (entalpia positiva), assim como observado, por exemplo, obtidos em outros estudos (Rytwo and Ruiz Hitzky, 2003; Rytwo *et al.*, 2006) e (SEKI; YURDAKO, 2006) e, juntamente com a entropia positiva, explicam a espontaneidade do processo de adsorção em toda faixa de temperatura estudada (ΔG igual a -24,7 kJ mol^{-1} a 25ºC), Tabela 11. A entropia positiva pode estar associada à dessolvatação maior para o azul de metileno do que o contra-íon inicialmente na superfície do rejeito e sua maior afinidade (seletividade). Esses valores são observados em processos de troca-iônica (MA *et al.*, 2004; SAKIN OMER *et al.*, 2017; SEKI; YURDAKO, 2006) para o azul de metileno.

Tabela 11. Parâmetros termodinâmicos para adsorção de corante azul de metileno com o resíduo de mineração.

ΔH/(kJ mol^{-1})	ΔS/(J mol^{-1} K^{-1})	ΔG/(kJ mol^{-1})			
		Temperatura / K			
		298,15	303,15	308,.15	313,15
29,33 ±8,62	177,45±28,22	-24,02±0,06	-24,69±0,06	-25,31±0,05	-26,79±0,06

* R^2 =0,85; s_{res} = 0,12

A quantidade máxima de adsorção de azul de metileno no rejeito de mineração foi comparada com materiais argilosos, Tabela 12.

Tabela 12. Comparação da quantidade máxima adsorvida, obtida pelo modelo de Langmuir, para o azul de metileno para diferentes adsorventes.

Adsorvente	q_{max} / (mg g^{-1})	Referências
Rejeito de mineração	4,42 (25ºC)	Este estudo
Zeólita	8,67 (25ºC)	(JIN *et al.*, 2008)
Zeolita natural	21,78 (30ºC)	(WANG; ZHU, 2006)
Caulim	52,76 (25ºC)	(MOUNI *et al.*, 2018)
Caulinita natural	72,14 (25ºC)	(OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013)
Caulinita	102,04 (25ºC)	(ANOOP KRISHNAN *et al.*, 2015)

O rejeito de mineração apresentou uma quantidade de adsorção menor que outros materiais estudados na literatura, com alguma semelhança com a zeolita natural, embora a área superficial das zeolitas seja maior devido à porosidade característica (JIN et al., 2008). É importante ressaltar que esse valor depende do tamanho das partículas e sua porosidade (área superficial total), o que influencia na carga total na superfície. Além disso, a Tabela 12 reforça o uso do azul de metileno como cátion modelo para estudo de adsorção, uma vez que tem sido utilizado para estudar diversos adsorventes, permitindo assim, uma melhor comparação desses materiais.

4. Conclusões parciais

O rejeito de mineração é composto predominantemente por caulinita, goethita, hematita, gibbsita e quartzo, que são minerais comuns encontrados em solos com alto grau de intemperismo. A análise textural e os resultados do MEV mostraram partículas de tamanhos variando entre 2 a 200 μm, de formatos irregulares e não porosos. O estudo de adsorção com o azul de metileno mostrou que os rejeitos de mineração apresentam uma baixa CTC e seu processo de sorção ocorre por troca iônica. A cinética segue o modelo de pseudo segunda ordem. O processo é endotérmico e espontâneo, com energia livre de Gibbs da ordem de 24 kJ mol^{-1} a 25 ºC. O rejeito de mineração possui baixa capacidade de retenção de cátions, além de ser rico em ferro, porém em um estado inerte, terá uma pequena contribuição à fertilidade do solo.

CAPÍTULO 4

Avaliação do potencial de sorção do rejeito de minério de ferro proveniente do rompimento da barragem da Samarco (Mariana/ Brasil) com ênfase na adsorção de ânions

Resumo

Similarmente ao estudo realizado no Capítulo 3, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o rejeito quanto à sua propriedade adsorvente, utilizando um corante aniônico, o alaranjado de metila (AlMe), como espécie química modelo. No estudo de adsorção do AlMe, o tempo de equilíbrio foi obtido em 8,3 horas, sendo o processo predominantemente descrito por troca-iônica, sem a observação de formação de adutos por transferência de carga. O comportamento sortivo foi explicado pelo modelo semi-empírico de pseudo-segunda ordem, com menor estimativa do desvio padrão dos resíduos (s_{res}) <0,041 mg g^{-1} e, R^2> 0,936. O modelo também explicou a quantidade adsorvida no equilíbrio, com erro <14% em relação aos valores teóricos. Para as isotermas de adsorção, o modelo de Langmuir mostrou um melhor ajuste (s_{res} < 0,047 mg g^{-1} e R^2 > 0,927). Os estudos termodinâmicos confirmaram que o processo de adsorção é endotérmico e espontâneo, com entalpia de 16,64 kJ mol^{-1}. O rejeito apresentou baixa capacidade de adsorção aniônica.

1. Introdução

O rejeito de mineração proveniente do rompimento da barragem da Samarco, agora faz parte do solo da região afetada. Vários estudos estão sendo realizados visando avaliar os níveis de contaminação do solo, água ou sedimentos após o acidente, e também avaliar o seu uso para fins agrícolas.

(QUEIROZ *et al.*, 2018) avaliaram os níveis de contaminação nos solos alagados afetados pelo derramamento de rejeito de Mariana no estuário do rio Doce no estado do Espirito Santo, Brasil. Os autores verificaram que o rejeito é composto predominantemente pelos elementos Fe; Mn; Cr; Zn; Ni; Cu; Pb e Co, e composição mineralógica de goethita, hematita, caulinita e quartzo. O solo do estuário, especialmente nas camadas superficiais, apresentaram maiores teores de metais após o derramamento do rejeito, embora os teores encontravam-se abaixo dos limites da legislação ambiental brasileira (CONAMA, 2009). No entanto, os rejeitos afetam claramente a composição do solo.

O uso agrícola do rejeito da Samarco coletado nas margens do rio Santarém, em Bento Rodrigues (Mariana, MG, Brasil) foi estudado avaliando seu uso em cultivo de arroz (ANDRADE *et al.*, 2018). O rejeito foi inicialmente caracterizado, apresentando baixos níveis de metais tóxicos e poucos nutrientes. Os grãos de arroz cultivado em rejeito apresentaram baixos teores de As, Cd e Pb, no entanto, nos ensaios contendo 50% de rejeito foi observado redução do crescimento de raízes e rendimento de grãos. A adubação do solo proporcionou condições para o desenvolvimento dos grãos. Os autores mostraram que é possível utilizar o novo solo, agora com o rejeito incorporado, para usos agrícolas, mediante adubação e manejo adequados para minimizar o adensamento em subsuperfície.

O rejeito foi caracterizado conforme descrito no capítulo 3 desta tese. Assim, este trabalho teve como objetivo estudar a propriedade adsorvente do rejeito, utilizando um corante aniônico, o alaranjado de metila (AlMe), como espécie química modelo. Com estes dados, pretende-se compará-los com os resultados obtidos no capítulo 3 e fazer previsão de como será o comportamento sortivo de ânions em presença do rejeito.

