



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS, TECNOLOGIA E SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

Isabel Conceição De Brida

Utilização de geopolímero à base de cinza da casca de arroz e resíduo cerâmico para redução da acidez, remoção de Fe e Mn e da toxicidade em drenagem ácida de mina

Araranguá

2022

Isabel Conceição De Brida

Utilização de geopolímero à base de cinza da casca de arroz e resíduo cerâmico para redução da acidez, remoção de Fe e Mn e da toxicidade em drenagem ácida de mina

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

Orientador: Prof. Reginaldo Geremias, Dr.

Coorientadores: Prof^a Tatiana Pineda Vásquez, Dra.; Prof. Carlyle T. Bezerra de Menezes, Dr.

Araranguá

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

De Brida, Isabel Conceição

Utilização de geopolímero à base de cinza da casca de arroz e resíduo cerâmico para redução da acidez, remoção de Fe e Mn e da toxicidade em drenagem ácida de mina / Isabel Conceição De Brida ; orientador, Reginaldo Geremias, coorientador, Tatiana Pineda Vásquez, 2022.
140 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, , Programa de Pós-Graduação em , Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. . 2. Drenagem ácida de mina. 3. Geopolímero. 4. Adsorção de H₃O⁺, Fe e Mn. 5. Toxicidade. I. Geremias, Reginaldo. II. Vásquez, Tatiana Pineda. III. Menezes, Carlyle T. Bezerra de IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em . V. Título.

Isabel Conceição De Brida

Utilização de geopolímero à base de cinza da casca de arroz e resíduo cerâmico para redução da acidez, remoção de Fe e Mn e da toxicidade em drenagem ácida de mina

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Reginaldo Geremias, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^a Ana Elisa Casas Botero, Dra.
Universidad Pontifica Bolivariana

Prof. Luciano Vitali, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^a Maria Ángeles Lobo Recio, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Energia e Sustentabilidade.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Documento assinado digitalmente
Tiago Elias Allievi Frizon
Data: 25/04/2022 22:04:09-0300
CPF: 040.713.309-70
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>



Documento assinado digitalmente
Reginaldo Geremias
Data: 25/04/2022 20:35:04-0300
CPF: 719.141.379-49
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Reginaldo Geremias, Dr.
Orientador



Documento assinado digitalmente
Tatiana Gisset Pineda Vasquez
Data: 26/04/2022 10:54:45-0300
CPF: 059.186.847-43
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof^a Tatiana Pineda Vásquez, Dra.
Coorientadora

CARLYLE TORRES
BEZERRA DE

Assinado de forma digital por
CARLYLE TORRES BEZERRA DE
MENEZES:21498024491

MENEZES:21498024491
Dados: 2022.04.25 19:26:57-0300

Prof. Carlyle T. Bezerra de Menezes, Dr.
Coorientador

Araranguá, 2022

À Região Carbonífera do Estado de Santa Catarina, afetada pela atividade mineradora.

AGRADECIMENTOS

Pelos caminhos sublimes da arte, elevamos-nos à face de Deus, que é o amor.

Ao Prof. Dr. Reginaldo Geremias, por me orientar semanalmente, e por longos períodos, durante toda a caminhada para a realização deste trabalho, muito obrigada!

À profa. Dra. Tatiana Pineda Vásquez, por compartilhar o seu conhecimento, o que foi fundamental para a realização do presente trabalho, muito obrigada!

Ao Prof. Dr. Carlyle T. Bezerra de Menezes, pela relevante contribuição à melhoria da qualidade deste trabalho, muito obrigada!

Aos professores que participaram da banca de qualificação, em especial, à Profa. Dra. Maria Ángeles Lobo Recio, pela relevante contribuição acrescentada a este trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade da Universidade Federal de Santa Catarina, pelo apoio ao longo desses anos.

À Profa. Dra. Cláudia Weber, por me ajudar a seguir o percurso certo!

À Profa. Dra. Kátia Madruga, pelas excelentes aulas, das quais tenho saudades!

Aos colegas da turma de mestrado, conviver com vocês tornou essa experiência mais gratificante.

À Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), pelo suporte laboratorial.

Ao IPAT e também ao SENAI, pelo auxílio na execução do trabalho.

Aos meus pais, José Carlos e Marta, pelo incentivo aos estudos.

Ao meu noivo, Gabriel, pelo companheirismo.

À FAPESC, pelo fomento disponibilizado à pesquisa.

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade de cursar uma pós-graduação de excelência.

*Derramo-me em lágrimas, sou o Rio Mãe Luzia.
Eu era perfumado e puro
Minhas correntezas levavam alegria.*

*Mesmo no dia turbulento e escuro
Festejava alegre a natureza.
Se deliciava toda a criação
Eu era cheio de riqueza
Ninguém me desprezava não.*

*Socorro! Hoje é meu grito.
Minha casa está suja e amarelada
Sou feio, pouco tenho de bonito.
Sociedade, a beleza pode ser recuperada.*

RESUMO

Drenagem ácida de mina (DAM), cinzas de casca de arroz (CCA) e resíduos cerâmicos (RC) são contaminantes ambientais comumente gerados na região Sul de Santa Catarina. O objetivo principal dessa pesquisa foi analisar o potencial de redução da acidez, toxicidade e remoção de H_3O^+ , Fe e Mn presentes em DAM, utilizando geopolímero à base de cinza da casca de arroz e resíduo cerâmico (CCA-RC) como adsorvente, bem como avaliar os parâmetros cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos envolvidos neste processo. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelaram que o geopolímero apresentou superfície heterogênea, baixa porosidade, além de estruturas aciculares. Os espectros obtidos pelo Sistema de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) demonstraram a presença majoritária de Si e Al, além de Fe e Mn, o que poderia estar associado à capacidade do geopolímero em adsorver os metais em estudo. Os testes de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) destacaram a presença de SiO_2 e Al_2O_3 como óxidos majoritários presentes no geopolímero, os quais poderiam estar envolvidos na adsorção de H_3O^+ , Fe e Mn. A técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) constatou a presença de grupos carbonatos no espectro do geopolímero GIN, sugerindo a existência do mineral Termonatrita. As análises de Difratometria de Raios X (DRX) indicaram a Termonatrita e Quartzo como as principais fases cristalinas, além da presença de aluminossilicatos amorfos na composição da matriz geopolimérica. A drenagem ácida de mina não tratada apresentou elevada acidez (pH = 2,20), expressiva concentração de Fe ($1.208,40 \text{ mg L}^{-1}$) e Mn ($15,65 \text{ mg L}^{-1}$) e toxicidade aguda em microcrustáceos *Daphnia magna* (Fator de Diluição - FDD = 64), cujos valores estavam em desacordo com a legislação vigente. Na avaliação do efeito da dosagem do adsorvente foi constatado que a melhor dosagem foi de 30 g L^{-1} , uma vez que promoveu a elevação do pH para 9,0 e reduziu as concentrações finais de Fe (15 mg L^{-1}) e Mn ($0,16 \text{ mg L}^{-1}$) para valores indicados pela legislação, além de diminuir a toxicidade (FDD = 32). No estudo da cinética de adsorção de H_3O^+ , Fe e Mn, constatou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais, o que indica, possivelmente, que o processo de sorção de íons é governado por quimissorção. A capacidade de adsorção (q_e) pelo geopolímero foi de $0,21033 \text{ mmol g}^{-1}$ para H_3O^+ , 40 mg g^{-1} para Fe e $0,509 \text{ mg g}^{-1}$ para Mn. Os testes de isoterma e termodinâmica de adsorção de H_3O^+ demonstraram que o modelo de isoterma de Freundlich apresentou melhor ajuste dos dados experimentais de equilíbrio. Os testes de isoterma e termodinâmica de adsorção de Fe e Mn demonstraram que o modelo de isoterma de Temkin apresentou melhor ajuste dos dados experimentais de equilíbrio. A capacidade máxima de adsorção de H_3O^+ foi de $0,546 \text{ mmol g}^{-1}$, de Fe foi de $35,33 \text{ mg g}^{-1}$ e de Mn foi de $0,457 \text{ mg g}^{-1}$. Os valores negativos da energia livre de Gibbs de H_3O^+ ($\Delta G^\circ = -35.407,47 \text{ J mmol}^{-1}$), de Fe ($\Delta G^\circ = -27.340,8 \text{ J mg}^{-1}$) e Mn ($\Delta G^\circ = -38.248,5 \text{ J mg}^{-1}$) e do parâmetro de equilíbrio (R_L), indicam que o processo de adsorção pelo geopolímero é exergônico, espontâneo e favorável. Conclui-se que o uso do adsorvente com base em cinzas da casca de arroz e resíduos cerâmicos se mostra como uma relevante alternativa para o tratamento de drenagem ácida de mina, bem como para a valoração de resíduos industriais, com consequente preservação do meio ambiente.

Palavras-chave: Drenagem ácida de mina. Geopolímero. Adsorção de H_3O^+ , Fe e Mn. Toxicidade.

ABSTRACT

Acid mine drainage (AMD), rice husk ash (RHA) and ceramic residues (CR) are environmental contaminants commonly generated in the southern region of Santa Catarina. The main objective of this research was to analyze the potential for acidity reduction, toxicity and removal of H_3O^+ , Fe and Mn present in DAM, using geopolymer based on rice husk ash and ceramic residue (CCA-RC) as adsorbent, as well as to evaluate the kinetic, isothermal and thermodynamic parameters involved in this process. Analysis by Scanning Electron Microscopy (SEM) revealed that the geopolymer had a heterogeneous surface, low porosity, and acicular structures. The spectra obtained by the Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy System (EDS) showed the majority presence of Si and Al, in addition to Fe and Mn, which may be associated with the ability of the geopolymer to adsorb the metals under study. The X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) tests stand out for the presence of SiO_2 and Al_2O_3 as the major ones present in the geopolymer, which may be involved in the adsorption of H_3O^+ , Fe and Mn. The Four-Carbon Spectroscopic Transformation Infrared technique did not detect the presence of GIN geopolymer groups, suggesting the existence of the mineral Thermonatrite. The X-Ray Diffractometry (XRD) samples indicate Thermonatrite and Quartz as the main crystalline phases, in addition to the presence of amorphs in the composition of the geopolymer matrix. Mine drainage did not show a high degree of purity (pH = 2.20), expressive of Fe ($1,208.40 \text{ mg L}^{-1}$) and Mn (15.65 mg L^{-1}) and acute toxicity in microcrustaceans (*Daphnia magna* Dilution Factor - FDd = 64), whose values were in disagreement with current legislation. When evaluating the effect of the adsorbent dosage, it was found that the best dosage was 30 g L^{-1} , as it promoted an increase in pH to 9.0 and reduced the final concentrations of Fe (15 mg L^{-1}) and Mn (0.16 mg L^{-1}) for values indicated by legislation, in addition to reducing toxicity (FDd = 32). In the study of the adsorption kinetics of H_3O^+ , Fe and Mn, it was found that the pseudo-second order model provided the best fit of the experimental data, which possibly indicates that the ion sorption process is governed by chemisorption. The adsorption capacity (q_e) by the geopolymer was $0.21033 \text{ mmol g}^{-1}$ for H_3O^+ , 40 mg g^{-1} for Fe and 0.509 mg g^{-1} for Mn. The H_3O^+ adsorption isotherm and thermodynamic tests showed that the Freundlich isotherm model presented a better fit of the equilibrium experimental data. The isotherm and thermodynamics tests of Fe and Mn adsorption showed that the Temkin isotherm model presented the best fit of the equilibrium experimental data. The maximum adsorption capacity of H_3O^+ was $0.546 \text{ mmol g}^{-1}$, Fe was 35.33 mg g^{-1} and Mn was 0.457 mg g^{-1} . The negative values of the Gibbs free energy of H_3O^+ ($\Delta G^\circ = -35,407.47 \text{ J mmol}^{-1}$), of Fe ($\Delta G^\circ = -27,340.8 \text{ J mg}^{-1}$) and Mn ($\Delta G^\circ = -38,248.5 \text{ J mg}^{-1}$) and the equilibrium parameter (RL), indicate that the adsorption process by the geopolymer is exergonic, spontaneous and favorable. It is concluded that the use of adsorbent based on rice husk ash and ceramic residues is shown as a relevant alternative for the treatment of acid mine drainage, as well as for the valorization of industrial residues, with consequent preservation of the environment.

Keywords: Acid mine drainage. Geopolymer. Adsorption of H_3O^+ , Fe and Mn. Toxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Balanço energético nacional 2019	25
Figura 2 – Drenagem ácida de mina e resíduos estéreis	28
Figura 3 - Origem do rio Araranguá	30
Figura 4 - Descarte inadequado de cinza de casca de arroz em margem de rodovia.....	33
Figura 5 - Cinza de casca de arroz.....	34
Figura 6 - Algumas aplicações da cinza da casca de arroz	35
Figura 7 - Fluxograma genérico do processo cerâmico	36
Figura 8 - Resíduo de telha no depósito de uma indústria cerâmica	37
Figura 9 - Modelo conceitual para geopolimerização	51
Figura 10 - Ilustração da síntese de geopolímeros utilizando ativador alcalino	52
Figura 11 - Adsorção e dessorção de íons metálicos na superfície de geopolímero.....	53
Figura 12 - Modelo estrutural de geopolímero para uma relação Si/Al de 2,81.....	54
Figura 13 - Geopolímeros sintetizados com CTAB	56
Figura 14 - Processo de adsorção	59
Figura 15 - Diagrama de Log C versus pH para Fe (III)	66
Figura 16 - Diagrama de Log C versus pH para Mn (II)	66
Figura 17 - Diagrama de equilíbrio E-pH para o sistema Fe-H ₂ O a 25 °C, considerando como substâncias sólidas apenas Fe, Fe ₃ O ₄ e Fe ₂ O ₃	68
Figura 18 - Diagrama de equilíbrio E-pH para o sistema Fe-H ₂ O a 25 °C, considerando como substâncias sólidas apenas Fe, Fe(OH) e Fe(OH) ₃	68
Figura 19 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Mn-H ₂ O a 25 °C	68
Figura 20 - Solubilidade teórica dos íons metálicos em função do pH	70
Figura 21 - Fluxograma das principais etapas e parâmetros da pesquisa	73
Figura 22 - Geopolímero à base de cinza da casca de arroz e resíduo cerâmico.....	75
Figura 23 - Coleta da drenagem ácida de mina	76
Figura 24 - <i>Daphnia magna</i>	76
Figura 25 - Micrografias dos geopolímeros GIN e GTD	82
Figura 26 - Imagem MEV e o espectro de EDS do geopolímero <i>in natura</i>	85
Figura 27 - Imagem MEV e o espectro de EDS do geopolímero após tratamento da DAM....	85
Figura 28 - Mapas químicos da distribuição e percentagem dos elementos Fe e Mn na amostra GTD.....	87
Figura 29 - Espectro de FTIR do geopolímero GIN.....	91

Figura 30 - Espectro de FTIR do geopolímero GTD.....	91
Figura 31 - Difratograma de raios-x para amostra GIN	94
Figura 32 - Difratograma de raios-x para amostra GTD	94
Figura 33 - pH da DAM em função da dosagem do geopolímero.....	100
Figura 34 - Remoção de Fe e Mn em função da dosagem do geopolímero	101
Figura 35 - Capacidade de adsorção de Fe em função da dosagem do geopolímero	101
Figura 36 - Capacidade de adsorção de Mn em função da dosagem do geopolímero.....	102
Figura 37 - Capacidade de adsorção de H_3O^+ em função da dosagem do geopolímero.....	102
Figura 38 - Cinética de adsorção de H_3O^+ pelo polímero	105
Figura 39 - Linearização da equação de pseudo-segunda ordem para adsorção de H_3O^+	106
Figura 40 - Cinética de adsorção de Fe pelo geopolímero	107
Figura 41 - Linearização da equação de pseudo-segunda ordem para adsorção de Fe	108
Figura 42 - Cinética de adsorção de Mn pelo geopolímero.....	109
Figura 43 - Linearização da equação de pseudo-segunda ordem para adsorção de Mn.....	110
Figura 44 - Linearização da isoterma de adsorção de H_3O^+ segundo o modelo de Freundlich....	111
Figura 45 - Linearização da isoterma de adsorção de Fe segundo o modelo de Temkin.....	112
Figura 46 - Linearização da isoterma de adsorção de Mn segundo o modelo de Temkin.....	114

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Geopolímeros e suas unidades moleculares	49
Quadro 2 - Comparação entre adsorção física e química	59
Quadro 3 - Limites máximos de toxicidade aguda (FDd) para microcrustáceos <i>Daphnia magna</i> previstos pela Portaria 017/2002 da Fatma.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estudos de adsorção de metais pesados em DAM usando diferentes adsorventes .	48
Tabela 2 - A composição química das cinzas brutas e do geopolímero sintetizado	55
Tabela 3 - Composição elementar do geopolímero <i>in natura</i> por EDS	85
Tabela 4 - Composição elementar do geopolímero após tratamento da DAM por EDS.....	85
Tabela 5 - Composição de óxidos do GIN e do GTD.....	88
Tabela 6 - Valores obtidos de pH e metais Fe e Mn em DAM.....	98
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos de adsorção de H_3O^+	106
Tabela 8 - Parâmetros cinéticos de adsorção de Fe	108
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos de adsorção de Mn.....	109
Tabela 10 - Parâmetros de adsorção de H_3O^+ segundo os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Temkin	111
Tabela 11 - Parâmetros de adsorção de Fe segundo os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Temkin.....	112
Tabela 12 - Parâmetros de adsorção de Mn segundo os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Temkin.....	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMREC	Associação dos Municípios da Região Carbonífera
ATR	Refletância Total Atenuada
BHE	Barreira Hematoencefálica
CCA	Cinza da Casca de Arroz
CEPCAN	Comissão Executiva do Plano do Carvão Nacional
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CSN	Companhia Siderúrgica Nacional
CTAB	Brometo de Cetil Trimetilamônio
DAM	Drenagem Ácida de Mina
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
DRX	Difratometria de Raios X
EDS	Sistema de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
FAD	Flotação por Ar Dissolvido
FAPESC	Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina
FATMA	Fundação do Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina
FDd	Fator de Diluição
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GIN	Geopolímero <i>In Natura</i>
GTD	Geopolímero Após Tratamento da DAM
GYP-CIX	Processo de Troca Iônica de Leito Fluidizado
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente
IPAT	Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas
IST	Instituto Senai de Tecnologia
LAEC	Laboratório de Análises e Ensaio de Carvão
LMA	Laboratório de Materiais Avançados
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
N-A-S-H	Gel de Aluminato de Sódio Hidratado
OF	Osmose Frontal
OR	Osmose Reversa
RC	Resíduo Cerâmico
R _L	Parâmetro de Equilíbrio

SATC	Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
SIECESC	Sindicato da Indústria da Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina
SL	Sedimentação Lamelar
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense
USITESC	Usina Termelétrica do Sul Catarinense

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG°	Variación de Energia Livre de Gibbs
ΔH°	Variación de Entalpia
ΔS°	Variación de Entropia
C°	Graus Celsius
K	Kelvin
Θ	Teta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	22
2.1	OBJETIVO GERAL	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1	MINERAÇÃO DE CARVÃO NO SUL DE SANTA CATARINA	23
3.2	DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM) E SEUS IMPACTOS AMBIENTAIS NEGATIVOS	26
3.3	RIZICULTURA E GERAÇÃO DE CINZA DA CASCA DE ARROZ (CCA)....	31
3.4	A ATIVIDADE CERÂMICA E RESÍDUOS ASSOCIADOS	35
3.5	SISTEMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA MINERAÇÃO E DE ÁGUAS IMPACTADAS.....	38
3.6	USO DE GEOPOLÍMEROS NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS E EFLUENTES DA MINERAÇÃO	49
3.7	PROCESSOS DE ADSORÇÃO.....	58
3.8	DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO PARA ESPÉCIES METÁLICAS EM SOLUÇÃO AQUOSA.....	65
3.9	DIAGRAMA EM MEIO ÁCIDO	69
3.10	PADRÕES DE LANÇAMENTO E DE TOXICIDADE DE EFLUENTES PREVISTOS NA LEGISLAÇÃO	71
4	METODOLOGIA.....	73
4.1	MATERIAIS.....	73
4.1.1	Geopolímero CCA/RC.....	74
4.1.2	Drenagem ácida de mina de carvão (DAM)	75
4.1.3	<i>Daphnia magna</i> Straus	76
4.2	ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DO ADSORVENTE GEOPOLIMÉRICO.	77
4.2.1	Análise morfológica	77
4.2.2	Análise química por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX).....	77
4.2.3	Análise química por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	78
4.2.4	Análise de fases por difratometria de raios X (DRX).....	78
4.3	ANÁLISE DA DAM	78

4.4	AVALIAÇÃO DO EFEITO DA DOSAGEM DO ADSORVENTE	79
4.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE Fe, Mn E H_3O^+	80
4.6	ISOTERMA E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DE Fe, Mn E H_3O^+	80
4.7	TESTE DE TOXICIDADE EM <i>Daphnia magna</i>	81
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82
5.1	ANÁLISE DO ADSORVENTE GEOPOLIMÉRICO CCA-RC	82
5.1.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)	82
5.1.2	Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)	87
5.1.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	90
5.1.4	Difratometria de raios X (DRX)	93
5.2	ANÁLISE DA DAM	98
5.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	99
5.3.1	Avaliação do efeito da dosagem do adsorvente	100
5.3.2	Cinética de adsorção de H_3O^+.....	104
5.3.3	Cinética de adsorção de Fe.....	106
5.3.4	Cinética de adsorção de Mn.....	108
5.3.5	Isoterma e termodinâmica de adsorção de H_3O^+.....	110
5.3.6	Isoterma e termodinâmica de adsorção de Fe.....	112
5.3.7	Isoterma e termodinâmica de adsorção de Mn	113
5.4	TOXICIDADE AGUDA EM <i>Daphnia magna</i>	114
6	CONCLUSÃO E FUTURAS INVESTIGAÇÕES	117
	REFERÊNCIAS.....	120
	ANEXO A – Reações e equações de equilíbrio para o sistema Fe-H₂O a 25°C, considerando como sólidas as substâncias Fe, Fe₃O₄ e Fe₂O₃ e Fe, Fe(OH)₂ e Fe(OH)₃.....	136
	ANEXO B – Reações e equações de equilíbrio para o sistema Mn-H₂O a 25°C	138

1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral é um combustível fóssil usado para a geração de eletricidade em quase todo o mundo. A extração e beneficiamento de carvão é uma das atividades econômicas da região Sul de Santa Catarina, sendo que atualmente, não apresenta mais a mesma importância que obteve no passado. O Estado contribui com 41,2 % do que é produzido no Brasil, atrás apenas do Rio Grande do Sul, que detém as maiores jazidas (WEILER, 2020).

Por outro lado, essa mesma atividade econômica foi responsável por severos impactos socioambientais nas regiões em que está inserida, com passivos ambientais, ainda nos dias atuais, e que se estendem até às regiões estuarinas (MENEZES; WATERKEMPER, 2009; MENEZES *et al.*, 2019).

No entanto, o processo é altamente poluidor, uma vez que são gerados efluentes ácidos e rejeitos piritosos. A produção e circulação de fluxos ácidos em áreas de despejo de resíduos danificam a vegetação, contaminam os rios, além de causar sérios danos à saúde da população local, como o aumento na incidência de doenças do aparelho respiratório (CASTILHOS, 2011). Dentre os efluentes gerados na atividade carbonífera está a drenagem ácida de mina (DAM), a qual é caracterizada, principalmente, por apresentar elevada acidez, baixo pH ($\text{pH} < 3$) e expressiva concentração de metais, com destaque para Fe e Mn. Trata-se de um dos mais graves impactos ambientais associados à atividade de mineração, uma vez que é capaz de provocar impactos ambientais negativos em matrizes abióticas e bióticas (PAVEI, 2007). Esses impactos ambientais estão associados, em grande parte, aos passivos ambientais deixados, historicamente, pelas atividades de mineração de carvão ao longo de mais de 100 anos. Apesar das empresas do setor terem sido condenadas em uma Ação Civil Pública - ACP do Carvão - os danos ambientais, especialmente, sobre os recursos hídricos regionais, ainda persistem em todas as principais bacias hidrográficas da região (VIRTUOSO; MENEZES, 2020).

A indústria cerâmica também representa um grande polo econômico no sul do Estado de Santa Catarina, com uma produção mensal em torno de 7,1 milhões de metros quadrados em pisos e azulejos. A extração da argila como matéria-prima pode causar profundas alterações na área em que ela é retirada, como erosão e modificação da paisagem, caso o processo seja efetuado sem conservação do solo e a recuperação do mesmo de forma paralela à extração. Desta forma, na atividade de extração mineral, devem ser adotados pelas empresas procedimentos, de maneira que a atividade de lavra seja realizada de forma paralela e articulada com a recomposição do solo e recuperação ambiental, conforme estabelecidos pelos órgãos ambientais.

No processo produtivo, efluentes líquidos e resíduos sólidos podem ser gerados com características tóxicas ou concentrações de metais acima dos limites estabelecidos pela legislação, ocasionando diferentes consequências ambientais (OLIVEIRA; HOTZA, 2015). No processo cerâmico, aproximadamente, 30% dos materiais se tornam resíduos, que são depositados diretamente em aterros. Estes resíduos são compostos, basicamente, de alumina e sílica (ROSSI *et al.*, 2017; SUN *et al.*, 2013).

Ainda, Santa Catarina é o segundo maior produtor de arroz do país, com um total de 8.000 empresas dedicadas a esta atividade econômica. A rizicultura gera expressiva quantidade de resíduos, com destaque para as cascas de arroz. Devido ao seu baixo custo e alto poder calorífico, a casca de arroz é, atualmente, considerada como biomassa e pode substituir a madeira para a produção de calor e eletricidade. No Estado, as cascas são utilizadas como combustível pela própria indústria da rizicultura para a secagem e parboilização do cereal. Entretanto, as empresas são principalmente de pequeno porte e não possuem processos adequados para aproveitamento e descarte das cinzas, que são depositadas em terrenos baldios ou lançadas em cursos d'água, comprometendo a qualidade dos ambientes impactados (FERNANDES *et al.*, 2015).

Dessa forma, pesquisas voltadas a processos de tratamento de drenagem ácida de mina, bem como de valoração de resíduos da indústria cerâmica e rizicultura são importantes demandas na região sul catarinense, para minimizar os efeitos negativos sobre o meio ambiente.

Em geral, o tratamento de DAM é feito através de uma pré-correção de pH, com posterior utilização de resinas iônicas, colunas de filtração, processos de adsorção, coagulação, floculação e flotação para remoção de íons metálicos. Contudo, estes processos demandam elevados recursos financeiros, fazendo-se necessária a busca por novas tecnologias de tratamento, utilizando-se materiais de baixo custo e com melhor capacidade de remoção dos poluentes (ALBUQUERQUE *et al.*, 2012; MENEZES *et al.*, 2011; RUBIO; OLIVEIRA; SILVA, 2010; VOLPATO *et al.*, 2020).

Os geopolímeros são considerados econômicos e inovadores no contexto de remoção da poluição orgânica da água e do ar. O desempenho catalítico deles está intimamente ligado à sua composição, microestrutura e método de preparação. Os geopolímeros podem ser fabricados por meio de minerais naturais/sintéticos de aluminossilicato ou de subprodutos/resíduos industriais (ex: metacaulim, cinzas volantes, escórias, lama vermelha, areia, casca de arroz, argila ou uma combinação destes) misturados com uma solução alcalina ativadora como hidróxido de sódio/potássio e etc (ASIM *et al.*, 2019; BAI; COLOMBO, 2018).

Entre os materiais sorventes alternativos, a cinza da casca de arroz (CCA) assume uma elevada importância, uma vez que permite o desenvolvimento de materiais de baixo custo, a partir de resíduos agrícolas ou industriais. Uma das principais utilizações da CCA, refere-se ao seu uso na agricultura em função da presença de sílica em sua composição (SANDHU; SIDDIQUE, 2017). Nesse contexto, trabalhos na literatura têm descrito o uso da técnica de adsorção para tratamento de DAM e de águas impactadas por efluentes da mineração de carvão na região sul catarinense. Chockalingam e Subramanian (2006) constataram expressiva remoção de ferro, zinco e cobre em DAM utilizando cascas de arroz. Jeremias, Pineda-Vásquez e Lobo-Recio (2018) observaram a eficiência de remoção dos íons Fe, Al e Mn e da acidez em águas fluviais contaminadas pela DAM, utilizando cinzas da casca do arroz, obtidas por diferentes temperaturas de calcinação, como material adsorvente.

Recentemente, pesquisadores envolvidos na presente proposta de pesquisa prepararam e utilizaram um adsorvente geopolimérico constituído de cinza de casca de arroz associado com resíduo cerâmico, para remoção de Fe em água impactada por efluentes da mineração. A utilização de resíduos cerâmicos como constituintes do geopolímero foi decorrente da presença de alumina (Al_2O_3), a qual pode potencializar a ação adsorvente. Foi constatada a remoção de íons Fe superior a 90%. Os estudos demonstraram a presença de óxidos de metais (ex: SiO_2 , Na_2O , Al_2O_3 e etc.) na composição dos resíduos, sendo sugerido que os mesmos são capazes de atuar como adsorvente na remoção da acidez e íons metálicos. Por meio de modelos cinéticos e isotérmicos, também foi evidenciado que o processo ocorre por mecanismos de adsorção química e física (WESLER *et al.*, 2021).

Com base nos resultados promissores obtidos com uso do referido geopolímero, foi sugerido como continuidade dos estudos, o uso deste material adsorvente para o tratamento específico da DAM, antes de ser lançada em corpo hídrico receptor. Além disso, para uma melhor avaliação da possível capacidade de adsorção de íons na DAM, promovido pelo geopolímero em questão, foi proposto a execução do estudo dos fatores que influenciam neste processo, podendo-se citar o efeito da temperatura, o tempo de contato para o sistema alcançar o equilíbrio, a concentração dos íons, a quantidade de adsorvente e a quantidade adsorvida em função da concentração, empregando-se modelos cinéticos e de isoterma, além de parâmetros termodinâmicos. Estas proposições, portanto, também serviram de base para a definição do objeto de estudo da presente pesquisa.

A utilização de valores de referência de parâmetros físico-químicos e toxicológicos previstos na legislação contribui para a avaliação do potencial contaminante e da eficácia dos sistemas de tratamento de efluentes industriais, incluindo a DAM. Nesse contexto, pode-se

destacar a Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para a gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores. A mesma preconiza os valores de referência de diversos parâmetros, incluindo o intervalo de pH e as concentrações de metais em efluentes de qualquer fonte poluidora. Também pode-se destacar a Portaria nº 17, de 18 de abril de 2002 da Fundação do Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina (FATMA), a qual determina os limites máximos de toxicidade aguda para os microcrustáceos *Daphnia magna* quando expostos a efluentes de diferentes categorias. Portanto, aliando o monitoramento físico-químico com teste de toxicidade pode-se ter uma melhor caracterização ecotoxicológica de contaminação ambiental, provocada pelas drenagens ácidas, bem como, uma avaliação mais efetiva do processo de tratamento a ser proposta no presente trabalho.

A partir destes pressupostos, o presente trabalho teve como objetivo analisar o potencial de redução da acidez e da toxicidade, além da remoção de Fe e Mn em drenagem ácida de mina (DAM), utilizando geopolímero à base de cinza da casca de arroz associado a resíduo cerâmico (CCA-RC) como adsorvente. Este trabalho também propõe estudar os mecanismos envolvidos no processo de adsorção, por meio de modelos cinéticos e isotérmicos, além de parâmetros termodinâmicos.

A linha de pesquisa Impactos Ambientais do Setor Energético está inserida na área de concentração em Planejamento e Sustentabilidade do Setor Energético, do Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade (PPGES) da UFSC. Esta área contempla, dentre outros aspectos, estudos referentes às técnicas de avaliação, prevenção, contenção e remediação dos impactos ambientais causados pela extração dos recursos energéticos. Assim, o tema desta pesquisa é aderente ao PPGES, uma vez que propõe uma alternativa de remediação dadrenagem ácida de mina de carvão, responsável por impactar e poluir o solo e os recursos hídricos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar o potencial de redução da acidez, remoção de Fe, Mn e de toxicidade em drenagem ácida de mina (DAM), utilizando geopolímero à base de cinza da casca de arroz e resíduo cerâmico (CCA-RC) como adsorvente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Analisar o geopolímero por meio de sua microestrutura, porosidade, bem como sua composição química;
- b) Determinar os valores de pH e das concentrações de H_3O^+ , Fe e Mn na DAM, antes e após o tratamento com o geopolímero;
- c) Avaliar a redução de acidez, Fe e Mn da DAM tratada com o geopolímero e confrontar os dados obtidos com os previstos na legislação;
- d) Avaliar a toxicidade aguda da DAM não tratada e após o tratamento com o geopolímero, utilizando *Daphnia magna* como organismo bioindicador;
- e) Avaliar os parâmetros cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos dos testes efetuados de adsorção de H_3O^+ , Fe e Mn;
- f) Avaliar o potencial do geopolímero como alternativa de tratamento de drenagem ácida de mineração de carvão.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente seção descreve os fundamentos básicos do estado da arte das principais temáticas envolvidos nesta pesquisa, os quais servirão como subsídios aos procedimentos metodológicos, à discussão dos resultados obtidos e às conclusões observadas. Para este propósito, primeiramente, será efetuada uma breve descrição sobre as atividades carbonífera, rizicultura e cerâmica em Santa Catarina, bem como dos resíduos gerados em cada uma delas, com destaque para a DAM, CCA e RC. Em seguida, será descrito sobre os principais processos de tratamento de efluentes ácidos da mineração de carvão, com destaque para o processo de adsorção, utilizando geopolímero à base de CCA-RC para redução da acidez e remoção de íons metálicos. Posteriormente, serão apresentados os fundamentos envolvidos no processo de adsorção e os parâmetros cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos associados. Por fim, serão descritos sobre os parâmetros de toxicidade para avaliação da eficácia da remediação de DAM, especificamente, o uso de testes de toxicidade aguda em microcrustáceos e os valores de referência previstos na legislação.

3.1 MINERAÇÃO DE CARVÃO NO SUL DE SANTA CATARINA

A mineração de carvão adquiriu, historicamente, papel decisivo no desenvolvimento no Sul do Estado de Santa Catarina. A atividade experimentou períodos cíclicos que confrontam a relação economia-natureza-sociedade. Nesse cenário, estão a constituição sociocultural, a importância econômica e as preocupações pertinentes aos problemas socioambientais que, no tempo e no espaço, conferem à região uma realidade complexa (MENEZES; WATERKEMPER, 2009; MENEZES; CAROLA, 2011; MILIOLI; SANTOS; CITADINI-ZANETTE, 2009).

Notícias sobre o carvão catarinense são anteriores ao ano de 1828. Nesse tempo, o carvão situado no município de Lauro Muller, às margens dos rios Tubarão e Passa Dois era conhecido. O carvão mineral dessa localidade foi descoberto pelos tropeiros que faziam fretes entre as cidades de Laguna e Lages (HEIDEMANN, 1981).

A exploração do carvão nas jazidas de Santa Catarina, segundo Heidemann (1981), era uma atividade executada manualmente, no entorno do rio Tubarão e pouco rentável àquela época, por volta do ano de 1832, sendo que o maior entrave para a exploração das minas era a dificuldade de transporte.

A Estrada de Ferro Dona Teresa Cristina foi aberta ao tráfego em 1º de setembro de 1884. A ferrovia, construída para o transporte do carvão, teve grande influência na região, pois

era também um meio de transporte à população. Até então, as mercadorias eram conduzidas por via fluvial. Atualmente, a ferrovia limita-se ao transporte de carvão (HEIDEMANN, 1981).

Com a proclamação da república em 1889, o interesse pelas minas catarinenses ressurgiu. Assim, tornou-se necessário uma série de estudos técnicos para determinar a qualidade do carvão, a viabilidade de sua exploração e o espaço de sua ocorrência. Destacam-se os relatórios de Friedrich Sellow em 1827/1832, Alexandre Davidson em 1833, Augusto Kesting em 1837, Guilherme Baulierch em 1838, Júlio Parigot em 1839 e Israel Charles White em 1904 (LADWIG; DAGOSTIM, 2017).

O segundo impulso no desenvolvimento da exploração carbonífera no sul do estado aconteceu durante a Primeira Guerra Mundial (1914-1918), posto que a importação do carvão inglês esteve dificultada. Também devido aos estudos da comissão *White*, os quais concluíram que o carvão nacional poderia ser utilizado na indústria siderúrgica e, ainda, ao rápido avanço tecnológico e científico mundial (LADWIG; DAGOSTIM, 2017).

Na década de 40, o estado de Santa Catarina liderava a produção de carvão mineral no Brasil. A compra do carvão pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) era obrigatória. Mas depois da Segunda Guerra Mundial (1945), algumas siderúrgicas foram aos tribunais para derrubar essa obrigatoriedade, pois argumentavam que o carvão importado tinha um preço menor. Soma-se a isto, no início dos anos cinquenta, o uso predominante dos derivados de petróleo na navegação e nas ferrovias brasileiras. Tudo isso levou a uma nova crise do carvão nacional (BELOLLI; QUADROS; GUIDI, 2010).

Em 1953, Getúlio Vargas aprova o Plano do Carvão Nacional e, ao mesmo tempo, cria a Comissão Executiva do Plano do Carvão Nacional (CEPCAN). O plano tinha o propósito de conjugar as atividades de produção, beneficiamento, transporte e distribuição do carvão nacional, a fim de ampliar a produção, regular o seu fornecimento, reduzir os preços e melhorar sua condição como combustível e matéria-prima (MENEZES; CAROLA, 2011).

Menezes e Carola (2011) ressaltam um dos aspectos positivos da política carbonífera desenvolvida pela CEPCAN, sobretudo, no campo operário do sul do país. A Comissão Executiva do Plano do Carvão Nacional construiu e reformou escolas, hospitais e forneceu melhores condições de trabalho, o que permitiu solução de problemas fundamentais.

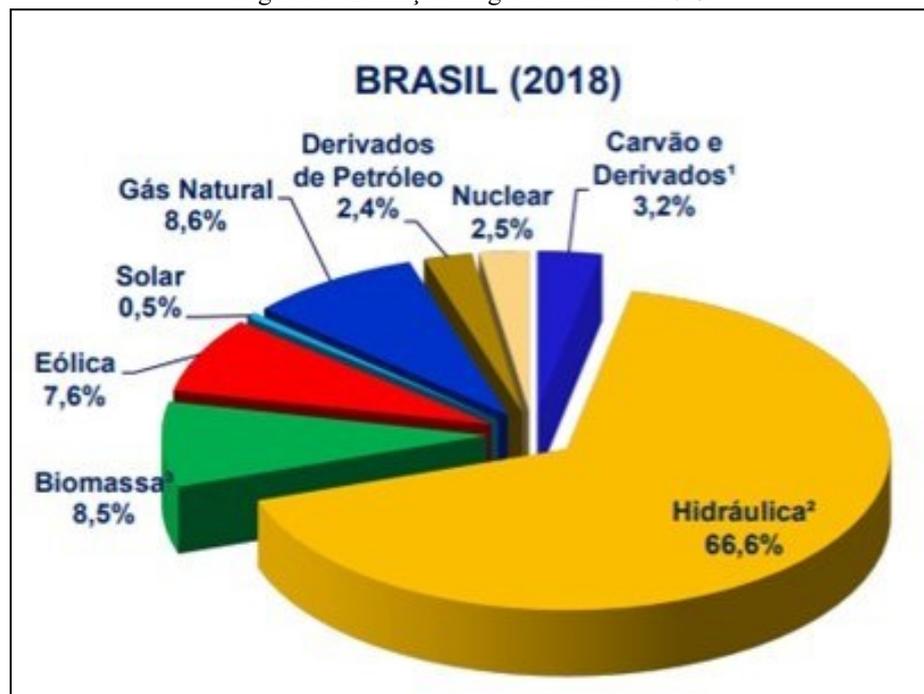
No contexto da crise do petróleo de 1970, percebe-se o aperfeiçoamento das empresas mineradoras e abertura de muitas unidades produtivas, principalmente no estado de Santa Catarina. Assim, novos mercados são identificados, notadamente as demandas de consumo nos setores industriais de cimento e cerâmica. Nesse período, a produção de carvão bruto passou de cerca de 5,5 milhões de toneladas, no início dos anos 70, a um pico de 24,6 milhões, em 1986 (MILIOLI, 2009).

Duas medidas tomadas pelo governo atingem o carvão, nos anos de 1989 e 1990: a) corte total dos subsídios e b) a desregulamentação do setor, tanto para o carvão energético quanto para o carvão metalúrgico. Aliado a isso, complicando ainda mais o cenário, as siderúrgicas brasileiras passam a comprar novamente o carvão importado, o que diminuiu a produção catarinense de carvão (MILIOLI, 2009).

O Sindicato da Indústria da Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina (SIECESC) teve papel fundamental ao pôr em prática uma série de ações, visando desenvolver a indústria diante do novo modelo do setor elétrico. Enquadram-se nestas ações, a inauguração da Usina Jorge Lacerda IV em Capivari de Baixo em 1997 e o incentivo à instalação de novas termelétricas, como por exemplo a Usina Termelétrica do Sul Catarinense (USITESC) (LADWIG; DAGOSTIM, 2017).

No Brasil, a participação do carvão sempre foi muito pequena, tanto na oferta de energia primária quanto na geração de energia elétrica. Grande parte do carvão consumido no país é do tipo metalúrgico, basicamente importado e utilizado na indústria, especialmente na siderurgia. O carvão nacional do tipo carvão vapor é majoritariamente (85%) destinado à produção de energia elétrica. No entanto, o Brasil detém a 10ª maior reserva do mundo, suficiente para atender a produção atual por mais de 500 anos (LADWIG; DAGOSTIM, 2017; BRASIL, 2007). A participação do carvão e derivados na matriz elétrica brasileira em 2018 representaram apenas 3,2%, de acordo com o Balanço Energético Nacional 2019, mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Balanço energético nacional 2019



Fonte: EPE (2019).

3.2 DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM) E SEUS IMPACTOS AMBIENTAIS NEGATIVOS

De acordo com a Resolução nº 001, de 23 de janeiro de 1986 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), impacto ambiental é qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante de atividades humanas que, direta ou indiretamente afetem: a saúde, a segurança e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; a qualidade dos recursos ambientais (CONAMA, 1986).

O impacto ambiental, positivo e/ou negativo causado pela atividade extrativa depende, exclusivamente, da ação antrópica. As ações mais simples em um processo de mineração, como exemplos, decapeamento, cortes, abertura de trincheira ou poços, causam grandes modificações no desenvolvimento da fauna e da flora (KOPEZINSKI, 2000).

Os impactos podem também ser classificados em função do tipo: impacto físico, químico ou biológico. Sob diversas condições climatológicas e geográficas, os contaminantes terão comportamentos biogeoquímicos distintos ao atingirem as águas, solo e ar, com ações sinérgicas ou antagônicas, atingindo o ser humano ou a biota em geral (CASTILHOS, 2011).