2. Materiais e Métodos

2.1. Área de estudo e amostragem

As amostras de rejeito foram coletadas no dia 08 de novembro de 2015, no distrito de Paracatu de Baixo. O local da coleta, a amostragem e o preparo das amostras encontram-se descritos no Capítulo 3.

2.2. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com os reagentes de grau analítico (Sigma Aldrich/ Vetec), HCl, NaOH, HNO_3, acetato de cálcio, nitrato de cálcio e alaranjado de metila (CAS-547-58-0). Foi utilizada água purificada com auxílio de um sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, EUA).

2.3. Estudos de sorção com Alaranjado de Metila

2.3.1. Procedimento geral

Em frascos de vidro com tampa, foram colocados 10,00 $\pm$ 0,02 g de rejeito, em contato com 100,0 mL de solução de alaranjado de metila, em temperatura controlada com o auxílio de banho termostático (TE-184,Tecnal). O sistema foi mantido sob agitação orbital em mesa agitadora (MA 140, Marconi). O efeito do tempo de contato (0 a 72 h), pH (3,5 a 9,5), dose do adsorvente (50 a 500,0 g L^{-1}), troca iônica (10 a 200 mmol L^{-1}) e temperatura (25 a 40 ºC) também foram investigados.

Para quantificação da concentração de alaranjado de metila em solução foram realizadas curvas analíticas compreendidas entre 5,0 e 30,0 μmol L^{-1} e foi determinado por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis (UB2000+, Ocean Optics) no comprimento de onda igual a 480 nm, utilizando uma cubeta de vidro de 10,0 mm de caminho óptico.

2.3.2. Modelos cinéticos

Nos experimentos para avaliar o comportamento cinético de adsorção do corante pelo rejeito, foram estudadas soluções de alaranjado de metila nas concentrações de 10; 25,0 e 50,0 μmol L^{-1}. Todas as soluções foram preparadas em pH 3,5 (tampão ácido acético 0,18 mol L^{-1}), com 10,0 g de rejeito. O mecanismo cinético de adsorção foi avaliado através da aplicação dos modelos de pseudo primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e modelo de pseudo segunda ordem (HO; MCKAY, 1999).

2.3.3. Isotermas de adsorção

As concentrações do alaranjado de metila utilizadas nos estudos de adsorção foram de 5,0; 10,0; 25,0; 50,0 e 100,0 μmol L^{-1}, preparadas em pH 3,5 (tampão ácido acético 0,18 μmol L^{-1}), nas temperaturas de 25; 30; 35 e 40 °C. Os resultados obtidos nesse estudo foram ajustados os modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1916, 1918b) e Freundlich (ALMEIDA et al., 2009; FREUNDLICH, 1906; GUSMÃO et al., 2013).

2.3.4. Estudo termodinâmico

Utilizando a constante obtida pelo modelo de Langmuir (K_L) nos estudos de isotermas de adsorção em diferentes temperaturas, foram calculados os parâmetros termodinâmicos, variação de entalpia padrão ($\Delta H°$) e variação de entropia padrão ($\Delta S°$), utilizando a Equação de Van't Hoff (ALMEIDA *et al.*, 2018; FEBRIANTO *et al.*, 2009; RYTWO; RUIZ-HITZKY, 2003; SEKI; YURDAKO, 2006).

3. Resultados e Discussão

3.1. Estudos de sorção com Alaranjado de Metila

3.1.1. Efeito do tempo de contato no processo de adsorção

Para investigar os parâmetros de adsorção do alaranjado de metila com o resíduo da barragem de Mariana, a primeira etapa consistiu no estudo do tempo de equilíbrio. O tempo de equilíbrio ($t_{95\%}$) foi de 8,3 h (500 min). Esse foi o tempo necessário para que 95% da adsorção máxima fosse atingida, isto é, em 50,0 % de adsorção, como indicada pela seta na Figura 36. Optou-se por realizar os experimentos em 24,0 h, de modo a garantir que os resultados obtidos fossem referentes à condição de equilíbrio.

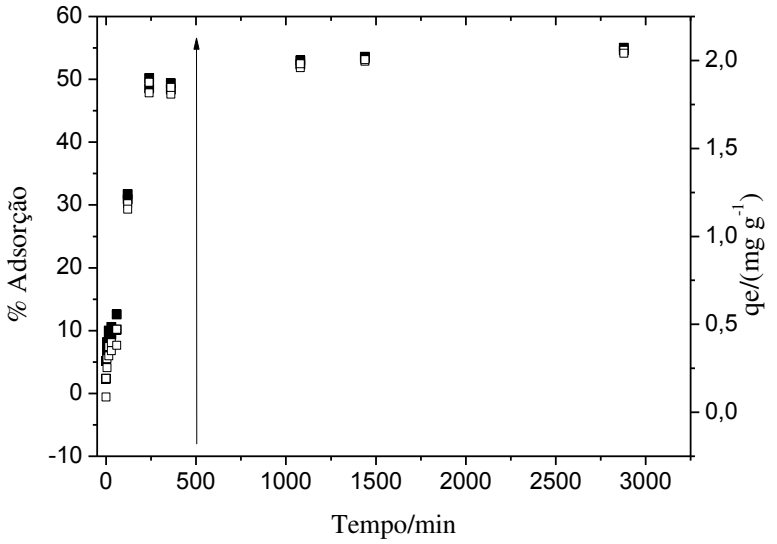


Figura 36. Efeito do tempo de contato para uma massa de rejeito de 10,0±0,02 g em contato com uma concentração de alaranjado de metila de 25,0 $\mu molL^{-1}$ em pH 3,5. (■) % Adsorvida e (□) quantidade adsorvida.

Alguns trabalhos descrevem a adsorção de alaranjado de metila com materiais minerais, com tempos de equilíbrio inferiores a 300 min (CHEN *et al.*, 2011; JALIL *et al.*, 2010; LEODOPOULOS *et al.*, 2012; MITTAL *et al.*, 2007; ZAYED *et al.*, 2018), conforme mostrado na Tabela 13. Uma exceção observada

foi um estudo (BELHOUCHAT; ZAGHOUANE-BOUDIAF; VISERAS, 2017) onde obtiveram um tempo de equilíbrio entre 12 e 15 h para adsorção do alaranjado de metila no material organo-bentonita/alginato de sódio, similar ao tempo de equilíbrio obtido para o material estudado neste trabalho.

1 Tabela 13. Resultados obtidos em estudos de adsorção de materiais minerais com alaranjado de metila

Material	Concentração alaranjado de metila/ (mg L-1)	Dose do material/ g L^{-1}	Tempo de equilíbrio/min	pH_{PCZ}	Modelo cinético	Modelo de isoterma	Estudo termodinâmico	Referência
Resíduos	3,3	4,0 cinza e 2,0 Soja desidratada	150	-	pseudo-primeira ordem	Langmuir e Freundlich	Exotérmico	(MITTAL *et al.*, 2007)
Montmorillonite modificada	240	2,0	60	-	pseudo-segunda ordem	Langmuir	Exotérmico	(CHEN *et al.*, 2011)
Argila Egípcias	100	4,0	60	7,9	pseudo-segunda ordem	Freundlich	-	(ZAYED *et al.*, 2018)
Resíduo vulcânico	100	0,5	25	-	pseudo-segunda ordem	Langmuir	Endotérmico	(JALIL *et al.*, 2010)
Bentonita	20	2,0	300	-	pseudo-segunda ordem	Langmuir e Freundlich	-	(LEODOPOULOS *et al.*, 2012)
Organo-bentonita / alginato de sódio	50	1,0	720	4,2	pseudo-segunda ordem	Langmuir	-	(BELHOUCHAT; ZAGHOUANE-BOUDIAF; VISERAS, 2017)

2

3.1.2. Efeito da dose do adsorvente

O efeito da dose do rejeito de mineração na adsorção do corante alaranjado de metila foi investigado e os resultados são mostrados na Figura 37. Para cada dose de adsorvente, pode-se ver a porcentagem de adsorção assim como a quantidade adsorvida do corante alaranjado de metila. Com o aumento da dose do adsorvente observa-se um aumento da porcentagem de adsorção e diminuição da quantidade adsorvida do corante. Para valores de dose de rejeito acima de 200,0 g L^{-1}, as porcentagens de adsorção de alaranjado de metila foram acima de 90,0 %, enquanto que a quantidade adsorvida diminuiu com o aumento da massa do adsorvente, devido a um maior número de sítios disponíveis para o processo de adsorção. Resultados semelhantes também foram obtidos em dois trabalhos (ZAYED *et al.*, 2018) e *(JALIL et al.*, 2010), observando que maiores massas de adsorvente promovem maiores porcentagens de remoção de alaranjado de metila.

Jalil *et al*.(JALIL *et al.*, 2010) estudaram o efeito da dose de lama vulcânica variando de 0,25 a 2 g L^{-1} para uma concentração de alaranjado de metila de 100 mg L^{-1}, observando que maiores porcentagens de remoção foram obtidos com 2 g L^{-1} e menores quantidades de adsorção, enquanto que para 0,25 g L^{-1} foram obtidos as maiores quantidades adsorvidas. Zayed *et al.* (ZAYED *et al.*, 2018) estudou o efeito da dose de argilas egípcias e observaram um aumento de remoção de 75,6 para 97,6% com o aumento da dose de 0,5 para 2,0 g L^{-1}.

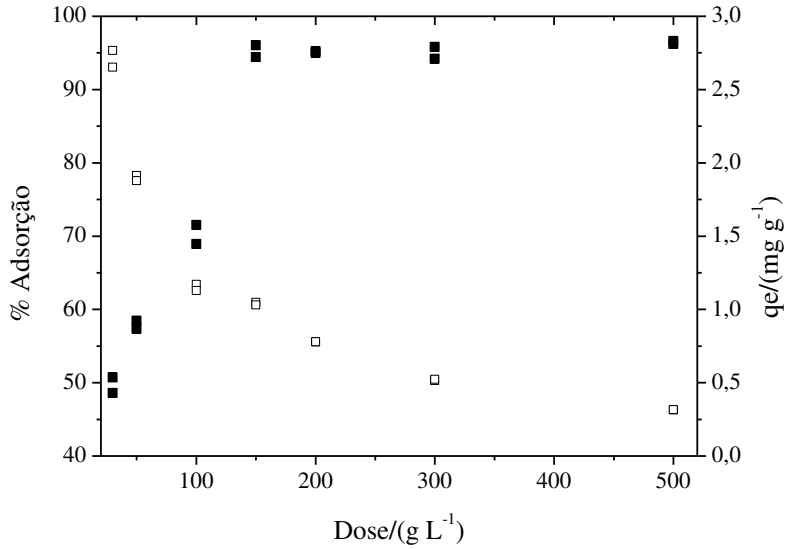


Figura 37. Efeito da dose do adsorvente para uma concentração de alaranjado de metila de 25,0 μmolL^{-1} em pH 3,5 e tempo de contato de 24 h. (■) % Adsorvida e (□) quantidade adsorvida.

3.1.3. Efeito do pH no processo de adsorção

No estudo do efeito do pH, foram estudados os valores de pH compreendidos entre 3,5 e 9,5 para uma concentração de alaranjado de metila de 25,0 μmol L^{-1}, conforme mostrado na Figura 38.

Analisando a Figura 38, observa-se que em valores de pH menores, abaixo de 6,0 (< pH_{PCZ} do rejeito), o processo de adsorção é favorecido, obtendo-se porcentagens de remoção maiores que 50,0 %, enquanto que em valores de pH acima de 6,0, as porcentagens de remoção diminuem consideravelmente, chegando a aproximadamente 0% em pH 9,5. Esse fato pode ser explicado pelo fato de que com a diminuição do potencial zeta (pH < 6,0), aumenta o número de sítios carregados positivamente, o que favoreceu a adsorção do ânion alaranjado de metila. Resultados similares estudando a adsorção de materiais minerais com alaranjado de metila foram obtidos por (CHEN *et al.*, 2011), (LEODOPOULOS *et al.*, 2012), (BELHOUCHAT; ZAGHOUANE-BOUDIAF; VISERAS, 2017), (JALIL *et al.*, 2010), (MITTAL *et al.*, 2007) e (ZAYED *et al.*, 2018), Tabela 13.

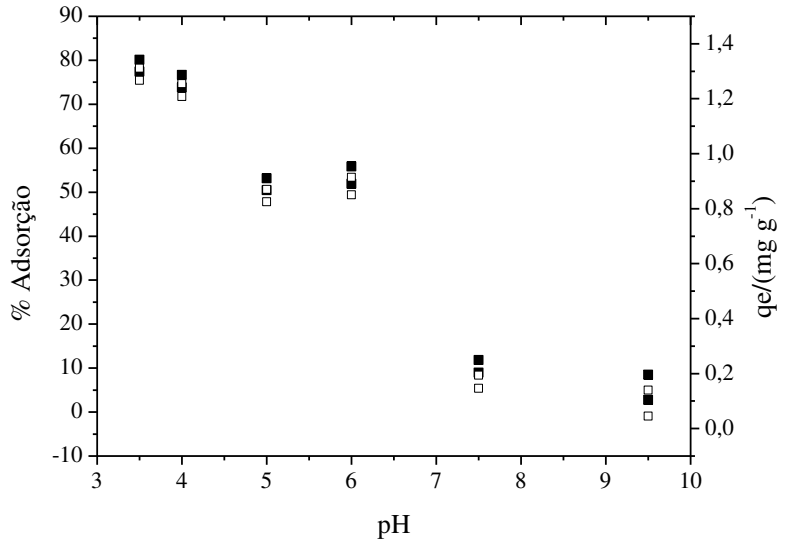


Figura 38. Efeito do pH para uma massa de rejeito de 10,0±0,02 g em contato com uma concentração de alaranjado de metila de 25,0 μmolL^{-1} e tempo de contato de 24 h. (■) % Adsorvida e (□) quantidade adsorvida.

ZAYED *et al.* (2018) observaram que o aumento do valor de pH de 3,0 para 7,0 diminui a eficiência de remoção de alaranjado de metila, sendo que para valores de pH próximo a 9,0, a porcentagem de adsorção foi próxima de 26,4%. Esses resultados podem ser atribuídos ao fato do alaranjado de metila (pKa=3,46) em meio muito ácido possuir carga negativa e o adsorvente (argila egípicia) (pH_{PCZ}=7,9) está com a superfície carregada predominantemente com carga positiva. Sendo assim, a atração eletrostática é o principal mecanismo que governa a adsorção entre o alaranjado de metila e as argilas egípcias.