Kopezinski (2000) relaciona o impacto ambiental ao meio físico e o liga a características pertinentes ao meio, como o relevo, geologia, tipo de extração e de beneficiamento, os rejeitos formados, suas características químicas e formas de disposição. Associadas a estas características, ocorrem as seguintes implicações: destruição de solos superficiais férteis, desmatamento, alteração da paisagem, instabilização de encostas e terrenos, alteração de corpos d'água e de níveis freáticos, exposição de áreas aos fenômenos de erosão e assoreamento.

A atividade de extração, beneficiamento e uso de carvão mineral é capaz de provocar diversos impactos ambientais negativos. Dentre os mesmos, tem-se os impactos sobre a fauna e a flora, desestabilização de taludes, encostas e terrenos, mobilização de solos, alteração do lençol freático, assoreamento, erosão, poluição sonora, da água, do solo e do ar (UBALDO; SOUZA, 2008).

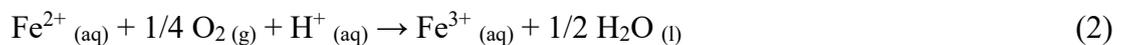
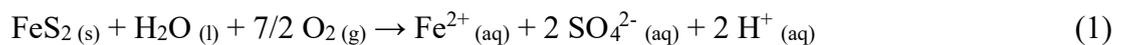
A contaminação dos rios, do solo e da atmosfera pelo processo de mineração ocorreu em praticamente todos os municípios da Associação dos Municípios da Região Carbonífera (AMREC), dentre eles: Criciúma, Rincão, Cocal do Sul, Forquilha, Içara, Lauro Muller, Morro da Fumaça, Nova Veneza, Orleans, Siderópolis, Treviso e Urussanga. Os principais rios da região estão poluídos e muitas áreas continuam estéreis e com o solo exposto (CÂMARA, 2011).

Os efeitos negativos do sistema abiótico e biótico no Sul de Santa Catarina, segundo De Luca e Gastaldon (1999), fizeram com que a região sul catarinense fosse enquadrada como a 14ª

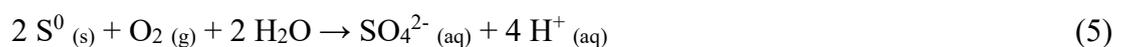
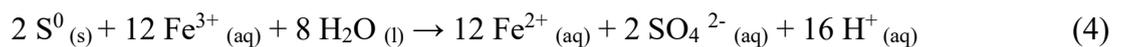
Área Crítica Nacional pelo Decreto nº 85.206, de 25 de setembro de 1980. Desde então, os problemas ambientais tornaram-se uma preocupação prioritária da região. De acordo com o Quarto Relatório de Monitoramento dos Indicadores Ambientais, divulgado pelo Ministério Público Federal em 2010, as áreas a céu aberto impactadas na Bacia Carbonífera Catarinense representam 2.900,69 hectares, com 3.134,95 hectares de depósitos de rejeitos e outros 155,95 hectares de depósitos de rejeitos em cava a céu aberto, totalizando 6.191,59 hectares (SANTA CATARINA, 2010).

A Drenagem Ácida de Mina (DAM) é o problema ambiental que mais preocupa a região carbonífera catarinense, especialmente devido à intensidade com que contamina solos e águas. A DAM é caracterizada pela expressiva acidez e baixo pH ($\text{pH} < 3$) e elevada concentrações em metais (ex: Fe, Mn, Al, Cu, Zn, Cd e etc.) e de sulfatos (PAVEI, 2007).

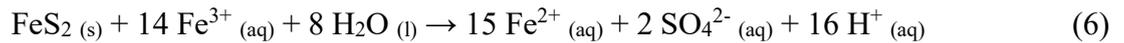
Segundo Simate e Ndlovu (2014), a pirita (FeS_2) está entre os principais minerais capazes de gerar a drenagem ácida de mina. Esta é formada a partir de uma sequência de mecanismos de oxidação dos sulfetos, na presença do oxigênio e também como resultado da atividade das bactérias acidófilas *Thiobacillus thiooxidans e ferrooxidans*, de acordo com as Reações 1, 2 e 3:



Nesta etapa do processo, se o pH for maior que 3, a oxidação do hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) começa a ocorrer. O enxofre elementar (S^0), resultante da oxidação da pirita, é oxidado pelo íon férrico (Reação 4) ou então é oxidado pelo oxigênio, caso em que o S^0 produzido de acordo com a Reação 3, é convertido a sulfato pelas bactérias *Thiobacillus thiooxidans e ferrooxidans*, como demonstrado na Reação 5 (SIMATE; NDLOVU, 2014).



O Fe^{2+} (ferro ferroso) produzido é submetido a uma nova ação microbiana, de acordo com a Reação 2, configurando-se um ciclo em que o Fe^{3+} (ferro férrico), resultante da atuação microbiológica, reage com a pirita na Reação 6, a seguir (SIMATE; NDLOVU, 2014).



Este ciclo é mantido constante até que a pirita disponível aos agentes da reação seja toda consumida no processo. A oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} controla a produção de acidez na drenagem de mina. Quando a água está com pH maior que 4,5, a oxidação ocorre sem a mediação bacteriana. Por outro lado, com águas de pH menor a 4,5, a oxidação química do ferro ocorre de maneira extremamente lenta. Em tais condições, as bactérias ferro-oxidantes são responsáveis pela oxidação do ferro ferroso a ferro férrico (SIMATE; NDLOVU, 2014). Nesta etapa, o processo microbiológico aumenta a velocidade das reações de oxidação.

Em razão dos baixos valores de pH que predominam nos ambientes da DAM, outros elementos tóxicos como alumínio (Al), chumbo (Pb), zinco (Zn), manganês (Mn), cobre (Cu), cádmio (Cd) e mercúrio (Hg) quando associados à pirita, são solubilizados nas águas de drenagem (LOPES; SANTO; GALATTO, 2009).

Outra fonte de poluição decorrente da mineração de carvão é o resíduo estéril, o qual é composto por várias litologias (arenitos, siltitos e folhelhos) e corresponde a mais de 50 % do material minerado. Esses resíduos são dispostos de maneira desordenada e também são capazes de gerar DAM (MENEZES *et al.*, 2019; VIRTUOSO; MENEZES, 2020). A drenagem ácida de mina e os resíduos estéreis são apresentados na Figura 2.

Figura 2 – Drenagem ácida de mina e resíduos estéreis



Fonte: Casagrande, Virtuoso e Menezes (2007).

Trabalhos descritos na literatura têm apontado que efluentes ácidos provenientes da atividade carbonífera são capazes de provocar diversos impactos ambientais negativos no meio abiótico, biótico e na saúde humana.

De acordo com Castilhos (2011), a poluição hídrica causada pelas drenagens ácidas na região carbonífera de Santa Catarina, é provavelmente o impacto mais significativo das operações de lavra, beneficiamento e rebeneficiamento, sendo capaz de atingir as três bacias hidrográficas situadas na região: Bacia do rio Araranguá, Bacia do rio Tubarão e Bacia do Rio Urussanga.

A poluição hídrica na região mostra-se da seguinte forma: vários rios apresentam o pH variando entre 2 e 4, elevadas concentrações de acidez, sulfatos e de metais dissolvidos em água. As concentrações de zinco e cobre excedem, em alguns casos, os padrões ambientais; manganês e alumínio podem superar, em média, a 10 vezes; o ferro pode ser superior a 1.000 vezes (BACK, 2009).

É na sub-bacia hidrográfica do rio Mãe Luzia, afluente do rio Araranguá, localizado no sul do Estado de Santa Catarina, onde se concentra uma grande parte das áreas de passivos ambientais resultantes das atividades da mineração de carvão mineral, comprometendo a qualidade dos principais rios na maior parte de sua extensão. A degradação torna-se ainda mais evidente quando o rio Mãe Luzia recebe o rio Fiorita (BACK, 2009).

A área da bacia hidrográfica do rio Fiorita, localizado no Município de Siderópolis, SC, foi intensamente danificada, devido à mineração de carvão a céu aberto. O rio Sangão, afluente do rio Mãe Luzia, também está afetado pela mineração, além de receber elevada carga de poluição industrial, deposição de resíduos urbanos e esgotos domésticos (BACK, 2009).

A água do rio Araranguá tem utilização bastante limitada, seja para consumo urbano como para fins agrícolas ou industriais, isso quando não é totalmente imprópria em alguns trechos. Assim, o rio Araranguá é, frequentemente, usado para irrigação de arroz cultivado tanto na planície do rio Sangão quanto de outros rios comprometidos (OLIVEIRA, 2011).

O monitoramento realizado pela UFRGS em 1982, apontou que de 70 a 80% da carga poluente de mineração total que chega ao rio Araranguá através do rio Mãe Luzia, são provenientes do rio Sangão (BACK, 2009).

A Figura 3, a seguir, mostra o encontro dos rios Mãe Luzia e Itoupava originando o rio Araranguá.

Figura 3 - Origem do rio Araranguá



Fonte: Santos (2011).

O solo irrigado com as águas poluídas provenientes da pré-lavagem do carvão causou consideráveis prejuízos à cultura do arroz. Na Bacia do rio Araranguá, a produção do arroz continha manchas avermelhadas já nos primeiros anos da década de 80. Outra consequência relaciona-se ao assoreamento dos rios. Em períodos de chuvas constantes, ocorre um aumento do pH do solo, o que geram perdas e danos às lavouras da região (MILIOLI, 2009).

Quando ocorre o escoamento superficial das águas ácidas, há infiltração na base do terreno e assim, a acidez e a toxicidade impedem o desenvolvimento de uma cobertura vegetal e destroem a cobertura existente, tornando as áreas expostas à erosão. A presença de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nos cursos d'água trazem consequências negativas, como a transformação da cor da água entre amarelo e roxo. Ainda, os cátions ferrosos consomem oxigênio e isso reduz a quantidade disponível para os organismos aquáticos, o que modifica a cadeia alimentar. Além disso, ocorre alteração no ciclo reprodutivo dos peixes. Os cátions metálicos transportados pelas águas podem se acumular nos tecidos dos organismos, o que pode ser prejudicial se consumidos (VALIATI, 1989; ZANETTE, 1990).

Borges (2009) sugere que as drenagens ácidas são capazes de provocar toxicidade em macro invertebrados aquáticos e peixes, o que depende da acidez total, do pH, de concentrações de metais dissolvidos e da capacidade de tamponamento do corpo receptor. Alguns efeitos associados compreendem a redução da diversidade, do número total ou

abundância de macro invertebrados, bem como a diminuição da porcentagem das ordens taxonômicas de insetos *Ephemeroptera*, *Plecoptera* e *Trichoptera*. Também há o predomínio de certos representantes taxonômicos de organismos tolerantes à poluição, os quais incluem *Tubificidae* e *Chironomidae* e insetos não bentônicos, como *Dysticidae* e *Corixidae*.

Trabalhos na literatura têm demonstrado alta toxicidade sobre os microcrustáceos *Artemia sp.* e *Daphnia magna* quando expostos à drenagem ácida de mina. Estudos com o peixe *Oreochromis niloticus* (tilapia) demonstraram que o efluente de carvão gerou danos oxidativos em lipídeos e ao DNA. Em estudos com a *Allium cepa L.* (cebola) exposta a DAM observou-se expressiva inibição do crescimento de raízes, bem como efeitos oxidativos em proteínas, lipídios e DNA (BORGES, 2009).

Martins (2014) explica que os metais, quando absorvidos através da ingestão, inalação ou penetração subcutânea, acumulam-se principalmente no fígado de mamíferos, podendo também acumular-se nas células endoteliais. Adicionalmente destrói a barreira hematoencefálica (BHE), o que cria uma porta de acesso dos metais ao encéfalo, particularmente em crianças e animais jovens, devido a imaturidade funcional da BHE. Na mesma pesquisa, o autor sugere que existem evidências de que o consumo de hortaliças cultivadas sobre a área de exploração de carvão apresenta potencial genotóxico, podendo gerar um risco considerável à saúde humana e, também, aos animais que vivem próximos a essas áreas e se alimentam dessas mesmas hortaliças.

O chumbo ao ser liberado no ambiente persiste por um longo período, se comparado com outros metais. Como resultado, os compostos contendo Pb são acumulados no solo e permanecem passíveis de serem absorvidos por plantas e animais. A toxicidade do chumbo relaciona-se, principalmente, aos sistemas nervoso e hematopoiético (sangue e tecidos moles - rins, medula óssea, fígado e cérebro), podendo ocorrer efeitos renais, cardiovasculares e na reprodução. Nos casos de intoxicação crônica, o chumbo pode provocar a doença conhecida como saturnismo, caracterizada por forte anemia e retardo mental (PEREIRA, J., 2008).

3.3 RIZICULTURA E GERAÇÃO DE CINZA DA CASCA DE ARROZ (CCA)

As cinzas da casca de arroz também têm sido empregadas como material adsorvente no tratamento de efluentes da mineração de carvão e recursos hídricos impactados pelos mesmos, cuja temática será descrita nesta seção.

O arroz é um dos cereais mais consumidos no mundo e merece destaque pela importância estratégica na solução de questões relacionadas à segurança alimentar. O Brasil é um grande consumidor de arroz (cerca de 32 kg/pessoa/ano), maior produtor no Mercosul e 9º produtor mundial. O Rio Grande do Sul se destaca como maior produtor (70% da produção total), seguido de Santa Catarina (9,3%). Em Santa Catarina, o arroz irrigado é produzido em 84 municípios e se concentra no Litoral Sul (61,9%), seguido pela região Médio/Baixo Vale do Itajaí e Litoral Norte (25,2%), Alto Vale do Itajaí (9,04%) e Litoral Centro (3,9%)(PADRÃO, 2018).

A qualidade dos grãos de arroz é influenciada pelo método de secagem, pelas condições de armazenamento, pelo beneficiamento, como também por fatores climáticos. Após a pré-limpeza dos grãos, é necessário secá-los até que atinjam o teor de umidade adequado (em torno de 13%). A secagem pode ser feita naturalmente, ao sol, ou com o uso de fonte de calor. Posteriormente, os grãos são armazenados e ocorre o processo de beneficiamento, que compreende as seguintes etapas: limpeza, descascamento, separação pela câmara de palha, separação de marinho, brunição, homogeneização e classificação (EIFERT, 2009).

A casca do arroz é o subproduto mais expressivo do processo de beneficiamento e o resíduo agroindustrial que gera a maior quantidade de cinzas. Devido ao seu baixo custo e alto poder calorífico, a casca de arroz é, atualmente, considerada como biomassa e pode substituir a madeira para a produção de calor e eletricidade. A composição da casca de arroz depende da variedade plantada, do clima e das condições do solo, além da localização geográfica. Os principais componentes são a celulose, a hemicelulose e a lignina (FERNANDES *et al.*, 2015; KIELING *et al.*, 2010).

A maioria das usinas enfrenta problemas para eliminar a casca de arroz. O descarte é feito, geralmente, nos rios ou ela é queimada ao ar livre. Ao ser eliminada na natureza, a casca do arroz pode causar impacto visual negativo à região, já que sua absorção natural é muito lenta. Em função do seu peso mínimo, a casca se espalha facilmente através dos ventos, gerando problemas respiratórios às populações vizinhas (LORENZETT; NEUHAUS; SCHWAB, 2012; QUISPE; NAVIA; KAHHAT, 2019). Para Quispe, Navia e Kahhat (2019), os impactos ambientais (aquecimento global, acidificação e eutrofização) para obter 1 MJ através da casca de arroz, são inferiores ao de 1 MJ obtido a partir de carvão (97%, 88% e 80% menos, respectivamente).

Após a queima da matéria orgânica contida na casca de arroz, sobra a cinza de difícil degradação e com poucos nutrientes para o solo. A reciclagem apresenta-se como a melhor

alternativa para tratar este resíduo. As cinzas de cascas de arroz (CCA) geralmente contêm 80-90% de SiO_2 , 5% de K_2O , 4% de P_2O_5 , 1-2% de CaO e pequenas quantidades de Mg, Fe e N (FERNANDES *et al.*, 2015; KIELING *et al.*, 2010).

Grande quantidade de cinza da casca de arroz produzida é comumente descartada de forma inadequada, como em margens de rodovias (Figura 4), riachos e terrenos baldios, gerando grande preocupação quanto aos problemas ambientais que surgem, diante do fato de se tratar de um resíduo poluidor (TASHIMA *et al.*, 2011). Para Foletto *et al.* (2005), se essa cinza for descartada no meio ambiente, causará poluição, tendo em vista que a cinza gerada na combustão apresenta certa quantidade de carbono residual, grave poluente para o solo. Assim, fica evidente que seu aproveitamento adequado resultará em benefício ao processo de conservação ambiental.

Figura 4 - Descarte inadequado de cinza de casca de arroz em margem de rodovia



Fonte: Tashima *et al.* (2011).

Para Pereira, I. (2008), a CCA é um subproduto agrícola e se produzido por combustão controlada, pode apresentar elevada atividade pozolânica. É constituída sobretudo por sílica amorfa, apresentando uma superfície específica elevada, resultante da estrutura celular da casca. Pouey (2006) comenta que a presença de partículas escuras na CCA é devida ao carbono fixo. Isto acontece devido à superfície fundente da sílica em presença de impureza K_2O . No tratamento ácido, a impureza é removida e, assim, não aparece carbono na cinza. Em amostras não tratadas, aquecidas rapidamente, não há oxidação do carbono, mas a superfície fundente

ocorre, resultando grande quantidade de partículas pretas. Na Figura 5, tem-se uma imagem da cinza da casca de arroz.

Figura 5 - Cinza de casca de arroz



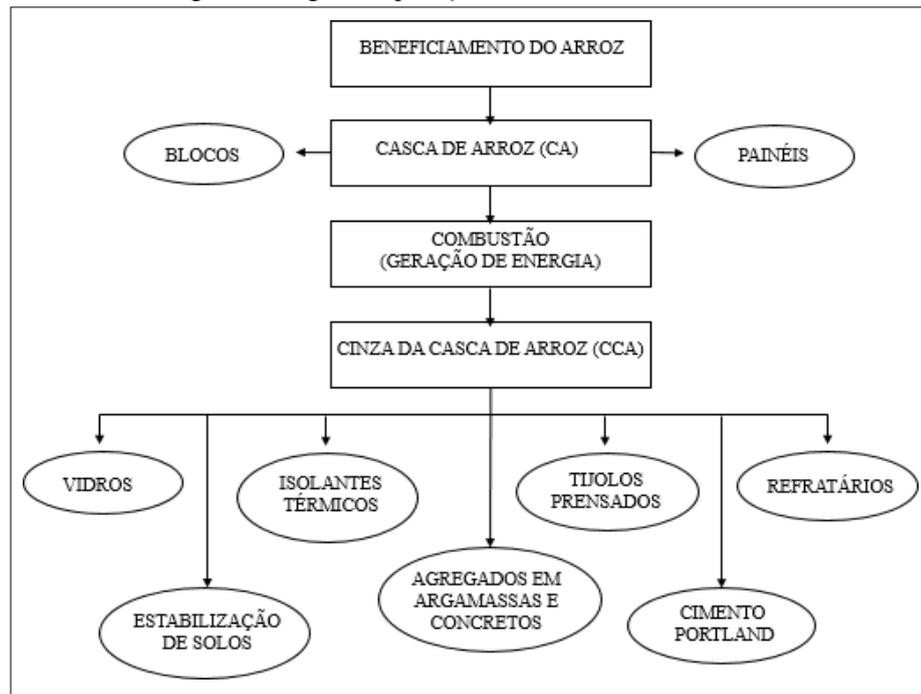
Fonte: Pouey (2006).

A CCA assume elevada importância na sociedade atual, pois permite o desenvolvimento de materiais de baixo custo, a partir de resíduos agrícolas ou industriais. Dessa forma, estas cinzas podem ser utilizadas numa variedade de aplicações, tais como: cobertura de telhas, inseticidas e biofertilizantes, pinturas especializadas, retardadores de incêndio, impermeabilização de produtos químicos, preparação de concreto entre outras (PEREIRA, I., 2008).

Um das principais utilizações da CCA refere-se ao seu uso na agricultura em função da presença de sílica em sua composição. A produtividade de muitas gramíneas, como arroz, cana de açúcar, sorgo, milho, aveia, trigo, milho e algumas espécies não-gramíneas, como alfafa, feijão, tomate, alface e repolho, apresentam aumentos de produtividade com o aumento da disponibilidade de Si no solo (RAIZER NETO, 2007; SANDHU; SIDDIQUE, 2017).

A fabricação de materiais cerâmicos do tipo refratário ou isolante que utilizem as cinzas da casca de arroz, seja como componente principal ou como secundário, é uma alternativa para solucionar o problema da disposição inadequada das mesmas no meio ambiente, além de gerar um produto com maior valor agregado (DELLA; KUHN; HOTZA, 2001). A Figura 6, a seguir, apresenta um organograma de aplicação da CCA, a partir do beneficiamento do arroz.

Figura 6 - Algumas aplicações da cinza da casca de arroz



Fonte: Adaptado de Della, Kuhn e Hotza (2001).

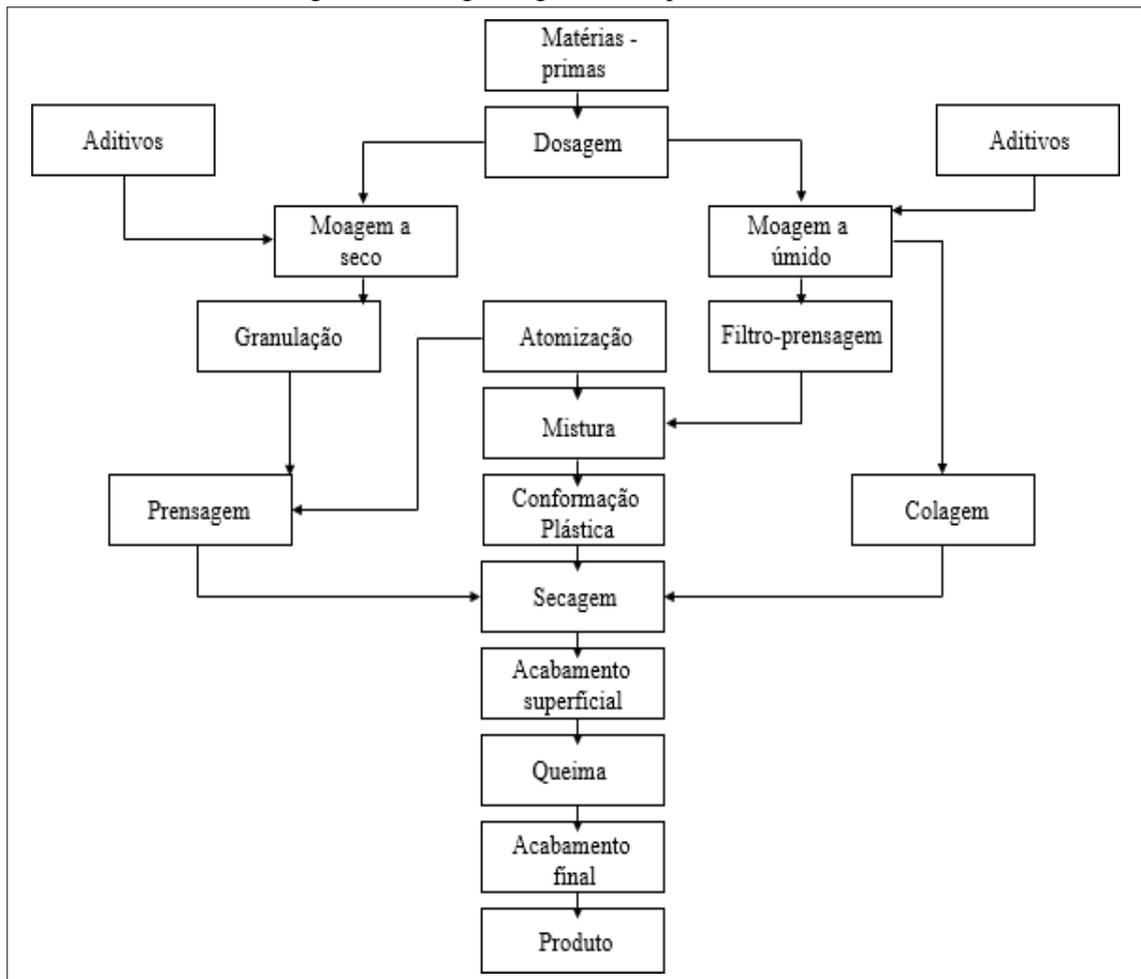
3.4 A ATIVIDADE CERÂMICA E RESÍDUOS ASSOCIADOS

Os resíduos cerâmicos também têm sido indicados como material adsorvente para a remediação de efluentes da atividade carbonífera e de águas contaminadas pelos mesmos, os quais são descritos nesta seção.

A indústria brasileira de revestimentos cerâmicos surgiu a partir das antigas fábricas de tijolos, blocos e telhas de cerâmica. No início dos anos 1970, a produção de revestimentos cerâmicos alcançou uma demanda contínua, de tal forma que as indústrias ampliaram significativamente sua produção. A região de Santa Gertrudes, SP, e as regiões de Criciúma e Tijucas, SC, concentram a maior parte do setor produtivo de cerâmica de revestimento do Brasil. O polo catarinense apresenta, atualmente, o maior volume de exportação (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

O processo cerâmico tradicional e mais utilizado consiste na seleção da matéria-prima, seguido da dosagem e moagem. Depois que o material é moído, ocorre a atomização, processo no qual a água é removida por evaporação de maneira controlada. A remoção não é total, já que certa quantidade de água residual deve permanecer, para dar plasticidade adequada à etapa de compactação por prensagem. Por fim, ocorrem os processos de secagem, esmaltação e queima (OLIVEIRA; HOTZA, 2015). Um fluxograma do processo cerâmico é mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma genérico do processo cerâmico



Fonte: Adaptado de Oliveira e Hotza (2015).

No processo cerâmico, cerca de 30% dos materiais tornam-se resíduos que são depositados diretamente em aterros. Os mesmos são compostos basicamente de alumina e sílica, substâncias necessárias na constituição de materiais geopoliméricos (FERRO, 2018; ROSSI *et al.*, 2017).

Para Bahiense *et al.* (2008), o resíduo cerâmico atua como material pozolânico, reagindo durante o processo de hidratação do cimento. O Ca^{2+} , presente nesta hidratação, evita a formação de portlandita (CaOH), logo o resíduo é classificado como não inerte. A composição química da argila apresenta a quantidade de sílica + alumina > 83%, de Fe_2O_3 > 8%, de TiO_2 > 1,5% e de K_2O > 1%, os quais contribuem para a formação de novos cristais na matriz cimentícia da argamassa.

No Brasil, as olarias e cerâmicas consomem 15 milhões de toneladas de argila mensalmente. As argilas empregadas como matéria-prima na indústria cerâmica tradicional são constituídas de óxidos como SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , apresentam baixa granulometria e passam por um procedimento de queima e sinterização. Também é usada uma argila calcinada,

normalmente da família das ilitas, que são frequentemente utilizadas na produção de tijolos e telhas. O índice de perdas do setor de cerâmica vermelha pode variar de 3 a 30% (GONÇALVES, 2007; PUREZA; VICENZI; BERGMANN, 2007).

Para Moura *et al.* (2018), as atividades de transporte, carregamento, descarregamento bem como o acondicionamento inadequado dos artefatos e o descuido no manuseio, são fatores que associados à fragilidade das peças cerâmicas geram uma grande quantidade de resíduos. As atividades de produção de tijolos e telhas apresentam etapas e tipos de argilas e matérias primas minerais diferentes da cerâmica de revestimentos. A Figura 8 mostra o resíduo de telhado depósito de uma indústria cerâmica.

Figura 8 - Resíduo de telha no depósito de uma indústria cerâmica



Fonte: Moura *et al.* (2018).

Os resíduos da mineração e beneficiamento de rochas estão sendo largamente estudados em virtude do grande impacto ambiental provocado quando descartados indiscriminadamente na natureza. Em geral, esses resíduos são descartados em lagos, rios, faixas de domínio de rodovias e ao redor das mineradoras, causando uma série de agressões à fauna e flora, bem como à saúde da população, principalmente quando se encontra em forma seca e pulverulenta (MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002).

A indústria da construção civil gera impactos ambientais bastante importantes. É consumidora de matérias-primas, em sua maioria proveniente de recursos naturais não renováveis, gera volumes consideráveis de resíduos, seja na fase de construção, com perdas e

desperdícios de materiais, seja pela disposição inadequada de resíduos de demolição, após o fim da vida útil da construção (SALES; ALFERES, 2014).

No entanto, a cadeia produtiva da construção civil apresenta características que a credenciam a ser grande recicladora, contribuindo para a redução de impactos ambientais. A reciclagem desses resíduos pode ser considerada sob duas vertentes de grande interesse do ponto de vista da construção civil: a reciclagem dos resíduos para geração de agregados para concretos e argamassas e, a produção do pó de cerâmica vermelha moída, que, uma vez dotado de atividade pozolânica, se constitui em uma adição ativa para concretos e argamassas, substituindo parcialmente o cimento ou cal nessas misturas (SALES; ALFERES, 2014).

O reaproveitamento desses resíduos, por reutilização, em aterros, ou por reciclagem, constitui-se numa alternativa benéfica em vários aspectos. Entre as vantagens, estariam a redução de áreas de deposição dos resíduos e a economia advinda da utilização desses resíduos para compor materiais de construção de menor custo (SALES; ALFERES, 2014).

3.5 SISTEMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA MINERAÇÃO E DE ÁGUAS IMPACTADAS

Conforme já descrito, a DAM é um dos principais efluentes gerados da atividade carbonífera. A DAM pode ser encontrada em minas desativadas que recebem um fluxo corrente de água da chuva ou de afloramentos naturais com íons metálicos e valores de pH entre 2,5 e 4,0. A mesma também pode ser originada em áreas ativas de mineração e estar presente em bacias de rejeitos ou em cavas ativas, com concentrações elevadas de poluentes (ex: $> 2000 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+}) e valores de pH entre 1,0 e 3,0 (RUBIO; OLIVEIRA; SILVA, 2010).

O controle da DAM pode ser realizado por métodos de prevenção, contenção e tratamento. As reações de geração de DAM são difíceis de serem controladas. Assim, métodos preventivos são sempre preferíveis porque abrangem técnicas que evitam a geração deste efluente (RUBIO; OLIVEIRA; SILVA, 2010).

Os métodos de tratamento classificam-se em passivos e ativos. Métodos passivos estudados na região Sul do Brasil apresentam potencial aplicação no tratamento de DAM e, dentre os quais, incluem drenos anóxicos de calcário, banhados aeróbicos e banhados anaeróbicos. O principal problema encontrado em sistemas passivos no tratamento de DAM, frente aos sistemas ativos, ocorre por problemas de temperatura devido à baixa cinética de remoção dos íons contaminantes (SÁNCHEZ, 2001; SILVA, 2009). Segundo

Schneider (2006), os sistemas passivos de tratamento são mais indicados para minas descomissionadas, cuja paralisação não impede a vazão de efluentes ácidos que necessitam de tratamento. Nos processos em que a vazão é baixa são indicados tratamentos com gastos menores de energia.

Trindade e Soares (2004) descrevem a possibilidade de construir áreas alagadas para o tratamento de drenagens ácidas, em razão do sucesso deste tratamento em relação à neutralização e remoção de metais dissolvidos. Os autores explicam que existem, basicamente, duas formas de construir uma área alagada para tratamento de DAM. A primeira forma utiliza reações aeróbias, as quais promovem a oxidação, hidrólise e precipitação de metais formadores de hidróxidos. Sistemas aeróbios funcionam de forma mais eficiente preferencialmente próximos à superfície e com água a pH 5,5 ou superior e com excesso de alcalinidade. Na segunda forma, as reações anaeróbias (que ocorrem sob condições anóxicas e sem oxigênio) provocam a redução de sulfatos. Os metais são removidos como sulfetos e a alcalinidade é favorecida pela formação de bicarbonato.

De acordo com Naidu *et al.* (2019), os métodos de tratamento ativos envolvem o uso de uma variedade de agentes neutralizantes, para garantir que o efluente atenda o padrão de descarga exigido. Existem muitas abordagens de tratamento da DAM. Os principais processos químicos e físicos do tratamento ativo (in loco e planta fixa) incluem a precipitação (controle de pH e processo eletroquímico), redução de sulfato por meio da mediação biológica/microbiana, floculação, adsorção, troca iônica, filtração e cristalização.

A precipitação seletiva tem sido convencionalmente usada nas indústrias por causa do princípio simples e do baixo custo do processo, além da facilidade de controle operacional. Extração de solvente é vantajosa sobre os métodos clássicos de precipitação, devido a maior seletividade na separação quantitativa de metais por meio de extratores. Apesar de suas vantagens, ambos os processos, no entanto, apresentam desvantagens particularmente no que diz respeito à sua adequação, pois não podem ser aplicados a soluções contendo baixo teor de metal (LEE *et al.*, 2020).

A co-precipitação é um método comum para a preparação de hidróxidos duplos em camadas e materiais relacionados. Todas as variações de co-precipitação requerem materiais de partida semelhantes, com quatro componentes essenciais necessários para qualquer síntese de co-precipitação: 1) uma fonte solúvel de cátions divalentes para formar as camadas; 2) uma fonte solúvel de cátions trivalentes para formar as camadas; 3) uma fonte de ânions em camadas, geralmente na forma de um composto iônico solúvel, por exemplo, carbonato de sódio (se carbonato for desejado) ou nitrato de sódio (se nitrato for desejado) e 4) uma base forte o

suficiente para causar precipitação dos hidróxidos duplos em camadas, geralmente hidróxido de sódio, embora hidróxido de potássio, amônia e ureia também podem ser usados (THEISS; AYOKO; FROST, 2016).

O tratamento ativo mais comum e geralmente adotado é o de neutralização química. Agentes neutralizantes usualmente utilizados incluem soda cáustica, cal e calcário, óxido de magnésio e hidróxidos. O calcário é amplamente utilizado devido ao seu baixo custo. Em termos de remediação da DAM, os tratamentos ativos são considerados caros em comparação aos passivos (NAIDU *et al.*, 2019).

A fim de minimizar os custos de neutralização, é possível associar outras técnicas com o uso de calcário. Entre materiais alternativos, resíduos orgânicos têm sido utilizados por seu custo relativamente baixo. Compostos de lixo urbano, lodo ativado e bagaço de cana têm sido amplamente utilizados na recuperação de áreas degradadas em geral. Destacam-se alguns benefícios decorrentes dessa prática, como o aumento da disponibilidade de nutrientes e da capacidade de troca de cátions. Observam-se ainda melhorias nas propriedades físicas, como o aumento da capacidade de retenção de água e formação de agregados em substratos ou solos sem estrutura (MELLO; DUARTE; LADEIRA, 2014).

A eletrodialise é caracterizada como um processo de separação por membrana, baseado na migração seletiva de íons aquosos, através da membrana de troca iônica, como resultado de uma força motriz elétrica. A desvantagem desta técnica é que nesse processo de membrana pode ser muito caro em aplicações onde a água residual contém dureza elevada. Devido ao alto custo de operação, à alta demanda de energia e à produção de um grande volume de águas residuais, essa tecnologia torna-se menos atraente (SIMATE; NDLOVU, 2014).

O tratamento por processo de osmose reversa (OR), em que a pressão é exercida para forçar moléculas de água a se moverem contra o gradiente de concentração, se constitui em outra tecnologia de separação por membrana para remoção de metais pesados. Ela foi inicialmente estudada por Ozaki, Sharma e Saktaywin (2002), para o tratamento de águas residuais de eletrodeposição contendo baixas concentrações ($>10 \text{ mg L}^{-1}$) de vários metais pesados (Cu, Cr e Ni). Mais de 98,75% de remoção de metais foi obtida, usando a membrana de OR de baixa pressão. A avaliação da osmose reversa em um biorreator de membrana para tratar baixas concentrações de metais pesados foi observada em Dialynas e Diamadopoulos (2009). Os resultados revelaram quase 100% de remoção de Pb (II) e Ni (II) e menor remoção de Cr (VI) (89%) e Cu (II) (49%). A menor remoção de Cu (II) está ligada à sua alta concentração na entrada (1345 ppm), que é 7 vezes maior que os outros três metais pesados

estudados. Uma vez que a camada ativa de uma membrana de OR é muito densa, a maioria dos estudos relataram altas rejeições de quase todos os tipos de metais pesados (ABDULLAH *et al.*, 2019).

A osmose frontal (OF) é um sistema de membrana relativamente novo, que tem recebido atenção crescente durante os últimos anos. O processo promove o fluxo de água longe de uma solução a ser concentrada, entrando em contato com uma solução que apresenta um maior potencial osmótico, normalmente referida como solução de desenho. O contato entre as soluções é mediado por uma membrana que permite a permeação de água, mas que rejeita solutos. O uso de soluções de desenho baseadas em bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3) é uma opção para se reduzir energia (VITAL *et al.*, 2018).

O sistema de flotação também tem sido empregado no tratamento e reutilização de água e abrange diversas aplicações no campo da mineração. A flotação convencional assistida com microbolhas (30-100 μm) é usada na recuperação de partículas minerais finas e está sendo empregada na separação de sólido/líquido para remover poluentes. O processo de flotação por ar dissolvido (FAD) com microbolhas no tratamento de água, esgoto e esgoto doméstico oferece, na maioria dos casos, vantagens sobre sedimentação, filtração, precipitação ou adsorção. Segundo os autores, esta técnica é usada, principalmente, na remoção de óleos, íons e reutilização ou recirculação das águas de processo. Algumas vantagens incluem melhor qualidade da água tratada e lama mais espessa. Novas aplicações são encontradas nos veículos de tratamento de mineração e reutilização da água de lavagem, neutralização de drenagem ácida de minas e separação de sólidos/água por flotação com microbolhas (MENEZES; LATTUADA; PAVEI, 2005; RODRIGUES; RUBIO, 2007).

Menezes *et al.* (2004) desenvolveram e aplicaram um sistema inovador de tratamento de DAM constituído por uma unidade piloto instalada na Carbonífera Metropolitana S.A (Siderópolis-SC), com o emprego da técnica de neutralização seguida de flotação por ar dissolvido (FAD). Os resultados apontaram expressiva remoção (>99%) dos íons Zn, Ni e Fe e em torno de 87% de Mn. Neste processo foram identificados e otimizados os principais parâmetros operacionais, químicos, físicos e físico-químicos, bem como as formas de disposição dos produtos a partir de elevadas remoções de poluentes, adequando o efluente à legislação vigente.

Teixeira *et al.* (2005a) realizaram testes de tratamento de efluentes de mineração de carvão, na região de Criciúma-SC-Brasil, utilizando processo de precipitação/flotação. Os resultados obtidos demonstraram que a remediação provocou expressiva remoção de metais (>90%) e elevação de pH (2,72 para 8,22).

A sedimentação lamelar (SL) apresenta-se como uma técnica eficiente no tratamento de elevados volumes (vazões) de efluentes em reduzidas áreas. Por este motivo, esta tecnologia tem sido aplicada no tratamento de DAM em diversas plantas no mundo. Recentemente, duas unidades de precipitação-floculação e sedimentação lamelar foram instaladas em minas de carvão na região Sul do estado de Santa Catarina com capacidade de tratamento de $250 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. A eficiência alcançada nessas unidades industriais é elevada, gerando águas de boa qualidade, em termos de parâmetros físico-químicos. Essas águas são recicladas no beneficiamento do carvão dentro das próprias plantas das empresas (RUBIO; OLIVEIRA; SILVA, 2010).

Estudos comparativos entre a sedimentação lamelar e a flotação por ar dissolvido têm sido analisados na região Sul do Brasil. A sedimentação lamelar apresenta menores custos de operação, principalmente, devido ao processo requerer menor consumo de energia e não necessitar de agentes coletores de flotação. Estudos desenvolvidos em uma planta piloto instalada próxima a uma mina desativada no município de Criciúma, em Santa Catarina, mostraram que os valores de tratamento de DAM com sedimentação lamelar, representam 50% dos custos envolvidos com flotação por ar dissolvido (RUBIO; OLIVEIRA; SILVA, 2010).

Embora um grande número de técnicas tenha sido estudado e/ou estão sendo usados para a remoção de metais de soluções, a adsorção evoluiu como método preferido. A maioria dos materiais adsorventes utilizados é altamente porosa, proporcionando área de superfície adequada para adsorção. Com o advento da nanotecnologia, vários tipos de nanomateriais com grande área superficial e pequena resistência à difusão foram desenvolvidos e recebem atenção considerável no tratamento de efluentes. Por exemplo, partículas de ferro em nanoescala foram estabelecidas como eficazes redutores e catalisadores para uma variedade de contaminantes, incluindo metais pesados (SIMATE; NDLOVU, 2014).

Neste contexto, diversos trabalhos na literatura têm descrito sobre o tratamento de efluentes da mineração e recursos hídricos impactados, utilizando diferentes técnicas de adsorção e de materiais adsorventes.

Dentre estas técnicas, está a adsorção através de troca iônica, a qual utiliza resinas ou trocadores de íons. Estes materiais podem apresentar-se na forma aniônica e/ou catiônica, os quais permitem diferentes combinações, conforme o arranjo do leito, bem como o tipo de resina, o que reduz o custo do material sem prejuízo da qualidade desejada para a água tratada. As resinas podem ser apresentadas na forma de pó ou na forma granulada, o que permite a sua regeneração. O processo é indicado para águas duras contendo Fe e Mn, em condições

preferencialmente anóxicas, já que a ação da resina se dá sobre o Fe e o Mn dissolvidos em solução (SCHNEIDER, 2006).

Sob condições anaeróbicas, o Mn, metal comum em águas impactadas pela DAM, é extremamente difícil de ser removido. A remoção parcial de Mn em condições de redução é atribuída à sua precipitação como rodocrosita ($MnCO_3$). No entanto, a abordagem mais comum para a remoção de Mn em aplicações de campo refere-se à etapa aeróbica/oxidativa adicional, na qual o Mn é oxidado e subsequentemente precipitado como MnO_2 . Esta etapa de oxidação, todavia, requer alto pH porque as taxas de oxidação para o Mn são lentas para $pH < 8,0$ e podem ser inibidas pela presença de Fe, que é um componente comum em águas impactadas com a DAM (ROBINSON-LORA; BRENNAN, 2011).

O processo de troca iônica tem sido reconhecido como uma alternativa poderosa em sistemas de separação, purificação e recuperação de metais. O processo envolve uma troca reversível de íons que ocorre entre a fase líquida e sólida dos trocadores de íons durante os processos: adsorção/carregamento e eluição de metal. O carregamento é interpretado como o processo de extração no qual os íons direcionados dos líquidos são trocados por íons móveis dos trocadores de íons. Na eluição, os íons-alvo carregados nos trocadores de íons são liberados de volta para os líquidos, permitindo assim a reciclagem dos trocadores de íons. Geralmente, os trocadores de íons são categorizados em inorgânicos (minerais de aluminossilicatos, zeólitas) e materiais de base orgânica natural/sintética (resinas, membranas, carvão, etc) (LEE *et al.*, 2020).