(BELHOUCHAT; ZAGHOUANE-BOUDIAF; VISERAS, 2017) utilizaram o material organo-bentonita/ alginato de sódio (pH_{PCZ}=4,2) como adsorvente para remoção de alaranjado de metila, observando uma diminuição de adsorção quando se aumenta o pH de 2,0 para 6,0. Nesse sentido, à medida que o pH aumenta a carga da superfície do adsorvente se torna predominantemente negativa, o que torna a adsorção desfavorável devido a repulsão eletrostática entre as cargas negativas do adsorvente e do alaranjado de metila.

3.1.4. Efeito de troca-iônica

No estudo do efeito de troca-iônica foi utilizado uma massa de rejeito de 10,0 g em contato com uma solução de alaranjado de metila de concentração 25,0 $\mu molL^{-1}$, em pH 3,5, em presença de nitrato de cálcio. A mistura foi deixada em agitação por 24 horas. O estudo da troca-iônica do meio foi realizado a fim de verificar se a adição de ânion (NO_3^-) afetaria a adsorção de alaranjado de metila no rejeito. Na Figura 39 são mostrados os resultados obtidos, sendo empregado $Ca(NO_3)_2$ como fonte de nitrato. Observa-se que com o aumento concentração de $Ca(NO_3)_2$ na solução em pH de 3,5, a porcentagem de adsorção de alaranjado de metila, ou quantidade adsorvida, diminui devido ao fato que o NO_3^- compete com o alaranjado de metila pelos sítios positivos de adsorção disponíveis no rejeito.

(LEODOPOULOS *et al.*, 2012) estudaram a adsorção de alaranjado de metila em Bentonita e observaram um aumento da quantidade adsorvida de 5,37 mg g^{-1} para 6,52 mg g^{-1} com a presença de $NaNO_3$. Entretanto, pelos resultados apresentados não é possível dizer se a diferença de 1,15 mg g^{-1} na quantidade adsorvida com a adição de nitrato de sódio é significativa. Além disso, a alteração da espessura da dupla camada (como sugerido pelos autores) não afetaria a adsorção do corante em uma superfície catiônica.

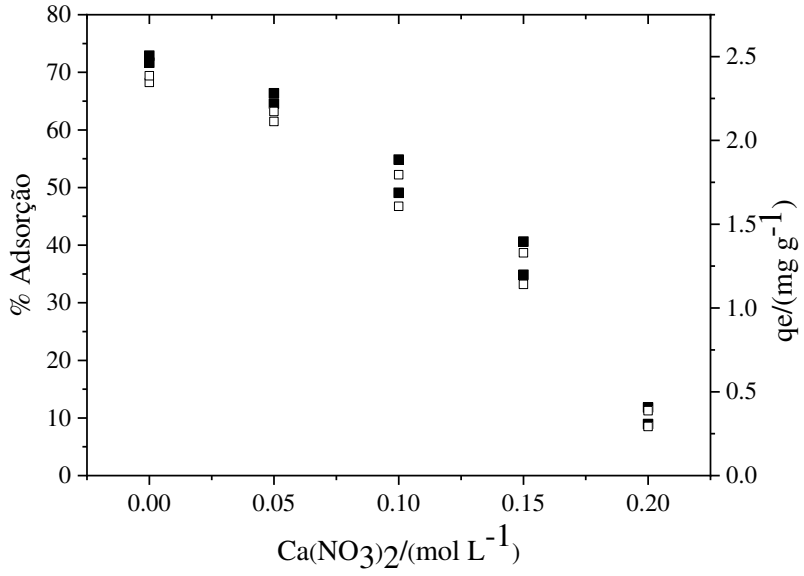


Figura 39. Efeito da adição de nitrato de cálcio para uma massa de rejeito de 10,0 ± 0,02 g em contato com uma concentração de alaranjado de metila de 25,0 μmolL^{-1} e tempo de contato de 24 h. (■) % Adsorvida e (□) quantidade adsorvida.

3.1.5. Modelos cinéticos

Os estudos cinéticos foram realizados para concentrações de 10, 25 e 50 μmol L^{-1} de alaranjado de metila em 10,0 g de rejeito. O mecanismo cinético de adsorção foi avaliado através dos modelos de pseudo primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudo segunda ordem (HO; MCKAY, 1999). Os parâmetros obtidos no ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergren e pseudo segunda ordem de Ho e McKay, aos dados experimentais são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14. Parâmetros obtidos nos ajustes dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para o processo de adsorção entre o alaranjado de metila e o rejeito.

Concentração/ ($\mu molL^{-1}$)	qe(exp)/(mg g^{-1})	Pseudo primeira ordem				Pseudo segunda ordem			
		qe(calc)/(mg g^{-1})	k_1/ (g mg^{-1} min^{-1})	R^2	s_{res}/(mg g^{-1})	qe(calc)/(mg g^{-1})	k_2/ (g mg^{-1} min^{-1})	R^2	s_{res}/(mg g^{-1})
10	1,333 ±0,034	1,118 ±0,024	0,166 ±0,026	0,894	0,022	1,193±0,026	0,25±0,11	0,936	0,017
25	2,034±0,027	2,20±0,58	0,0043±0,0018	0,947	0,032	2,025±0,056	$0,0071\pm7x10^{-4}$	0,967	0,041
50	2,914±0,078	2,7±0,65	0,163±0,024	0,911	0,051	2,90±0,65	0,093±0,033	0,959	0,035

Analisando a Tabela 14, observa-se que os resultados obtidos no ajuste dos modelos de pseudo-segunda ordem ($R^2 > 0,936$ e $S_{res} < 0,041$ mg g^{-1}), para todas as concentrações estudadas, foram melhores em relação ao modelo de pseudo primeira ordem ($R^2 < 0,947$ e $S_{res} > 0,022$ mg g^{-1}). As diferenças obtidas entre os valores das quantidades adsorvidas calculadas e as obtidas experimentalmente, para o modelo de pseudo segunda ordem foram inferiores a 10%, enquanto que para o modelo de pseudo primeira ordem essas diferenças foram compreendidas entre 7,0 e 16,0%. Nesse sentido, o modelo de pseudo segunda ordem é o mais adequado para descrever o mecanismo cinético de adsorção entre o corante e o rejeito. Esses resultados também foram obtidos para descrever a cinética de adsorção de azul de metileno com esse rejeito, (capítulo 3) e também em trabalhos de adsorção de materiais minerais com alaranjado de metila, conforme apresentado na Tabela 13 (BELHOUCHAT; ZAGHOUANE-BOUDIAF; VISERAS, 2017; CHEN *et al.*, 2011; JALIL *et al.*, 2010; LEODOPOULOS *et al.*, 2012; ZAYED *et al.*, 2018).