As resinas atraem maior interesse por causa de suas excelentes propriedades, incluindo alta capacidade de carga, estabilidade mecânica e taxa de câmbio. Elas são estáveis em vários solventes, garantindo processamento de baixo custo, facilidade de manuseio e controle operacional, além de serem altamente recicláveis e disponíveis comercialmente em diversas variedades. Particularmente, as resinas são capazes de se ligar seletivamente a certos íons metálicos, mesmo em soluções complexas com baixa concentração-alvo (LEE *et al.*, 2020).

O processo de troca iônica (GYP-CIX) é um contínuo processo de troca iônica de leito fluidizado, o qual remove cálcio e sulfato da água, que é saturada com gesso. Esta tecnologia consiste em duas etapas de operação. Primeiramente, os cátions são removidos em um estágio múltiplo de carga contínua, usando resinas de troca catiônica. A segunda operação é a remoção do ânion em outro estágio múltiplo usando resinas de troca aniônica. O ácido sulfúrico é usado para regenerar a resina de troca catiônica, enquanto que a lama é usada para a regeneração da resina aniônica. As principais vantagens deste processo são o uso de produtos químicos de baixo

custo e a alta recuperação de água. No entanto, sua principal desvantagem é o grande volume de lodo de gesso produzido (SIMATE; NDLOVU, 2014).

As argilas naturais ou modificadas têm sido extensivamente empregadas como materiais sorventes alternativos, para a remoção de contaminantes orgânicos, envolvendo troca iônica. Partículas de argila podem adsorver e reter espécies iônicas circundantes de ambientes aquosos ou não aquosos. Além da superfície externa, a região interlamelar também pode oferecer sítios de adsorção, dependendo dos tipos de minerais argilosos. A capacidade de troca iônica de vários minerais argilosos é determinada em condições de pH neutro. Outros processos de superfície que podem ocorrer em partículas de argila em ambientes aquáticos incluem adsorção, dissolução, troca isotópica, precipitação e reações de oxidação. Para Awad *et al.* (2019), este processo tem sido utilizado para o tratamento de águas residuais devido à sua simplicidade e custos mais baixos, em comparação com outras tecnologias tradicionais.

Teixeira *et al.* (2005b) utilizaram bauxita como material adsorvente para a remediação de efluentes ácidos da mineração de carvão. Os resultados demonstraram que o processo de tratamento provocou elevação de pH (2,98 para 7,20) e expressiva remoção de metais (>90%).

O estudo realizado por Geremias (2008) demonstrou que é possível utilizar rejeito de mineração de carvão submetido à calcinação como adsorvente para redução da acidez e remoção de íons de metais em drenagem ácida de mina. Constatou-se que a remediação por processo estático se mostrou mais efetiva, sendo capaz de provocar a elevação do pH para valores próximos da neutralidade (7,8) e promover a remoção de 100% de Al, 100% de Fe e 89% de Mn.

Cinzas volantes obtidas de uma usina de queima de carvão foram usadas por Abu-Baker *et al.* (2016), para remover ferro de drenagem ácida das minas de carvão, bem como elevar o pH para limites aceitáveis, utilizando cromatografia em coluna. Cinzas volantes se mostram favoráveis ao bloqueio de erosão e na estabilização de solos, sendo que aquelas que contêm Ca(OH)_2 e CaCO_3 têm capacidade de neutralizar o ácido. Os resultados deste estudo indicaram que as cinzas volantes têm capacidade de remover completamente o ferro e reduzir a acidez da DAM.

A pesquisa feita por Sulaiman, Othman e Ibrahim (2018) mostrou que a DAM pode ser tratada utilizando-se óxido de magnésio. O teor de enxofre e metais pesados, como arsênico, cádmio, cromo, zinco, níquel e manganês diminuiu após a reação com o MgO. Este estudo demonstrou que 1,5 g de óxido de magnésio é adequado para uso no tratamento de DAM, visto que o valor do pH obtido foi de 7,04, em um intervalo de tempo de 10 minutos.

Fiyadh *et al.* (2019) utilizaram nanotubos de carbono para remover metais pesados de água por meio da técnica de adsorção. Os testes confirmaram que os nanotubos de carbono são altamente eficientes, mas também revelaram algumas desvantagens. Ajustes adicionais são necessários para melhorar a capacidade de remoção dos metais pesados. Este estudo mostrou que o uso de solventes eutéticos profundos como agentes de funcionalização para substituir líquidos iônicos, possui várias vantagens, incluindo custos mais baixos e disponibilidade acessível dos materiais. Em suma, sugere que o processo de adsorção mais eficiente é usar nanotubos de carbono, funcionalizados com solventes eutéticos profundos, como adsorvente.

Hussin, Aroua e Szlachta (2019) combinaram eletrocoagulação solar e adsorção para a remoção de Pb (II) de solução aquosa. Os sistemas solares fotovoltaicos ganharam muita atenção porque fazem uso de fontes limpas e renováveis de energia. Nesse sentido, é importante explorar o potencial de sistemas solares fotovoltaicos para remover metais pesados. Uma metodologia de superfície de resposta baseada no delineamento composto central foi empregada para examinar os efeitos de três variáveis independentes, como pH, concentração de Pb (II) e dosagem de adsorvente. Os resultados indicaram que a maior eficiência de remoção de Pb (II) até 99,88%, pode ser alcançada por meio desse modelo com as seguintes condições ideais: pH de 6,01, concentração de Pb inicial de 15,00 mg/L e dosagem de adsorvente de 2,50 g/L. O sistema de tratamento combinado é econômico devido à baixa dosagem de adsorvente necessária para o processo. Os experimentos demonstraram que o processo combinado pode ser considerado uma solução eficiente e eficaz no tratamento de águas e águas residuais que contêm íons de metais pesados.

O estudo feito por Laus *et al.* (2005) avaliou o potencial do biopolímero quitosana na forma de microesferas, como material adsorvente para reduzir acidez em efluentes de lixiviação de carvão mineral da região Sul de Santa Catarina. A capacidade de neutralização da coluna ocorreu após a passagem de 74 mL e 300 mL de efluente pela coluna, com as vazões de 3,0 e 1,6 mL min⁻¹, respectivamente. A quitosana na forma de microesferas mostrou ser um excelente material para remoção da acidez em efluentes de mineração de carvão.

Zhang *et al.* (2019) estudaram a adsorção de íons metálicos com biocarvão derivado de resíduos de biomassa em uma coluna fixa. Biocarvões são materiais estáveis, porosos e ricos em carbono, produzidos a partir de biomassa sob condução limitada por oxigênio no processo térmico. Nesse estudo, os biocarvões foram derivados de resíduos de casca de madeira para a adsorção de Cr (III) e Cu (II) em soluções. A eficácia de adsorção dos íons se mostrou,

comprovadamente, eficaz em colunas de adsorção contínua e o desempenho da adsorção foi verificado com a simulação do modelo.

Chockalingam e Subramanian (2006) estudaram a utilidade da casca de arroz como adsorvente de íons metálicos como ferro, zinco e cobre em drenagem ácida de minas. O resultado do processo de adsorção foi altamente favorável, verificado pelos valores negativos das energias livres. Ocorreu remoção quase completa dos íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} da DAM e uma melhoria do pH durante os experimentos. O filtrado obtido após a interação da casca de arroz com a drenagem ácida, serviu como fonte de energia para o crescimento das bactérias *D. nigrificans*, as quais ajudaram a reduzir a concentração de sulfatos.

Jeremias, Pineda-Vásquez e Lobo-Recio (2018) avaliaram a eficiência de remoção dos íons Fe, Al e Mn e da acidez para a remediação de águas fluviais contaminadas pela DAM, a partir da cinza da casca do arroz obtida por diferentes temperaturas de calcinação, pretendendo obter após o tratamento, uma água apta para o reuso secundário não potável. Conseguiu-se a remoção quase total do íon de Fe (>98%), mas houve um aumento da concentração do Mn na solução e uma baixa eficiência de remoção do íon de Al (~35%).

A pesquisa feita por Núñez-Gómez *et al.* (2019) apontou o equilíbrio de sorção da remoção de íons e ácidos metálicos presentes na DAM, usando casca de camarão *in natura* como biomaterial, bem como o comportamento do processo de remoção de fluxo contínuo. Os ensaios de isotermas foram realizados com soluções sintéticas e com DAM natural, com o objetivo de identificar diferenças significativas na remoção de íons metálicos pela casca de camarão. A remoção de íons metálicos em fluxo descendente contínuo foi de até 90% para o Fe e 88% para o Mn, sendo que o pH aumentou de 3,49 para 6,77. As capacidades de adsorção de Fe e Mn resultaram em 17,43 e 3,87 mg g⁻¹, respectivamente. Este estudo fornece informações valiosas para projetar um processo de remediação de baixo custo aos efluentes ácidos.

Ryu *et al.* (2019) propõem que as zeólitas naturais são bons adsorventes de cátions a um custo relativamente baixo. Estudos descritos por Motsi, Rowson e Simmons (2009), Rios *et al.* (2008) e Wingensfelder *et al.* (2005), abordam o uso de zeólitas naturais e sintéticas para extração de metais da solução de águas residuais, incluindo a drenagem ácida de minas. Uma série de abordagens são usadas para aumentar a capacidade de sorção da zeólita natural, como tratamento térmico, modificação superficial e química (RYU *et al.*, 2019).

As zeólitas são tectoaluminossilicatos hidratados cristalinos com uma estrutura específica, consistindo em tetraedros de sílica e alumina ligados por átomos de oxigênio compartilhados e contendo canais e câmaras bem definidos, cheios de íons e moléculas de água. As zeólitas são baseadas em tetraedros TO_4 (T é um átomo de alumínio ou silício). Tal estrutura torna única suas propriedades físicas e químicas, o que resulta em uma gama muito ampla de suas aplicações práticas (ROZEK; KRÓL; MOZGAWA, 2019).

A zeólita A possui a chamada gaiola, composta por 8 cuboctaedros ligados por 12 cuboides. Devido a sua microestrutura, tem excelente capacidade de troca iônica, propriedades hidrofílicas satisfatórias e é ambientalmente neutra, por isso é amplamente utilizada em detergentes domésticos e membranas de troca iônica. As zeólitas de estrutura faujasita (zeólita X, Y e faujasita natural) têm poros tridimensionais, consistindo em gaiolas de sodalita, que são conectadas em anéis duplos de seis membros. Também possuem uma estrutura aberta e alta capacidade de troca catiônica. Dessa forma, elas têm aplicações diferentes como na adsorção de metais pesados, separação de pequenas moléculas de gás ou líquido e como catalisador (ROZEK; KRÓL; MOZGAWA, 2019).

O gel geopolimérico é frequentemente considerado como fase semelhante à zeólita, precursor de zeólitas ou zeólitas amorfas metaestáveis, que são incapazes de se cristalizar devido às condições desfavoráveis. Contudo, as zeólitas podem ser obtidas na matriz do geopolímero como produto direto, formando-se paralelamente à geopolimerização. Tal abordagem manifesta benefícios de sustentabilidade, uma vez que a síntese de geopolímeros é mais eficiente em termos de energia e tempo, em comparação com a síntese da zeólita convencional, em que a maioria dos casos requer reator hidrotérmico de autoclave. As diferenças na síntese de geopolímeros e zeólitas também estão nas misturas de reação, ou seja, relações líquido/sólido e alcalinidades usadas (ROZEK; KRÓL; MOZGAWA, 2019).

Rubio, Oliveira e Silva (2010) descrevem que os banhados naturais ou construídos, também conhecidos como *wetlands*, podem ser utilizados para remoção de íons sulfato em DAM, através da redução biológica, com menores custos e manutenção operacional quando comparados com os biorreatores. No mesmo trabalho, os autores descrevem métodos mais recentes de remoção de sulfatos, os quais incluem filtragem, eletrocoagulação, adsorção, troca iônica e precipitação, sendo que todos estes processos têm sido alvo de estudos de diversos pesquisadores em função da elevada eficiência de remoção.

A Tabela 1, na sequência, apresenta alguns estudos da literatura envolvendo a adsorção de metais pesados em DAM usando diferentes adsorventes.

Tabela 1 - Estudos de adsorção de metais pesados em DAM usando diferentes adsorventes

Referência	Adsorvente	Amostra	Espécie removida	pH	Capacidade de adsorção (q_e)	Eficiência de remoção (%)
(Luukkonen <i>et al.</i> , 2016)	Geopolímero de escória de alto forno	DAM	Ni ²⁺ As ³⁺ Sb ³⁺	Inicial=4,0 Final=7,0-8,0	Ni=4,42 mg.g ⁻¹ As=0,52 mg.g ⁻¹ Sb=0,34 mg.g ⁻¹	90-100%
(Feng <i>et al.</i> , 2018)	Fe ₃ O ₄ – quitosana@ bentonita	DAM	Cr (VI)	Inicial= 2,0 Final=7,0	Cr (VI)=62,1 mg.g ⁻¹	
(Fontana, Peterson e Cechinel, 2018)	Resíduo da cerveja	Solução aquosa com DAM	Íons Fe e Mn	Inicial=5,3 Final=6,5	Fe=4 ± 1 mg.g ⁻¹ Mn = 0,96 ± 0,06 mg.g ⁻¹	Fe=87% Mn=71%
(Jeremias, Pineda-Vásques e Lobo-Recio, 2018)	Cinza da casca de arroz	Água fluvial com DAM	Íons Fe, Al e Mn	Inicial=2,88 Final=3,56		Fe (>98%) Al (~35%)
(Núñez-Gómez <i>et al.</i> , 2019)	Casca de camarão in natura	DAM	Íons Fe e Mn	Inicial=3,49 Final=6,77	Fe=17,43 mg.g ⁻¹ Mn=3,87 mg.g ⁻¹	Fe (até 90%) Mn (até 88%) Fe=99,8%
(Hou <i>et al.</i> , 2020)	Bactérias oxidantes de Fe-Mn	DAM	Íons Fe e Mn	Inicial=4,2 Final=7,0		Mn=98,6%
(Kefeni e Mamba, 2020)	Cinzas de carvão vegetal	DAM	Sulfato	Inicial=2,0 Final (pH < 4,4)		48-83%
(Munyengabe <i>et al.</i> , 2020)	Ferrato de sódio (VI)	DAM sintética	Fe ²⁺	Inicial/Final = 3,0		100%
(Ryu <i>et al.</i> , 2020)	Sílica mesoporosa modificada com Mn e enxerto de amina	DAM sintética	Cu ²⁺	Inicial=2,0-2,2 Final=5,0-5,2	DAM tratada com KOH = 24,53 mg.g ⁻¹ DAM tratada com NaOH = 18,11 mg.g ⁻¹	
(Sahoo <i>et al.</i> , 2020)	Bactérias e algas	DAM	Íons Fe, Al, Mn, Cu, Ti, Si e S	Inicial=4,3 Final=7,0		95-99%
(Calugaru, Genty e Neculita, 2021)	Dolomita bruta e semi-calcinada	DAM sintética	Íons Fe e Mn	Inicial=3,4 Final=6,8		Fe=61,6% Mn=13,8%

Fonte: Da autora (2021).

3.6 USO DE GEOPOLÍMEROS NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS E EFLUENTES DA MINERAÇÃO

O cientista e arqueólogo Joseph Davidovits foi pioneiro no estudo sobre geopolímeros. Para Davidovits (2020), os geopolímeros são polímeros inorgânicos do tipo cerâmica, produzidos à baixa temperatura, geralmente abaixo de 100 °C. Eles consistem em cadeias ou redes de moléculas minerais unidas por ligações covalentes. O metacaulim, por exemplo, resulta da desidroxilação de grupos -OH em caulinita, de acordo com a Reação 7:



A molécula reativa consiste em dois óxidos de alumino-silicato diferentes $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2\text{O}_2$, a saber: $[\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}=\text{O}]_n$ e $[\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}]_n$. Isso sugere uma reatividade química forte, em oposição à maneira tradicional de escrever $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Outras matérias-primas iniciais para produção de geopolímero são os minerais formadores de rochas, alumino-silicatos, sílica amorfa e subprodutos industriais (alumino-silicatos) como cinzas volantes de carvão e escória de alto-forno. Estes reagem quimicamente dentro de duas rotas de síntese diferentes, em meio alcalino com hidróxidos e alcalisilicatos solúveis ou em meio ácido, com ácido fosfórico (DAVIDOVITS, 2020).

De acordo com Davidovits (2020), os geopolímeros compreendem diferentes unidades moleculares (ou grupos químicos), conforme apresentado no Quadro 1. Atualmente, eles estão sendo estudados e implementados em vários desenvolvimentos industriais.

Quadro 1 - Geopolímeros e suas unidades moleculares

Geopolímero	Unidades moleculares
Poli (siloxo)	– Si-O-Si-O- siloxo
Poli (sialato)	– Si-O-Al-O- sialato
Poli (sialato-siloxo),	– Si-O-Al-O-Si-O- sialato-siloxo
Poli (sialato-dissiloxo)	– Si-O-Al-O-Si-O-Si-O- sialato-dissiloxo
Poli-silicone	– (R)-Si-O-Si-O-(R)- organo-siloxo
Poli (alumino-fosfo)	– Al-O-P-O-alumino-fosfo
Poli (ferro-sialato)	– Fe-O-Si-O-Al-O-Si-O-ferro-sialato

Fonte: Adaptado de Davidovits (2020).

Estudos têm apontado o uso de geopolímeros, de natureza porosa e similaridade química às zeólitas, para a remoção de íons metálicos de águas residuais. Eles ganharam atenção

principalmente por causa da facilidade com que podem ser sintetizados, com pouco ou zero emissão de gases do efeito estufa (CO₂, SO₂, NO_x) e outros. Além disso, os geopolímeros se tornaram uma classe emergente de materiais para revitalização sustentável de infraestruturas degradadas, devido à sua estrutura de cadeia polimérica que dá origem à alta resistência química (RASAKI *et al.*, 2019).

As propriedades e usos dos geopolímeros estão sendo explorados em muitas disciplinas científicas e industriais: química inorgânica moderna, físico-química, química coloidal, mineralogia, geologia e em todos os tipos de tecnologias de processos de engenharia. Uma ampla variedade de aplicações inclui: materiais resistentes ao fogo, isolamento térmico, telhas cerâmicas de baixa energia, itens refratários, biotecnologias (materiais para aplicações medicinais), indústria de fundição, cimentos e concretos, compósitos para reparo e fortalecimento de infra-estruturas, compósitos de alta tecnologia para interiores de aeronaves e automóveis, sistemas de resina de alta tecnologia, contenção de resíduos radioativos e tóxicos, artes e decoração, arqueologia e história das ciências (DAVIDOVITS, 2020).

Os geopolímeros porosos têm sido o foco de pesquisas promissoras no campo de materiais inorgânicos porosos devido à sua combinação única, boas propriedades físicas e térmicas, estabilidade química, excelentes propriedades mecânicas, baixa emissão de CO₂ e baixo consumo de energia em sua fabricação. Eles têm uma variedade de aplicações, como adsorventes e filtros, catalisadores, isoladores acústicos e térmicos, membranas e suportes de membrana entre outras. Também podem ser usados no armazenamento de hidrogênio e como transportadores de oxigênio. Metacaulim pode ser misturado com diferentes resíduos, como casca de arroz, escória e etc. para sintetizar geopolímeros empregados como adsorventes (ASIM *et al.*, 2019; BAI; COLOMBO, 2018).

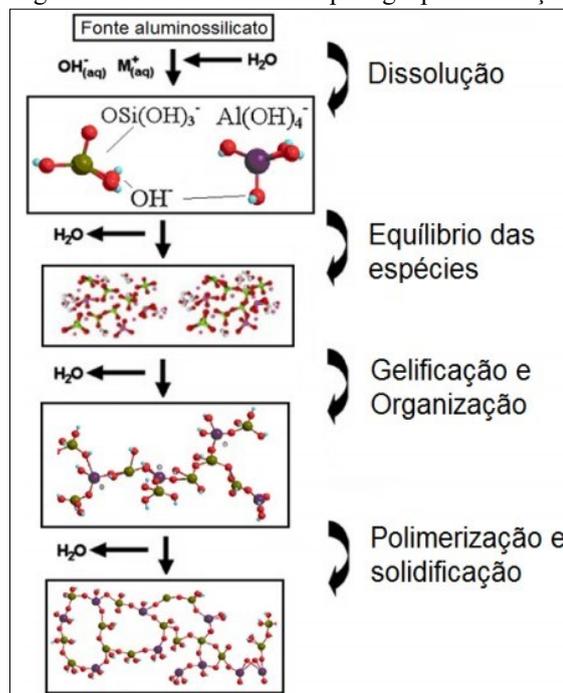
Geopolímeros podem ser sintetizados por meio de diferentes resíduos industriais. Esses materiais são considerados econômicos e inovadores no contexto de remoção da poluição orgânica da água e do ar. O desempenho catalítico do geopolímero está intimamente ligado à sua composição, microestrutura e método de preparação. Os geopolímeros podem ser fabricados por meio de minerais naturais/sintéticos de aluminossilicato ou de subprodutos/resíduos de aluminossilicato industrial (ex: metacaulim, cinzas volantes, escórias, lama vermelha, areia, casca de arroz, argila ou uma combinação destes) misturados com uma solução aquosa contendo ingredientes reativos como hidróxido de sódio/potássio, ácido fosfórico, silicato de sódio/potássio e etc (ASIM *et al.*, 2019; BAI; COLOMBO, 2018).

Os geopolímeros surgem da policondensação de materiais de aluminossilicatos. O mecanismo de reação envolvido é responsável pela formação da estrutura rígida. A reação envolve uma dissolução completa da fase de aluminossilicato em solução alcalina, que, por sua

vez, produz duas extremidades tetraédricas distintas (silicatos (SiO_4) e aluminatos (AlO_4), conectadas através de átomos de oxigênio (RASAKI *et al.*, 2019).

A reação envolve a lixiviação de materiais de aluminossilicato em pó no interior de soluções alcalinas, que levam à formação de alumínio e extremidades semelhantes à estrutura do hidróxido de silício em um sistema de cadeia aberta. As duas extremidades podem sofrer reação de policondensação, como resultado de uma reação de condensação entre dois grupos hidroxila para liberar moléculas de água, formando, assim, uma longa reação em cadeia que produz um material semelhante a gel. A difusão de espécies iônicas (Na^+/K^+) equilibra a reação iônica, causando a reação de polimerização. Considerando a especiação da estrutura de aluminossilicato em solução alcalina, o Si^{4+} ou Al^{3+} é frequentemente coordenado com quatro átomos de oxigênio para dar $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$, respectivamente, que são denominadas unidades de aluminossilicato. A relação entre $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$ é um dos parâmetros úteis para a determinação do processo de geopolimerização e propriedades estruturais do geopolímero final (RASAKI *et al.*, 2019). A Figura 9 apresenta o mecanismo simplificado de reação do processo de geopolimerização, de acordo com ASIM *et al.* (2019).

Figura 9 - Modelo conceitual para geopolimerização



Fonte: Adaptado de Asim e colaboradores (2019).

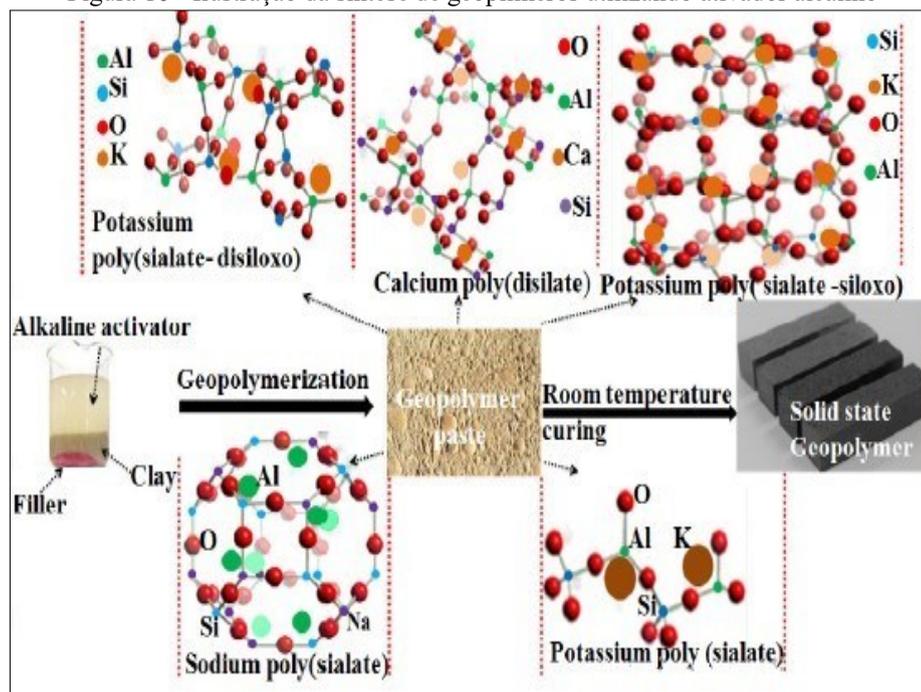
A natureza amplamente amorfa dos geopolímeros deriva da mistura de minerais não refinados (por exemplo, quartzo, caulim, hematita e ilita) presentes nele, em grande parte não cristalinos. A fase dominante é aquela que consiste em Al_2O_3 e SiO_2 (frequentemente presentes

mesmo como aluminossilicatos). De fato, a maioria dos minerais geológicos e resíduos industriais que contêm esses componentes são geralmente adequados para a síntese de geopolímeros. O alto teor de SiO_2 (~93,7%) na matriz do geopolímero, muitas vezes aprimora sua capacidade de separar e estabilizar materiais perigosos do meio ambiente. Além disso, o geopolímero oferece suporte estável, sendo relevante para aplicações de co-catalisador também (RASAKI *et al.*, 2019).

Quimicamente, os geopolímeros possuem uma rede de aluminossilicato carregada negativamente, equilibrada por cátions como sódio ou potássio, que por sua vez podem ser trocados por cátions na solução. Esta característica sugere a viabilidade do uso de polímeros inorgânicos como materiais adsorventes de metais pesados (NOVAIS *et al.*, 2019).

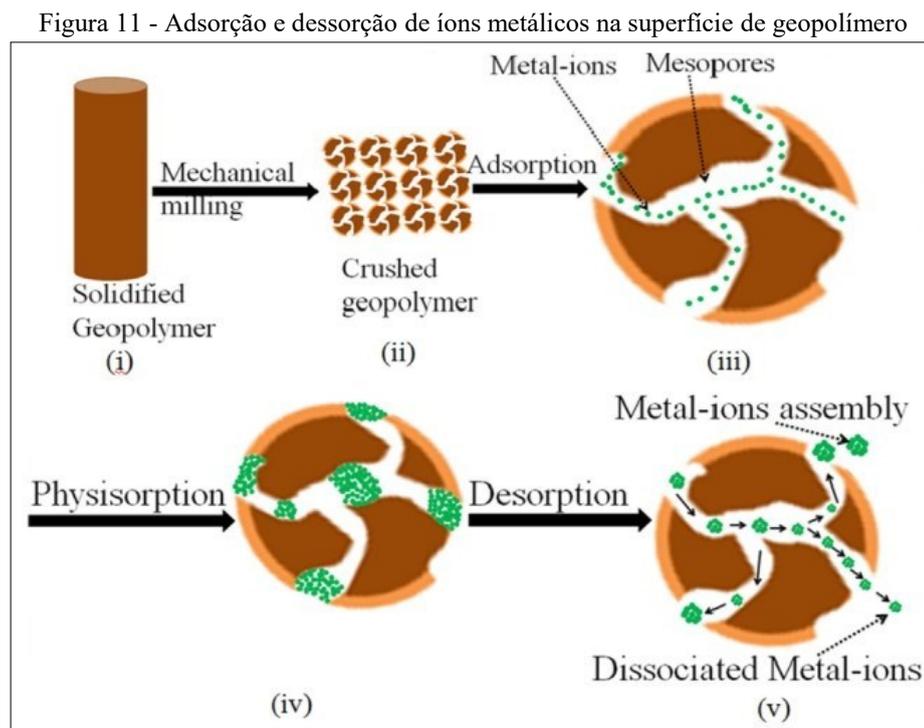
Soluções alcalinas utilizadas para a síntese oferecem meios para determinar propriedades estruturais, químicas e físicas do geopolímero, como ilustrado na Figura 10. Uma abordagem razoável seria usar uma mistura de solução de hidróxido de metal e silicato (como ativador alcalino) a fim de aumentar o teor de sílica. Por exemplo, quando uma mistura de hidróxido de potássio e silicato de cálcio são usados, é obtido sialato-disiloxo. Por outro lado, o silicato/hidróxido de sódio produz sialato e silicato de cálcio produz disialato. Da mesma forma, o silicato/hidróxido de potássio produz sialato-siloxo e hidróxido de potássio irá produzir estruturas de kalsilita. Todos estes mostram transformações estruturais importantes baseadas em NaOH ou estratégias de mistura de KOH/silicato. Tais transformações são úteis para a determinação de propriedades mecânicas e da microestrutura do geopolímero final esperado (RASAKI *et al.*, 2019).

Figura 10 - Ilustração da síntese de geopolímeros utilizando ativador alcalino



Fonte: Rasaki *et al.* (2019).

A adsorção de metais envolve a remoção de íons metálicos, usando superfícies sólidas, tais como os geopolímeros, onde forças de adesão são criadas entre os íons metálicos e os mesoporos do material adsorvente. Superfícies mesoporosas também são essenciais para processos de dessorção relevantes para a regeneração/reutilização dos adsorventes. Muitas vezes, isso é realizado através de simples lavagem, tratamento químico, lavagem a vapor ou tratamento térmico. A Figura 11 mostra a ilustração diagramática do processo de adsorção e dessorção de íons metálicos na superfície do geopolímero, em que: (i) geopolímero não triturado, (ii) geopolímero triturado em formas de nanoesferas com tamanho de raio pequeno e aproximadamente igual, (iii) transferência de íons metálicos através de mesoporos do geopolímero da nanoesfera, (iv) acúmulo de íons metálicos nos locais ativos de adsorção e (v) dessorção dos íons metálicos da superfície do geopolímero através do simples processo de lavagem (RASAKI *et al.*, 2019).



Fonte: Rasaki *et al.* (2019).

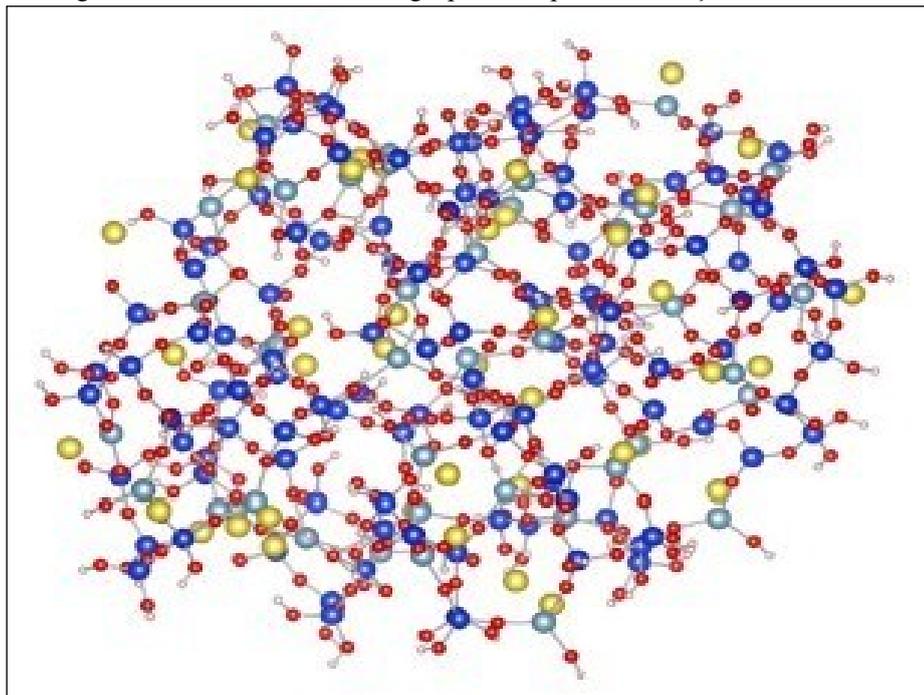
Cheng *et al.* (2012) investigaram a adsorção de quatro diferentes metais usando geopolímeros à base de metacaulim. O geopolímero foi produzido condensando a mistura de metacaulim e solução alcalina (NaOH) à temperatura ambiente. Depois o geopolímero foi pré-triturado até um tamanho de raio fixo, usando-se dispositivos de peneiras. O geopolímero apresentou excelente capacidade de adsorção (isto é, Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} e Cd^{2+}) devido à sua alta porosidade e área de superfície. Este excelente desempenho de ~90% da capacidade de

remoção em relação a todos os íons metálicos, relaciona-se à superfície mesoporosa criada pela rede Al-Si-O.

Em outro relatório interessante dado por López *et al.* (2014), empregou-se geopolímero à base de metacaulim como um adsorvente seletivo, que foi preparado a partir de uma mistura de sílica e metacaulim para remoção seletiva de Cs^+ e Pb^{2+} da mistura de íons de metais pesados. O comportamento de adsorção foi bem descrito usando o modelo de Langmuir, o que prova que o geopolímero à base de metacaulim possui múltiplos e diferentes tipos de sítios ativos de ligação, isso é atribuído à formação de mais de uma camada de adsorção.

Duxon *et al.* (2005) determinaram a composição, microestrutura e propriedades mecânicas de geopolímeros à base de metacaulim ativados em álcalis. Eles confirmaram que a microestrutura desses geopolímeros está correlacionada com a razão Si/Al correspondente. Para a razão Si/Al de 1,40, o geopolímero se mostrou altamente poroso, mas para 1,65 amplamente homogêneo. Geopolímeros com uma razão Si/Al de 1,9 exibiram força máxima e, aumentando a proporção para além de 1,9, os resultados mostraram uma redução na resistência (ASIM *et al.*, 2019). Na Figura 12, está apresentado o modelo estrutural do geopolímero para uma relação Si/Al de 2,81, sendo que os átomos de Si, Al, O, Na e H são representados em azul, prata, vermelho, amarelo e bege, respectivamente.

Figura 12 - Modelo estrutural de geopolímero para uma relação Si/Al de 2,81



Fonte: Asim *et al.* (2019).

O estudo feito por Al-Harashsheh *et al.* (2015), determinou a capacidade do geopolímero à base de cinzas volantes na remoção de cobre de solução aquosa. Os principais componentes das matérias-primas de cinzas volantes são sílica e alumina, sendo que ferro, cálcio e magnésio também estão presentes na amostra. Constatou-se que SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ representam 91,53% em peso da massa da amostra. As eficiências de remoção do cobre por cinzas volantes de carvão e pelo geopolímero sintetizado foram comparadas nas seguintes condições: pH (6), concentração inicial de Cu²⁺ (100 ppm), período de contato (120 min) e dose de adsorvente (2 mg/ml). Os resultados indicam que a eficiência de remoção foi de 25,15% (12,6 mg/g) e 87,7% (43,9 mg/g) para cinzas e geopolímeros, respectivamente. Isso indica que o material geopolimérico apresenta mais locais de sorção para íons Cu²⁺ que a cinza bruta.

A Tabela 2 apresenta a composição das matérias-primas de cinza bruta e do geopolímero sintetizado, medida pelo método de análise FRX, descrita no referido estudo.

Tabela 2 - A composição química das cinzas brutas e do geopolímero sintetizado

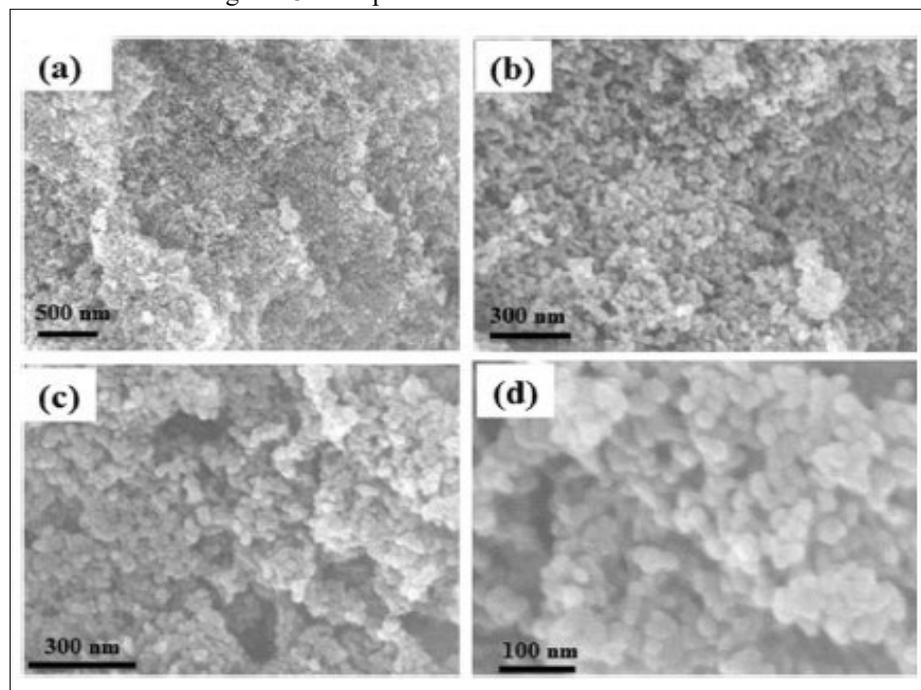
Composto	Cinza bruta (%)	Geopolímero sintetizado (%)
SiO ₂	50,73	39,90
Al ₂ O ₃	28,87	19,70
Fe ₂ O ₃	11,93	7,50
CaO	1,73	2,43
MgO	1,39	1,13
K ₂ O	0,74	1,08
Na ₂ O	0,30	11,72
TiO ₂	1,41	0,50
SO ₃	0,35	0,25
LO.I.	2,53	14,69

Fonte: Adaptado de Al-Harashsheh *et al.* (2015).

Maleki *et al.* (2019) utilizaram argila bentonita na síntese de geopolímeros para remover metais pesados, como Cu (II), Pb (II), Ni (II), Cd (II) e Hg (II) de águas residuais industriais. Nanopartículas de Fe₃O₄ foram aplicadas para modificar o geopolímero. As nanopartículas magnéticas têm recebido considerável atenção pois apresentam características superiores, como alta relação superfície-volume, alta estabilidade, baixo custo de preparação e fácil separação. O geopolímero produzido apresentou eficiência de remoção de 99%, 99%, 92%, 96% e 92% para a sorção de íons Cu (II), Pb (II), Ni (II), Cd (II) e Hg (II), respectivamente, de águas residuais industriais.

O estudo de Maleki *et al.* (2019) também destacou diversas vantagens do uso do geopolímero, tais como, protocolo ecológico, separação magnética, condições fáceis e simples e altos rendimentos, além de curtos tempos de adsorção. Segundo os autores, a bentonita como argila pode ser acessada de forma barata e devido às suas características únicas, como alta relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, estabilidade química, porosidade elevada e alta capacidade de troca de cátions, podendo ser usada em diferentes aplicações. Singhal, Gangwar e Gayathry (2017) sintetizaram um geopolímero nanoporoso com e sem o uso de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB), com alta capacidade de adsorção para a remoção de íons cobre. A área de superfície do geopolímero-CTAB foi maior ($216 \text{ m}^2/\text{g}$) em comparação com o geopolímero sem CTAB adicionado ($137 \text{ m}^2/\text{g}$). Os resultados experimentais demonstraram que o geopolímero pode adsorver completamente os íons cobre em baixas concentrações e parcialmente em concentrações mais altas. A capacidade de adsorção foi estimada em $1,65 \text{ meq/g}$, que é significativamente maior em relação ao geopolímero não poroso, baseado em cinzas volantes. As imagens de geopolímeros sintetizados usando CTAB em diferentes ampliações (a), (b), (c) e (d) são mostradas nas Figura 13.

Figura 13 - Geopolímeros sintetizados com CTAB



Fonte: Singhal, Gangwar e Gayathry (2017).

Dentre estudos recentes relacionados ao uso dos geopolímeros, pode-se citar a adsorção de geopolímero à base de cinzas volantes para adsorção de surfactante aniônico de solução aquosa (SIYAL *et al.*, 2018), pasta geopolimérica verde sintetizada a partir de produtos

industriais e agrícolas, na remoção do corante azul de metileno (MALEKI *et al.*, 2019) e geopolímero mesoporoso, à base de metacaulim e cinza da casca de arroz como adsorvente, para remover corante orgânico de soluções aquosas (BARBOSA *et al.*, 2018). Para a síntese dos geopolímeros, materiais alternativos são utilizados em substituição dos convencionais, como por exemplo óleo de soja, podendo alcançar capacidade de adsorção de até 70% (BARBOSA *et al.*, 2018).

Pode-se destacar um geopolímero à base de cinzas volantes, constituído por nanopartículas com média de tamanho da partícula de 50 nm e tamanho do poro diferencial de 387 nm, desenvolvido para a fotodegradação do corante azul de metileno. A eficiência de degradação foi de 92,79% sob irradiação UV por adsorção e fotocatalise de semicondutores. As eficiências de 22,97%, 89,15% e 92,79% foram obtidas para degradação sem fotocatalisador sob irradiação UV, com fotocatalisador sob irradiação escura e UV, respectivamente (ZHANG; LIU, 2013).

Yan *et al.* (2019) introduziram microesferas ocas de ganga em uma matriz geopolimérica, com objetivo de sintetizar um adsorvente sustentável e de baixo custo para a remoção de íons metálicos Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} em soluções aquosas. A microestrutura do adsorvente, bem como os efeitos de tempo, concentração e temperatura foram investigados. O geopolímero apresentou uma estrutura amorfa e abundantes grupos funcionais contendo oxigênio em sua superfície. Houve a adsorção dos íons estudados, cujo mecanismo foi atribuído a atrações físicas, químicas e eletrostáticas, bem como à troca iônica. Concluiu-se que esse novo adsorvente tem grande potencial na remoção de íons de metais pesados de águas residuais contaminadas.

As tecnologias de solidificação/estabilização estão atraindo grande interesse das indústrias de mineração e energia, para resolver problemas prementes de descarte de resíduos. Geopolímeros, em particular, estão se tornando um dos solidificadores/métodos de estabilização, pois podem ser aplicados a uma variedade de fontes de resíduos a baixo custo, gerando valor agregado.

Em trabalho descrito por Phair, Van Deventer e Smith (2004), foi examinado o efeito da fonte variável de Al e do ativador alcalino nas propriedades finais dos geopolímeros à base de cinzas volantes, caracterizados por testes de resistência à compressão, infravermelho, raios x e análises de difração. Foram realizados testes de lixiviação para determinar as eficiências de imobilização de Pb e Cu, que foram comparados com as propriedades iniciais da fonte de Al (por exemplo, tamanho da partícula, capacidade de troca catiônica, extração total, concentração de cátions e tensão de escoamento em suspensão). Observou-se que o Pb foi melhor imobilizado

que o Cu. Além disso, a concentração total de cátions extraíveis da fonte de Al afetou bastante a eficiência de imobilização do Pb, enquanto as propriedades físicas da fonte de Al (tensão de escoamento em suspensão e eventual resistência à compressão) determinaram a eficiência de imobilização do Cu. Para ambos os metais, a ativação do NaOH foi o método mais favorável à imobilização .

O resíduo do processamento de minério de cromita é caracterizado como perigoso devido à presença de Cr (VI). Huang *et al.* (2018) utilizaram geopolímero à base de materiais compósitos (cinzas volantes, escória de alto forno e metacaulim), associado a ferro zero valente para reduzir/imobilizar resíduos do processamento do minério de cromita. Os efeitos do ferro e das concentrações ácidas na redução de Cr (VI) foram analisados. O efeito da imobilização foi avaliado por resistência à compressão e testes de lixiviação, para amostras originais e reduzidas do resíduo. Os resultados mostraram que o geopolímero com resíduo de minério de cromita reduzido apresentou melhor efeito de imobilização em comparação à amostra original.

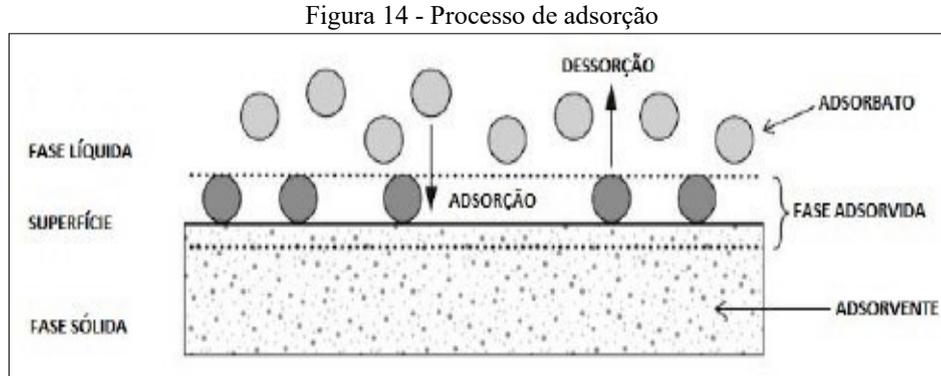
Em busca de uma metodologia que melhorasse os níveis de acidez e ferro, de forma eficiente e a baixo custo, Wesler (2019) utilizou um adsorvente geopolimérico constituído de resíduo cerâmico (RC) e cinza da casca de arroz (CCA), para remoção de íons Fe em água impactada com DAM. Foram avaliados aspectos de dosagem do adsorvente, diferentes temperaturas e concentrações iniciais, cinética e parâmetros termodinâmicos. O percentual de remoção de Fe foi de 92,76%, à temperatura de 25 °C, em um tempo de contato de 20 min. Concluiu-se que o geopolímero à base de resíduo cerâmico e cinza da casca de arroz, é uma alternativa eficiente no tratamento de águas fluviais contaminadas com DAM.

3.7 PROCESSOS DE ADSORÇÃO

A adsorção é um processo muito utilizado para remover substâncias de fases fluidas. No tratamento de água, a adsorção tem sido comprovada como um sistema eficiente de remoção para uma variedade de solutos. As moléculas ou íons são removidos da solução aquosa por adsorção em superfícies sólidas. Estas são caracterizadas por locais ativos e ricos em energia. O material sólido que fornece a superfície para adsorção é referido como adsorvente e a espécie que será adsorvida é denominada adsorvato. Alterando as propriedades da fase líquida (por exemplo, concentração, temperatura, pH) espécies adsorvidas podem ser liberadas da superfície e transferidas de volta à fase líquida.

Este processo reverso é referido como dessorção. Como a adsorção é um processo de superfície, a área de superfície é um parâmetro chave de qualidade dos adsorventes. Estes são

projetados tipicamente com materiais altamente porosos e áreas de superfície no intervalo entre 102 e 103 m²/g (WORCH, 2012). O processo de adsorção é ilustrado na Figura 14.



Fonte: Adaptado de Worch (2012).

Na adsorção química ou quimissorção, ocorre a troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida. Há uma combinação entre as espécies a serem adsorvidas e a superfície do adsorvente. Assim, o adsorbato se fixa mais fortemente através de interações fortes (ligações iônicas ou covalentes polares). As moléculas não são atraídas para todos os pontos da superfície e dirigem-se para os centros ativos. Geralmente envolvem apenas uma única camada. Na adsorção física ou fisissorção, acontece interação em meio à superfície sólida e as moléculas do adsorbato, devido às forças existentes de Van der Waals. Diferente da adsorção química, na adsorção física as moléculas não se limitam apenas a uma camada. Elas são atraídas para todos os pontos da superfície e alcançam equilíbrio em um tempo menor (CIOLA, 1981). No Quadro 2 são apresentadas as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção.

Quadro 2 - Comparação entre adsorção física e química

Adsorção Física	Adsorção Química
Força de Van Der Valls	Ligações químicas
Calor de adsorção inferior a 20 KJ/mol	Calor de adsorção superior a 20 KJ/mol
A espécie adsorvida conserva sua natureza	A espécie adsorvida sofre uma transformação dando origem a uma espécie diferente
A quantidade adsorvida depende mais do adsorbato que do adsorvente	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorbato como do adsorvente
Especificidade baixa	Especificidade elevada
Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorbato	A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas
Energia de ativação baixa	Energia de ativação pode ser elevada
Adsorção possível em multicamadas	Adsorção possível no máximo em monocamadas
Fácil dessorção	A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas

Fonte: Adaptado de Soares (1996).

O estudo da velocidade de adsorção de metais em soluções aquosas por meio de sólidos porosos é muito relevante quando se deseja avaliar a eficiência de adsorventes a serem utilizados no tratamento de água e efluentes. A cinética de adsorção é usualmente descrita pelos modelos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorvato (RASAKI *et al.*, 2019).

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são usados na avaliação de dados dependentes de tempo. A equação da taxa de pseudo-primeira ordem é apresentada pela seguinte expressão linear (Equação 1) (KARA; YILMAZER; AKAR, 2017).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (1)$$

Em que: q_e e q_t são a capacidade de adsorção no equilíbrio e em qualquer tempo t , respectivamente (m g^{-1}); k_1 é a constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}). Assim, plotando $\ln(q_e - q_t)$ versus t , os valores de k_1 podem ser calculados.

Se a taxa de sorção é um mecanismo de segunda ordem, a forma linear da equação da taxa cinética de quimissorção de pseudo-segunda ordem é expressa pela Equação 2 (AHMARUZZAMAN, 2011).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

Em que: k_2 é a constante de taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Os valores de k_2 e q_e podem ser determinados através do gráfico de t/q_t versus t .

Da Equação 2, será definida a velocidade inicial de adsorção (h), expressa pela Equação 3 (AHMARUZZAMAN, 2011).

$$H = K_2 q_e^2 \quad (3)$$

Para o modelo de difusão intrapartícula, a equação pode ser escrita conforme a Equação 4 (ARENAS *et al.*, 2017; KARA; YILMAZER; AKAR, 2017).

$$Q_t = k_{IPD} t^{0,5} + C \quad (4)$$

Em que:

K_{IPD} é a constante da taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg (g min } 0,5)^{-1}$) obtida pela extrapolação da porção linear do gráfico de q_t versus $t^{1/2}$;

C é a constante dependente do experimento (mg g^{-1}).

Segundo Maleki *et al.* (2019), a isoterma de adsorção é um fator importante para se projetar sistemas de adsorção. As isotermas de adsorção podem revelar interações adsorvente-adsorvato. Dessa forma, elas podem ser medidas para determinar e otimizar a capacidade do adsorvente. Existem vários modelos de isotermas, porém os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados na literatura para sistemas sólido-líquido. O modelo de adsorção de Langmuir pressupõe que a adsorção acontece em uma superfície adsorvente homogênea e com sucesso descreve adsorção de camada única. Além disso, neste modelo assume-se que ocorre apenas a cobertura superficial da monocamada, todos os locais da superfície são equivalentes e as moléculas adsorvidas são imóveis.

A forma linear da equação de Langmuir é representada de acordo com a Equação 5 (ARENAS *et al.*, 2017; KARA; YILMAZER; AKAR, 2017).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \left(\frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \right) \frac{1}{C_e} \quad (5)$$

Em que:

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});

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

K_L : constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção (L mg^{-1});

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

A isoterma de Langmuir pode ser analisada usando uma separação adimensional, fator ou parâmetro de equilíbrio, R_L , dado pela Equação 6 (KARA; YILMAZER; AKAR, 2017).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (6)$$

Em que:

R_L indica que a forma da isoterma é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$); C_0 é a concentração inicial dos íons.

O modelo de adsorção de multicamadas de Freundlich, ao contrário da isoterma de Langmuir, aplica-se a superfícies heterogêneas com sítios de adsorção não uniformes. Dessa forma, através desse modelo, o equilíbrio dos dados pode ser ajustado e pode-se mostrar o bom desempenho de adsorção do geopolímero (MALEKI *et al.*, 2019).

A equação de Freundlich é válida para a adsorção em uma superfície heterogênea, de acordo com a Equação 7 (ARENAS *et al.*, 2017).

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (7)$$

Em que:

K_F é a constante da isoterma de Freundlich $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$

$1/n_F$ mede a intensidade de adsorção ou a heterogeneidade da superfície do adsorvente (fator adimensional).

O valor de $1/n_F$ é geralmente entre 0 e 1. Se este parâmetro se aproximar de 0, a superfície é considerada mais heterogênea (também conhecida como isoterma irreversível). Por outro lado, valores mais baixos que 1 descrevem uma isoterma normal de Langmuir (também conhecida como isoterma favorável). Para $1/n_F$ acima de 1 é indicativo de adsorção cooperativa (ou isoterma desfavorável) (ARENAS *et al.*, 2017).

O modelo de isoterma de Temkin é o mais próximo do modelo de Langmuir, considerando que o processo de adsorção ocorre em monocamada. Este modelo relata que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui, linearmente, em função do recobrimento. O processo de adsorção é caracterizado por uma distribuição uniforme de energia (SÁ *et al.*, 2020).

A equação de Temkin é expressa pela Equação 8 (VEGA; COVELO; ANDRADE, 2011).

$$\Theta = \frac{RT}{b} \ln (K_T C) \quad (8)$$

Em que:

Θ é a proporção de sítios de sorção ocupados (mg g^{-1}) . Prevê uma ocupação total ($\Theta = 0$) em uma concentração de equilíbrio máxima (C) (mg L^{-1}) ;

K_T é a constante de equilíbrio de sorção (mg L^{-1}) , quando $\Theta = 0$;

b é a constante de Temkin, relacionada ao calor de sorção (J mol^{-1}) . Quando $b = a \cdot Q_0$ representa a largura da faixa de energias de sorção.

Semelhante à equação de Langmuir, sua derivação pressupõe que todos os sítios de sorção são idênticos. Entretanto, ao contrário da equação de Langmuir, o modelo assume que a energia de sorção de cada local desocupado diminui, proporcionalmente, com o aumento de Θ , devido à influência de partículas sorvidas em locais vizinhos (VEGA; COVELO; ANDRADE, 2011).

A equação de Temkin é linearizada para $\Theta = A + B_1 \ln(C)$, em que $B_1 = RT/B$ e $A = B_1 \ln K_T$. Ajustando a equação para $x/m = A' + B_1' \ln(C)$, implica à inclusão de uma constante B_T , que representa o número de sítios de sorção por gramas de sorvente. Assim, tem-se: $B_1' = B_T.R.T/b$, $A' = B_1' \ln K_T$ e $b' = RT/B_1' = b/B_T$ (VEGA; COVELO; ANDRADE, 2011).

Os parâmetros termodinâmicos são importantes para definir a viabilidade do uso de determinado material como adsorvente. Para tal é necessário fazer a análise dos principais parâmetros, como variação de entalpia (ΔH°), variação de entropia (ΔS°) e variação de energia livre de Gibbs (ΔG°) (SIYAL *et al.*, 2018).

A variação da entalpia (ΔH°) indica se um processo é exotérmico (libera calor) ou endotérmico (absorve calor). Valores positivos de ΔH° mostram que o processo de adsorção é endotérmico. A variação de entropia (ΔS°) indica a desordem das partículas de um sistema. Valores positivos de ΔS° indicam afinidade entre o material adsorvente e o adsorvato (LIU *et al.*, 2016).

Para Coelho *et al.* (2014), a determinação dos parâmetros termodinâmicos auxilia na caracterização do processo de adsorção, de forma que a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) está relacionada à espontaneidade do processo. As reações são consideradas espontâneas em sistemas nos quais houve liberação de energia, o que favorece a formação de produtos e, dessa forma, o valor de $\Delta G < 0$. Quando $\Delta G > 0$ ocorre a absorção de energia para a formação de produtos, de forma que as reações não são espontâneas. Quando $\Delta G = 0$, a quantidade de produtos formados é igual a de reagentes.

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) em J/mol é calculada por meio da Equação 9 (LIU *et al.*, 2016).

$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln K_d \quad (9)$$

Em que:

R: constante universal dos gases perfeitos, igual a $8,314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$;

T: temperatura (K);

K_d : coeficiente de distribuição.

K_d é um parâmetro padrão utilizado para avaliar a sorção e a retenção do íon metálico em uma fase sólida. Pode ser calculado por meio da Equação 10 (LIU *et al.*, 2016).

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (10)$$

Os valores das variações de entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) de adsorção, em J/mol e J/(mol.K), respectivamente, podem ser encontrados pela equação de Van't Hoff, conforme a Equação 11 (LIU *et al.*, 2016).

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (11)$$

No gráfico $\ln K_d$ versus $1/T$, $\Delta S^\circ/R$ será o intercepto da reta no eixo y e $-\Delta H^\circ/RT$ será sua inclinação. Desta forma podem ser determinadas as variações de entalpia e entropia (ΔH° e ΔS°) (LIU *et al.*, 2016).

Alguns fatores afetam a adsorção de metais pesados. De acordo com os estudos de Ahmaruzzaman (2011), as concentrações iniciais de metais têm um forte efeito sobre a capacidade de adsorção de diversos resíduos industriais. De um modo geral, a capacidade de adsorção é maior com o aumento das concentrações iniciais dos metais pesados. A concentração inicial proporciona uma força motriz importante para superar toda a resistência de transferência de massa de metais pesados entre as fases aquosas e sólidas.

Ainda para Ahmaruzzaman (2011), o pH da solução também tem influência na adsorção de íons metálicos em vários resíduos industriais. Existe uma gama de pH favorável para a adsorção de todos os metais sobre um determinado resíduo. Em uma certa faixa de pH, a adsorção de metais cresce com o aumento do pH e depois diminui. Isso pode ser explicado pelo mecanismo de adsorção.

O estudo de difusão intra-partícula evidencia que o tamanho das partículas dos materiais dos resíduos usados influencia diretamente na taxa de adsorção. Diminuindo o tamanho da partícula, aumentam-se a área de superfície e a adsorção. Devido a vários fatores, tais como a resistência à transferência de massa, o tempo de contato e o bloqueio de algum caminho de difusão, a maior parte da superfície interna da partícula não pode ser utilizada para adsorção, o que provoca a redução da eficiência do processo. A

capacidade de adsorção dos resíduos depende muito das atividades de superfície, ou seja, da área de superfície específica disponível para interação superfície/soluto (AHMARUZZAMAN, 2011).

A pesquisa desenvolvida por Al-Zboon *et al.* (2011) avaliou os efeitos da temperatura na adsorção de Pb^{2+} em solução aquosa por geopolímero à base de cinzas volantes. A adsorção com troca iônica é uma reação endotérmica, enquanto a adsorção com troca não iônica é uma reação exotérmica. O aumento da temperatura foi superior para adsorção com troca iônica, sugerindo que íons de metais pesados e íons sódio passaram por uma troca iônica para obter a remoção de metais pesados pelo geopolímero (CHENG *et al.*, 2012).

3.8 DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO PARA ESPÉCIES METÁLICAS EM SOLUÇÃO AQUOSA

O estudo do comportamento ácido-base de íons metálicos em solução permite prever as espécies predominantes, em função da concentração e pH do meio. Nesta seção, serão descritos sobre estes comportamentos, tendo como base os diagramas dos íons Fe e Mn, uma vez que estão entre os mais presentes dentre os efluentes oriundos da atividade carbonífera, incluindo a drenagem ácida de mina de carvão.

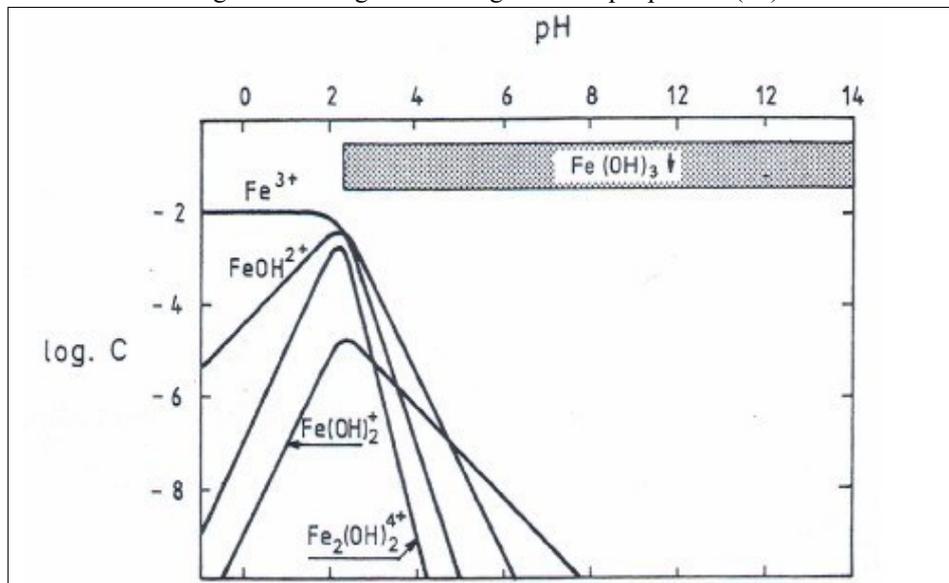
Nos diagramas logarítmicos de concentração *versus* pH estão representadas as linhas do logarítmico da concentração de cada espécie do sistema conjugado do ácido, além das linhas do logarítmico da concentração de prótons e de hidroxilas, todas em função do pH. Assim, a construção desses diagramas é de simples compreensão se for aplicado o conceito de fração ácido-base, para uma determinada concentração de ácido (MARTI, 1998).

Todas as linhas têm inclinação relativa variável dentro das faixas de $pH = pK \pm 1$ (faixa de tampão) e, fora dessas faixas de pH, têm inclinação constante, conforme o número de prótons ionizados. Essas inclinações irão diminuindo de uma unidade a cada faixa de tampão ultrapassada, no sentido crescente da escala de pH (MARTI, 1998).

A Figura 15, na sequência, descreve o diagrama de Log C *versus* pH para o Fe^{3+} , o qual é um cátion mais ácido que o Fe^{2+} e, assim, necessita de maior acidez para sua estabilização em meio aquoso. Valores de pH próximos a 2 precipitam o hidróxido $Fe(OH)_3$, que é estável em meio alcalino. Podem existir concentrações traço da espécie $Fe(OH)_6^{3-}$ em equilíbrio com o sólido $Fe(OH)_3$, em meio muito alcalino. A diluição e a temperatura elevada favorecem a

hidrólise e, dessa forma, alguns sais férricos de ácido fraco precipitam quantitativamente (MARTI, 1998).

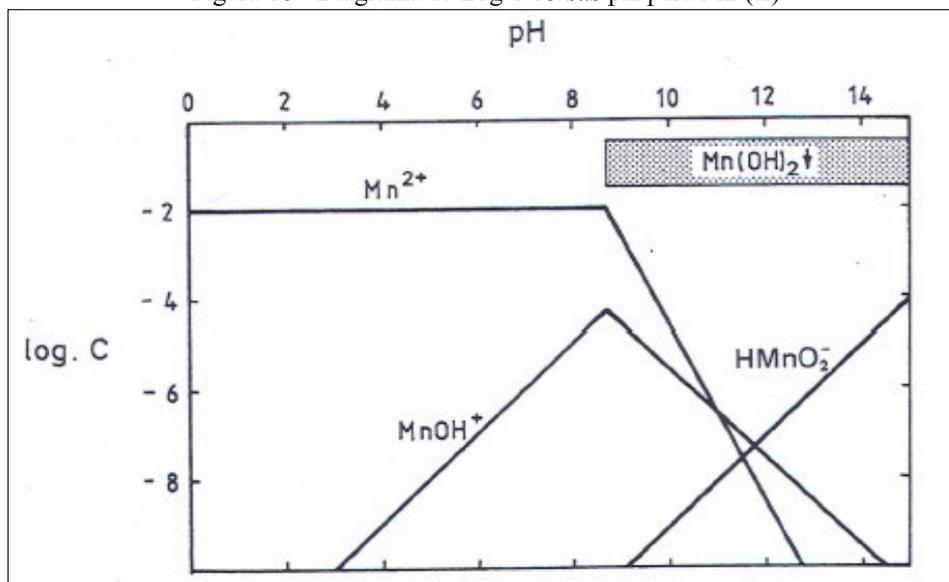
Figura 15 - Diagrama de Log C versus pH para Fe (III)



Fonte: Marti (1998).

A Figura 16 apresenta o diagrama de Log C versus pH para o Mn²⁺, que é um cátion estável em meio ácido, neutro ou fracamente alcalino. Observa-se no diagrama que o hidróxido não inicia sua precipitação até um valor de pH 8,5. Apresentam-se também as espécies catiônicas MnOH⁺, cujas concentrações podem ser importantes para valores de pH próximos a 9 (MARTI, 1998).

Figura 16 - Diagrama de Log C versus pH para Mn (II)



Fonte: Marti (1998).

A possibilidade de se formar um ou mais óxidos para os diversos metais em água pode ser despreendida dos diagramas de Pourbaix. Estes diagramas indicam os domínios de estabilidade termodinâmica de uma espécie ou composto químico em função do potencial e do pH. É importante ressaltar que os diagramas de Pourbaix são termodinâmicos (diagramas de equilíbrio) e não apresentam indicativos da velocidade (cinética) das reações e nem das taxas de corrosão, as quais podem ser avaliadas por meio das leis da cinética e do levantamento de curvas de polarização (SANTANDREA *et al.*, 2018).

As Figuras 17 e 18 apresentam os diagramas de equilíbrio de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O a 25 °C, considerando como sólidas as substâncias Fe, Fe₃O₄ e Fe₂O₃ e Fe, Fe(OH)₂ e Fe(OH)₃, respectivamente. As reações e equações envolvidas neste sistema são demonstradas no Anexo A, conforme proposto por Pourbaix (1974).

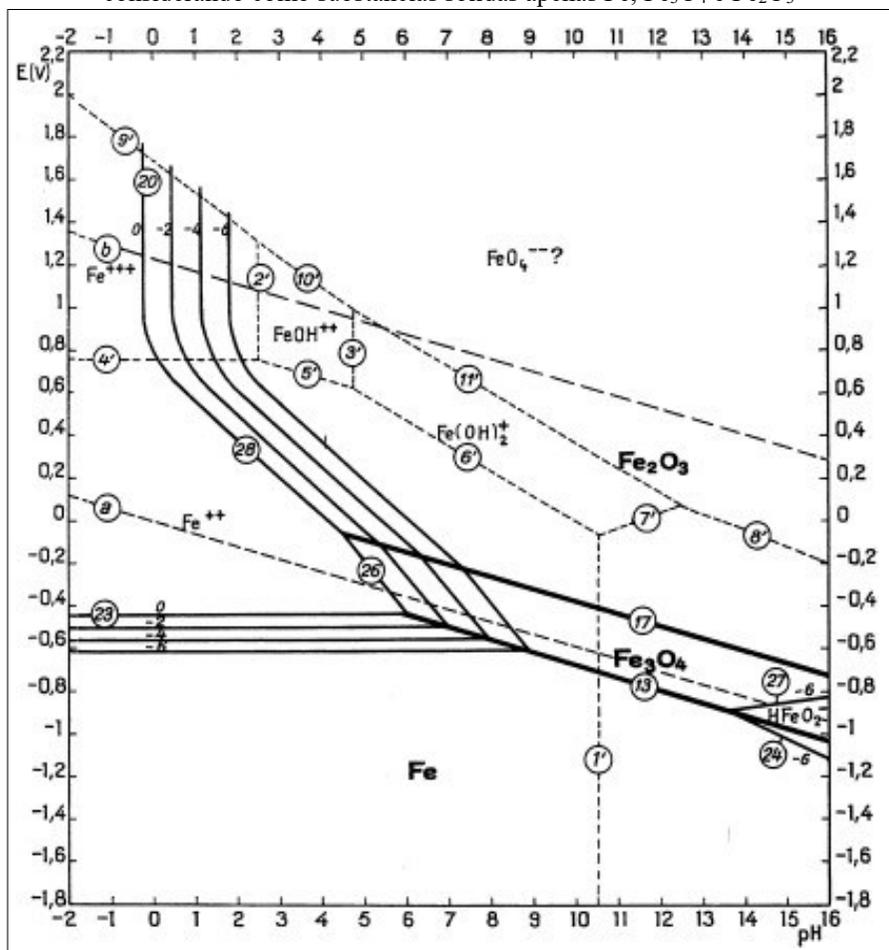
Nas Figs. 17 e 18, na sequência, o domínio de estabilidade termodinâmica do Fe a 25 °C e à pressão atmosférica, não possui parte em comum com a água. Instável na presença de água e em muitas soluções aquosas não oxidantes, o ferro corroerá essas soluções com a evolução do hidrogênio. A reação, que será muito vigorosa em soluções ácidas, se tornará progressivamente menos vigorosa à medida que o pH da solução aumentar e quase cessará no pH em torno de 10-13, quando o ferro for coberto com um filme de óxido (POURBAIX, 1974).

Em pHs muito altos, acima de 13, soluções livres de agentes oxidantes serão corrosivas. O potencial do eletrodo de ferro imerso em uma solução é aumentado pela presença de agentes oxidantes. A adição destes compostos terá, portanto, o efeito de passivar o metal ou de aumentar sua taxa de corrosão. A facilidade com que o ferro é passivado por agentes oxidantes será maior, quanto menor for a faixa de potenciais de eletrodos, na qual a corrosão é possível (POURBAIX, 1974).

Isso, no entanto, diz respeito ao comportamento do ferro a 25 °C e à pressão atmosférica. Quando a pressão está acima de 1 atm., o domínio de estabilidade da água se estende além das linhas (a) e (b) na Figura 17. Quando a pressão do hidrogênio atinge 740 atm., o limite inferior do domínio de estabilidade da água se funde com a linha $E_0 = -0,05 - 0,091$ pH (volt), que representa as condições do equilíbrio entre Fe e Fe₃O₄. Nessas pressões e dentro de certos limites de pH (10-12), o ferro pode, portanto, ser termodinamicamente estável na presença de água, sem necessariamente ser coberto com uma película de óxido. Para pressões acima 740 atm., a 25 °C, o domínio de estabilidade do ferro e da água têm uma porção em comum, que confere ao ferro as características de um metal nobre, porém dentro de limites muito estreitos (POURBAIX, 1974).

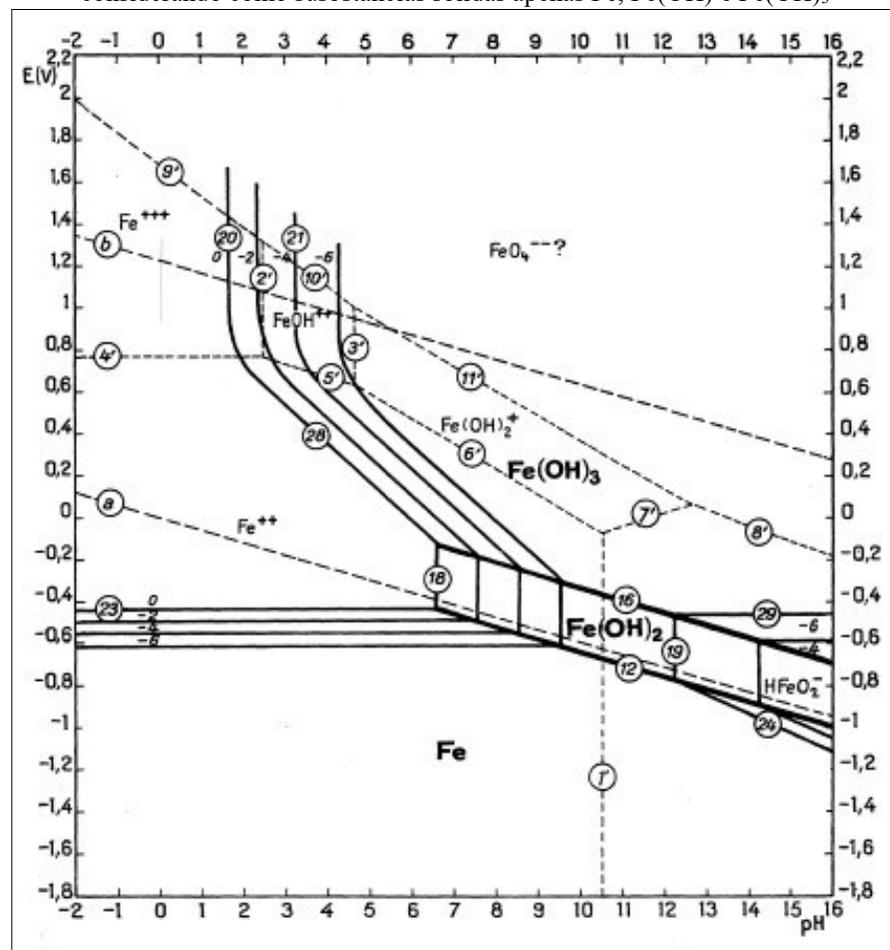
De acordo com as Figs. 17 e 18, o ferro metálico pode ser obtido juntamente com um pouco de hidrogênio, pela redução de soluções ácidas de sais ferrosos (POURBAIX, 1974).

Figura 17 - Diagrama de equilíbrio E-pH para o sistema Fe-H₂O a 25 °C, considerando como substâncias sólidas apenas Fe, Fe₃O₄ e Fe₂O₃



Fonte: Pourbaix (1974).

Figura 18 - Diagrama de equilíbrio E-pH para o sistema Fe-H₂O a 25 °C, considerando como substâncias sólidas apenas Fe, Fe(OH) e Fe(OH)₃



Fonte: Pourbaix (1974).

O diagrama também mostra que na alcalinização de um meio redutor contendo íons Mn^{2+} , será formado um precipitado branco de hidróxido de manganês $Mn(OH)_2$, que é bem solúvel em soluções muito alcalinas para dar íons dimanganitos $HmnO_2^-$. No caso de uma solução 0,1 M, a precipitação começará em $pH = 8,55$ e atingirá um valor máximo em um pH na região de 11,5. Na presença de oxigênio, uma suspensão branca de hidróxido de manganês se tornará marrom, como resultado da formação de óxidos mais altos que são conhecidos. Este fato constitui a base de um processo para verificar a ausência de oxigênio no hidrogênio ou em outros gases. Na presença de agentes oxidantes mais vigorosos, como H_2O_2 e ClO^- , a oxidação pode ocorrer até o dióxido MnO_2 (POURBAIX, 1974).

Mais recentemente, tornou-se evidente que os estados de equilíbrio das reações envolvendo os óxidos de manganês podem ser realizados experimentalmente apenas em domínios bastante estreitos de pH . Fora desses domínios de pH , as reações são praticamente irreversíveis, provavelmente devido à existência de reações complexas ou cineticamente muito lentas. Mas no caso do P- MnO_2 , os potenciais dos equilíbrios entre MnO_2 e Mn^{++} e entre MnO_2 e MnO_2 , pode ser determinado para certos domínios de pH . Por exemplo, no caso do equilíbrio entre P- MnO_2 e Mn^{2+} , o domínio da reversibilidade situa-se aproximadamente entre $pH = 3$ e $pH = 4$, com atividade de íons Mn^{2+} , de modo que $-\log [Mn^{2+}] = P_{Mn} = 3$ aproximadamente. Para este domínio, foi possível verificar uma boa concordância entre as linhas (20) do diagrama e os potenciais apresentados por um eletrodo P- MnO_2 (pirolusita) (POURBAIX, 1974).

3.9 DIAGRAMA EM MEIO ÁCIDO

A Figura 20, na sequência, ilustra o diagrama de solubilidade teórica dos íons metálicos em função do pH , para o meio ácido. Soluções ácidas de ferro, alumínio e manganês podem neutralizar a água (aumento do pH), onde estes íons irão precipitar. Não é tão fácil isso acontecer, porque vários fatores complicam a precipitação. Primeiro, o ferro pode existir em duas formas na drenagem ácida de mina, por exemplo, ferrosa (oxidável) e férrica (não oxidável). A forma férrica (Fe^{3+}) começará a precipitar perto do pH 4,0, formando hidróxido férrico ou oxi-hidróxidos. A forma ferrosa (Fe^{2+}) começa a precipitar por volta do pH 8,0, no qual se forma um hidróxido azul-verde. De fato, um teste fácil para significativa concentração de metal ferroso em DAM, é borrifar limo na drenagem e assim, se formar uma cor azul-verde enquanto o limo se dissolve na água, significa que o metal ferroso está presente (USEPA, 1983).

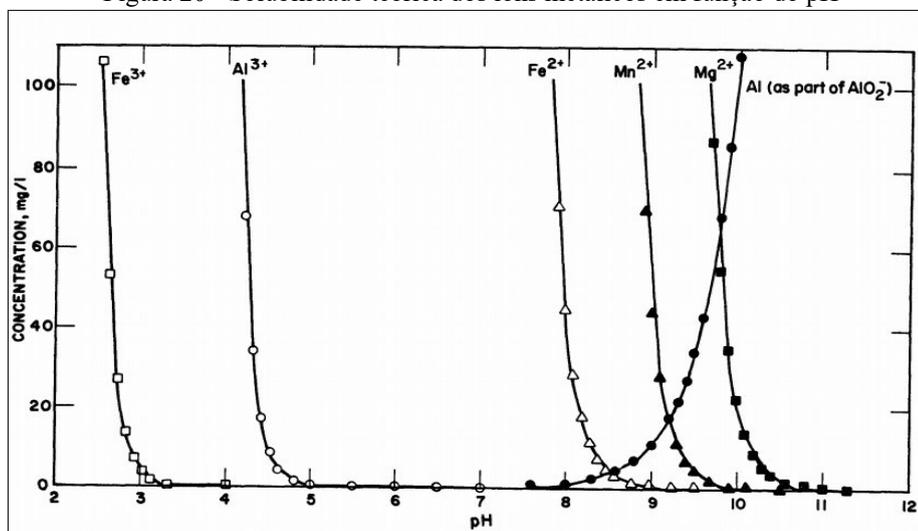
É geralmente vantajoso oxidar o metal ferroso para o estado férrico, ao invés de depender da precipitação ferrosa em valores altos de pH . Esta oxidação é conquistada com o

aumento do pH acima de 7 e induzindo ar dentro da água para promover oxigênio. A taxa de oxidação do metal ferroso depende fortemente do pH e procede muito devagar para valores de pH abaixo de 6. Metal férrico e alumínio ambos começam a precipitar por volta de pH 5. Em pHs extremamente altos (acima de 10), o alumínio tende a se redissolver. Um pH acima de 8 é necessário para precipitar manganês e alcançar níveis de efluentes exigidos (USEPA, 1983).

Embora o aumento do pH possa remover todos os elementos da solução conforme exigido pelos regulamentos, muitos dos flocos (precipitados) que se formam, especialmente os de ferro, são eliminados e tendem a permanecer suspensos em vez de sedimentar. Provavelmente é mais difícil em situações de tratamento remover os precipitados (flocos ou lodo) da suspensão, que aumentar o pH e precipitá-los em primeiro lugar. O processo de sedimentação é monitorado pela regulamentação de sólidos suspensos totais nas limitações da diretriz. Todos os flocos regulamentados eventualmente assentam, no entanto, a dica é assentá-los antes que atinjam a saída da bacia de decantação ou clarificador, dessa forma eles ficam em conformidade com os regulamentos de descarga (USEPA, 1983).

Os íons metálicos normalmente presentes na DAM são relativamente insolúveis em ambientes alcalinos e, portanto, podem ser precipitados como hidróxidos com o aumento do pH. As águas reais da mina envolvem interações complexas e resultam em mudanças nas curvas (Figura 20). No entanto, as tendências gerais permanecem as mesmas. O manganês, por exemplo, geralmente pode ser precipitado em pH ligeiramente acima de 8, provavelmente devido à co-precipitação com o ferro. Quando o manganês não pode ser removido na faixa de pH 6-9, os regulamentos permitem elevar o pH ligeiramente acima de 9, para obter uma remoção satisfatória de manganês (USEPA, 1983).

Figura 20 - Solubilidade teórica dos íons metálicos em função do pH



Fonte: USEPA (1983).

3.10 PADRÕES DE LANÇAMENTO E DE TOXICIDADE DE EFLUENTES PREVISTOS NA LEGISLAÇÃO

A necessidade de seguir parâmetros físico-químicos e de toxicidade preconizados pela legislações contribui para melhor avaliação da eficácia de processos de tratamento de efluentes e consequente redução de seus impactos ambientais. As características físico-químicas dos efluentes são de grande importância, já que as condições físicas e a presença de alguns elementos ou compostos químicos podem inviabilizar o uso de certas tecnologias de tratamento (CASANOVA; QUINÁIA, 2014). Enquanto as análises físico-químicas identificam e quantificam concentrações de substâncias tóxicas, os testes de toxicidade avaliam o efeito dessas substâncias sobre sistemas biológicos, o que ajuda a proteger os seres vivos e o ambiente dos efeitos deletérios gerados (COSTA *et al.*, 2008).

A Portaria nº 017, de 18 de abril de 2002 da Fundação do Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina (FATMA), estabelece os limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens. O Art. 1º da referida Portaria preconiza que as substâncias existentes no efluente não poderão possuir potencial causador de efeitos tóxicos, capazes de provocar alterações no comportamento e fisiologia dos organismos aquáticos presentes no corpo receptor. Já o Art. 2º prevê que a toxicidade aguda do efluente será determinada em laboratório, mediante a elaboração de testes ecotoxicológicos padronizados (PORTARIA 17/2002).

Na referida Portaria encontram-se os Limites Máximos de Toxicidade Aguda para os microcrustáceos *Daphnia magna*, quando expostos a efluentes de diferentes categorias, cujos valores são expressos em Fator de Diluição (FDd). Este fator representa a primeira de uma série de diluições de uma amostra, em que os efeitos tóxicos agudos dos organismos-teste não são mais observados. O Quadro 3 apresenta as categorias de efluentes e respectivos valores de FDd previstos na Portaria. De acordo com o Art. 2º, § 4º, da mesma Portaria, fica estabelecido $FDd = 8$ para as demais categorias de efluentes não elencadas pela mesma, podendo-se, portanto, considerar este valor para os provenientes da atividade carbonífera, incluindo a DAM (PORTARIA 17/2002).

A Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para a gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores. O Art. 3º da Resolução prevê que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento. O Art. 1º delimita os padrões e as condições de lançamento de efluentes, incluindo os valores de pH e as concentrações de metais. Para os metais de interesse na presente pesquisa, os valores máximos permitidos para ferro são de $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ e para manganês de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, sendo que o pH apropriado é entre 5-9.

Os Arts. 18 e 19 preconizam que o efluente não deverá ter potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Este irá determinar quais empreendimentos e atividades devem realizar os ensaios de ecotoxicidade, considerando as características de efluentes gerados e corpo receptor. No Art. 24 é previsto que os responsáveis pelas fontes poluidoras dos recursos hídricos deverão realizar o automonitoramento para controle e acompanhamento periódico dos efluentes lançados nos corpos receptores, com base em amostragem representativa dos mesmos. O Art. 27 prevê que será necessário buscar práticas de gestão de efluentes com vistas ao uso eficiente da água, à aplicação de técnicas para redução da geração e melhoria da qualidade de efluentes gerados e, sempre que possível, proceder à reutilização. Por fim, de acordo com o Art. 28, o responsável por fonte potencial ou efetivamente poluidora dos recursos hídricos deve apresentar ao órgão ambiental competente uma Declaração de Carga Poluidora, a qual deverá conter, entre outros dados, a caracterização qualitativa e quantitativa dos efluentes, baseada em amostragem representativa dos mesmos (RESOLUÇÃO CONAMA 430/11).

Quadro 3 - Limites máximos de toxicidade aguda (FDd) para microcrustáceos *Daphnia magna* previstos pela Portaria 017/2002 da Fatma

Origem dos Efluentes		Limites Máximos de Toxicidade Aguda (FDd)
Categoria da atividade	Subcategoria da atividade	FDd
Metal mecânica	Siderurgia	4
	Metalurgia	4
	Galvanoplastia	16
Alimentícia	Frigoríficos, Abatedouros, Laticínios, Cerealistas, Bebidas, Fecularias, Alimentos	2
Esgotos domésticos e/ou hospitalares		1
Resíduos urbanos	Efluentes de Aterros Sanitários	9
Papel e Celulose		2
Couros, peles e produtos similares		4
Química	Agroquímica, Petroquímica Produtos químicos não especificados ou não classificados	2
Têxtil	Beneficiamento de fibras naturais e sintéticas, confecção e tinturaria	2
Farmacêutica		2
Categorias não previstas pela Portaria (incluindo a DAM)		8

Fonte: Adaptado da Portaria nº 017 (2002).