As constantes cinéticas (k_2) obtidas nesse estudo para o modelo de pseudo segunda ordem, Tabela 14, são comparáveis com as constantes de pseudo segunda ordem obtidas nos estudos de (ZAYED *et al.*, 2018) com k_2 = 0,094 g $(mg\ min)^{-1}$, (JALIL *et al.*, 2010) com k_2 = 0,0021 g $(mg\ min)^{-1}$ e (LEODOPOULOS *et al.*, 2012) com k_2 = 0,030 g $(mg\ min)^{-1}$ que utilizaram materiais minerais em estudos de adsorção com o alaranjado de metila.

3.1.6. Isotermas de adsorção

Foram realizados os estudos de isoterma de adsorção em concentrações do alaranjado de metila de 5,0; 10,0; 25,0; 50,0 e 100,0 $\mu mol\ L^{-1}$, para uma massa de rejeito de 10 g. Aos resultados obtidos nesse estudo foram ajustados os modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1916, 1918b) e Freundlich (ALMEIDA *et al.*, 2009; GUSMÃO *et al.*, 2013).

Na Tabela 15 são mostrados os parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich, ajustados aos resultados dos estudos de isoterma de adsorção.

Tabela 15. Parâmetros obtidos no ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich nos estudos de isoterma de adsorção.

Temperatura/ K	Constantes de Langmuir				Constantes de Freundlich		
	$Q_{máx}$/ (mg g^{-1})	K_L/ (L mg^{-1})	R^2	S_{res}	K_F	R^2	S_{res}
298,15	1,138 ± 0,041	0,594 ± 0,077	0,980	0,018	0,271 ± 0,022	0,778	0,066
303,15	1,42 ± 0,12	0,340 ± 0,085	0,927	0,043	0,309 ± 0,030	0,785	0,078
308,15	1,90 ± 0,16	0,268 ± 0,060	0,948	0,045	0,398 ± 0,029	0,868	0,076
313,15	2,05 ± 0,20	0,227 ± 0,056	0,948	0,047	0,412 ± 0,068	0,898	0,066

Os melhores resultados foram obtidos para o modelo de Langmuir, R^2 < 0,927 e S_{res}< 0,047 mg g^{-1}, para todas as condições avaliadas. O modelo de Langmuir também foi relatado com um melhor ajuste nos trabalhos de (CHEN *et al.*, 2011), (BELHOUCHAT; ZAGHOUANE-BOUDIAF; VISERAS, 2017), (JALIL *et al.*, 2010) e (MITTAL *et al.*, 2007), com adsorventes naturais como mostrado na Tabela 13.

A quantidade máxima de adsorção de alaranjado de metila no rejeito de mineração foi comparada com materiais minerais descritos na literatura e são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16. Comparação da quantidade máxima adsorvida, obtida pelo modelo de Langmuir, para o alaranjado de metila para diferentes adsorventes.

Adsorvente	q_{max} / (mg g^{-1})	Referências
Material não fracionado	1,14 (25ºC)	Este estudo
Bentonita	33,8 (25ºC)	(LEODOPOULOS *et al.*, 2012)
Montmorillonite modificada	24,0 (30ºC)	(CHEN *et al.*, 2011)
Argila egípcia	41,7 (25ºC)	(ZAYED *et al.*, 2018)
Resíduo vulcânico	25,8 (25ºC)	(JALIL *et al.*, 2010)
Organo-bentonita/alginato de sódio	141,0 (23ºC)	(BELHOUCHAT; ZAGHOUANE-BOUDIAF; VISERAS, 2017)
Cinzas	3,6 (25ºC)	(MITTAL *et al.*, 2007)

Comparando os resultados obtidos com outros materiais minerais, observa-se que a quantidade adsorvida foi baixa em relação aos demais, Os melhores resultados foram obtidos para o modelo de Langmuir, R2 < 0,927 e Sres< 0,047 mg g-1, para todas as condições avaliadas. O modelo de Langmuir também foi relatado com um melhor ajuste nos trabalhos de (CHEN *et al.*, 2011), (BELHOUCHAT; ZAGHOUANE-BOUDIAF; VISERAS, 2017), (JALIL *et al.*, 2010) e (MITTAL *et al.*, 2007), com adsorventes naturais como mostrado na Tabela 13.

A quantidade máxima de adsorção de alaranjado de metila no rejeito de mineração foi comparada com materiais minerais descritos na literatura e são mostrados na Tabela 16.

Tabela **16**. Esses resultados podem ser justificados pela elevada área superficial específica dos materiais adsorventes utilizados como bentonita (103 $m^2 g^{-1}$) (LEODOPOULOS *et al.*, 2012), argila egípcia (59,11 $m^2 g^{-1}$) (ZAYED *et al.*, 2018) e resíduo vulcânico (45,59 $m^2 g^{-1}$) (JALIL *et al.*, 2010). Estes materiais possuem mais sítios reativos e, portanto, maiores possibilidades de uma substância interagir com o sorbato (HEISTER, 2014), em comparação com o rejeito de mineração não fracionado (5,25 $m^2 g^{-1}$).

A quantidade máxima de adsorção obtida pelo modelo de Langmuir para alaranjado de metila foi de 3,48 μmol g^{-1}, valor esse quatro vezes menor do que a quantidade máxima de adsorção de azul de metileno pelo rejeito (13,82 μmol g^{-1}).

Outra justificativa para a baixa quantidade máxima de adsorção do rejeito de mineração em relação aos outros materiais pode ser explicada devido à presença de poucos compostos orgânicos no material, que são responsáveis pela fixação de ânions e cátions no solo (MELO; ALLEONI, 2009).

3.1.7. Estudos termodinâmicos

Nos estudos termodinâmicos, foi utilizado a constante obtida pelo modelo de Langmuir (K_L), e os parâmetros termodinâmicos calculados para o processo de adsorção do alaranjado de metila com o rejeito para as diferentes temperaturas estudadas. Os resultados são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17. Parâmetros termodinâmicos calculados para o processo de adsorção do alaranjado de metila com o rejeito.

ΔH/(kJ mol^{-1})	ΔS/(J mol^{-1} K^{-1})	ΔG/(kJ mol^{-1})			
		Temperatura / K			
		298,15	303,15	308,15	313,15
16,64	152,97	-28,99	-29,66	-30,55	-31,25

O valor positivo da entalpia (∆H) confirma a natureza endotérmica do processo de adsorção (Rytwo and Ruiz Hitzky, 2003; Rytwo *et al.*, 2006), indicativo de adsorção em monocamada (SEKI; YURDAKO, 2006), e os valores negativos obtidos para a energia livre (∆Gº) indicam processo espontâneo, confirmando que a adsorção é rápida e mais espontânea a temperaturas mais elevadas (ALMEIDA *et al.*, 2009). Esses resultados corroboram com os resultados obtidos no Capítulo 3 dessa tese, estudando o comportamento adsortivo desse rejeito com o corante catiônico azul de metileno e com os resultados obtidos (JALIL *et al.*, 2010) que estudaram a adsorção de alaranjado de metila em resíduo vulcânico.

(MITTAL *et al.*, 2007) estudaram a adsorção de alaranjado de metila em cinzas e (CHEN *et al.*, 2011) estudaram a adsorção desse em corante em montmorillonite modificada e ambos concluíram em seu trabalho que o processo de adsorção era exotérmico.