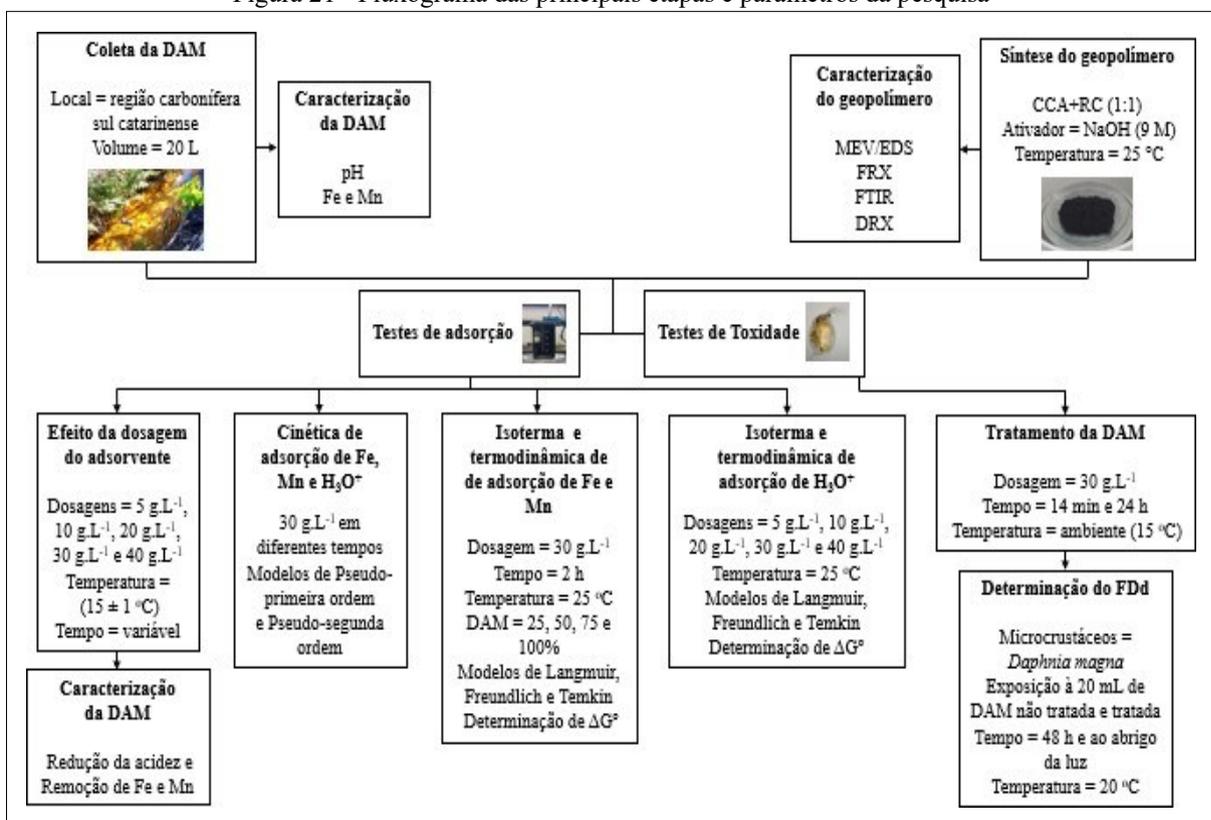
Portanto, aliando-se os estudos experimentais de análise físico-química e de teste de toxicidade com os padrões preconizados pela legislação, é de suma importância para fornecer subsídios ao aprimoramento do processo de tratamento de efluente proposto na presente pesquisa.

4 METODOLOGIA

Primeiramente, foram obtidas amostras do geopolímero e da DAM coletada. Em seguida, foram realizadas análises da microestrutura do adsorvente geopolimérico e da DAM, como também, avaliações do efeito da dosagem do adsorvente, da cinética de adsorção de Fe, Mn e H_3O^+ e da isoterma e termodinâmica de adsorção de Fe, Mn e H_3O^+ . Por fim, foi realizada a avaliação da toxicidade em microcrustáceos *Daphnia magna*, expostos a DAM não tratada e após tratamento com o geopolímero.

A Figura 21 apresenta as etapas da investigação com seus principais parâmetros.

Figura 21 - Fluxograma das principais etapas e parâmetros da pesquisa



Fonte: Da autora (2021).

Nas seções subsequentes são descritos os materiais utilizados e os procedimentos realizados em cada etapa.

4.1 MATERIAIS

As cinzas de cascas de arroz (CCA) utilizadas na pesquisa foram fornecidas pela Indústria e Comércio de Arroz Fumacense Ltda., localizada no município de Morro da

Fumaça, Santa Catarina, Brasil. A cinza é um subproduto gerado pela própria usina no processo de queima da casca de arroz, para aproveitar sua energia na etapa de beneficiamento do arroz.

O resíduo cerâmico (RC) foi disponibilizado pela empresa Angelgres, instalada em Criciúma, Santa Catarina, Brasil. Esse resíduo é gerado após o processo de conformação das peças e antes de passar pelos fornos de secagem, a partir de objetos defeituosos, cujo material não pode ser mais reincorporado ao processo produtivo. O material foi seco em estufa por 24 h, à 104 °C, para retirar a umidade e ser empregado na formulação do geopolímero.

Para a reação de geopolimerização utilizou-se o ativador alcalino hidróxido de sódio (NaOH), com 99% de pureza da marca Neon. A amostra de drenagem ácida de mina de carvão (20 litros) foi coletada em uma área degradada, a qual está em processo de recuperação, na região carbonífera do Sul de Santa Catarina, sendo resguardada a sua localização geográfica. A amostra foi coletada em frascos de polietileno, armazenada sob refrigeração (4 °C) e ao abrigo da luz até a execução dos testes.

4.1.1 Geopolímero CCA/RC

Amostras do adsorvente geopolimérico CCA-RC (Figura 22, a seguir) previamente sintetizadas foram cedidas pelo Laboratório de Bioquímica e Microbiologia Aplicados a Processos Biotecnológicos (PROBIOTEC), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) - campus Araranguá.

As informações do processo de produção do geopolímero estão descritas no trabalho de Wesler *et al.* (2021). De acordo com a referida literatura, na preparação do geopolímero, foram utilizadas cinza da casca de arroz (CCA) fornecidas pela Indústria e Comércio de Arroz Fumacense Ltda., localizada no município de Morro da Fumaça, Santa Catarina, Brasil.

A cinza é um subproduto gerado pela própria usina no processo de queima da casca de arroz, para aproveitar sua energia na etapa de beneficiamento do arroz. O resíduo cerâmico (RC) utilizado na síntese do geopolímero foi disponibilizado pela empresa Angelgres, instalada em Criciúma, Santa Catarina, Brasil. Esse resíduo é gerado após o processo de conformação das peças e antes de passar pelos fornos de secagem, a partir de objetos defeituosos, cujo material não pode ser mais reincorporado ao processo produtivo. Estes resíduos foram moídos a seco, por meio de um moinho de bolas de alumina e peneirados antes de serem misturados, até atingir

o tamanho médio D50 igual a $0,227 \mu\text{m}$ para a CCA e, para o RC, o tamanho médio D50 correspondente a $0,591 \mu\text{m}$.

Na reação de geopolimerização utilizou-se o ativador alcalino hidróxido de sódio (NaOH). A solução de NaOH 9 mol L^{-1} foi preparada em água destilada. As formulações das pastas geopoliméricas foram preparadas pela mistura de CCA e RC com uma razão mássica de 1:1. Para a geopolimerização utilizou-se a relação sólido-solução alcalina em massa de 1:2 (g g^{-1}).

As pastas foram moldadas em cilindros de policloreto de vinila (PVC), com 20 mm de diâmetro e 40 mm de altura, curadas por 15 dias em estufa, à temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, o geopolímero foi lavado para retirar o excesso de hidróxido de sódio e seco à temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 horas. Em seguida, ele foi submetido a moagem até obter uma granulometria D50 $0,50 \text{ mm}$.

Figura 22 - Geopolímero à base de cinza da casca de arroz e resíduo cerâmico



Fonte: Da autora (2021).

4.1.2 Drenagem ácida de mina de carvão (DAM)

A amostra de drenagem ácida de mina de carvão (20 litros) foi coletada em uma área degradada, a qual está em processo de recuperação, na região carbonífera do Sul de Santa Catarina, sendo resguardada a sua localização geográfica. A amostra foi coletada em frascos de

polietileno, armazenada sob refrigeração (4 °C) e ao abrigo da luz até a execução dos testes. A Figura 23 ilustra o momento de coleta da DAM.

Figura 23 - Coleta da drenagem ácida de mina



Fonte: Da autora (2021).

4.1.3 *Daphnia magna* Straus

Para os testes de toxicidade foram utilizados microcrustáceos *Daphnia magna* Straus neonatos (Figura 24), conforme informação obtida pelos laboratórios do IPAT, nos quais foram executados os testes.

Figura 24 - *Daphnia magna*



Fonte: Wikiwand (2021).

4.2 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DO ADSORVENTE GEOPOLIMÉRICO

Nesta etapa foi realizada a análise da microestrutura do geopolímero com o intuito de melhor elucidar os mecanismos envolvidos no processo de adsorção. A análise foi efetuada no geopolímero *in natura*, ou seja, não submetido ao tratamento da DAM, sendo aqui denominado pela sigla “GIN” (GIN = geopolímero *in natura*). Também foi feita a análise de geopolímero após ser colocado em contato com a DAM (30 g L⁻¹), em frasco béquer, sob agitação constante por 24 h e à temperatura ambiente de 25 °C. Posteriormente, o material foi centrifugado (1.600 rpm) e o precipitado (geopolímero) foi seco por 24 h, à 50 °C, em estufa. Esta amostra foi aqui denominada de “GTD” (GTD = geopolímero após tratamento da DAM).

4.2.1 Análise morfológica

A análise morfológica compreendeu a análise da microestrutura por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e o Sistema Dispersivo de Energia (EDS). A técnica de MEV produz imagens de alta ampliação e resolução, sendo útil para avaliar a estrutura superficial de uma amostra. O sistema EDS acoplado ao MEV, possibilita a determinação da composição elementar do geopolímero, a partir da emissão de raios x característicos. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura JSM-6390, da marca JEOL. O microscópio possui alta resolução de 3,0 nm e sua câmara de amostra pode acomodar uma amostra de até 6 polegadas de diâmetro. Para a realização da análise de MEV/EDS, as amostras foram coladas com uma fita dupla face de carbono no porta-amostra e depois foram recobertas com ouro. Esta etapa foi efetuada nos laboratórios do Instituto Senai de Tecnologia (IST), em Criciúma, SC e acompanhada pela autora da presente investigação.

4.2.2 Análise química por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A análise da composição química foi efetuada por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), para obter informações qualitativas e quantitativas acerca do geopolímero. Neste processo, a energia da radiação de fluorescência identifica o elemento, enquanto que sua intensidade permite medir a concentração deste elemento na amostra, mediante uma prévia calibragem. O equipamento utilizado foi o espectrômetro Axios Max, do fabricante Panalytical. Para a realização da análise de FRX, a amostra foi preparada com 1,5 g de amostra e 0,3 de

cera de parafina. Esta mistura foi prensada com 12 ton, em que se realizou uma quantificação orientativa. Esta etapa foi efetuada nos laboratórios do Instituto Senai de Tecnologia (IST), em Criciúma, SC e acompanhada pela autora da presente investigação.

4.2.3 Análise química por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A identificação/composição química dos compostos foi realizada por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), com objetivo de analisar a presença de grupos funcionais presentes na estrutura dos geopolímeros. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro IR Spirit, da marca Shimadzu. As amostras foram inseridas diretamente no porta-amostra (0,5 g) e analisadas através do método de ATR (Refletância Total Atenuada). O intervalo de varredura foi de 400 a 4000 cm^{-1} e o número de *scans* foi igual a 25. O teste foi executado junto ao Laboratório de Materiais Avançados - LMA, em Araranguá, SC e acompanhado pela autora da presente investigação.

4.2.4 Análise de fases por difratometria de raios X (DRX)

A identificação/quantificação das fases mineralógicas foi executada por Difratometria de Raios X (DRX), cuja técnica permite a obtenção de um padrão de difração de um material, a partir do espalhamento coerente de raio x por átomos organizados. O equipamento utilizado no ensaio foi o difratômetro D8 Advance, da marca Bruker. A fonte de raios-x é um tubo com ânodo de cobre, com potência máxima de 1,6 kW (40 kV e 40 mA). A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro foram de 2 segundos para 0,02° do goniômetro de 2° a 72° 2 θ , respectivamente. Para a realização da análise de DRX, a amostra foi passada no almofariz e após colocada no porta-amostra. Esta etapa foi efetuada nos laboratórios do Instituto Senai de Tecnologia (IST), em Criciúma, SC e acompanhada pela autora da presente investigação.

4.3 ANÁLISE DA DAM

Os parâmetros analisados na amostra e DAM foram o pH e as concentrações de H_3O^+ , Fe e Mn antes e após os testes de adsorção.

A determinação do pH e das concentrações de H_3O^+ foram feitas por potenciometria (APHA, 2017), utilizando-se pHmetro da marca Metrohm, 18270010. O potencial

hidrogeniônico é determinado através do método eletrométrico, no qual a atividade dos íons de hidrogênio é potenciometricamente medida através de um eletrodo combinado de vidro.

Para determinação das concentrações de Fe e Mn foi empregada a técnica Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). O equipamento utilizado no ensaio foi o ICP-OES 720/725/730/735, da marca Agilent technologies. A amostra foi filtrada através de um filtro de 0,45 μm e acidificada com ácido nítrico. Amostras de metais dissolvidos não precisam ser digeridas, estando prontas para determinação. Para a digestão de metais totais, toda a amostra é acidificada com ácido nítrico no momento da coleta. Antes da determinação instrumental, a amostra é aquecida com ácido e substancialmente reduzida em volume. O digerido é filtrado para um determinado volume, estando assim pronto para análise. A amostra necessita ser tratada com ácido ou uma mistura de ácidos e ser aquecida, a fim de digerir a amostra e solubilizar os metais totais na solução, dessa forma é possível analisá-los no equipamento. A amostra líquida e digerida é pulverizada e transportada pelo gás argônio para o interior do plasma, que estará a uma temperatura de 7.000-10.000 K. Em contato com o plasma, os átomos presentes na amostra irão sofrer excitação e emissão de radiações em determinados comprimentos de onda, característicos de cada elemento, na faixa de 125 a 950 nm. As radiações emitidas, após a separação dos comprimentos de onda por um sistema óptico, são medidas por meio de um detector de radiação. Para a quantificação dos elementos, a detecção da radiação é correlacionada às concentrações correspondentes através de curvas de calibração, obtidas pela medição prévia dos Materiais de Referência Certificados (MRC).

4.4 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA DOSAGEM DO ADSORVENTE

A presente etapa foi executada com intuito de avaliar a dose ideal do geopolímero em promover a remoção da acidez e a adsorção de Fe, Mn e H_3O^+ presentes na DAM. Para tanto, diferentes massas de geopolímero CCA-RC (0,5, 1,0, 2,0, 3,0 e 4,0 g) foram colocadas em contato com 100 mL de DAM, em frasco erlenmeyer, correspondendo às dosagens de 5 g L^{-1} , 10 g L^{-1} , 20 g L^{-1} , 30 g L^{-1} e 40 g L^{-1} , respectivamente. As amostras foram mantidas sob agitação constante (1200 rpm) e à temperatura de 15 ± 1 °C, até alcançar o tempo de equilíbrio. Posteriormente, o material foi centrifugado, sendo o sobrenadante (DAM tratada) separado e, por fim, determinou-se as concentrações de Fe e Mn por ICP-OES e de H_3O^+ por potenciometria (APHA, 2017). Para obter valores da capacidade de adsorção (q) dos metais Fe e Mn e íons H_3O^+ , um balanço de massa foi realizado com base na Equação 12 (ARENAS *et al.*, 2017).

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot v \quad (12)$$

Em que:

q: capacidade de adsorção (metais = mg g⁻¹; H₃O⁺ = mmol g⁻¹);

C₀: concentração inicial do adsorvato (metais = mg L⁻¹; H₃O⁺ = mmol L⁻¹);

C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (metais = mg L⁻¹; H₃O⁺ = mmol L⁻¹);

V: volume da solução (L);

m: massa do adsorvente (g).

4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE Fe, Mn E H₃O⁺

Esta etapa teve como objetivo avaliar o comportamento cinético de adsorção de Fe, Mn e H₃O⁺ pelo geopolímero, em função do tempo de contato com a DAM. Para tanto, utilizou-se a melhor dosagem (30 g L⁻¹) obtida no teste de avaliação do efeito da dosagem do adsorvente.

O teste foi executado em frasco erlenmeyer, sob agitação constante (1200 rpm) e à temperatura ambiente. Ao fim de cada período de adsorção, foram coletadas alíquotas das amostras, sendo as mesmas centrifugadas. Posteriormente, determinou-se as concentrações residuais de Fe e Mn por ICP-OES e de H₃O⁺ por potenciometria, ambas na solução sobrenadante (APHA, 2017). Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram usados para representar os processos cinéticos de adsorção. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi avaliado pela Equação 1, o modelo de pseudo-segunda ordem pela Equação 2 e a velocidade inicial de adsorção (h) pela Equação 3.

4.6 ISOTERMA E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DE Fe, Mn E H₃O⁺

A presente etapa teve como objetivo avaliar o efeito da temperatura no processo de adsorção de Fe, Mn e H₃O⁺ pelo geopolímero, bem como os parâmetros termodinâmicos. A dosagem e o tempo de contato nos testes dos metais foram definidos com base nas melhores condições previamente observadas. Para os testes de isoterma de adsorção de Fe e Mn, foram preparadas amostras de DAM em diferentes concentrações (25, 50, 75 e 100%), sendo as mesmas colocadas em contato com o geopolímero na dosagem de 30 g L⁻¹, em frasco béquer, sob agitação constante, no tempo de 2 h e à temperatura de 25 °C. Após esse período, as

amostras foram centrifugadas e as concentrações residuais de Fe e Mn da solução sobrenadante no equilíbrio foram determinadas por ICP-OES.

Para os testes de isoterma de adsorção de H_3O^+ , amostras de DAM foram colocadas em contato com o geopolímero em diferentes dosagens (5 g L^{-1} , 10 g L^{-1} , 20 g L^{-1} , 30 g L^{-1} e 40 g L^{-1}), em frasco erlenmeyer, sob agitação constante, à temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$, até alcançar o tempo de equilíbrio. As concentrações de H_3O^+ foram determinadas por potenciometria (APHA, 2017).

Os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin foram avaliados pelas Equações 5, 7 e 8 respectivamente, e o parâmetro de equilíbrio (R_L) pela Equação 6. O parâmetro termodinâmico do processo de adsorção foi avaliado por meio da determinação da variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), a qual foi calculada por meio da Equação 9.

4.7 TESTE DE TOXICIDADE EM *Daphnia magna*

Para avaliação da toxicidade foram utilizadas amostras de DAM não tratadas e após o seu tratamento com o geopolímero. Para a análise, a amostra da drenagem foi colocada em contato com o geopolímero na melhor dosagem (30 g L^{-1}), em frasco béquer, sob agitação constante e à temperatura de $15\text{ }^\circ\text{C}$. Foram utilizados dois tempos distintos de tratamento (14 min e 24 h), para avaliar a influência do tempo de contato na remoção da toxicidade. Após o tratamento, as amostras foram centrifugadas e separou-se a solução sobrenadante para a execução do teste. Posteriormente, microcrustáceos *Daphnia magna* Straus neonatos ($n=10$) foram expostos por 48 h, à 20 mL das amostras em frasco erlenmeyer, à $20\text{ }^\circ\text{C}$ e ao abrigo da luz, em que se determinou valores de FDd. Os valores obtidos foram comparados com os previstos pela Portaria nº 017 da FATMA. Os testes foram executados no laboratório de água e efluentes industriais do IPAT.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

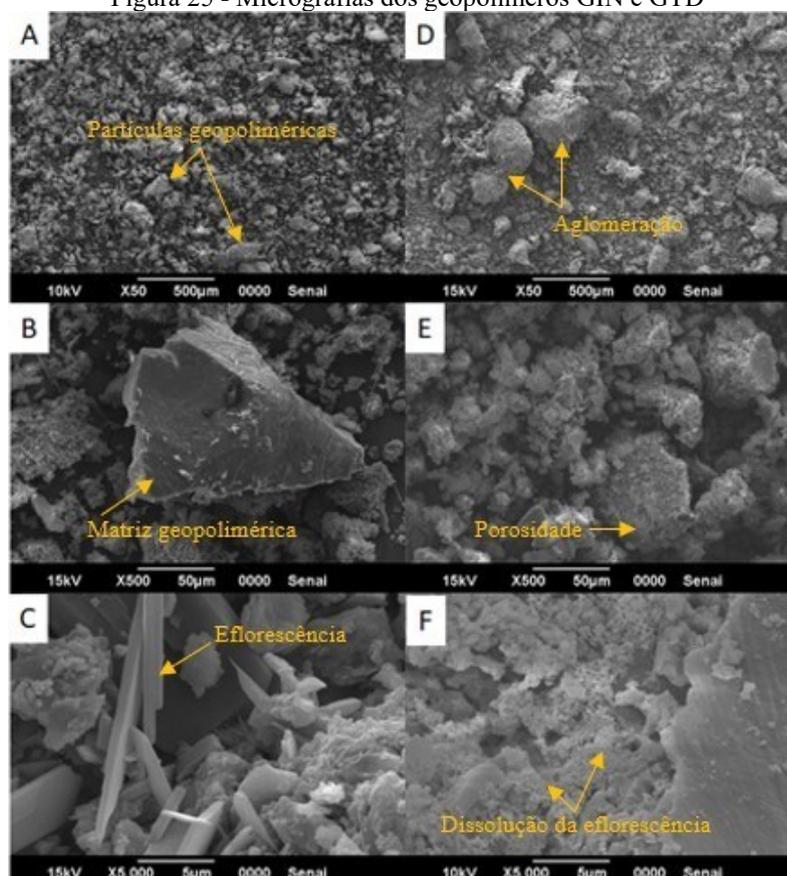
Na presente seção estão descritos e discutidos os resultados obtidos nas diferentes etapas da investigação, as quais compreenderam a caracterização do geopolímero CCA-RC e da DAM, os testes de adsorção e de toxicidade.

5.1 ANÁLISE DO ADSORVENTE GEOPOLIMÉRICO CCA-RC

5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica muito versátil e usada, rotineiramente, para análise morfológica da microestrutura de materiais sólidos. A Figura 25 apresenta as micrografias dos geopolímeros *in natura* (GIN) e após o processo de adsorção para o tratamento da DAM (GTD), em diferentes ampliações (50 x, 500 x e 5.000 x).

Figura 25 - Micrografias dos geopolímeros GIN e GTD



GIN (A=50 x; B=500 x; C=5.000 x) e GTD (D=50 x; E=500 x; F=5.000 x)

Fonte: Da autora (2021).

As imagens A e D (Figura 25) representam as microestruturas obtidas com ampliação de 50 x das amostras GIN e GTD, respectivamente. Na amostra GIN (imagem A) é possível observar uma superfície heterogênea, com a presença de partículas não dissolvidas dentro da matriz geopolimérica. Isto sugere que algumas partículas de CCA e RC não foram completamente dissolvidas para formar a matriz do geopolímero. Os tamanhos das partículas observados na amostra GIN assumiram um valor médio de $0,48 \pm 0,09$ mm, enquanto na amostra GTD o valor encontrado foi de $0,57 \pm 0,06$ mm, demonstrando que houve aglomeração das partículas, após o contato do geopolímero com a DAM. O tamanho da partícula do adsorvente é importante, uma vez que partículas pequenas apresentam maiores áreas de superfície e, por tanto, possuem maior capacidade de adsorção (BERTACCO; CERON; LIKS, 2019).

As imagens B e E (Figura 25) representam as microestruturas obtidas com ampliação de 500 x das amostras GIN e GTD, respectivamente. Na amostra GIN (imagem B) observam-se a presença de partículas maiores e baixa porosidade, a qual é de 32,6% (software Image J). Para Sithole, Ntuli e Okonta (2020), a baixa porosidade está associada ao alto contato entre as partículas e, que dessa forma, menos água pode ser absorvida. No geopolímero GTD constata-se uma maior porosidade (53%) (software Image J) e presença de poros irregulares (imagem E), quando comparado ao geopolímero GIN (imagem B). Este perfil poderia estar associado à dissolução do geopolímero após contato com a DAM, a qual apresenta elevada acidez (pH = 2,2). Sithole, Ntuli e Okonta (2020) explicam que a porosidade aumenta o contato entre a DAM e a matriz do geopolímero, possibilitando maior dissolução dos neutralizantes alcalinos. Além disso, em porosidades mais elevadas ocorre dissolução de sais solúveis na superfície da matriz do geopolímero e dissolução de CaO e NaOH não reagidos, o que contribui para o aumento da concentração de íons OH⁻.

Análise semelhante foi encontrada por Bertacco, Ceron e Liks (2019), na pesquisa que teve por objetivo avaliar a capacidade de adsorção de cinza da casca de arroz (CCA) no efluente de cromo hexavalente, em meio de fluxo contínuo. O estudo indicou a formação de poros irregulares com diâmetros pequenos, o que sugere o bom potencial da CCA para ser utilizada como material adsorvente. Nana *et al.* (2021) explicam que em baixas ampliações, as bolhas de ar e os poros se distribuem de forma heterogênea. Os resultados mostraram que a quantidade de poros diminuiu com a incorporação progressiva da CCA e, que assim, os mesmos absorveram valores menores de água, apresentando uma microestrutura mais compacta e densa.

Em outro estudo realizado por Della, Kuhn e Hotza (2001), em que também se caracterizou a cinza da casca de arroz por MEV, foi constatada a presença de partículas

pequenas (<0,5 mm) e grandes (~1 mm), predominando as menores. Singhal, Gangwar e Gayathry (2017) comentam que a porosidade favorece o processo de adsorção e está diretamente associada com a área superficial e com a capacidade de adsorção dos diferentes adsorventes. Vassalo, Aguilar e Gumieri (2014) consideram que a porosidade e a distribuição granulométrica dos poros são fatores importantes, uma vez que determinam a permeabilidade do ligante e, conseqüentemente, a extensão de penetração dos agentes agressivos

As imagens C e F (Figura 25) representam as microestruturas obtidas com ampliação de 5.000 x das amostras GIN e GTD, respectivamente. A microestrutura presente na imagem C mostra a formação de partículas alongadas, com formato de “agulhas”, conforme indicado na seta em amarelo. Estas estruturas representam uma fase típica encontrada em amostras de geopolímeros, indicando, possivelmente, a presença de Etringita, conforme observado no difratograma da análise de DRX (Figura 31).

A Etringita é o nome do mineral formado por sulfoaluminato de cálcio hidratado $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, sendo encontrada, comumente, no cimento *Portland* de estruturas de concreto (SILVA *et al.*, 2018). O seu arranjo cristalino tem a forma de um prisma com seção hexagonal, cuja extremidade configura uma pirâmide, mas pode se apresentar, também, na forma acicular (agulha) (MELLO, 2010).

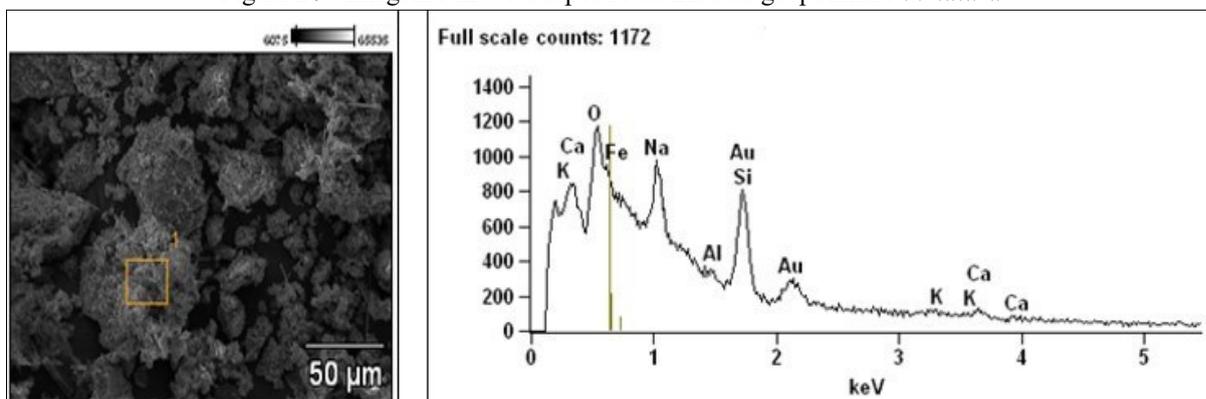
Pawluczuk *et al.* (2021) investigaram a influência do ativador alcalino e da temperatura de cura sobre as propriedades do concreto geopolimérico, tendo sido observada a presença da Etringita por MEV em ampliações maiores. Chindaprasirt *et al.* (2013) também encontraram Etringita em concreto geopolimérico, preparado com NaOH 12 mol L⁻¹ e em concentrações mais baixas.

Os resultados aqui obtidos permitem constatar que na amostra de GTD (imagem F), não é observada a presença destas estruturas aciculares, cuja ausência também foi observada no difratograma da análise de DRX (Figura 32). Sugere-se que este perfil também poderia ser decorrente de sua dissolução pela DAM. Álvarez-Ayuso e Nugteren (2005) pesquisaram a síntese da Etringita, a partir de águas residuárias da indústria de anodização de alumínio. De acordo com as análises de DRX, elevada alcalinidade cáustica (pH~12) e baixas concentrações de sulfato (0,1 M) foram as condições mais adequadas para sintetizar Etringita. Desta forma, a acidez e presença de sulfatos na DAM podem ser fatores que comprometem a estabilidade dessas estruturas aciculares.

O Sistema de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), permite a visualização da área da amostra que se deseja analisar.

As Figuras 26 e 27 apresentam as micrografias das amostras GIN e GTD, com seus respectivos espectros obtidos por EDS, em ampliação de 500 x. As Tabelas 3 e 4 apresentam a composição química elementar presente nas estruturas geopoliméricas.

Figura 26 - Imagem MEV e o espectro de EDS do geopolímero *in natura*



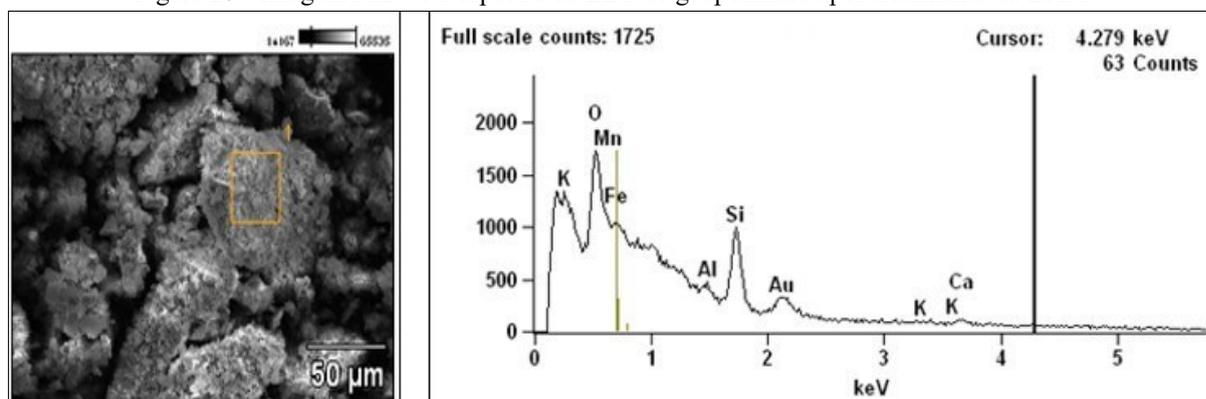
Fonte: Da autora (2021).

Tabela 3 - Composição elementar do geopolímero *in natura* por EDS

% em massa							
Na	Al	Si	K	Ca	Fe	Mn	Au
40,56	2,70	46,74	3,06	4,30	1,84	0,14	7,68

Fonte: Da autora (2021).

Figura 27 - Imagem MEV e o espectro de EDS do geopolímero após tratamento da DAM



Fonte: Da autora (2021).

Tabela 4 - Composição elementar do geopolímero após tratamento da DAM por EDS

% em massa.						
Al	Si	K	Ca	Fe	Mn	Au
7,22	60,31	1,55	4,47	25,29	1,17	0,00

Fonte: Da autora (2021).

De acordo com a análise espectral da superfície da amostra GIN (região destacada em amarelo), foi possível observar a presença dos elementos químicos Na, Al, Si, K, Ca, Fe e Au.

A presença de silício como elemento majoritário (46,74%) e Alumínio (2,7%) (Tabela 3) enfatiza o caráter aluminossilicato da reação de geopolimerização. A alta quantidade de Na observada (40,56%), pode ser advinda da solução ativadora alcalina ($\text{NaOH } 9 \text{ mol L}^{-1}$) utilizada na preparação do geopolímero. Os sinais do Fe e Mn foram observados no espectro, apresentando composições baixas de 1,84% e 0,14%, respectivamente.

Brito, Racanelli e Souza (2020) investigaram a influência das concentrações de NaOH e Na_2SiO_3 , na preparação de geopolímeros feitos de metacaulim e lama vermelha. Segundo os autores, a presença do Na no espectro foi devida à solução alcalina empregada na preparação do geopolímero. Os resultados mostraram uma morfologia densa e uniforme do geopolímero, conferindo alta resistência à compressão. No espectro de EDS, a presença do Al e do Si enfatizou o caráter aluminossilicato da reação de geopolimerização do metacaulim. Já a presença de Fe e Ti foi característica da geopolimerização da lama vermelha.

Rocha *et al.* (2020) realizaram estudos de caracterização de concreto à base de cimento geopolimérico, produzido com metacaulim isolado ou combinado com cinza da casca de arroz (CCA). Os autores observaram, através da análise de EDS, que o geopolímero de metacaulim isolado apresentou cristais com Si (presente nos tetraedros de SiO_4), Al (presente nos octaedros de AlO_4) e Na (advindo da solução alcalina), os quais foram gerados no processo de geopolimerização. Referente ao geopolímero de metacaulim combinado com a CCA, os autores constataram que houve um acréscimo do elemento químico Si, à medida que se aumentava o teor de cinza da casca de arroz. Por outro lado, houve redução do elemento Al, indicando consumo do metacaulim e do elemento Na presente na solução alcalina.

A análise espectral da superfície da amostra GTD (região destacada em amarelo), permite observar a presença dos elementos químicos Al, Si, K, Ca, Fe e Mn. É possível constatar que a percentagem de Si (60,31%) e de Al (7,22%) na amostra, após seu uso no tratamento da DAM, apresentam valores maiores quando comparados ao geopolímero *in natura* (Tabela 3), correspondendo a um acréscimo de 13,57% de Si e 4,52% de Al. A presença de Na não foi observada na amostra GTD, o que poderia ser decorrente da dissolução do ativador alcalino em meio à drenagem ácida ou da possibilidade de existir troca iônica entre o Na e os metais. Sugere-se, em trabalhos futuros, realizar a análise de Na em DAM tratada para melhor elucidar os resultados obtidos.

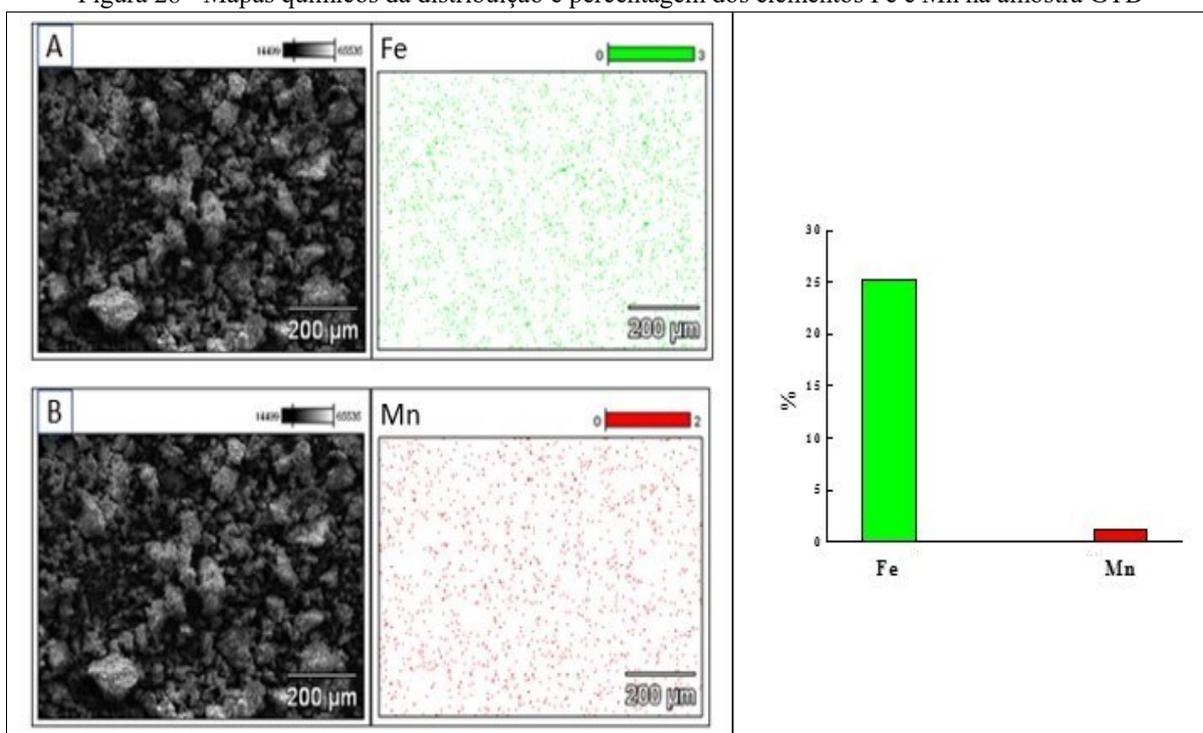
Destaca-se, na Tabela 4, que a percentagem de Fe (25,29%) e de Mn (1,17%) na amostra, após seu uso no tratamento da DAM, apresentam valores superiores aos do geopolímero *in natura* (Tabela 3), correspondendo a um acréscimo de 23,45% de Fe e 1,03%

de Mn. Este perfil poderia estar associado à capacidade do geopolímero em adsorver os metais Fe e Mn presentes na drenagem.

Um estudo alternativo no tratamento de DAM, realizado por Hou *et al.* (2020), empregou bactérias oxidantes para remoção de Fe e Mn. O espectro de EDS mostrou que as proporções relativas de Fe e Mn, em 2 dias de tratamento, foram 8,04 e 3,84% em massa, respectivamente. Após 15 dias de tratamento, o Fe aumentou para 56,58% e o Mn aumentou para 11,58%.

A Figura 28 mostra o mapeamento obtido com o sistema de análise EDS, da distribuição dos elementos Fe (imagem A) e Mn (imagem B) na amostra GTD, com ampliação de 130 x. Este sistema permitiu avaliar a distribuição dos elementos químicos na amostra. Constata-se que a distribuição dos elementos Fe e Mn na amostra GTD mostrou-se homogênea.

Figura 28 - Mapas químicos da distribuição e percentagem dos elementos Fe e Mn na amostra GTD



Fonte: Da autora (2021).

5.1.2 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

Por ser uma técnica instrumental e não destrutiva, a FRX permite a análise de vários compostos óxidos simultaneamente, de modo rápido e a baixo custo (SANTOS *et al.*, 2013).

A Tabela 5 apresenta os resultados da composição de óxidos pela análise de FRX dos geopolímeros GIN e GTD, respectivamente.

Tabela 5 - Composição de óxidos do GIN e do GTD

GIN (% em massa).										
Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	PI*
3,04	4,20	0,51	1,50	0,90	0,06	18,23	0,56	48,95	0,28	18,22
GTD (% em massa).										
Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	PI*
5,07	4,62	3,27	0,96	1,63	0,13	3,67	0,48	58,68	0,23	17,83

*PI, perda por ignição
Fonte: Da autora (2021).

Constata-se na amostra GIN (Tabela 5), uma maior percentagem de sílica (SiO₂) com 48,95% em massa, seguido de óxido de sódio (Na₂O) com 18,23%, óxido de cálcio (CaO) com 4,20% e alumina (Al₂O₃) com 3,04%. Pode-se observar uma alta percentagem de Na₂O (18,23%), a qual poderia advir da solução ativadora alcalina (NaOH 9 mol L⁻¹) utilizada na preparação do geopolímero.

Novais *et al.* (2019) sintetizaram esferas de geopolímero à base de cinza volante de biomassa porosa, para remoção do corante azul de metileno de águas residuais sintéticas. Os resultados indicaram que a concentração de sódio livre observada no geopolímero antes da adsorção, pode ser lixiviado à solução. Já o sódio remanescente pode agir como um cátion de balanceamento de carga, à rede de aluminossilicatos carregados negativamente, permitindo a adsorção de espécies metálicas.

O teor de SiO₂ (48,95%) observado na amostra GIN procede da cinza da casca de arroz e do resíduo cerâmico, enquanto que o teor de Al₂O₃ (3,04%) provém do resíduo cerâmico. Pode-se constatar que o geopolímero CCA-RC apresentou baixas percentagens de SiO₂ e Al₂O₃, sugerindo que a proporção empregada de cinza da casca de arroz e resíduo cerâmico na preparação do geopolímero, de 1:1 (Si/Al = 13,7), não favoreceu a reação de geopolimerização. Desta forma, sugere-se, em trabalhos futuros, que se aumente a quantidade de alumina, por meio de uma fonte adicional, tais como resíduo de granito (AVELINO, 2013), lodo de anodização de alumínio (NUERNBERG, 2018) e filer mineral (GRILLO, 2019).

A proporção entre o Si e o Al determina o tipo de estrutura tridimensional dos aluminossilicatos e, conseqüentemente, suas características e aplicações. Recomenda-se uma relação Na₂O/SiO₂ para os ativadores em torno de 1,85 e, razões molares de SiO₂/Al₂O₃ para os sólidos entre 3,3-4,5 (DAVIDOVITS, 2015; HAJJAJI *et al.*, 2013).

Além disso, sugere-se que a percentagem de $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,51\%$, poderia estar associada à cinza da casca de arroz e ao resíduo cerâmico. De acordo com Severo *et al.* (2013), o processo inicial da reação de ativação alcalina é governado pela dissolução de partículas sólidas de aluminossilicatos em solução alcalina. A alcalinidade (concentração de $[\text{OH}^-]$) tem uma importante influência sobre a taxa de dissolução da sílica e da alumina, entretanto, a temperatura e a reatividade da matéria prima em si, também são fatores determinantes.

Análise semelhante foi encontrada por Wesler *et al.* (2021), no estudo sobre o potencial de adsorção de íons Fe, em água contaminada com DAM, utilizando geopolímero à base de cinza da casca de arroz e resíduo cerâmico. Os resultados da análise de FRX confirmaram a predominância da SiO_2 (49,48%) na composição do adsorvente, proveniente da cinza da casca de arroz e do resíduo cerâmico. As percentagens de Al_2O_3 (14,23%), decorrente do resíduo cerâmico, e de Na_2O (24,22%), proveniente da solução ativadora alcalina, foram maiores em relação as da presente pesquisa (3,04%) e (18,23%), respectivamente.

Apolônio *et al.* (2020) pesquisaram a produção de geopolímeros utilizando silicato de sódio, a partir da dissolução de sílica presente na cinza da casca de arroz. O teor de SiO_2 encontrado foi de aproximadamente 80% e os demais óxidos eram impurezas. Segundo a pesquisa, a concentração de Fe_2O_3 adveio da CCA e não foi encontrada no silicato comercial. Os autores comentam que, embora a presença de ferro em geopolímeros seja um assunto pouco estudado, é provável que este elemento químico altere a reação de geopolymerização.

Mendes *et al.* (2021) sintetizaram e caracterizaram geopolímeros utilizando resíduo de cerâmica argiloso como fonte de aluminossilicato, por ativação alcalina. A análise química do resíduo de cerâmica argilosa mostrou que a sílica (~70%), alumina (~17%) e óxido de ferro (~6%) foram os principais compostos, sendo que o resíduo cerâmico argiloso é um aluminossilicato, adequado para o processo de geopolymerização. Segundo a pesquisa, a quantidade de óxido de ferro influenciou na cor vermelha dos geopolímeros sintetizados.

Em outro estudo, geopolímeros foram sintetizados e caracterizados, a partir da cinza de casca de arroz e do lodo de anodização de alumínio. Os valores apresentados na análise por fluorescência de raios x demonstraram que o teor de SiO_2 , proveniente da CCA, foi de 94,5%. Já o percentual de Al_2O_3 , principal constituinte do lodo de anodização, foi de 58,2%. O elemento Al foi proveniente da etapa de decapagem durante o procedimento de tratamento da superfície (NUERNBERG, 2018).

Em relação aos resultados da presença de óxidos na amostra GTD (Tabela 5), verifica-se uma maior percentagem de sílica (SiO_2) com 58,68% em massa, seguido de alumina (Al_2O_3) com 5,07%, óxido de cálcio (CaO) com 4,62%, óxido de sódio (Na_2O) com 3,67% e óxido de ferro (Fe_2O_3) com 3,27%. A presença de SiO_2 e Al_2O_3 (Tabela 5) como óxidos majoritários, enfatiza o caráter aluminossilicato da reação de geopolimerização. Outros adsorventes também têm a sílica como componente majoritário, assim como potássio (K) e magnésio (Mg) como elementos traço.

No estudo apresentado por Barros *et al.* (2001), foi utilizado adsorvente de argila ativada, sendo constatada a presença de alumínio (Al) como um dos componentes majoritários, coincidindo com o adsorvente do presente estudo, já que o resíduo cerâmico é formado de argila e esta apresenta Al em sua composição.

A baixa percentagem de Na_2O (3,67%) observada na amostra GTD poderia ser decorrente do aumento da quantidade dos demais elementos e, também, em virtude da dissolução do ativador alcalino em meio à drenagem ácida, conforme também sugerido nos resultados de EDS do geopolímero GTD.

O valor obtido de perda por ignição de 17,83% evidencia uma razoável quantidade de matéria orgânica presente na amostra GTD, o que pode afetar o desempenho do geopolímero como adsorvente. A amostra GIN também apresentou alta taxa de perda por ignição, em torno de 18,22% (Tabela 5). Os valores de perda mostram-se muito próximos, uma vez que esses materiais têm mesma procedência.

Nesta investigação, foi possível observar que a percentagem de SiO_2 (58,68%) e de Al_2O_3 (5,07%) na amostra GTD, apresentaram valores maiores quando comparados ao geopolímero *in natura* ($\text{SiO}_2 = 48,95\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,04\%$). Sugere-se que este perfil poderia ser decorrente da solubilização de NaOH residual em presença da DAM (meio ácido), o que faz diminuir a sua quantidade, com conseqüente aumento proporcional dos demais óxidos presentes.

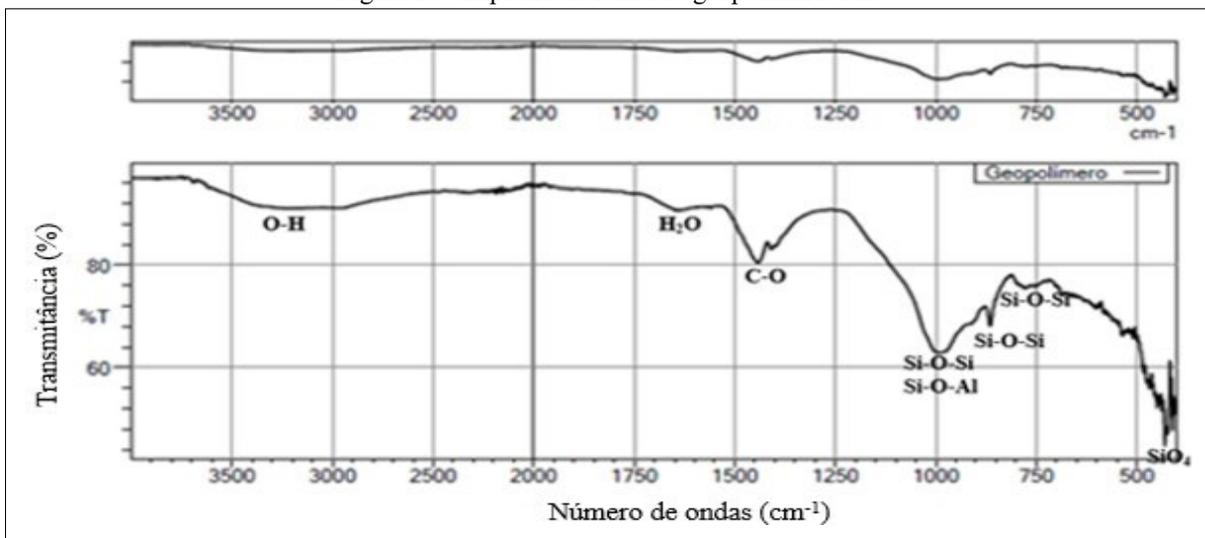
5.1.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Por meio da técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), pode-se fazer análise dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo funcional apresenta um conjunto de modos vibracionais característicos na região do infravermelho, o que faz com que certos átomos absorvam energia eletromagnética na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. As bandas características dos grupos

funcionais permitem a obtenção de informações úteis para a identificação de estruturas (SANTOS *et al.*, 2016).

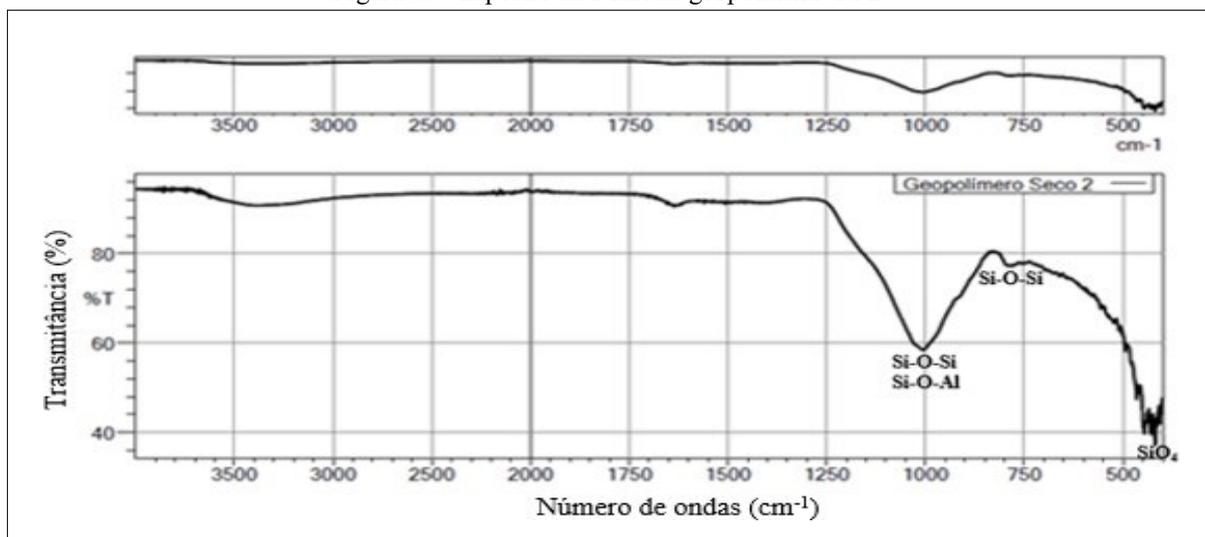
As Figuras 29 e 30, a seguir, apresentam os resultados da análise de FTIR das amostras GIN e GTD, respectivamente, em que procurou-se verificar a presença de grupos funcionais na estrutura dos geopolímeros *in natura* e após o seu uso no tratamento da DAM, no período de 24 h.

Figura 29 - Espectro de FTIR do geopolímero GIN



Fonte: Da autora (2021).

Figura 30 - Espectro de FTIR do geopolímero GTD



Fonte: Da autora (2021).

No espectro FTIR do geopolímero GIN (Figura 29), observam-se bandas próximas a 3400 cm^{-1} e a 1650 cm^{-1} , podendo corresponder às ligações O-H e moléculas de H_2O , respectivamente. Nuernberg (2018) associou a banda de estiramento entre 3448 cm^{-1} e 3460 cm^{-1} aos grupos O-H. Também identificou picos na faixa de 1641 cm^{-1} a 1650 cm^{-1} ,

correspondentes à água adsorvida pelo geopolímero, o que indica, provavelmente, que este não foi submetido a um processo de cura adequado. Para Davidovits (2015), o intervalo entre 1600 e 1670 cm^{-1} refere-se às vibrações do grupo O-H. Bandas próximas a 3400 cm^{-1} e entre 1630 e 1660 cm^{-1} , segundo Vassalo (2013), sugerem a presença de grupos isolados de fraca absorção.

Ainda, na amostra GIN, a presença do pico próximo a 1450 cm^{-1} pode ser atribuída a carbonatos, tendo em vista que Apolônio *et al.* (2020) relacionaram a existência destes grupos próximos a 1567 cm^{-1} . Isto acontece, segundo os autores, pela existência de hidróxido de sódio que não participa da reação de geopolimerização, deixando íons Na^+ disponíveis para reagir com CO_2 atmosférico e, conseqüente formação de carbonatos. Estes foram constatados pela formação de eflorescências, reportadas na análise de DRX.

Outros trabalhos da literatura também verificaram a presença do grupo carbonato (CO_3^{2-}) próximo à região de 1450 cm^{-1} , como Souza (2011), o qual identificou o grupo CO_3^{2-} nas regiões 1421-1427 cm^{-1} e 1452-1458 cm^{-1} . Souza *et al.* (2019) indicaram a presença de impurezas de carbonatos nos picos em, aproximadamente, 1420 cm^{-1} e 1454 cm^{-1} . Balachandra *et al.* (2021) observaram bandas em 1418-1423 cm^{-1} , as quais correspondem aos modos vibracionais da ligação C-O de CO_3^{2-} . Os pesquisadores também identificaram carbonato de sódio (Na_2CO_3) em 1410 cm^{-1} . Pode-se sugerir, portanto, que o mineral Termonatrita ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) encontra-se em bandas próximas a 1450 cm^{-1} , já que é um carbonato de sódio hidratado e apareceu na análise de DRX do geopolímero *in natura* (Figura 31, na sequência).

O pico característico observado na região de 1000 cm^{-1} (Figura 29), relaciona-se às vibrações de alongamento assimétrico Si-O-Si e Si-O-Al, assim como também, à existência de grande quantidade de material cristalino (APOLÔNIO *et al.*, 2020; VASSALO, 2013). Picos próximos a 1020 cm^{-1} indicam um material rico em Si e uma maior dissolução e formação do gel geopolimérico (VASSALO, 2013). As ligações Si-O-Al e Si-O-Al formadas pelos geopolímeros acontecem em razão da transformação do aluminossilicato em íon ortossilato, utilizando-se NaOH como ativador alcalino. O hidróxido de sódio reage com os óxidos e forma os íons aluminato ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) eossilico ($\text{OSi}(\text{OH})_3^-$), (CUERVO; ANGARITA; RODRÍGUEZ, 2011; REES *et al.*, 2008; TIMAKUL; RATTANAPRASIT; AUNGKAVATTANA, 2016).

Ainda, pode-se observar no espectro de infravermelho do geopolímero *in natura*, picos próximos a 850 cm^{-1} e a 800 cm^{-1} , os quais podem estar associados às vibrações de alongamento simétrico Si-O-Si e à cinza da casca de arroz (CCA) (APOLÔNIO *et al.*, 2020;

NUERNBERG, 2018). Apolônio *et al.* (2020) observaram a ligação Si-O-Si no pico em 798 cm^{-1} e relataram a dissolução da CCA, através da ausência do pico característico em 850 cm^{-1} . Além disso, os autores (2020) explicam que o pico em 798 cm^{-1} sofreu deslocamento no processo de geopolimerização, para o número de onda a 1001 cm^{-1} , por motivo de dissolução dos materiais, o que gerou a reorganização das redes de aluminossilicatos.

Em geopolímeros a frequência das bandas de absorção relaciona-se à razão Si/Al, sendo que quanto maior a quantidade de átomos de alumínio, maior é a tendência de deslocamento dos picos de absorção, de cerca de $80\text{-}90\text{ cm}^{-1}$ na direção dos números de onda mais baixos (ROMAGNOLI *et al.*, 2012; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016).

As bandas próximas à região de 450 cm^{-1} (Figura 29), podem indicar ligações entre os tetraedros de sílica e alumina, as quais foram encontradas por Vassalo (2013) em 454 cm^{-1} . Também podem equivaler aos planos de curvatura de Si-O e Al-O, sendo que estes foram observados na faixa de $463\text{ a }672\text{ cm}^{-1}$ em trabalho descrito por Romagnoli e colaboradores (2012). Entretanto, estes picos não foram observados na amostra GIN, possivelmente, em função da baixa proporção Si/Al presente no geopolímero.

No espectro FTIR do geopolímero GTD (Figura 30), o pico característico observado em torno de 1000 cm^{-1} , o pico próximo a 800 cm^{-1} e o pico próximo à região de 450 cm^{-1} apresentaram intensidades semelhantes, quando comparados ao geopolímero GIN. No entanto, nota-se a ausência do pico característico em 850 cm^{-1} , podendo estar associada à dissolução da cinza da casca de arroz (APOLÔNIO *et al.*, 2020).

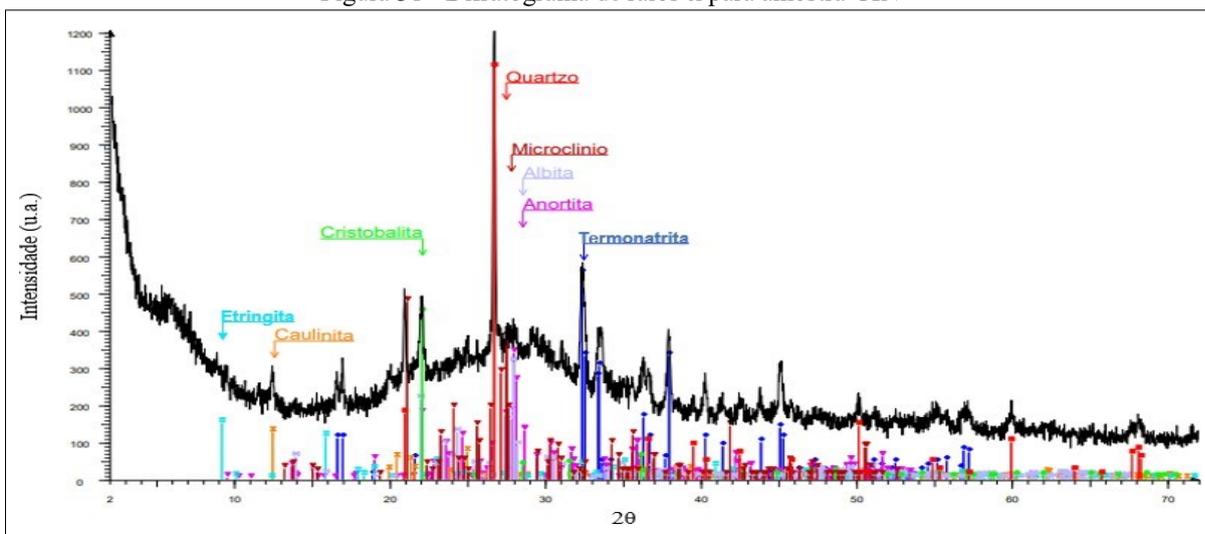
Além disso, o espectro FTIR do geopolímero GTD mostra a possível dissolução do grupo carbonato (CO_3^{2-}), após o tratamento da DAM, uma vez que foi constatada ausência do pico próximo a 1450 cm^{-1} , característico de carbonatos, sendo que este perfil também foi observado nos resultados de DRX (Figura 32).

5.1.4 Difractometria de raios X (DRX)

A Difractometria de Raios X (DRX) é uma técnica não destrutiva, na qual possibilita obter informações sobre as características estruturais cristalográficas, de diversos tipos de materiais.

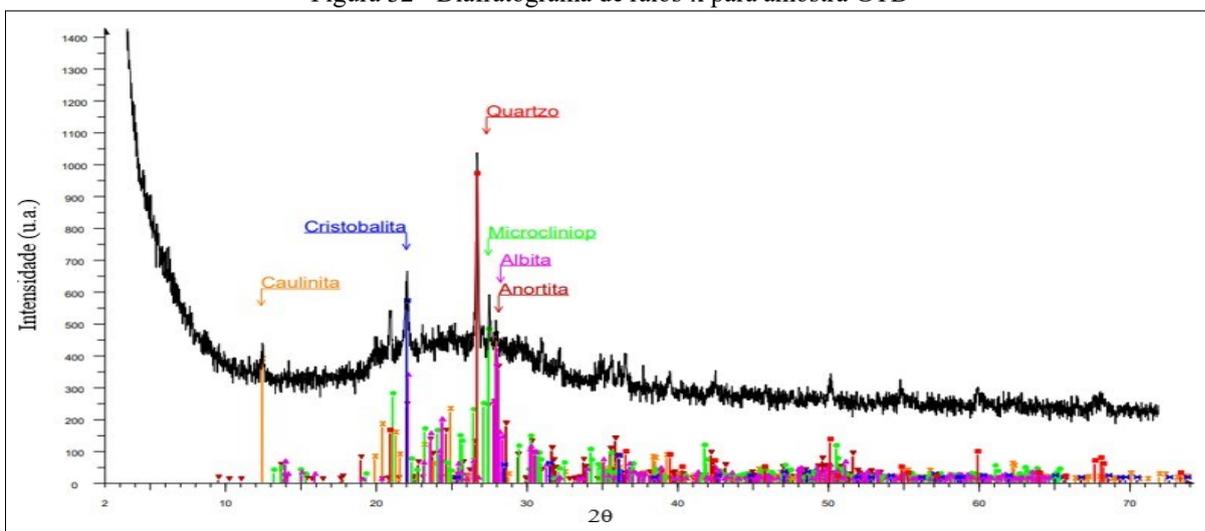
No presente estudo, a identificação das fases minerais presentes nos geopolímeros *in natura* (GIN) e após o tratamento da DAM (GTD), foi determinada por difração de raios x, cujos resultados estão apresentados nos difratogramas das Figuras 31 e 32, respectivamente.

Figura 31 - Difratograma de raios-x para amostra GIN



Fonte: Da autora (2021).

Figura 32 - Difratograma de raios-x para amostra GTD



Fonte: Da autora (2021).

Os minerais identificados na amostra GIN (Figura 31) e quantificados, através da análise de DRX, foram a Termonatrita com 40,51% e o Quartzo com 20,41%. Outras fases cristalinas aparecem em menores quantidades, como Anortita (12,27%), Caulinita (10,84%), Cristobalita (5,97%), Microclínio (5,72%) e Albita (4,28%). A Etringita é identificada, mas sua quantificação não foi determinada, tendo em vista a baixa concentração verificada na análise.

A presença do mineral Termonatrita ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) na amostra GIN, confirma que ocorreu a carbonatação dessa amostra. De acordo com Maia Neto (2020) a carbonatação, provavelmente, ocorreu ao longo do processo de secagem na preparação do geopolímero, quando a solução alcalina restante foi exposta à atmosfera. Para o autor, o

grau de carbonatação é diretamente proporcional à quantidade de alumínio disponível na amostra.

Acredita-se que uma pesquisa específica relacionada à compreensão do processo de formação de eflorescência em geopolímeros, pode contribuir cientificamente para o entendimento do fenômeno, bem como possibilitar o uso deles em larga escala. A eflorescência é uma formação superficial decorrente da deposição de sal, proveniente da carbonatação dos álcalis lixiviados (LONGHI, 2020). De acordo com os estudos de Longhi (2020), os efeitos da eflorescência variam de acordo com o tipo de precursor utilizado, bem como pelos produtos de geopolimerização ou hidratação formados. Segundo o autor, existem poucas pesquisas realizadas em geopolímeros devido à complexidade do fenômeno.

Xiao *et al.* (2020) constataram que uma maior concentração de ativador alcalino fez aumentar a extensão de eflorescência nos geopolímeros, em sistemas ricos em sílica. Os autores observaram um aumento no conteúdo de alumina e uma tendência de a quantidade da eflorescência diminuir, quando se utilizou mais álcali.

No difratograma da amostra GIN (Figura 31) percebeu-se a presença expressiva de Quartzo. Segundo Guzzo (2008), o Quartzo representa a fase estável da SiO_2 à temperatura ambiente. Mendes *et al.* (2021) descreveram a presença de Quartzo como fase principal e uma pequena quantidade de fase amorfa em 20-30°, no resíduo de cerâmica argiloso. Nuernberg (2018) menciona que a Cristobalita é uma forma alotrópica do SiO_2 . De acordo com Apolônio *et al.* (2020), a Cristobalita apresenta-se como fase majoritária em cinza da casca de arroz. Portanto, a presença destes minerais no geopolímero GIN confirma o alto percentual de sílica em sua estrutura.

Além disso, encontrou-se a Caulinita na estrutura do geopolímero *in natura*, a qual é um silicato de alumínio hidratado ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), com composição química teórica de 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O . Este mineral argiloso provém do resíduo cerâmico. Para Albers *et al.* (2001), a grande quantidade de sílica em argilas e seu elevado grau de orientação, dificultam a identificação e caracterização das demais fases presentes.

A Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e a Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) pertencem à família dos feldspatos, que possuem a característica de reagir com outros constituintes. Apresentam em sua constituição elementos que atuam como fundentes, como cálcio em Anortita e o sódio em Albita (GOMES *et al.*, 2014). Avelino (2013) identificou o mineral Anortita em resíduo de granito por difração de raios x. Ramos (2019) constatou a presença da fase Anortita no resíduo de pó de

basalto. Também verificaram a fase Albita na análise mineralógica do composto geopolimérico (metacaulim e resíduo de pó de basalto), sendo que a mesma permaneceu após o incremento de temperatura (900 °C).

Microclínio ou Microclina $K(AlSi_3O_8)$ é comum em rochas graníticas, vulcânicas félsicas e metamórficas e faz parte do grupo dos feldspatos alcalinos. Grillo (2019) pesquisou a caracterização de geopolímeros, feitos a partir de resíduos de vidro, filer mineral e lodo de anodização de alumínio. Os resultados da análise de FRX mostraram que o filer mineral é um aluminossilicato natural, com 56,75% de óxidos de sílica e 27,16% de óxidos de alumínio. A análise mineralógica do geopolímero apresentou o Microclínio no difratograma de raios x.

De acordo com Cadorin (2008), a Etringita é um importante componente cristalino do cimento e pode ser a principal matriz de cimentos aluminados, já que é um mineral composto por aluminato de cálcio sulfonado hidratado $(Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O)$ e, que procede, naturalmente, em meios alcalinos. Segundo a autora, a Etringita é caracterizada por uma morfologia composta de cilindros ou prismas, sendo que as condições críticas para sua formação são: o pH do meio, a estequiometria, a cinética da reação e os íons presentes no sistema. Ainda, o mineral é estável apenas na faixa de 10,7 a 12,5 e os melhores resultados são alcançados em pH igual a 12.

O mineral Etringita foi observado em imagens de MEV, no geopolímero feito de metacaulim com 10% de pó de escória de aço. A pesquisa indicou que produtos típicos de hidratação, como a Etringita, apareceram após a adição do pó de escória de aço. Conforme se aumentava o conteúdo deste pó, a proporção de gel de sílica-alumina diminuía gradualmente. Ainda, devido ao alto teor de alumina ativada no metacaulim, também era possível que os precursores reagissem juntos, para formar a Etringita em meio alcalino (ZHU *et al.*, 2021).

Diante dos argumentos encontrados na literatura, pode-se sugerir que o pico da Etringita se forma neste estudo, já que advém do meio alcalino utilizado na preparação do geopolímero.

Na presente investigação, é possível observar a presença de halo entre 15° e 35° (Figura 31), o qual pode estar associado à presença de aluminossilicatos amorfos na composição da matriz geopolimérica. A literatura indica halo característico entre 20° e 40° devido à ocorrência desses constituintes (Grillo, 2019; Nuernberg, 2018). Segundo Grillo (2019) é comum aparecer em materiais amorfos e polímeros inorgânicos, a presença desses halos, os quais são característicos de silicatos.

A relação Si/Al determina, de acordo com Grillo (2019), o ângulo central do halo. Quanto maior a relação Si/Al, menor o ângulo central em que o halo aparece, devido ao começo da cristalização da sílica no processo de geopolimerização. Assim, conforme o entendimento de Nuernberg (2018), percebe-se que, quanto menor a cristalinidade do material, maior é a intensidade do halo e, conseqüentemente, maior a resistência mecânica do geopolímero obtido.

Os resultados obtidos na análise de DRX da amostra GTD (Figura 32) permitiram constatar que as principais fases cristalinas encontradas foram o Quartzo (23,14%), Microclínio (20,0%) e Caulinita (19,17%). Ao comparar com os resultados obtidos na amostra GIN, observa-se que as percentagens destes minerais se mostraram superiores. Ainda, pode-se observar que a Anortita (16,02%), Albita (10,90%) e a Cristobalita (10,77%), rica em sílica, apresentaram picos mais intensos. Os minerais Termonatrita e Etringita não foram identificados na análise após o tratamento da DAM.

De acordo com Škvára *et al.* (2012) a formação de eflorescência em geopolímeros à base de cinza volante é dependente da lixiviação de álcalis. Os pesquisadores atribuíram o álcali ao cátion Na^+ , presente na forma de $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ou em uma ligação fraca com o gel de aluminato de sódio hidratado (N-A-S-H). Também observaram a partir das análises, que o álcali pode ser lixiviado em sua quase totalidade. Zhang *et al.* (2014) observaram uma forte dependência da eflorescência em geopolímeros com o tipo de ativador, temperatura de cura e teor de adição de escória de alto forno. Além disso, os autores atribuíram o potencial de formação de eflorescência ao grau de porosidade do material, sendo que esta relaciona-se à difusão dos álcalis, como do CO_2 atmosférico na estrutura porosa.

Para Longhi (2020), a disponibilidade de álcali se dá a partir da remoção do mesmo, dessa forma, o primeiro fenômeno que pode ser identificado é a lixiviação. Associado a isso, em condições de umidade adequada, o CO_2 dissolvido e absorvido nos poros do material e em contato com os álcalis disponíveis, pode proporcionar um segundo fenômeno, identificado como carbonatação interna. Em sistemas onde há uma maior movimentação dos álcalis, os quais se tornam livres na superfície, ocorre a cristalização de carbonatos.

Segundo Yoo *et al.* (2019), a cinética da reação de rocha ácida pode ser classificada em três etapas: difusão de ácido para a interface, reação de superfície e difusão de reagentes da interface. A difusividade de H^+ da solução ácida para a superfície do carbonato desempenha um papel importante na compreensão da taxa de dissolução de reações carbonáticas. A reação do Ácido clorídrico (HCl) com Calcita (CaCO_3) representa um exemplo de dissolução de carbonatos em meio ácido, sendo dada pela Reação 8, a seguir.



Conforme demonstrou a pesquisa de Paiva e Cadorin (2005), em que removeram íons sulfato de drenagem ácida de mina (DAM) de carvão por precipitação química e flotação, a precipitação com policloreto de alumínio formou o mineral Etringita em meio alcalino (pH = 12). Foram analisados diversos parâmetros como pH e concentrações de reagentes. Os resultados mostraram que o método da geração de Etringita foi mais eficiente que o da co-precipitação.

Desta forma, pode-se sugerir que a ausência da Termonatrita (carbonato de sódio hidratado) e da Etringita (aluminato de cálcio sulfonado hidratado), após o uso do geopolímero para tratar a DAM, esteja associada à capacidade das mesmas em se dissolverem em meio ácido.

Constata-se, no presente estudo, que o teor da fase amorfa aumentou com o tratamento realizado, tendo em vista o acréscimo de aluminossilicatos amorfos, o que fez diminuir a cristalinidade do material. De fato, o geopolímero GIN apresentou fases cristalinas, como a Etringita, conforme já observado na análise de MEV (Fig. 25, imagem C), a qual poderia ter-se dissolvida em presença da DAM (Fig. 25, imagem F).

5.2 ANÁLISE DA DAM

A DAM é um poluente ambiental resultante de uma combinação de intemperismo e atividades de mineração. Águas ácidas de minas têm baixos valores de pH e altas concentrações de substâncias tóxicas e contaminantes de metais pesados (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+}), que não são biodegradáveis e, portanto, tendem a se acumular no ambiente, causando várias ameaças na natureza (JAFARIPOUR; ROWSON; GHATAORA, 2015).

Os resultados obtidos de pH e metais Fe e Mn na DAM antes de ser submetida aos testes com o geopolímero são apresentados na tabela 6.

Tabela 6 - Valores obtidos de pH e metais Fe e Mn em DAM

Parâmetro	DAM	Resolução nº 430/2011 do CONAMA
pH	2,20	5,0-9,0
Fe (mg L ⁻¹)	1.208,40	15,0
Mn (mg L ⁻¹)	15,65	1,0

Fonte: Da autora (2021).

Os valores encontrados permitem demonstrar que a DAM apresentou expressiva concentração de Fe e Mn, os quais se mostraram superiores aos previstos pela Resolução nº 430/2011 do CONAMA. Além disso, apresentou relevante acidez, cujo valor obtido de pH está inferior do permitido pela referida legislação.

Lima (2019) tratou drenagem ácida de mina de carvão presente na região conhecida como Língua do Dragão, localizada na cidade de Siderópolis, SC, com zeólita do tipo hidroxissodalita, proveniente das cinzas de rejeito de carvão mineral. A DAM utilizada apresentava uma concentração de Fe de 684,6 mg L⁻¹ e Mn de 25,95 mg L⁻¹, além de um baixo valor de pH (3,2).

Gimenez (2017) estudou o potencial das conchas de moluscos para tratamento de DAM do carvão, gerada na Região Carbonífera Catarinense. As concentrações de Fe e Mn observadas na DAM não tratada foram de 45 mg L⁻¹ e 14,55 mg L⁻¹, respectivamente, sendo que o pH encontrado foi de 4,5.

Os metais pesados que ocorrem naturalmente na crosta terrestre são atividades antropogênicas onipresentes e predominantes, como operações de mineração e fundição. Os animais, plantas e todos os seres vivos que coagem com a adaptação ambiental são amplamente afetados, devido às biomagnificações de constituintes elementares de metais pesados (MATHIVANAN *et al.*, 2021). Elementos como Cu, Fe, Zn e Mn são essenciais em pequenas quantidades para suportar e manter funções em ecossistemas aquáticos, mas, em altas concentrações são tóxicos (MCKINLEY *et al.*, 2019). A manifestação aguda e crônica de toxicidade por metais pesados acaba resultando em doenças e distúrbios deletérios aos pulmões, fígado e rins, o que pode levar a mau funcionamento dos vasos sanguíneos, deficiências fisiológicas e psicológicas (MATHIVANAN *et al.*, 2021).

Assim, torna-se necessário o desenvolvimento de técnicas eficientes de remediação de efluentes ácidos, para remover os diversos metais pesados, como Fe e Mn, contribuindo dessa forma, para a preservação do meio ambiente e melhoria da qualidade de vida de todos os seres vivos.

5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

A adsorção é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas e águas residuárias. Nas últimas décadas, o método ganhou destaque como um processo de separação e purificação, tornando-se uma ferramenta útil em vários setores, pois apresenta importâncias tecnológica e biológica, além de aplicações práticas na indústria (VIDAL *et al.*, 2020).

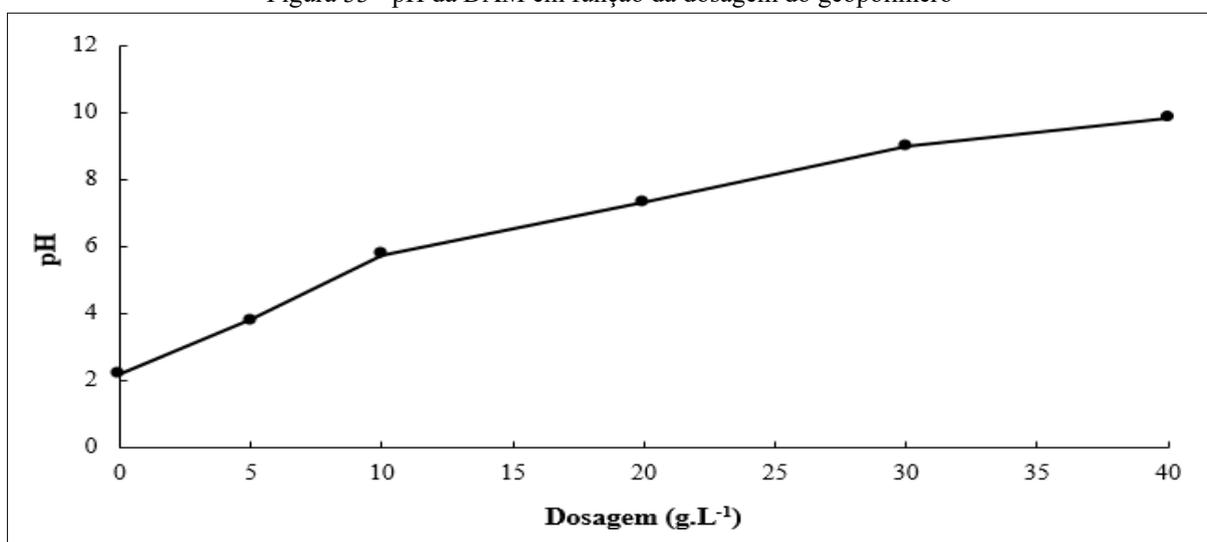
Nas próximas sessões serão apresentados os resultados dos testes de adsorção de íons H_3O^+ , Fe e Mn pelo geopolímero CCA-RC em DAM, que compreenderam as seguintes etapas: efeito da dosagem do adsorvente, cinética de adsorção de H_3O^+ , Fe e Mn, isoterma e termodinâmica de adsorção de H_3O^+ , Fe e Mn.

5.3.1 Avaliação do efeito da dosagem do adsorvente

A avaliação da quantidade de geopolímero CCA-RC a ser utilizada, em função do volume da DAM, possibilita verificar a eficácia do processo de tratamento, bem como estabelecer as melhores condições para a execução dos testes cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos de adsorção de metais e íons H_3O^+ pelo geopolímero.

Os resultados obtidos de pH da DAM em função da dosagem do geopolímero está descrito na Figura 33. Foi possível constatar que houve a elevação do pH com o aumento da dosagem. Destaca-se que as dosagens de 20 e 30 g L^{-1} foram capazes de elevar o pH da DAM de 2,2 para 7,3 e 9,0, respectivamente, cujos valores estão nos intervalos permitidos pela legislação.

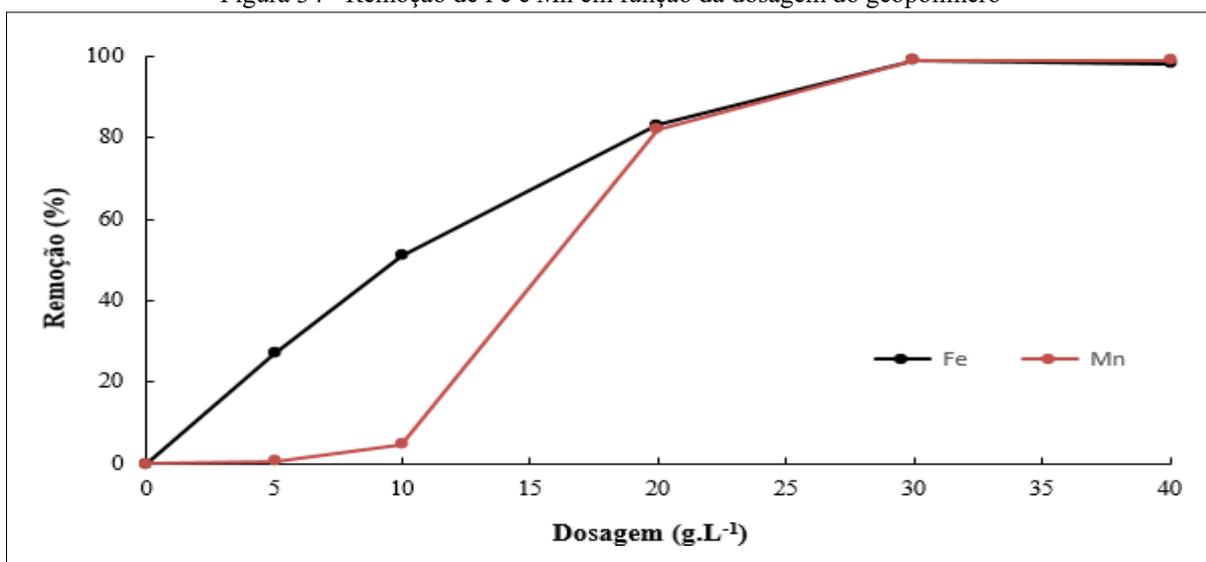
Figura 33 - pH da DAM em função da dosagem do geopolímero



Fonte: Da autora (2021).

Os resultados obtidos na remoção de Fe e Mn em função da dosagem do geopolímero estão descritos na Figura 34. Foi possível constatar que houve o aumento da remoção dos metais em função do aumento da dosagem. Constatou-se que o geopolímero provocou expressiva remoção de Fe (99%) e Mn (99%) na dosagem de 30 g L^{-1} e na dosagem de 40 g L^{-1} (Fe = 98%; Mn = 99%).

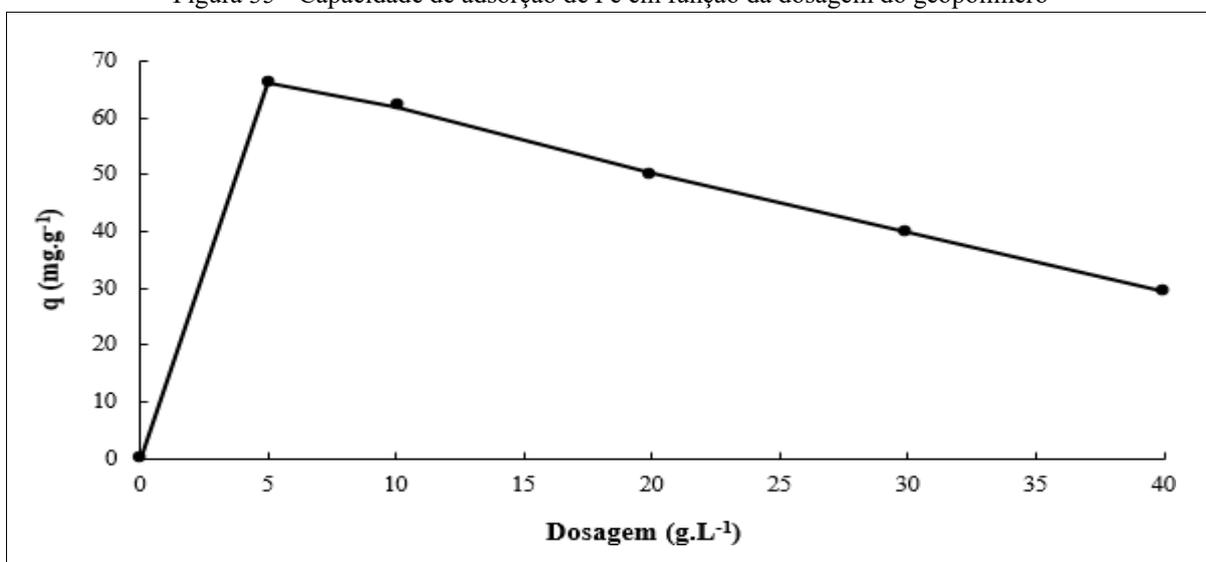
Figura 34 - Remoção de Fe e Mn em função da dosagem do geopolímero



Fonte: Da autora (2021).

Os resultados obtidos na avaliação da capacidade de adsorção de Fe em função da dosagem do geopolímero estão descritos na Figura 35. Foi possível observar que a dosagem de 5 g L^{-1} apresentou a maior capacidade de adsorção de Fe (66 mg L^{-1}). Constatou-se, ainda, que para valores superiores de dosagens houve a diminuição da capacidade de adsorção.

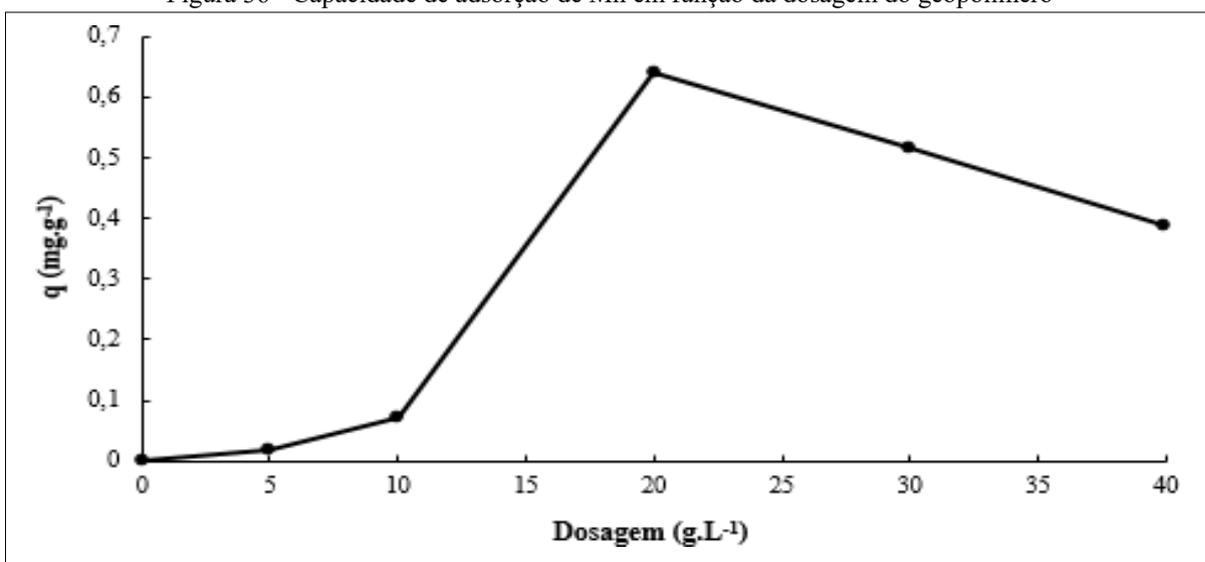
Figura 35 - Capacidade de adsorção de Fe em função da dosagem do geopolímero



Fonte: Da autora (2021).

Os resultados obtidos na avaliação da capacidade de adsorção de Mn em função da dosagem do geopolímero estão descritos na Figura 36. Foi possível observar que a dosagem de 20 g L^{-1} apresentou a maior capacidade de adsorção de Mn ($0,642 \text{ mg L}^{-1}$).