4. Conclusões parciais

Os estudos de adsorção mostraram uma baixa sorção de ânions, usando o alaranjado de metila como ânion modelo. O processo predominante é de troca-iônica. Similar ao comportamento de adsorção de cátions, o material estudado terá pouca influência na retenção de ânions como parte do novo solo.

CONCLUSÃO GERAL

Com a dispersão maciça do rejeito de mineração na região ao redor do Rio Doce afetada pelo rompimento da Barragem de Fundão, postulamos que ele inevitavelmente será parte do futuro solo que será formado. Dessa maneira, é imprescindível compreender a sua função nesse novo solo. Esta tese foi desenvolvida visando identificar o seu comportamento sortivo de íons que podem ser macro ou micronutrientes. Para esse estudo foram utilizados compostos modelos.

A caracterização da lama presente na região de Paracatu de baixo mostrou um material formado por partículas na ordem de micrômetros ricas em caulinita, quartzo, ferro e manganês com baixa área superficial. Em relação aos metais e metaloides, apenas o cromo foi encontrado em concentração acima do LOQ do método analítico, porém com uma concentração pseudo-total menor que os valores de referência de qualidade dos órgãos COPAM e CETESB. Isso sugere um baixo risco de contaminação química da área estudada (Paracatu de baixo).

Utilizando cátion e ânion modelos (azul de metileno e alaranjado de metila, respectivamente), estudou-se a cinética de adsorção e energias no equilíbrio para a sorção nesse material. A cinética de pseudo-segunda ordem foi observada para ambos modelos e o processo sortivo predominante foi a troca-iônica. Entretanto, o rejeito terá pouca influência na fertilidade do solo, uma vez que apresentou baixas capacidades de sorção catiônicas e aniônicas. Essa característica se deve principalmente à área superficial baixa, às partículas não serem porosas, sendo considerado uma parte do solo pobre.

A partir dos resultados desta tese, pode-se supor que o material estudado terá uma atuação inerte no novo solo. Entretanto, se as características desse novo solo, tais como tipo de matéria orgânica, umidade, pH e capacidade redutiva, forem favoráveis, talvez ocorra solubilização do ferro presente em sua constituição, permitindo ser uma fonte de ferro biodisponível às plantas, mas essa hipótese não foi estudada neste trabalho.

Além do mais, os estudos realizados neste trabalho são fundamentais para entender como permanecerá o solo da região estudada ao longo dos anos, além de permitir uma comparação com rejeitos provenientes de outras barragens e regiões que foram contaminadas.

A utilização de ferramentas de tratamento de dados, tais como análise do N9 ao longo de toda faixa de comprimento de onda foi útil para compreender o comportamento das espécies em solução, uma vez que observou anomalias em sistemas analíticos que são extensivamente utilizados como modelo, incluindo o próprio azul de metileno. Além disso, mostrou-se importante e eficaz para avaliar quais os comprimentos de onda mais adequados para construção de curvas analíticas. O uso do gráfico de resíduos confirmou-se como uma técnica muito valiosa para a identificação de modelos de comportamento que expliquem os dados experimentais.

PERSPECTIVAS

- Estudar o comportamento do rejeito de dentro da barragem e o rejeito provenientes de outros locais, em presença de compostos modelos, para avaliar eventuais modificações entre os dois ambientes;

- Estudar o comportamento do azul de metileno em solução aquosa por fluorescência para elucidar o comportamento desse sistema e calcular as constantes de dimerização do azul de metileno em solução aquosa;

- Avaliar modelos de troca-iônica e da influência da massa sobre a adsorção aos dados obtidos;

- Avaliar a cinética de dissolução de ferro a partir do rejeito em diferentes condições ambientais na presença de matéria orgânica, de maneira a compreender em quais condições o material poderá ser uma fonte de ferro biodisponível às plantas;

- Verificar a utilização do rejeito como solo, através de plantio de culturas como milho;

- Avaliar a incorporação do lodo da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) juntamente com o rejeito visando melhorar a CTC e adsorção de cátions e ânions.

Referências Bibliográficas

ACD/LABS. **https://ilab.acdlabs.com/iLab2**.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, 2005.

ALMEIDA, A. M.; FALCAO, A. C. Linear regression for calibration lines revisited: weighting schemes for bioanalytical methods ˜ *. **Journal of Chromatography B**, v. 774, p. 215–222, 2002.

ALMEIDA, C. A. Desenvolvimento de método espectrofotométrico inverso para determinação de citrato e aplicação em sistema de liberação controlada. **Dissertação mestrado (UFV)**, 2015.

ALMEIDA, C. A. et al. Relação entre a concentração do analito e a espécie absorvente da radiação na espectrofotometria molecular. **XXX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química**, 2016a.

ALMEIDA, C. A. et al. Characterization and evaluation of sorption potential of the iron mine waste after Samarco dam disaster in Doce River basin e Brazil. **Chemosphere**, v. 209, p. 411–420, 2018.

ALMEIDA, C. A. P. et al. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, n. 1, p. 46–53, 2009.

ALMEIDA, M. M. et al. Fundão Dam collapse : Oceanic dispersion of River Doce after the greatest Brazilian environmental accident. **Marine Pollution Bulletin**, v. 112, n. 1–2, p. 359–364, 2016b.

ANDRADE, C. E. O. et al. A new spectrophotometric method for determination of EDTA in water using its complex with Mn(III). **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 168, p. 253–257, 2016.

ANDRADE, G. F. et al. Agricultural use of Samarco's spilled mud assessed by rice cultivation: A promising residue use? **Chemosphere**, v. 193, p. 892–902, 2018.

ANOOP KRISHNAN, K. et al. Kinetic and Isotherm Modeling of Methylene Blue Adsorption onto Kaolinite Clay at the Solid-Liquid Interface. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 50, n. 8, p. 1147–1157, 2015.

ARMENTA, S.; DE LA GUARDIA, M. Vibrational spectroscopy in soil and sediment analysis. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 2, p. 43–52, 2014.

BANERJEE, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1629–S1638, 2017.

BELHOUCHAT, N.; ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.; VISERAS, C. Applied Clay Science Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite / sodium alginate encapsulated beads. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 9–15, 2017.

BRANAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the Chemical Society**, v. 407, n. 1, 1938.

BUTNARIU, M. et al. Remediation of Rare Earth Element Pollutants by Sorption Process Using Organic Natural Sorbents. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 12, n. Iii, p. 11278–11287, 2015.

CARVALHO FILHO, A. DE et al. Iron oxides in soils of different lithological origins in Ferriferous Mais, Quadrilateral (Minas Gerais, Brazil). **Applied Clay Science**, v. 118, p. 1–7, 2015.

CESSA, R. M. A. et al. Área Superficial Específica, Porosidade Da Fração Argila E Adsorção De Fósforo Em Dois Latossolos Vermelhos. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 33, n. 5, p. 1153–1162, 2009.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Decisão de Diretoria nº 256/2016/E, DE 22 DE NOVEMBRO DE 2016. v. 126, n. 219, p. 4, 2016.

CHEN, D. et al. Characterization of anion – cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. **Chemical**

Engineering Journal, v. 171, n. 3, p. 1150–1158, 2011.

CONAMA. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto na presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2009**, 2009.

COPAM. Conselho Estadual de Política Ambiental. Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011. 2011.