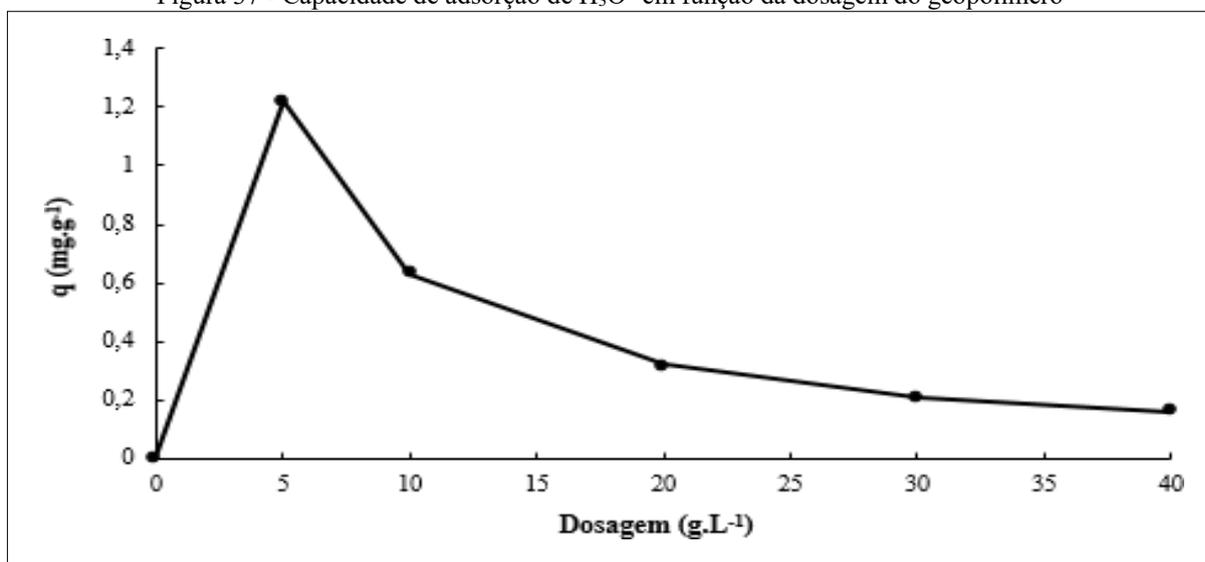
Figura 36 - Capacidade de adsorção de Mn em função da dosagem do geopolímero



Fonte: Da autora (2021).

Os resultados obtidos na avaliação da capacidade de adsorção de H_3O^+ em função da dosagem do geopolímero estão descritos na Figura 37, exposta abaixo. Foi possível observar que a dosagem de 5 g L^{-1} apresentou a maior capacidade de adsorção de H_3O^+ ($1,22 \text{ mg L}^{-1}$).

Figura 37 - Capacidade de adsorção de H_3O^+ em função da dosagem do geopolímero



Fonte: Da autora (2021).

A partir dos resultados obtidos, foi possível constatar que a dosagem de 30 g L^{-1} se mostrou como a melhor opção para o tratamento da DAM nas condições empregadas, visto que promoveu a elevação do pH para 9,0, além de obter-se concentrações finais de Fe (15 mg L^{-1}) e Mn ($0,16 \text{ mg L}^{-1}$), cujos parâmetros estão de acordo os previstos na Resolução nº 430/2011 do

CONAMA Desta forma, utilizou-se esta dosagem para os testes de cinética, isoterma e termodinâmica de adsorção.

Resultados semelhantes aos obtidos na presente pesquisa foram encontrados no trabalho de Jafaripour, Rowson e Ghataora (2015), em que utilizaram lodo de gás residual para estudar fenômenos de adsorção em DAM. O tratamento demonstrou que cerca de 100% de Fe e 94% de Mn foram removidos da solução, sendo que o pH aumentou de 2,8 para 9,93.

Núñez-Gómez *et al.* (2019) encontraram valores inferiores de remoção de metais e pH, em que usaram casca de camarão *in natura* como biomaterial, para a remoção de íons metálicos presentes em DAM. A remoção em fluxo descendente contínuo foi de até 90% para o Fe e 88% para o Mn, sendo que o pH aumentou de 3,49 para 6,77.

Também foram encontrados valores inferiores no trabalho de Calugaru, Genty e Neculita (2021), em que se usou dolomita bruta e semi-calcinada no tratamento de DAM sintética, tendo encontrado remoção de Fe (61,6%) e de Mn (13,8%). O pH inicial foi de 3,4 e o pH final de 6,8.

Diferentes mecanismos podem estar envolvidos na capacidade de adsorção de H_3O^+ e íons de metais pelo geopolímero. A capacidade de adsorção de íons H_3O^+ pode estar relacionada à presença dos óxidos encontrados na estrutura do geopolímero adsorvente (Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , P_2O_5 , SiO_2 e TiO_2). Tem-se proposto que estes óxidos em meio aquoso, apresentam as superfícies recobertas por camadas de grupos hidroxil (S-OH). A superfície destes óxidos tem propriedades doadoras similares aos solutos correspondentes dissolvidos, tais como hidróxidos e carboxilatos. Estas propriedades possibilitam a ocorrência de equilíbrios de adsorção, destacando-se o equilíbrio ácido-base (Reações 9 e 10). O grupo hidroxil exibe um comportamento como base de Lewis e, portanto, a adsorção dos íons H_3O^+ envolveria a protonação dos grupos hidroxil da superfície do adsorvente.



A capacidade de remoção dos íons metálicos poderia ser também decorrente da presença dos óxidos de metais no adsorvente, os quais podem promover a adsorção dos íons H_3O^+ em solução (Reações 9 e 10), o que conduziria à elevação do pH, com consequente formação e precipitação de óxido e/ou hidróxidos insolúveis de Fe e Mn. Também, tem-se

sugerido que os grupos hidroxil presentes nas superfícies destes óxidos, podem promover a adsorção por equilíbrio de ligação com metais (Reações 11, 12 e 13), com conseqüente remoção dos mesmos.



Além disso, é possível que os íons metálicos estejam sendo removidos por adsorção aos óxidos, através de interação por complexação, formação de par iônico, troca iônica, interação eletrostática, forças de Van der Waals entre outros mecanismos. Adicionalmente, é possível a existência de três mecanismos envolvidos na remoção de Fe, Mn e H_3O^+ , quais sejam, adsorção, precipitação e troca iônica. A remoção de H_3O^+ também poderia ocorrer por simples neutralização e não por adsorção, uma vez que o carbonato presente no geopolímero pode se dissolver em meio ácido e produzir CO_2 e H_2O . Assim, sugere-se realizar ensaios futuros para melhor elucidar esses mecanismos.

Portanto, o geopolímero CCA-RC apresentou alta eficiência na remoção de acidez e metais, tornando-se uma possibilidade de valoração de resíduos industriais, no tratamento de efluentes gerados na mineração de carvão, com conseqüente preservação do meio ambiente.

Nessa investigação, a dosagem de 30 g L^{-1} ofereceu as melhores condições para a realização dos testes cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos de adsorção, alcançando expressiva remoção de Fe (99%) e de Mn (99%). Esses resultados mostram-se relevantes, tendo em vista a dificuldade de remoção de Mn, conforme já descritos em trabalhos na literatura.

5.3.2 Cinética de adsorção de H_3O^+

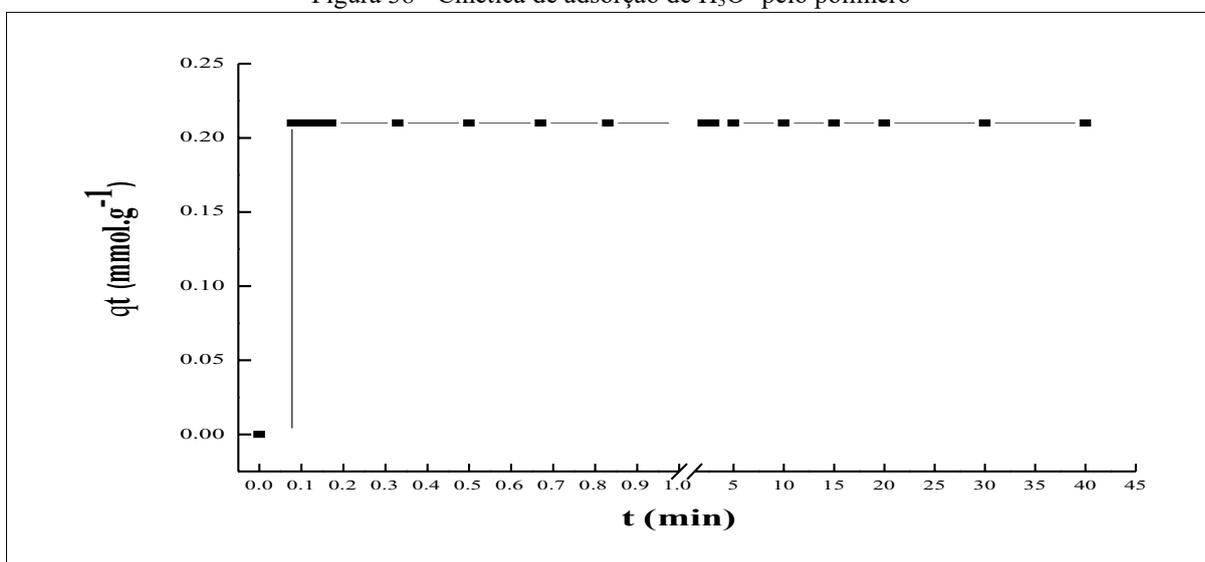
A Figura 38 apresenta o perfil cinético de adsorção de H_3O^+ da DAM pelo geopolímero CCA-RC, referente a melhor dosagem (30 g L^{-1}). O resultado permite demonstrar que houve rápida adsorção nos primeiros segundos de contato, alcançando o equilíbrio a partir de 6 segundos. Isto também pode ser evidenciado pelos valores da velocidade inicial (h_0) e constante

de velocidade (k_2), obtidos por meio dos parâmetros cinéticos (Tabela 6). A capacidade de adsorção (q_e) de íons H_3O^+ pelo geopolímero foi de $0,21033 \text{ mmol g}^{-1}$.

Geremias *et al.* (2010) também avaliaram a capacidade de adsorção de H_3O^+ em DAM, tratada com 0,3, 0,5 e 1,0 g de adsorvente à base de rejeito de mineração de carvão, obtendo-se valores de 0,243, 0,146 e $0,075 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente, mas com intervalos maiores de equilíbrio (3 a 6 h).

Portanto, a expressiva capacidade de remoção de H_3O^+ e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo permitem sugerir, que o uso de geopolímero se mostra promissor para o tratamento de DAM.

Figura 38 - Cinética de adsorção de H_3O^+ pelo polímero



Fonte: Da autora (2021).

Para melhor elucidar o mecanismo cinético envolvido no processo de adsorção, foram testados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, sendo a validade desses modelos interpretada pelo melhor ajuste dos dados experimentais. A partir do tratamento cinético de adsorção de H_3O^+ pelo geopolímero (Figura 39), obtiveram-se os parâmetros cinéticos (Tabela 7).

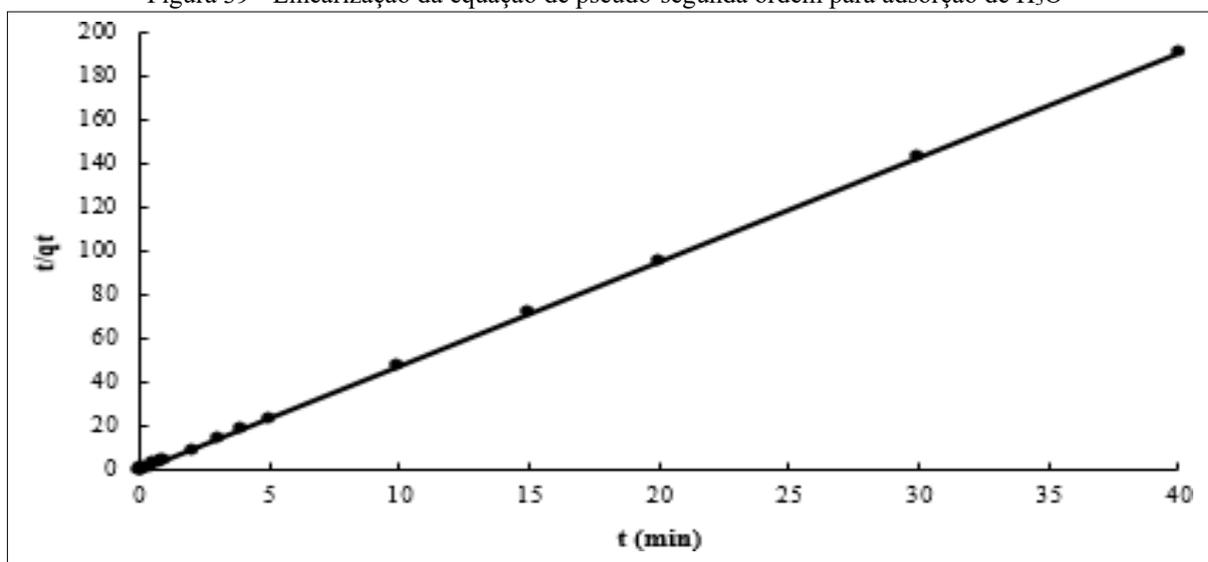
Constatou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais, apresentando coeficiente de correlação (R^2) mais adequado, o que indica, possivelmente, que o processo de sorção de íons H_3O^+ pelo geopolímero é governado por quimissorção. Ainda, constatou-se que os valores de q_e calculados estão em concordância com os valores de q_e experimentais, quando comparados com os modelos de pseudo-primeira ordem.

Semelhante perfil cinético de adsorção de H_3O^+ , também encontrado por Geremias *et al.* (2010), cujo modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhores valores de q_e e $R^2 = 0,999$. Com base nestes resultados, sugere-se que a quimissorção é a etapa determinante do mecanismo de adsorção e não uma transferência de massa em solução e, ainda, que a velocidade de adsorção é dependente da quantidade de íons adsorvidos na superfície do geopolímero no equilíbrio.

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos de adsorção de H_3O^+

Modelo de pseudo-primeira ordem					
q_e experimental (mmol.g ⁻¹)	q_e calculado (mmol.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	Equação	R^2	
0,21033	0,21005	0,00005	$Y = 0,00005 x - 1,5604$	0,0925	
Modelo de pseudo-segunda ordem					
q_e experimental (mmol.g ⁻¹)	q_e calculado (mmol.g ⁻¹)	k_2 (g.mmol ⁻¹ min ⁻¹)	h_0 (mol/g.min)	Equação	R^2
0,21000	0,21033	32.290,5	1,43	$Y = 4,7543 x + 0,0007$	1

Fonte: Da autora (2021).

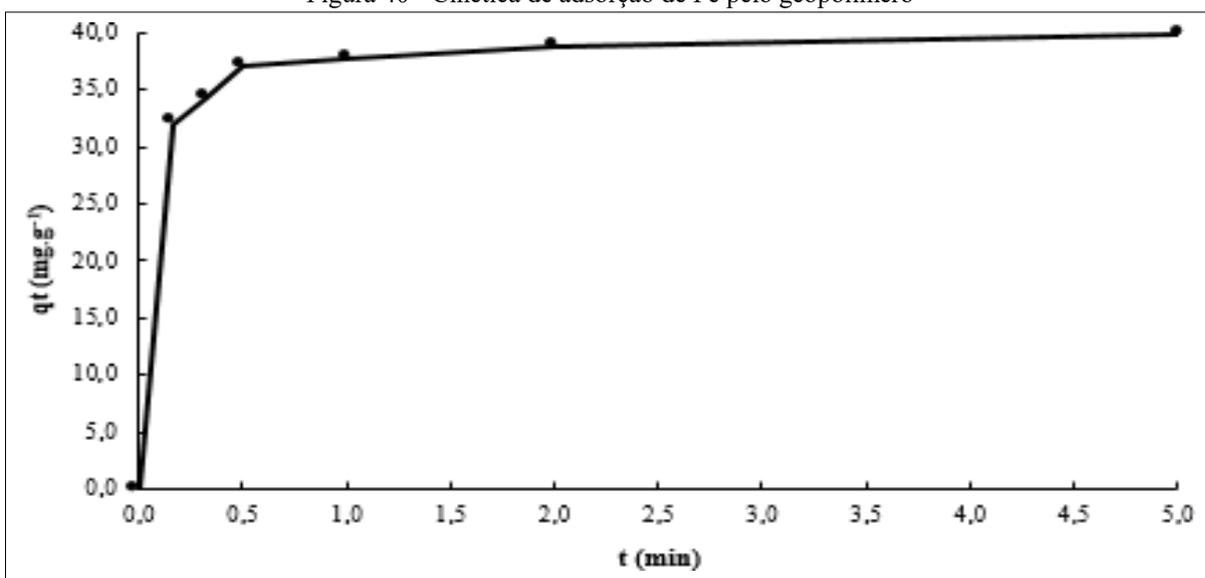
Figura 39 - Linearização da equação de pseudo-segunda ordem para adsorção de H_3O^+ 

Fonte: Da autora (2021).

5.3.3 Cinética de adsorção de Fe

A Figura 40, na sequência, apresenta o resultado da cinética de Fe para a melhor dosagem de geopolímero (30 g L⁻¹).

Figura 40 - Cinética de adsorção de Fe pelo geopolímero



Fonte: Da autora (2021).

É possível observar que ocorreu uma rápida adsorção de Fe da DAM pelo geopolímero, nos primeiros segundos de contato, tornando-se constante após o período de 0,5 minutos. Isto também pode ser evidenciado pelos valores da velocidade inicial (h_0) e constante de velocidade (k_2), obtidos por meio dos parâmetros cinéticos (Tabela 8, na sequência). A capacidade de adsorção (q_e) de Fe pelo geopolímero foi de 40 mg g^{-1} .

Gimenez (2017) avaliou a capacidade de adsorção de Fe em DAM, utilizando conchas de moluscos como sorvente, tendo encontrado menor valor de $q_{e(\text{cal.})}$ ($2,934 \text{ mg g}^{-1}$), em um tempo maior de equilíbrio (100 min).

A partir do tratamento cinético de adsorção de Fe pelo geopolímero (Figura 41, na sequência), obtiveram-se os parâmetros cinéticos (Tabela 8). O modelo de pseudo-segunda ordem forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais, apresentando coeficiente de correlação (R^2) mais adequado, indicando que o processo de sorção de Fe pelo geopolímero acontece por quimissorção.

Além disso, ao examinar os parâmetros cinéticos de Fe, constata-se que a quantidade calculada sorvida no equilíbrio é bem similar à quantidade experimental obtida no ensaio. Este fato confirma a adequação dos dados experimentais ao se utilizar o modelo de pseudo-segunda ordem.

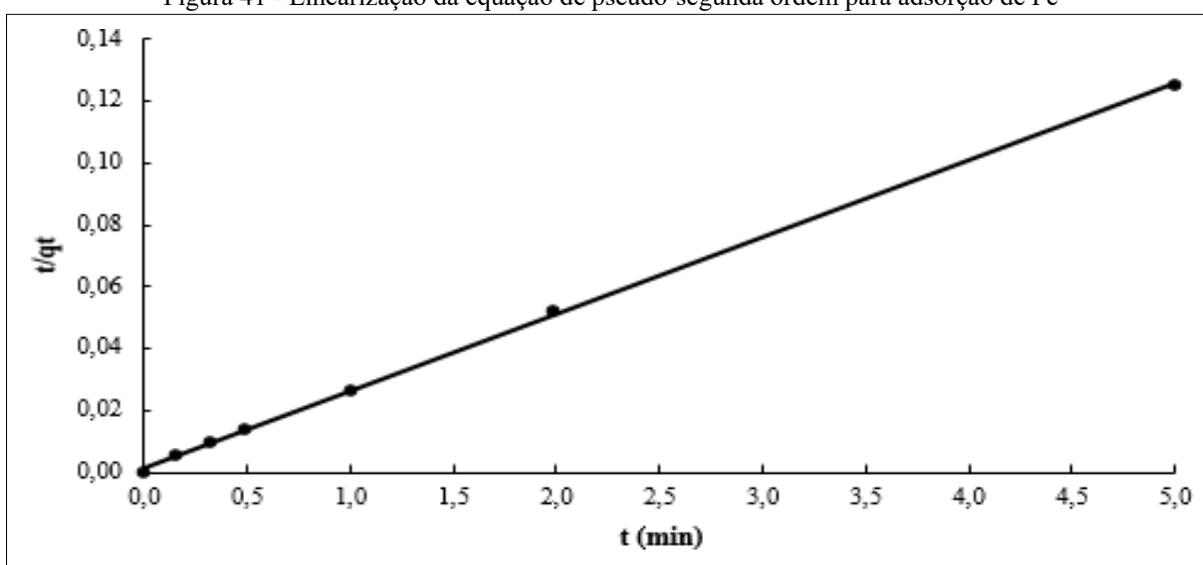
Um ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem também foi reportado por Gimenez (2017), sendo que os parâmetros cinéticos de adsorção de Fe, como $q_{e(\text{exp.})}$ ($2,710 \text{ mg g}^{-1}$), $q_{e(\text{cal.})}$ ($2,934 \text{ mg g}^{-1}$) e R^2 (0,9501) obtiveram valores inferiores ao da presente pesquisa.

Tabela 8 - Parâmetros cinéticos de adsorção de Fe

Modelo de pseudo-primeira ordem					
q_e experimental (mg.g ⁻¹)	q_e calculado (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	Equação	R^2	
39,85467	2,60153	-0,2753	$Y = -0,2753 x + 0,9561$	0,1282	
Modelo de pseudo-segunda ordem					
q_e experimental (mg.g ⁻¹)	q_e calculado (mg.g ⁻¹)	k_2 g/(mg.min)	h_0 mg/(g.min)	Equação	R^2
39,85467	40	0,5681	909,09	$Y = 0,025 x + 0,0011$	0,9998

Fonte: Da autora (2021).

Figura 41 - Linearização da equação de pseudo-segunda ordem para adsorção de Fe



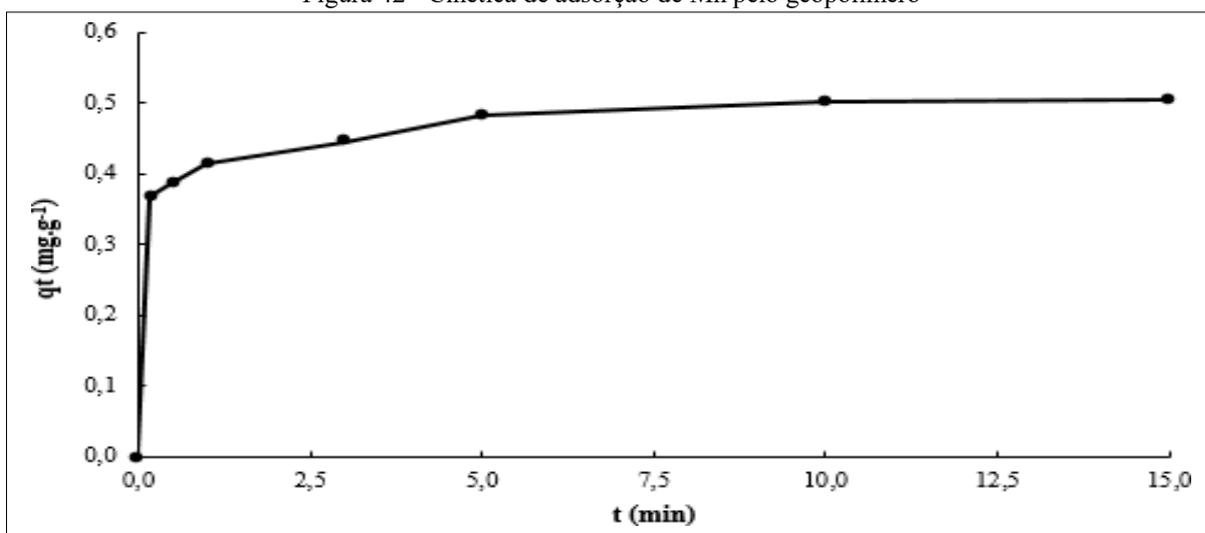
Fonte: Da autora (2021).

5.3.4 Cinética de adsorção de Mn

O perfil cinético de adsorção de Mn da DAM pelo geopolímero, referente a melhor dosagem (30 g L⁻¹) está apresentado na Figura 42. Pode ser constatado que houve rápida adsorção nos primeiros segundos de contato, tornando-se constante após o período de 1,5 minutos. Isto também pode ser demonstrado pelos valores da velocidade inicial (h_0) e constante de velocidade (k_2), obtidos por meio dos parâmetros cinéticos (Tabela 9). A capacidade de adsorção (q_e) de Mn pelo geopolímero foi de 0,509 mg g⁻¹.

Jafaripour, Rowson e Ghataora (2015) utilizaram lodo de gás residual para avaliar a capacidade de adsorção de Mn em DAM, com 8, 16 e 24 g do adsorvente, em que encontraram valores de 0,085, 0,043 e 0,032 mg g⁻¹, respectivamente, mas em um tempo maior de equilíbrio (180 min). Os estudos cinéticos indicaram uma rápida adsorção do Fe pelo lodo de gás residual, nos primeiros minutos de tratamento.

Figura 42 - Cinética de adsorção de Mn pelo geopolímero



Fonte: Da autora (2021).

A partir do tratamento cinético de adsorção de Mn pelo geopolímero (Figura 43), obtiveram-se os parâmetros cinéticos (Tabela 9). Verificou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais, apresentando coeficiente de correlação (R^2) mais adequado, indicando que o processo de sorção de Mn pelo geopolímero acontece por quimissorção. Além disso, constatou-se que os valores de q_e calculados estão em concordância com os valores de q_e experimentais, quando comparados com os modelos de pseudo-primeira ordem.

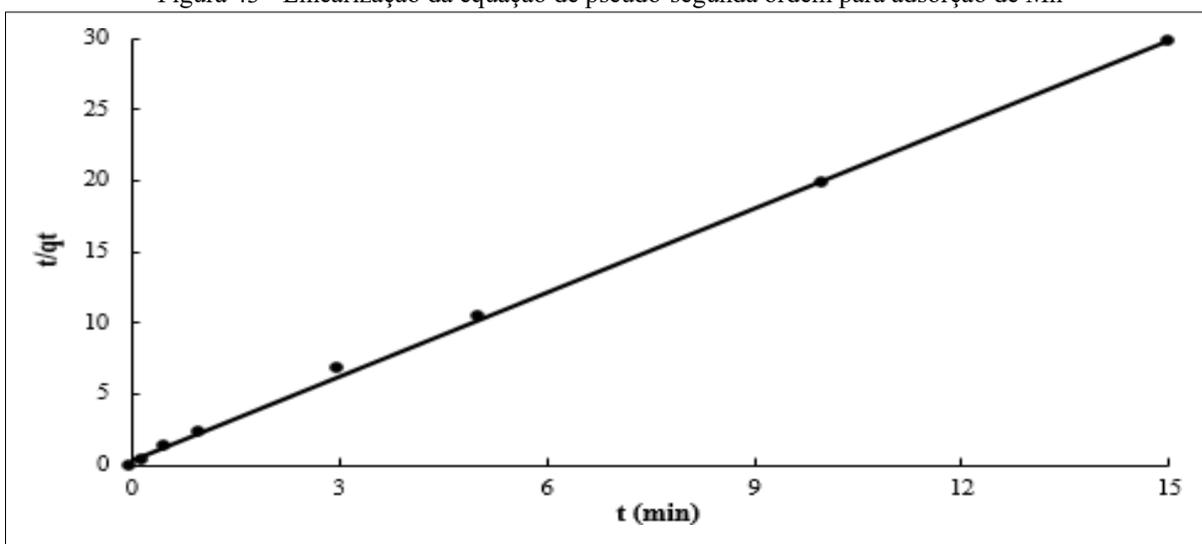
Testes cinéticos foram realizados por Sicupira *et al.* (2014), com intuito de avaliar a viabilidade do uso de osso carbonizado, para remoção de manganês em drenagem ácida de mina de carvão. Os testes revelam que a remoção de manganês por osso carbonizado foi relativamente lenta, sendo o equilíbrio obtido após 600 minutos. Os dados cinéticos experimentais foram linearizados usando a equação cinética de pseudo-segunda ordem, alcançando um ajuste satisfatório de $R^2 \geq 0,98$. Os valores de $q_{e(\text{calc.})}$ obtidos foram de 14, 10 e 7 mg g^{-1} , para uma relação sólido/líquido variável de 1/400, 2/400 e 3/400 mL^{-1} , respectivamente.

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos de adsorção de Mn

Modelo de pseudo-primeira ordem					
q_e experimental (mg.g^{-1})	q_e calculado (mg.g^{-1})	k_1 (min^{-1})	Equação	R^2	
0,505	0,999	-0,0008	$Y = -0,0008 x + 0,0385$	0,0002	
Modelo de pseudo-segunda ordem					
q_e experimental (mg.g^{-1})	q_e calculado (mg.g^{-1})	k_2 $\text{g}/(\text{mg.min})$	h_0 $\text{mg}/(\text{g.min})$	Equação	R^2
0,505	0,509	11,0707	2,9	$Y = 1,9645 x + 0,3486$	0,9994

Fonte: Da autora (2021).

Figura 43 - Linearização da equação de pseudo-segunda ordem para adsorção de Mn



Fonte: Da autora (2021).

Ao se comparar os resultados obtidos na cinética de adsorção de Fe e Mn na presente investigação, pode-se observar valores maiores de capacidade de adsorção e velocidade inicial para o Fe (Tabela 8) em relação ao Mn (Tabela 9). Esta diferença poderia estar associada à elevada concentração de Fe na DAM em comparação com a de Mn. Isto implicaria em uma maior ocupação de Fe nos sítios ativos do adsorvente.

Esse efeito competitivo foi estudado por Yan *et al.* (2022), em que realizaram uma revisão sobre a co-sorção de íons metálicos e ânions/ligantes de ocorrência natural em minerais relevantes. Os mecanismos de co-sorção, de acordo com os autores, dependem de uma variedade de fatores, como: identidade e propriedades dos minerais, pH, espécies e concentração de íons metálicos e ânions/ligantes, sequência de adição de íons co-sorvidos e tempo de reação. A presença simultânea de íons metálicos e ânions/ligantes altera os comportamentos iniciais de sorção com efeitos promotores ou competitivos. Os efeitos competitivos envolvem a complexação potencial de ânions/ligantes de metal em solução ou sua competição por locais de adsorção de superfície.

5.3.5 Isoterma e termodinâmica de adsorção de H_3O^+

Os resultados da isoterma de adsorção de H_3O^+ pelo geopolímero permitem demonstrar que o modelo de isoterma de Freundlich apresentou melhor ajuste dos dados experimentais de equilíbrio, o que pode ser observado a partir do valor do coeficiente de correlação (Tabela 10), obtido pela linearização da equação (Figura 44). Ainda, foi possível constatar que a capacidade máxima de adsorção de íons H_3O^+ foi de $0,546 \text{ mmol g}^{-1}$ (Tabela 10, na sequência).

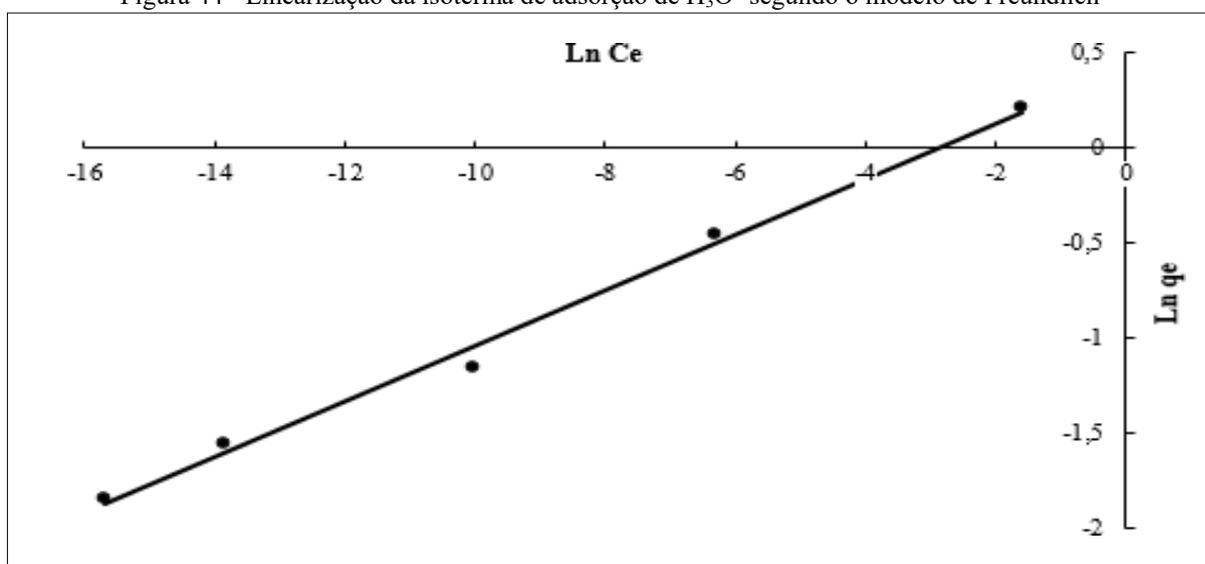
Geremias (2008) realizou estudos de adsorção de íons H_3O^+ em DAM, utilizando rejeito de mineração calcinado como adsorvente, constatando um valor menor de capacidade máxima de adsorção de H_3O^+ ($0,316 \text{ mmol g}^{-1}$), em comparação aos resultados desta pesquisa.

Tabela 10 - Parâmetros de adsorção de H_3O^+ segundo os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Temkin

Langmuir				Freundlich			Temkin		
K_L ($\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$)	q_{max} ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	R_L	R^2	K_F ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}/(\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1})^{1/n}$)	n	R^2	K_T ($\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$)	b_T ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R^2
22.932,50	0,54508	$6,91 \cdot 10^{-8}$	0,6343	1,5240	6,85	0,9936	1,033	75.082,2	0,4749

Fonte: Da autora (2021).

Figura 44 - Linearização da isoterma de adsorção de H_3O^+ segundo o modelo de Freundlich



Fonte: Da autora (2021).

Conforme se observa na figura 44, o valor do parâmetro $1/n$ se aproximou de 0, sugerindo que a superfície é considerada mais heterogênea, o que caracteriza uma isoterma irreversível. Para Maleki *et al.* (2020), o modelo de adsorção de multicamadas de Freundlich, ao contrário da isoterma de Langmuir, aplica-se a superfícies heterogêneas, com sítios de adsorção não uniformes. Dessa forma, por meio desse modelo, o equilíbrio dos dados pode ser ajustado e pode-se mostrar o bom desempenho de adsorção do geopolímero. O valor obtido do parâmetro de equilíbrio (R_L) indica que a natureza da adsorção é considerada favorável.

Os parâmetros termodinâmicos são importantes para definir a viabilidade do uso de determinado material como adsorvente (SIYAL *et al.*, 2018). No presente estudo foi obtido o resultado de $\Delta G^\circ = -35.407,47 \text{ J mmol}^{-1}$, cujo valor negativo denota que o processo de adsorção de H_3O^+ pelo geopolímero é exergônico e espontâneo.

5.3.6 Isoterma e termodinâmica de adsorção de Fe

Os resultados da isoterma de adsorção de Fe pelo geopolímero permitem demonstrar que o modelo de isoterma de Temkin apresentou melhor ajuste dos dados experimentais de equilíbrio, o que pode ser observado a partir do valor do coeficiente de correlação (Tabela 11), obtido pela linearização da equação (Figura 45). Ainda, foi possível constatar que a capacidade máxima de adsorção de íons Fe foi de 35,33 mg g⁻¹ (Tabela 11).

Núñez-Gómez *et al.* (2019) usaram casca de camarão *in natura* como biomaterial, para a remoção de Fe presente em DAM. O modelo de isoterma de Freundlich foi o mais adequado para ajustar os dados experimentais, indicando uma remoção metálica por mecanismo de fisissorção. O coeficiente de correlação encontrado ($R^2 = 0,9929$) foi maior ao do presente estudo, mas o valor da capacidade máxima de adsorção de Fe foi menor, sendo de 17,43 mg g⁻¹.

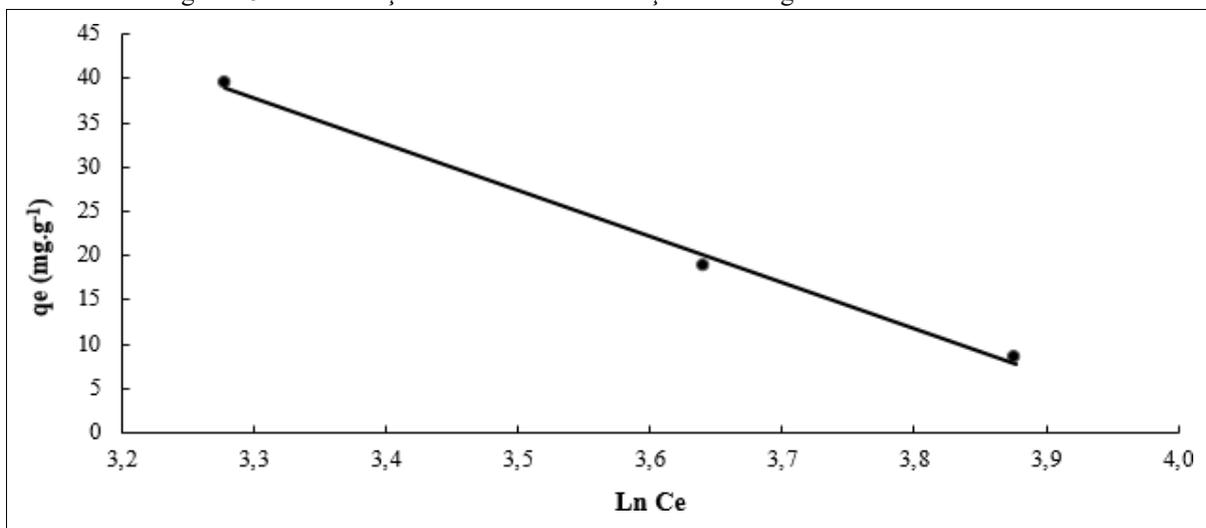
Gimenez (2017) avaliou a capacidade de adsorção de Fe em DAM, utilizando conchas de moluscos como sorvente. O modelo de isoterma de Langmuir foi o mais adequado para ajustar os dados experimentais, indicando que o processo de sorção de Fe pelo geopolímero acontece por quimissorção. Os valores encontrados de coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9395$) e de capacidade máxima de adsorção (29,58 mg g⁻¹) foram menores ao da presente pesquisa.

Tabela 11 - Parâmetros de adsorção de Fe segundo os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Temkin

Langmuir				Freundlich			Temkin		
K_L (L.mg ⁻¹)	q_{max} (mg.g ⁻¹)	R_L	R^2	K_F (mg.g ⁻¹)/(L.mg ⁻¹) ^{1/n}	n	R^2	K_T (L.mg ⁻¹)	b_T (J.mol ⁻¹)	R^2
0,03141	35,33569	0,02567	0,0791	161.457,95	-0,39648	0,9781	0,02	-47,58	0,9961

Fonte: Da autora (2021).

Figura 45 - Linearização da isoterma de adsorção de Fe segundo o modelo de Temkin



Fonte: Da autora (2021).

O valor obtido para o parâmetro $1/n$ foi inferior a 1, o que caracteriza uma isoterma favorável. O valor encontrado para o parâmetro de equilíbrio (R_L) indica que a natureza da adsorção é considerada favorável. O valor negativo de ΔG° ($-27.340,8 \text{ J mg}^{-1}$) aponta que o processo de adsorção de Fe pelo geopolímero é exergônico e espontâneo. O valor negativo do parâmetro b_T indica afinidade de sorção de Fe para o adsorvente em estudo.

5.3.7 Isoterma e termodinâmica de adsorção de Mn

Os resultados da isoterma de adsorção de Mn pelo geopolímero permitem demonstrar que o modelo de isoterma de Temkin apresentou melhor ajuste dos dados experimentais de equilíbrio, o que pode ser observado a partir do valor do coeficiente de correlação (Tabela 12), obtido pela linearização da equação (Figura 46). Ainda, foi possível constatar que a capacidade máxima de adsorção de íons Mn foi de $0,457 \text{ mg g}^{-1}$ (Tabela 12).

Núñez-Gómez *et al.* (2019) usaram casca de camarão *in natura* como biomaterial, para a remoção de Mn presente em DAM. O modelo de isoterma de Freundlich foi o mais adequado para ajustar os dados experimentais, indicando que o processo de sorção de Mn pelo geopolímero acontece por fisissorção. Os valores encontrados de coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9663$) e de capacidade máxima de adsorção de Mn ($3,87 \text{ mg g}^{-1}$) foram maiores ao da presente pesquisa.

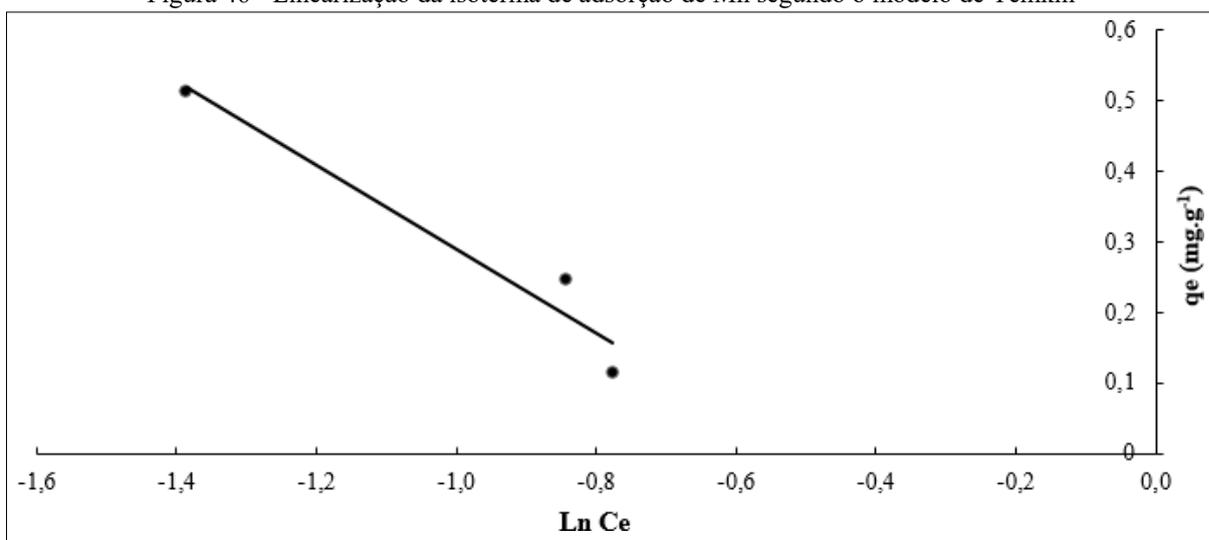
Gimenez (2017) avaliou a capacidade de adsorção de Mn em DAM, utilizando conchas de moluscos como sorvente, tendo encontrado menor valor de capacidade máxima de adsorção em relação a este estudo ($0,1826 \text{ mg g}^{-1}$). O modelo de isoterma de Langmuir foi o mais adequado para ajustar os dados experimentais, indicando que o processo de sorção de Mn pelo geopolímero acontece por quimissorção. O valor do coeficiente de correlação ($R^2 = 0,7696$) foi maior ao do presente estudo.