CPRM. **Mapa geológico do Quadrilátero Ferrífero - Serviço geológico do Brasil**. [s.l: s.n.].

CUADROS-RODRÍGUEZ, L. et al. Principles of analytical calibration/quantification for the separation sciences. **Journal of Chromatography A**, v. 1158, n. 1–2, p. 33–46, 2007.

DAWODU, M. O.; AKPOMIE, K. . . Evaluating the potential of a Nigerian soil as an adsorbent for tartrazine dye : Isotherm , kinetic and thermodynamic studies. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, n. 4, p. 3211–3218, 2016.

DE BARROS NETO, B.; PIMENTEL, M. F.; ARAÚJO, M. C. U. Recomendações para calibração em Química Analítica-Parte I. Fundamentos e Calibração com um componente (calibração univariada). **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 856–865, 2002.

DO CARMO, F. F. et al. Fundão tailings dam failures : the environment tragedy of the largest technological disaster of Brazilian mining in global context. **Perspectives in Ecology and Conservation**, v. 15, n. 3, p. 145–151, 2017.

DOGAN, M. et al. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 109, p. 141–148, 2004.

DONAGEMA, G. K. et al. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011.

DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied Regression Analysis (Wiley Series in Probability and Mathematical Statistics)**. (third ed) ed. New York: [s.n.].

ERDOĞAN, S. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 5, p. 1324–1331, 2005.

FAN, J. et al. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. v. 166, p. 904–910, 2009.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, 2009.

FERNANDES, G. W. et al. Natureza & Conservação Essays and Perspectives Deep into the mud : ecological and socio-economic impacts of the dam breach in Mariana , Brazil. **Natureza & Conservação**, v. 14, n. 2, p. 35–45, 2016.

FLORENCE, N.; NAOREM, H. Dimerization of methylene blue in aqueous and mixed aqueous organic solvent : A spectroscopic study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 198, p. 255–258, 2014.

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

FREUNDLICH, H. M. Over the Adsorption in Solution. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 57, p. 385–470, 1906.

GALVÃO, F. DE A. D.; VAHL, L. C. Calibração do método SMP para solos orgânicos. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 2, n. 2, p. 121–130, 1996.

GARG, V. K.; KUMAR, R.; GUPTA, R. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste : a case study of Prosopis cineraria. **Dyes and Pigments**, v. 62, p. 1–10, 2004.

GHANADZADEH, A.; ZANJANCHI, M. A.; TIRBANDPAY, R. The role of host environment on the aggregative properties of some ionic dye materials. **Journal of Molecular Structure**, v. 616, p. 167–174, 2002.

GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 20, p. 295–300, 2002.

GILANI, A. G.; GHORBANPOUR, T.; SALMANPOUR, M. Additive effect on the dimer formation of thiazine dyes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 177, p. 273–282, 2013.

GOMES, L. E. DE O. et al. The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary , Eastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 120, n. 1–2, p. 28–36, 2017.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Fixação do Corante A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GUENTHER, W. B. **Química Quantitativa: Medições e Equilíbrio**. Edgard Blu ed. São Paulo: [s.n.].

GUSMÃO, K. A. G. et al. Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) in aqueous solutions: Kinetic and equilibrium aspects. **Journal of Environmental Management**, v. 118, p. 135–143, 2013.

HAMEED, B. H.; DIN, A. T. M.; AHMAD, A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon : Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 819–825, 2007.

HAN, R. et al. Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, n. 3, p. 496–504, 2009.

HEISTER, K. Geoderma The measurement of the speci fi c surface area of soils by gas and polar liquid adsorption methods — Limitations and potentials. **Geoderma**, v. 216, p. 75–87, 2014.

HO, Y.; OFOMAJA, A. E. Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, p. 117–123, 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, n. 3–4, p. 171–193, 1999.

ITODO, A. U.; ITODO, H. U.; GAFAR, M. K. Estimation of Specific Surface Area using Langmuir Isotherm Method. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 14, n. 4, p. 1–5, 2011.

JALIL, A. A. et al. Adsorption of methyl orange from aqueous solution onto calcined Lapindo volcanic mud. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 755–762, 2010.

JIN, X. et al. Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 328, n. 2, p. 243–247, 2008.

KER, J. C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Revista Geonomos**, v. 5, n. 1, p. 17–40, 1997.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. NOVAS TENDÊNCIAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS. **Quimica Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelõster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. the Dissociation of Hydrogen Into Atoms. Iii. the Langmuie. Mechanism of the Reaction. **Journal American Chemical Soceity**, v. 36, n. 1, p. 1–15, 1916.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918a.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918b.

LEODOPOULOS, C. et al. Applied Clay Science Single and simultaneous adsorption of methyl orange and humic acid onto bentonite. **Applied Clay Science**, v. 70, p. 84–90, 2012.

LIDE, R. D. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. [s.l: s.n.].

LIMA, A. C. A. DE. Adsorção de ânions prsente em efluente usando pó de casca de coco verde modificado. **Dissertação mestrado (UFC)**, 2009.

LIMA, G. F. et al. Direct Introduction of Water Sample in Multisegmented Flow-Injection Direct Introduction of Water Sample in Multisegmented Flow-Injection Analysis for Sulfide Determination. **Analytical Chemistry**, n. December 2014, 2011.

LIU, T. et al. Colloids and Surfaces B : Biointerfaces Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 90, p. 197–203, 2012.

MA, C. H. I.; EGGLETON, R. A. Cation Exchange Capacity of Kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, n. 2, p. 174–180, 1999.

MA, Y. L. et al. Adsorption of methylene blue on Cu(II)-exchanged montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 2, p. 283–288, 2004.

MASOUD, M. S.; HAMMUD, H. H. Electronic spectral parameters of the azo indicators : methyl. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 57, p. 977–984, 2001.

MAZUCHELI, J.; ACHCAR, J. A. Algumas considerações em regressão não linear. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 24, p. 1761–1770, 2002.

MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. . **Química e Mineralogia do Solo**. SBCS ed. Viçosa: [s.n.].

MELO, V. F. et al. Chemical and Mineralogical Properties of Kaolinite-Rich Brazilian Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, n. 4, p. 1324, 2001.

MILLER, J. C.; MILLER, J. N. **Statistics for Analytical Chemistry**. (third ed. ed. New York: [s.n.].

MIRANDA, L. S.; MARQUES, A. C. Hidden impacts of the Samarco mining waste

dam collapse to Brazilian marine fauna – an example from the staurozoans (Cnidaria). **Biotaneotropica**, v. 16, n. 2, 2016.

MITTAL, A. et al. Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. v. 148, p. 229–240, 2007.

MOUNI, L. et al. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v. 153, n. March 2017, p. 38–45, 2018.

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Imprensa Universitária**, n. December, 2014.

NEUMANN, M. G. et al. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 818–824, 2000.

NEVES, A. C. DE O. et al. Natureza & Conservação Neglect of ecosystems services by mining , and the worst environmental disaster in Brazil. **Natureza & Conservação**, v. 14, n. 1, p. 24–27, 2016.

OLIVEIRA, A. . **Avaliação de Sistemas Químicos**. Viçosa: Editora UFV - no prelo, 2019a.

OLIVEIRA, A. F. **Introdução à Química Analítica Estatística**. Em redação ed. Viçosa: [s.n.].

OLIVEIRA, H. P. DE; OLIVEIRA, E. G. L.; MELO, C. P. DE. Aggregation of methyl orange probed by electrical impedance spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 303, p. 444–449, 2006.

OLIVEIRA, N. S. DE et al. Um novo e rápido método para determinação de acidez em vinagre sem uso de titulação. **The Journal of Engineering and Exact Sciences – JCEC (submetido)**, 2019.

OLIVEIRA, T. V. DE et al. Sensors and Actuators B : Chemical Stability and sensitivity of polydiacetylene vesicles to detect Salmonella. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 221, p. 653–658, 2015.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluçãoes aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio (Evaluation of the capacity of adsorption of methylene blue die in aqueous. **Cerâmica**, v. 59, p. 338–344, 2013.

PIMENTEL, M. F.; BARROS NETO, B. DE. Calibração: uma revisão para químicos analíticos. **Química Nova**, v. 19, 1996.

PIRES, J. M. M. et al. Potencial poluidor de resíduo sólido da Samarco Mineração: estudo de caso da barragem de Germano. **Revista Árvore**, v. 27, n. 3, p. 393–397, 2003.

QUEIROZ, H. M. et al. Science of the Total Environment The Samarco mine tailing disaster : A possible time-bomb for heavy metals contamination ? **Science of the Total Environment**, v. 637–638, p. 498–506, 2018.

RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents : A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 70–80, 2010.

RICO, M. et al. Reported tailings dam failures A review of the European incidents in the worldwide context. **Journal os Hazardous Materials**, v. 152, n. March 2006, p. 846–852, 2008.

RONQUIM, C. C. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. **Embrapa**, 2010.

ROSIÈRE, C. A.; JR, F. C. Itabiritos e minérios de ferro de alto teor do quadrilátero ferrífero - uma visão geral e discussão. **Geonomos**, v. 8, n. 2, p. 27–43, 2000.

RYTWO, G. et al. Adsorption of fast green and erythrosin-B to montmorillonite modified with crystal violet. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 84, p. 225–231, 2006.

RYTWO, G.; RUIZ-HITZKY, E. Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite Enthalpies of adsorption of dyes to montmorillonite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 71, p. 751–759, 2003.

RYTWO, G.; RUIZ HITZKY, E. Enthalpies of Adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite Enthalpies of adsorption of dyes to montmorillonite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 71, p. 751–759, 2003.

SAKIN OMER, O. et al. Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017.

SAMARCO. Samarco, Processo Produtivo - Samarco Mineração S.A. **<http://relatoweb.com.br/samarco/www/pt/processo-produtivo.html> Acesso 15/10/2017.**, 2017.

SAMPAIO, J. A.; DA LUZ, A. B.; LINS, F. F. **usinas-de-beneficios-de-minerios-do-brasil_Part1.pdf**. [s.l.] CETEM, 2001.

SANTOS, H. G. et al. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2013.

SANTOS, H. G. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. **Embrapa**, 2013.

SANTOS, R. D. et al. **Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2015.

SARTORI, R. A. et al. ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM PARTÍCULAS DE ARGILOMINERAIS: ANÁLISE DOS TAMANHOS DAS PARTÍCULAS. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 584–588, 2011.

SAVANT, N. K. Simplified methylene blue method for rapid determination of cation exchange capacity of mineral soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 25, n. 19–20, p. 3357–3364, 1994.

SCHOENBERGER, E. Environmentally sustainable mining : The case of tailings storage facilities. **Resources Policy**, v. 49, p. 119–128, 2016.

SCOTTI, R. et al. Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO2 e SiO2/TiO2: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 208–212, 2006.

SEGURA, F. R. et al. Potential risks of the residue from Samarco ’s mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). **Environmental Pollution**, v. 218, p. 813–825, 2016.

SEKI, Y.; YURDAKO, K. Adsorption of Promethazine hydrochloride with KSF Montmorillonite. **Adsorption**, v. 12, p. 89–100, 2006.

SILVA, S. G.; NÓBREGA, J. A.; ROCHA, F. R. P. Exploiting Mn (III)/ EDTA complex in a flow system with solenoid micro-pumps coupled to long pathlength spectrophotometry for fast manganese determination. **Microchemical Journal**, v. 98, n. 1, p. 109–114, 2011.

SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., STANLEY, R. . Fundamentos da Química Analítica. 2007.

SOBRAL, L. F. et al. Guia Prático para Interpretação de Resultados de Análises de Solo. **Embrapa**, 2015.

STUMM, W.; MORGAN, J. . **Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters**. New York: Wiley-Interscience Publication, 1981.

TAFULO, P. A. R.; QUEIRÓS, R. B. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy On the “ concentration-driven ” methylene blue dimerization. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 73, p. 295–300, 2009.

TAYLOR, R. K. Cation exchange in clays and mudrocks by methylene blue. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology**, v. 35, n. 4, p. 195–207, 1985.

TOLEDO, T. V. et al. Remoção De Cromo (Vi) De Soluções Aquosas Utilizando O Compósito Magnético Calcinado Hidrotalcita- Óxido De Ferro: Estudo Cinético E De Equilíbrio Termodinâmico. **Quimica Nova**, v. 36, n. 3, p. 419–425, 2013.

USACHEVA, M. N.; TEICHERT, M. C.; BIEL, M. A. The role of the methylene blue and toluidine blue monomers and dimers in the photoinactivation of bacteria. **Journal of Photochemistry and Protobiology B: Biology**, v. 71, p. 87–98,

2003.

USEPA. **Method 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. [s.l: s.n.].

VASCONCELLOS, A. et al. Variáveis relacionadas à estabilidade de complexos organo-minerais em solos tropicais e subtropicais brasileiros. **Ciência Rural**, v. 37, n. 5, p. 1301–1307, 2007.

WANDERLEY, L. J.; MILANEZ, B.; PINTO, R. G. Desastre da samarco/vale/ bhp no vale do rio doce: aspectos econômicos, políticos e socioambientais. **Ciência e Cultura**, n. 4, p. 30–35, 2016.

WANG, C. et al. Adsorption behavior of lead on aquatic sediments contaminated with cerium dioxide nanoparticles *. **Environmental Pollution**, v. 219, p. 416–424, 2016.

WANG, S.; ZHU, Z. H. Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 946–952, 2006.

WU, Y. et al. Adsorption of Copper Ions and Methylene Blue in a Single and Binary System on Wheat Straw. **J. Chem. Eng. Data**, n. Ii, p. 3229–3234, 2009.

YU, T. R. **Chemistry of Variable Charge Soils**. New York: Oxford University Press, 1997.

YUKSELEN, Y.; KAYA, A. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. **Engineering Geology**, v. 102, n. 1–2, p. 38–45, 2008.

ZAMPIER, L. M. Desenvolvimento de métodos analíticos baseadoes na análise por imagens digitais para determinação de ozônio e hipoclorito em águas. **Dissertação mestrado (UFV)**, 2017.

ZAYED, A. M. et al. Applied Clay Science Insights on the role of organic matters of some Egyptian clays in methyl orange adsorption : Isotherm and kinetic studies. **Applied Clay Science**, v. 166, n. September, p. 49–60, 2018.