Tabela 12 - Parâmetros de adsorção de Mn segundo os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Temkin

Langmuir				Freundlich			Temkin		
K_L (L.mg^{-1})	q_{\max} (mg.g^{-1})	R_L	R^2	K_F ($\text{mg.g}^{-1}/(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$)	n	R^2	K_T (L.mg^{-1})	b_T (J.mol^{-1})	R^2
3,42388	0,45699	0,01832	0,0794	31,37150	-0,49223	0,8238	1,66	-4.193,1	0,9486

Fonte: Da autora (2021).

Figura 46 - Linearização da isoterma de adsorção de Mn segundo o modelo de Temkin



Fonte: Da autora (2021).

O valor obtido do parâmetro $1/n$ foi inferior a 1, o que caracteriza uma isoterma favorável. O valor encontrado do parâmetro de equilíbrio (R_L) indica que a natureza da adsorção é considerada favorável. Na presente pesquisa foi obtido o resultado de $\Delta G^\circ = -38.248,5 \text{ J mg}^{-1}$, cujo valor negativo aponta que o processo de adsorção de Mn pelo geopolímero é exergônico e espontâneo. O valor negativo e elevado do parâmetro b_T indica uma ótima afinidade de sorção do Mn para o adsorvente em estudo.

5.4 TOXICIDADE AGUDA EM *Daphnia magna*

A toxicologia tem sido definida como o corpo da ciência que investiga os efeitos nocivos produzidos através de compostos químicos aos organismos vivos (GOULART, 2020). As agências reguladoras recomendam o uso do crustáceo planctônico *Daphnia magna* para avaliar a toxicidade dos efluentes. A *Daphnia magna* é um organismo invertebrado, conhecido como 'pulga de água', que habita ambientes de água doce, como lagos e lagoas (COELHO *et al.*, 2021).

No presente estudo foram efetuados testes de toxicidade na DAM, antes e após ser submetida ao tratamento com geopolímero na melhor dosagem (30 g L^{-1}). Foram utilizados dois tempos distintos de tratamento (14 min e 24 h), em que se determinou os fatores de diluição, conforme a Portaria 017/2002 da FATMA, com objetivo de avaliar a influência do tempo de contato.

Os resultados permitem demonstrar que a drenagem ácida não remediada apresentou expressiva toxicidade aguda sobre *Daphnia magna*, obtendo-se um valor de FDd

= 64, o qual está acima do limite máximo previsto pela Portaria nº 017 da FATMA (FDd = 8). Desta forma, faz-se necessário a remediação prévia destas drenagens antes de serem lançadas ao meio ambiente, como forma de evitar os possíveis danos provocados por este contaminante.

No presente estudo, observou-se que após o tratamento da drenagem com o geopolímero, nos tempos de 14 min e 24 h, ambos os valores de FDd foram 32, demonstrando que houve uma diminuição da toxicidade aguda para *Daphnia magna*. Embora o tratamento tenha reduzido a acidez e conseguido remover uma elevada quantidade de Fe e Mn da drenagem, os valores de FDd encontram-se fora do previsto pela norma. Pode-se sugerir que a DAM ainda apresentou toxicidade, possivelmente em função da presença de outros elementos químicos tóxicos. A análise de MEV mostrou que o geopolímero dissolve-se, parcialmente, na DAM. Isso implica na possibilidade de solubilização de Na e Al em meio à drenagem, o que pode contribuir para a toxicidade da DAM, mesmo após o seu tratamento.

A literatura tem demonstrado toxicidade aguda em *Daphnia magna* quando exposta em efluentes de mineração de carvão, tendo sido sugerido que o efeito tóxico estaria relacionado à acidez (pH < 4,0) e à elevada concentração de metais, como Ferro e Manganês presentes nas amostras (GEREMIAS, 2008).

Netto *et al.* (2013) avaliaram o potencial tóxico em drenagem ácida de mina, em que observaram alta toxicidade aguda em *Daphnia magna* (LC₅₀ = 3,12%). O tratamento da DAM com sedimento calcinado promoveu a redução da acidez e a remoção de metais, bem como redução dos efeitos tóxicos agudos.

A toxicidade em amostras de água impactadas pela biominação foi estudada por Sivula *et al.* (2018), sendo constatada toxicidade aguda grave para a *Daphnia magna*. Cádmio e Níquel foram usados como controles positivos nos testes de toxicidade.

Peng *et al.* (2022) avaliaram a toxicidade presente em cinzas volantes de carvão e em lixiviado de ganga de carvão para a *Daphnia magna*, com foco em metais pesados típicos. Os resultados mostraram que o potencial tóxico dos metais nas amostras foi baixo, mas que aumentou com o acréscimo de lixiviado, alterando os biomarcadores, com consequente estresse oxidativo e mortalidade do microcrustáceo.

Assim sendo, pode-se sugerir que a toxicidade da DAM sobre a *Daphnia magna* observada na presente investigação, está associada à sua expressiva acidez e à elevada concentração dos metais Fe e Mn. Observa-se, também, que o tratamento da DAM com o geopolímero provocou a elevação do pH, além da efetiva remoção dos metais, o que, provavelmente, resultou na diminuição do potencial tóxico sobre o microcrustáceo.

Para que se obtenha melhores resultados em termos de remoção de toxicidade da DAM, pode-se propor ajustes na preparação do geopolímero, tais como aumentar as percentagens de sílica e alumina, alterar a concentração do ativador alcalino e/ou temperatura, de forma a aumentar a sua capacidade de adsorção dos contaminantes. Também se pode propor testes complementares de adsorção, incluindo-se o aumento no tempo de tratamento, uso de outras temperaturas e dosagens de geopolímero. Ainda, pode-se fazer uma varredura de outros elementos químicos que podem estar presentes na DAM, utilizando-se a técnica de ICP-OES.

6 CONCLUSÃO E FUTURAS INVESTIGAÇÕES

A presente pesquisa objetivou analisar o potencial de redução da acidez, bem como a remoção de H_3O^+ , Fe e Mn e da toxicidade em drenagem ácida de mina de carvão (DAM), com o uso de geopolímero à base de resíduos da indústria cerâmica e rizicultura.

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas amostras GIN (geopolímero *in natura*) apresentaram uma superfície heterogênea, com partículas maiores e uma baixa porosidade, além de estruturas aciculares, indicando, possivelmente, a presença de eflorescências. Nas amostras GTD (geopolímero após tratamento da DAM) constatou-se a presença de partículas menores e uma maior porosidade, não sendo observada a presença das estruturas aciculares, provavelmente, em decorrência de sua solubilização em meio ácido.

As micrografias das amostras GIN e GTD obtidos por Sistema de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) demonstraram a presença majoritária de Si e Al. As percentagens de Fe e Mn na amostra GTD apresentaram valores superiores aos do geopolímero *in natura*, o que poderia estar associado à capacidade do geopolímero em adsorver os metais Fe e Mn presentes na drenagem.

Os testes de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) destacaram SiO_2 e Al_2O_3 como óxidos majoritários nas amostras GIN e GTD, os quais poderiam estar envolvidos na adsorção de H_3O^+ , Fe e Mn promovidos pelo geopolímero.

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), constatou a presença de grupos carbonatos no espectro do geopolímero GIN, sugerindo a existência do mineral Termonatrita. No espectro do GTD notou-se a ausência desses constituintes, o que poderia estar associada à dissolução da cinza da casca de arroz e a uma possível dissolução do grupo carbonato.

As análises de Difração de Raios X (DRX) permitiram constatar que as principais fases cristalinas encontradas na amostra GIN foram a Termonatrita e Quartzo, além da presença de Etringita. Foi possível observar a presença de aluminossilicatos amorfos na composição da matriz geopolimérica. Os minerais Termonatrita e Etringita não foram identificados no geopolímero após o tratamento da DAM.

A drenagem ácida não remediada apresentou elevada acidez e expressiva concentração de Fe e Mn, cujos valores estavam em desacordo com a legislação vigente.

Na avaliação do efeito da dosagem do adsorvente foi constatado que a melhor dosagem foi de 30 g L^{-1} , visto que promoveu a elevação do pH e provocou expressiva remoção de Fe e Mn da drenagem, cujos parâmetros estiveram de acordo com os previstos na legislação.

Constatou-se uma expressiva remoção de Mn (99%), cujo o resultado é relevante, tendo em vista a dificuldade de removê-lo da DAM.

No estudo da cinética de adsorção de H_3O^+ , Fe e Mn, pode-se constatar que o modelo de pseudo-segunda ordem forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais, apresentando coeficiente de correlação (R^2) mais adequado, o que indica, possivelmente, que o processo de sorção de H_3O^+ , Fe e Mn pelo geopolímero é governado por quimissorção.

Os resultados da isoterma e termodinâmica de adsorção de H_3O^+ permitiram demonstrar que o modelo de isoterma de Freundlich apresentou melhor ajuste dos dados experimentais de equilíbrio. Já os resultados da isoterma e termodinâmica de adsorção de Fe e Mn permitiram demonstrar que o modelo de isoterma de Temkin apresentou melhor ajuste dos dados experimentais de equilíbrio. Os valores negativos da energia livre de Gibbs indicam que o processo de adsorção de H_3O^+ , Fe e Mn pelo geopolímero é exergônico e espontâneo. Os valores negativos de b_T para Fe e Mn indicam que o processo de adsorção pelo geopolímero é exergônico e espontâneo.

A drenagem ácida não remediada apresentou expressiva toxicidade aguda sobre *Daphnia magna*, estando os valores de FDD acima do limite máximo previsto pela Portaria da FATMA. Após o tratamento da drenagem com o geopolímero, ocorreu uma diminuição da toxicidade, no entanto, os valores de FDD ainda se encontram fora do previsto pela legislação.

Os resultados obtidos no presente estudo apontam que o uso do adsorvente com base em cinzas da casca de arroz e resíduos cerâmicos tem boa perspectiva para a remoção de H_3O^+ , Fe e Mn em drenagem ácida de mina de carvão, bem como na redução de sua toxicidade.

O uso do adsorvente em estudo se mostra como uma relevante alternativa para o tratamento de drenagem ácida de mina, bem como para a valoração de resíduos industriais, com consequente preservação do meio ambiente.

Para futuras investigações, sugere-se:

- a) Alteração dos parâmetros na preparação do geopolímero, com vistas ao aumento de sua capacidade de adsorção, podendo-se sugerir: modificação da proporção de sílica e alumina, alteração da concentração do ativador alcalino, emprego de diferentes ativadores alcalinos e suas concentrações, utilização de diferentes temperaturas;
- b) Avaliação da capacidade de adsorção pelo geopolímero de outros elementos tóxicos presentes na DAM;
- c) Execução de testes complementares de adsorção, tais como: aumento do tempo de tratamento, utilização de diferentes dosagens de geopolímero, emprego de diferentes temperaturas.

Por fim, a presente investigação aponta resultados relevantes, os quais podem ser utilizados como subsídios para futuras pesquisas que envolvem o uso de geopolímero à base de resíduos industriais, para o tratamento de efluentes gerados pela atividade carbonífera, com consequente contribuição à preservação do meio ambiente e à melhoria da qualidade de vida.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, N. *et al.* Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 76, p. 17-38, 2019.
- ABU-BAKER, S. *et al.* Fly ash for removal of contaminants from coal mine drainage. **Natural Science**, v. 8, p. 397-402, 2016.
- AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 166, p. 36-59, 2011.
- ALBERS, A. P. F. *et al.* Um método simples de caracterização de argilo minerais por difração de raios-x. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis. **Anais [...]**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.
- ALBUQUERQUE, C. F. *et al.* Evaluation of biosurfactants for removal of heavy metal ions from aqueous effluent using flotation techniques. **International Review of Chemical Engineering** (Testo Stampato), v. 4, p. 156-161, 2012.
- AL-HARAHSEH, M. *et al.* Fly ash based geopolymer for heavy metal removal: a case study on copper removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 1669-1677, 2015.
- AL-ZBOON, K.; AL-HARAHSEH, M. S.; HANI, F. B. Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, issues 1-3, p. 414-421, 2011.
- ÁLVAREZ-AYUSO, E.; NUGTEREN, H. W. Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewaters of aluminium anodising industry. **Water Research**, v. 39, p. 65-72, 2005.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23. ed. Washington: American Public Health, 2017.
- APOLÔNIO, P. H. *et al.* Produção de geopolímeros utilizando cinza da casca de arroz como fonte complementar de sílica. **Cerâmica**, v. 66, p. 172-178, 2020.
- ARENAS, C. N. *et al.* Removal of indigo carmine (IC) from aqueous solution by adsorption through abrasive spherical materials made of rice husk ash (RHA). **Process Safety and Environmental Protection**, v. 106, p. 224-238, 2017.
- ASIM, N. *et al.* Emerging sustainable solutions for depollution: geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 199, p. 540-548, 2019.
- AVELINO, K. A. R. **Estudo da potencialidade da incorporação de resíduo de granito e da queima da casca do café em cerâmica vermelha**. 2013. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.
- AWAD, A. *et al.* Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: a comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, v. 228, 2019.

BACK, A. J. Hidrologia e recursos hídricos. *In*: MILIOLI, G.; SANTOS, R.; CITADINI-ZANETTE, V. **Mineração de carvão, meio ambiente e desenvolvimento sustentável no sul de Santa Catarina: uma abordagem interdisciplinar**. Curitiba: Juruá, 2009. p. 41-49.

BAHIENSE, A. V. *et al.* Utilização do planejamento experimental na incorporação do resíduo da indústria cerâmica em argamassas para obtenção da capacidade de retenção de água. **Cerâmica**, v. 54, n. 332, p. 395-403, 2008.

BAI, C.; COLOMBO, P. Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: a review. **Ceramics International**, v. 44, p. 16103-16118, 2018.

BALACHANDRA, A. M. *et al.* Landfilled coal ash for carbon dioxide capture and its potential as a geopolymer binder for hazardous waste remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105385, 2021.

BARBOSA, T. *et al.* Preparation of mesoporous geopolymer using metakaolin and rice husk ash as synthesis precursors and its use as potential adsorbent to remove organic dye from aqueous solutions. **Ceramics International**, v. 44, p. 416-423, 2018.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. 2001. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

BELLOLI, M.; QUADROS, J.; GUIDI, A. **A história do carvão de Santa Catarina**. Criciúma: Meg, 2010. 315 p.

BERTACCO, T.; CERON, L.; LIKS, L. Verificação da capacidade de adsorção da cinza da casca de arroz em efluente de cromo hexavalente em fluxo contínuo. **Engevista**, v. 21, n. 1, p. 114-125, 2019.

BORGES, A. B. **Estudos de toxicidade das águas da bacia hidrográfica do rio Urussanga, utilizando-se organismos bioindicadores *Artemia sp.* e *Daphnia magna*, antes e após a remediação com rejeito de mineração de carvão**. 2009. 35 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Biológicas) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2009.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **PNE 2030: geração termelétrica (carvão mineral)**. Brasília: MME; EPE, 2007.

BRITO, W. S.; RACANELLI, L. A.; SOUZA, J. A. Geopolimerização de lama vermelha: influência da concentração de NaOH na síntese à temperatura ambiente. **Revista Matéria**, v. 25, n. 1, 2020.

CADORIN, L. M. **Desenvolvimento de técnicas de remoção de íons sulfato de efluentes ácidos de minas por precipitação química e flotação por ar dissolvido**. 2008. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

CALUGARU, I. L.; GENTY, T.; NECULITA, C. M. Treatment of manganese, in the presence or absence of iron, in acid and neutral mine drainage using raw vs half-calcined dolomite. **Minerals Engineering**, v. 160, p. 106666, 2021.

- CÂMARA, M. R. A região carbonífera catarinense apresentada em pesquisas: o ambiente em discussão. *In: CAROLA, C. R. (org.). Memória e cultura do carvão em Santa Catarina: impactos sociais e ambientais.* Santa Cruz do Sul: Unisc, 2011. p. 12-36.
- CASAGRANDE, G. S.; VIRTUOSO, J. C.; MENEZES, C. T. B. Indicadores de qualidade ambiental no bairro Vila Manaus, em Criciúma (SC), e a sustentabilidade do território no olhar dos moradores locais. *In: LADWIG, N. I.; SCHWALM, H. (org.). Planejamento e gestão territorial: gestão integrada do território.* Criciúma: Unesc, 2017. p. 88-102.
- CASANOVA, E. V.; QUINÁIA, S. P. Química ambiental: avaliação da potabilidade de água através de análises físico-químicas e microbiológicas. *In: PARANÁ. Os desafios da escola pública paranaense na perspectiva do professor PDE: produções didático-pedagógicas.* Curitiba, 2014. v. 2.
- CASTILHOS, Z. Impactos socioambientais da mineração brasileira. *In: CAROLA, C. R. (org.). Memória e cultura do carvão em Santa Catarina: impactos sociais e ambientais.* Santa Cruz do Sul: Unisc, 2011. p. 238-266.
- CHENG, T. *et al.* The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer. **Applied Clay Science**, v. 56, p. 90-96, 2012.
- CHINDAPRASIRT, P. *et al.* Controlling ettringite formation in FBC fly ash geopolymer concrete. **Cement & Concrete Composites**, v. 41, p. 24-28, 2013.
- CHOCKALINGAM, E.; SUBRAMANIAN, S. Studies on removal of metal ions and sulphate reduction using rice husk and *Desulfotomaculum nigrificans* with reference to remediation of acid mine drainage. **Chemosphere**, v. 62, p. 699-708, 2006.
- CIOLA, R. **Fundamentos da catálise.** São Paulo: Edusp/Moderna, 1981. 378 p.
- COELHO, G. F. *et al.* Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Science**, v. 3, p. 291-317, 2014.
- COELHO, S. R. *et al.* Avaliação toxicológica de lixiviados de aterro sanitário tratados usando o crustáceo de água doce *Daphnia magna*. **Captar: Ciência e Ambiente para Todos**, v. 10, p. 9, 2021.
- CONAMA. Resolução nº 001, de 23 de janeiro de 1986. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para a avaliação de impacto ambiental. **Diário Oficial da União: seção 1**, Brasília, DF, p. 2548-2549, 17 fev. 1986.
- CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Diário Oficial da União: Brasília**, DF, n. 92, p. 89, 16 maio 2011.
- COSTA, C. R. *et al.* A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.
- CUERVO, C. P. G.; ANGARITA, A. M. M.; RODRÍGUEZ, D. C. C. Obtención y caracterización de geopolímeros, sintetizados a partir de ceniza volante y piedra pómez,

utilizados para el desarrollo y mejoramiento del concreto. **El Hombre y la Máquina**, v. 38, p. 59-65, 2011.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer chemistry and applications**. 4. ed. France: Institut Géopolymère, 2015. 623 p.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer chemistry and applications**. 5. ed. France: Institut Géopolymère, 2020. 674 p.

DE LUCA, F. J.; GASTALDON, M. C. Desenvolvimento sustentável e a recuperação das áreas degradadas abandonadas pela mineração do carvão na região sul do estado de Santa Catarina. **Tecnologia e Ambiente**, Criciúma, v. 5, n. 2, p. 19-33, jul./dez. 1999.

DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 778-782, 2001.

DIALYNAS, E.; DIAMADOPOULOS, E. Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater. **Desalination**, v. 238, issues 1-3, p. 302-311, 2009.

DUXON, P. *et al.* Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, issues 1-3, p. 47-58, 2005.

EIFERT, E. Secagem, armazenamento e beneficiamento. *In*: BARRIGOSI, J. A. F. (ed.). **Recomendações técnicas para a cultura do arroz irrigado no Mato Grosso do Sul**. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 2009.

EPE (Brasil). **Balanco energético nacional 2019**: ano base 2018. Rio de Janeiro: EPE, 2019.

FATMA. **Portaria nº 017, de 18 de abril de 2002**. Estabelece os limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. Santa Catarina: Fatma, 2002.

FENG, G. *et al.* Magnetic natural composite Fe₃O₄-chitosan@bentonite for removal of heavy metals from acid mine drainage. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 538, p. 132-141, 2019.

FERNANDES, I. J. *et al.* Caracterização do resíduo industrial casca de arroz com vistas a sua utilização como biomassa. *In*: FÓRUM INTERNACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 6., 2015, São José dos Campos. **Anais [...]**. São José dos Campos, 2015.

FERRO, J. K. C. **Indigo carmine removed using geopolymers from rice husk ash as adsorbent**. 2018. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Energia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Araranguá, 2018.

FIYADH, S. *et al.* Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 783-793, 2019.

FOLETTTO, E. L. *et al.* Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1055-1060, 2005.

FONTANA, I.; PETERSON, M.; CECHINEL, M. Application of brewing waste as biosorbent for the removal of metallic ions present in groundwater and surface waters from coal regions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 660-670, 2018.

GEREMIAS, R. *et al.* Rejeito de mineração de carvão como adsorvente para remoção da acidez, Fe (III), Al (III) e Mn (II) em drenagem ácida. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1677-1681, 2010.

GEREMIAS, R. **Utilização de rejeito de mineração de carvão como adsorvente para redução da acidez e remoção de íons de metais em drenagem ácida de mina de carvão**. 2008. 121 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

GIMENEZ, A. R. **Estudo do potencial das conchas de moluscos para o tratamento da drenagem ácida de mineração de carvão**. 2017. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

GOMES, N. L. *et al.* Obtenção e caracterização de resíduo da cerâmica vermelha submetidas a diferentes condições de queima. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 21., Cuiabá-MT, 2014. **Anais [...]**. Cuiabá, 2014.

GONÇALVES, J. P. Utilização do resíduo da indústria cerâmica para produção de concretos. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 4, 2007.

GOULART, A. V. **Avaliação da toxicidade de nanopartículas de prata para o microcrustáceo Daphnia Magna: um estudo de múltiplas gerações**. 2020. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Erechin, 2020.

GRILLO, F. **Caracterização de geopolímeros a partir de resíduos de vidro e lodo de anodização do alumínio da região metropolitana de Curitiba**. 2019. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

GUZZO, P. L. Quartzos. *In*: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas & minerais Industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 681-721.

HAJJAJI, W. *et al.* Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud. **Materials & Design**, v. 52, p. 648-654, 2013.

HEIDEMANN, E. E. **O carvão em Santa Catarina: 1918-1954**. 1981. 115 f. Dissertação (Mestrado em História do Brasil) - Curso de Pós-Graduação em História do Brasil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1981.

HOU, D. *et al.* Simultaneous removal of iron and manganese from acid mine drainage by acclimated bacteria. **Journal of Hazardous Materials**, v. 396, p. 122631, 2020.

HUAN, X. *et al.* Reduction/immobilization of chromite ore processing residue using composite materials based geopolymer coupled with zero-valent iron. **Ceramics International**, v. 44, p. 3454-3463, 2018.

HUANG, X. *et al.* Reduction/immobilization of chromite ore processing residue using composite materials based geopolymer couple with zero-valent iron. **Ceramics International**, v. 44, issue 3, p. 3454-3463, 2018.

HUSSIN, F.; AROUA M.; SZLACHTA, M. Combined solar electrocoagulation and adsorption processes for Pb (II) removal from aqueous solution. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 143, p. 107619, 2019.

JAFARIPOUR, A.; ROWSON, N. A.; GHATAORA, G. S. Utilisation of residue gas sludge (BOS sludge) for removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD). **International Journal of Mineral Processing**, v. 144, p. 90-96, 2015.

JEREMIAS, T.; PINEDA-VÁSQUES, T.; LOBO-RECIO, M. A. Utilização de cinza da casca do arroz como bioissorvente na remediação de águas fluviais impactadas por drenagem ácida mineral. *In*: SIMPÓSIO DE INTEGRAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DO SUL CATARINENSE, 7., 2018, Araranguá. **Anais [...]**. Araranguá: Instituto Federal de Santa Catarina, 2018.

KARA, I.; YILMAZER, D.; AKAR, S. Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc (II) and nickel (II) ions from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 139, p. 54-63, 2017.

KEFENI, K. K.; MAMBA, B. B. Evaluation of charcoal ash nanoparticles pollutant removal capacity from acid mine drainage rich in iron and sulfate. **Journal of Cleaner Production**, v. 251, p. 119720, 2020.

KIELING, A. G. *et al.* Influência do processo de combustão nas características das cinzas de cascas de arroz. *In*: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE, 2., 2010, Bento Gonçalves. **Anais [...]**. Caxias do Sul: A&S Criação, p. 1-8, 2010. v. 1.

KOPEZINSKI, I. **Mineração x meio ambiente**: considerações legais, principais impactos ambientes e seus processos modificadores. Porto Alegre: Universidade/UFGRS, 2000.

LADWIG, N. I.; DAGOSTIM, V. Briefing da história do carvão mineral no estado de Santa Catarina - Brasil. *In*: COSTA, R. S.; DIAS, T. (org.). **Debates Interdisciplinares VIII**. Palhoça: Unisul, 2017. p. 63-79.

LAUS, R. *et al.* Remoção da acidez em efluentes de lixiviação de carvão mineral utilizando microesfera de quitosana em sistema dinâmico. *In*: ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, 13., Florianópolis-SC, 2005. **Anais [...]**. Florianópolis: XIII Encontro de Química da Região Sul, 2005. p. QA122.

LEE, J. C. *et al.* Separation of platinum, palladium and rhodium from aqueous solutions using ion exchange resin: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 246, p. 116896, 2020.

- LIMA, K. M. **Tratamento de drenagem ácida de mina com zeólita do tipo hidroxissodalita proveniente das cinzas de rejeito de carvão mineral**. 2019. 62 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Biológicas) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2019.
- LIU, Y. *et al.* A comparative study on fly ash, geopolymer and faujasite block for Pb removal from aqueous solution. **Fuel**, v. 185, p. 181-189, 2016.
- LONGHI, M. A. *et al.* Metakaolin-based geopolymers: relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation. **Composites Part B: Engineering**, v. 182, p. 107671, 2020.
- LOPES, R.; SANTO, E. L.; GALATTO, S. L. Mineração de carvão em Santa Catarina: geologia, geoquímica e impactos ambientais. *In*: MILIOLI, G.; SANTOS, R.; CITADINI-ZANETTE, V. (coord.) **Mineração de carvão, meio ambiente e desenvolvimento sustentável no sul de Santa Catarina: uma abordagem interdisciplinar**. Curitiba: Juruá, 2009. p. 51-70.
- LÓPEZ, F. J. *et al.* Metakaolin-based geopolymers for targeted adsorbents to heavy metal ion separation. **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**, v. 2, n. 7, p. 16-27, 2014.
- LORENZETT, D. B.; NEUHAUS, M.; SCHWAB, N. T. Gestão de resíduos e a indústria de beneficiamento de arroz. **Revista Gestão Industrial**, v. 8, n. 1, p. 219-232, 2012.
- LUUKKONEN, T. *et al.* Simultaneous removal of Ni(II), As(III), and Sb(III) from spiked mine effluent with metakaolin and blast-furnace-slag geopolymers. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 579-588, 2016.
- MAIA NETO, F. M. **Microstructural investigation of alkali silica and geopolymer gels**. 2020. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Centro Tecnológico, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2020.
- MALEKI, A. *et al.* A green, porous and eco-friendly magnetic geopolymer adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 215, p. 1233-1245, 2019.
- MALEKI, A. *et al.* Adsorbent materials based on a geopolymer paste for dye removal from aqueous solutions. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, p. 3017-3025, 2020.
- MARTI, F. B. **Química analítica qualitativa**. 16. ed. Madri: Paraninfo, 1998. 1050 p.
- MARTINS, M. C. **Avaliação genotóxica em hortaliças cultivadas em áreas de exploração de carvão: potencial mutagênico e riscos à saúde humana**. 2014. 119 f. Tese (Doutorado em Ciências da Saúde) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2014.
- MATHIVANAN, K. *et al.* Bacterial adaptive strategies to cope with metal toxicity in the contaminated environment: a review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 226, p. 112863, 2021.

- MCKINLEY, K. *et al.* The toxicity of potentially toxic elements (Cu, Fe, Mn, Zn and Ni) to the cnidarian *Hydra attenuata* at environmentally relevant concentrations. **Science of the Total Environment**, v. 665, p. 848-854, 2019.
- MELLO, J.; DUARTE, H.; LADEIRA, A. C. Origem e controle do fenômeno drenagem ácida de mina. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 8, p. 24-29, 2014.
- MELLO, S. **Estudo da formação da etringita tardia em concreto por calor de hidratação do cimento**. 2010. 242 f. Dissertação (Mestrado em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil) - Programa de Pós-Graduação em Geotecnia e Construção Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.
- MENDES, J. P. *et al.* Synthesis and characterization of geopolymers using clay ceramic waste as source of aluminosilicate. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 28, p. 10, 2021.
- MENEZES, C. T. B. *et al.* Percepção de impactos socioambientais e a gestão costeira: estudo de caso em uma comunidade de pescadores no litoral sul de Santa Catarina, Brasil. **Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental**, v. 8, p. 457-481, 2019.
- MENEZES, C. T. B. *et al.* Replacing synthetic with microbial surfactants as collectors in the treatment of aqueous effluent produced by acid mine drainage, using the dissolved air flotation technique. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.163, p. 540-546, 2011.
- MENEZES, C. T. B. *et al.* Tratamento de drenagem ácida de mina: experiência da Carbonífera Metropolitana. *In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA*, 20., 2004, Florianópolis. **Anais [...]**. Florianópolis: ENTMME, p. 599-607, 2004. v. 1.
- MENEZES, C. T. B.; CAROLA, C. R. A política de modernização, a legislação ignorada e a degradação socioambiental da indústria carbonífera (1930 a 1970). *In: CAROLA, C. R. (org.). Memória e cultura do carvão em Santa Catarina: impactos sociais e ambientais*. Santa Cruz do Sul: Unisc, 2011. p. 196-218.
- MENEZES, C. T. B.; LATTUADA, R. F.; PAVEI, P. T. Estudo da remoção de toxicidade de efluentes de drenagem ácida de mina tratados por neutralização e flotação com ar dissolvido relacionado com a presença de HPAs. *In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA*, 26., Natal. **Anais [...]**. Natal: O2, 2005. v. 2. p. 263-270.
- MENEZES, C. T. B.; WATERKEMPER, K. Evolução dos processos de degradação ambiental resultante da mineração de carvão em Santa Catarina de 1930-1973. *In: MILIOLI, G.; SANTOS, R.; CITADINI-ZANETTE, V. (coord.) Mineração de carvão, meio ambiente e desenvolvimento sustentável no sul de Santa Catarina: uma abordagem interdisciplinar*. Curitiba: Juruá, 2009. p. 205-213.
- MENEZES, R.; NEVES, G.; FERREIRA, H. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 6, n. 2, p. 303-313, 2002.
- MILIOLI, G. A indústria de mineração de carvão no Brasil: ideias para o futuro: o caso de Santa Catarina. *In: MILIOLI, G.; SANTOS, R.; CITADINI-ZANETTE, V. Mineração de*

carvão, meio ambiente e desenvolvimento sustentável no sul de Santa Catarina: uma abordagem interdisciplinar. Curitiba: Juruá, 2009. p. 275-302.

MILIOLI, G.; SANTOS, R.; CITADINI-ZANETTE, V. **Mineração de carvão, meio ambiente e desenvolvimento sustentável no sul de Santa Catarina: uma abordagem interdisciplinar.** Curitiba: Juruá, 2009.

MOTSI, T.; ROWSON, N. A.; SIMMONS, M. J. H. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 92, issues 1-2, p. 42-48, 2009.

MOURA, C. *et al.* Caracterização de resíduos telha cerâmica vermelha de fontes distintas visando proposta coprocessamento como matéria-prima para clínquer Portland. **Scientia Cum Industria**, v. 6, n. 3, p. 31-37, 2018.

MUNYENGABE, A. *et al.* Characterization and reusability suggestions of the sludge generated from a synthetic acid mine drainage treatment using sodium ferrate (VI). **Heliyon**, v. 6, n. 10, p. 6, 2020.

NAIDU, G. *et al.* A critical review on remediation, reuse, and resource recovery from acid mine drainage. **Environmental Pollution**, v. 247, p. 1110-1124, 2019.

NANA, A. *et al.* Mechanical strength and microstructure of metakaolin/volcanic ash-based geopolymer composites reinforced with reactive silica from rice husk ash (RHA). **Materialia**, v. 16, p. 101083, 2021.

NETTO, E. *et al.* Evaluation of the toxic and genotoxic potential of acid mine drainage using physicochemical parameters and bioassays. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 35, n. 3, p. 511-516, 2013.

NOVAIS, R. M. *et al.* Synthesis of porous biomass fly ash-based geopolymer spheres for eficiente removal of methylene blue from wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 207, p. 350-362, 2019.

NUERNBERG, N. B. S. **Desenvolvimento e caracterização de geopolímeros a partir da cinza de casca de arroz e do lodo de anodização de alumínio.** 2018. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2018.

NÚÑEZ-GÓMEZ, D. *et al.* Adsorption of heavy metals from coal acid mine drainage by shrimp shell waste: isotherm and continuous-flow studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102787, 2019.

OLIVEIRA, A.; HOTZA, D. **Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos.** 2. ed. rev. Florianópolis: UFSC, 2015.

OLIVEIRA, I. R. **O município de Criciúma como referência problematizadora aos desafios conceituais do ecossistema e sustentabilidade urbanos.** 2011. 185 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2011.

OZAKI, H.; SHARMA, K.; SAKTAYWIN, W. Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters. **Desalination**, v. 144, issues 1-3, p. 287-294, 2002.

PADRÃO, G. Arroz. *In*: EPAGRI; CEPA. **Síntese anual da agricultura de Santa Catarina: 2017-2018**. Florianópolis, SC: Epagri/Cepa, 2018. p. 34-41.

PAIVA, P.; CADORIN, L. M. Remoção de íons sulfato da DAM por precipitação química e flotação. *In*: SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 17., Porto Alegre, 2005. **Resumos [...]**. Porto Alegre: UFRGS, 2005. p. 301.

PAVEI, P. T. **Caracterização e estudo do comportamento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em ecossistemas aquáticos contaminados pelas atividades mineração de carvão**. 2007. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2007.

PAWLUCZUK, E. *et al.* Geopolymer concrete with treated recycled aggregates: macro and microstructural behavior. **Journal of Building Engineering**, v. 44, p. 103317, 2021.

PENG, W. *et al.* Toxicity of coal fly ash and coal gangue leachate to *Daphnia magna*: focusing on typical heavy metals. **Journal of Cleaner Production**, v. 330, p. 129946, 2022.

PEREIRA, I. G. **Cinza de casca de arroz: uma adição sustentável**. 2008. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Mestrado Integrado em Engenharia Civil, Universidade do Porto, Porto, 2008.

PEREIRA, J. G. **Genotoxicidade em tecido hepático e sangüíneo de camundongos tratados com baccharis trimera (less.) Dc. de ocorrência em solo degradado pela mineração de carvão a céu aberto, Treviso, Santa Catarina**. 2008. 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Biológicas) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2008.

PHAIR, J.; VAN DEVENTER, J.; SMITH, J. Effect of al source and alkali activation on Pb and Cu immobilisation in fly-ash based "geopolymers". **Applied Geochemistry**, v. 19, p. 423-434, 2004.

POUEY, M. T. F. **Beneficiamentos da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. 2006. 345 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. Houston: Bruxelles, 1974. 644 p.

PUREZA, J. C.; VICENZI, J.; BERGMANN, C. P. Utilização de resíduos de baixa granulometria como matéria-prima na produção de cerâmica vermelha: considerações quanto aos mecanismos de sinterização. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 3, p. 27-33, 2007.

QUISPE, I.; NAVIA, R.; KAHHAT, R. Life cycle assessment of rice husk as an energy source: a peruvian case study. **Journal of Cleaner Production**, v. 209, p. 1235-1244, 2019.

RAIZER NETO, E. **O estado da arte do uso da cinza de casca de arroz**. Santa Catarina, 2007.

RAMOS, A. L. C. **Emprego de resíduo de pó de basalto para síntese de geopolímeros submetidos à altas temperaturas**. 20 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2019.

RASAKI, S. *et al.* Geopolymer for use in heavy metals adsorption, and advanced oxidative processes: a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 213, p. 42-58, 2019.

REES, C. A. *et al.* The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 318, p. 97-105, 2008.

RIOS, C. A.; WILLIAMS, C. D.; ROBERTS, C. L. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, issues 1-3, p. 23-35, 2008.

ROBINSON-LORA, M. A.; BRENNAN, R. A. Anaerobic precipitation of manganese and co-existing metals in mine impacted water treated with crab shell-associated minerals. **Applied Geochemistry**, v. 26, n. 5, p. 853-862, 2011.

ROCHA, A. T. *et al.* Concreto com cimento geopolimérico com substituição de metacaulim por cinza de casca de arroz. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 12, p. 94037-94054, 2020.

RODRIGUES, R.; RUBIO, J. DAF - dissolved air flotation: potential applications in the mining and mineral processing industry. **International Journal of Mineral Processing**, v. 82, n. 1, p. 1-13, 2007.

ROMAGNOLI, M. *et al.* Rheology of geopolymer by DOE approach. **Construction and Building Materials**, v. 36, p. 251-258, 2012.

ROSSI, C. *et al.* Resíduos cerâmicos incorporados na composição de concretos e argamassas como material pozolânico. **Revista Gestão e Desenvolvimento em Contexto**, v. 5, n. 1, p. 53-56, 2017.

ROZEK, P.; KRÓL, M.; MOZGAWA, W. Geopolymer-zeolite composites: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 557-579, 2019.

RUBIO, J.; OLIVEIRA, C.; SILVA, R. Aspectos ambientais nos setores mineiro e metalúrgico. *In*: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. v. 5. p. 752-793.

RYU, S. *et al.* Acid mine drainage treatment by integrated submerged membrane distillation-adsorption system. **Chemosphere**, v. 218, p. 955-965, 2019.

RYU, S. *et al.* Selective copper recovery by membrane distillation and adsorption system from synthetic acid mine drainage. **Chemosphere**, v. 260, p. 127528, 2020.

SÁ, M. L. *et al.* Remoção do alaranjado de metila em meio aquoso por microcristais de h-MoO₃ obtidos pelo método micro-ondas hidrotérmico. **Cerâmica**, v. 66, p. 197-207, 2020.

SAHOO, H. *et al.* Integrated bacteria-algal bioreactor for removal of toxic metals in acid mine drainage from iron ore mines. **Bioresource Technology Reports**, v. 1, p. 100422, 2020.

SALES, A. T.; ALFERES, R. S. Efeito do pó de resíduo cerâmico como adição ativa para o concreto. **Ambiente Construído**, v. 14, n. 1, 2014.

SÁNCHEZ, L. E. **Desengenharia**: o passivo ambiental na desativação de empreendimentos industriais. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2001. 254 p.

SANDHU, R.; SIDDIQUE, R. Influence of rice husk ash (RHA) on the properties of self-compacting concrete: a review. **Construction and Building Materials**, v. 152, p. 751-764, 2017.

SANTA CATARINA. Justiça Federal. **Quarto relatório de monitoramento dos indicadores ambientais**: ação civil pública nº 93.8000.533-4. Processo de Cumprimento de Sentença nº 2000.72.04.002543-9. 2010.

SANTANDREA, R. *et al.* Estudo dos diagramas E-pH aplicados a revestimentos à base de pentóxido de nióbio. *In*: ENCONTRO INTERNACIONAL DE CORROSÃO, 7., São Paulo/SP, 2018. **Anais [...]**. São Paulo: Abraco, 2018.

SANTOS, E. S. *et al.* Espectrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas. **Enciclopédia Biosfera**, v. 9, n. 17, p. 3413-3432, 2013.

SANTOS, S. D. *et al.* Caracterização da mistura de pó de toner. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 60., Águas de Lindóia/SP, 2016. **Anais [...]**. Águas de Lindóia: Abceram, 2016.

SANTOS, T. **Saída de campo na bacia do Mãe Luzia, afluente do lado norte da bacia hidrográfica do rio Araranguá**. Out./2011. Disponível em: <https://tadeusantos.blogspot.com/2011/10/saida-de-campo-micro-bacia-do-mae-luzia.html>. Acesso em: 16 jul. 2019.

SCHNEIDER, C. H. **Controle da drenagem ácida de minas na mineração de carvão de Santa Catarina**: caso da mina Um II: Verdinho. 2006. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

SEVERO, C. G. S. *et al.* Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativado alcalinamente. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n. 2, p. 55-67, 2013.

SICUPIRA, D. C. *et al.* Batch removal of manganese from acid mine drainage using bone char. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 1, p. 195-204, 2014.

SILVA, D. L. *et al.* Considerações sobre a formação de etringita tardia (DEF). **Construindo**, v. 9, n. 2, p. 36-46, 2018.

SILVA, R. D. R. **Tratamento de drenagens ácidas de minas de carvão pelo processo NFSL - neutralização, floculação e sedimentação lamelar**. 2009. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,

Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

SIMATE, G.; NDLOVU, S. Acid mine drainage: challenges and opportunities. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1785-1803, 2014.

SINGHAL, A.; GANGWAR, B.; GAYATHRY, J. M. CTAB modified large surface area nanoporous geopolymer with high adsorption capacity for copper ion removal. **Applied Clay Science**, v. 150, p. 106-114, 2017.

SITHOLE, N. T.; NTULI, F.; OKONTA, F. Synthesis and evaluation of basic oxygen furnace slag based geopolymers for removal of metals and sulphates from acidic industrial effluent-column study. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, p. 101518, 2020.

SIVULA, L. *et al.* Toxicity of biomining effluents to *Daphnia magna*: acute toxicity and transcriptomic biomarkers. **Chemosphere**, v. 210, p. 304-311, 2018.

SIYAL, A. A. *et al.* A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes. **Journal of Environmental Management**, v. 224, p. 327-339, 2018.

ŠKVÁRA, F. *et al.* A weak alkali bond in (N, K)-A-S-H gels: evidence from leaching and modeling. **Ceramics Silikaty**, v. 56, n. 4, p. 374-382, 2012.

SOARES, R. A. R. **Adsorção em carbono ativado do ouro contido em lixívia de tiocianato**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.

SOUZA, J. A. S. **Ação do trimetafosfato de sódio sobre a hidroxiapatita durante ciclagem de pH**: análise bioquímica, por espectrometria de infravermelho e difração de raios-x. 2011. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Odontologia) - Universidade Estadual Paulista, Araçatuba, 2011.

SOUZA, T. S. *et al.* Síntese, caracterização e modificação da hidroxiapatita com zinco para aplicação na reação de esterificação. **Revista Matéria**, v. 24, n. 1, p. 8, 2019.

SULAIMAN, A.; OTHMAN, A.; IBRAHIM, I. The use of magnesium oxide in acid mine drainage treatment. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, p. 21566-21573, 2018.

SUN, Z. *et al.* Synthesis and thermal behavior of geopolymer-type material from waste ceramic. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 281-287, 2013.

TASHIMA, M. M. *et al.* Reaproveitamento da cinza de casca de arroz na construção civil. **Holos Environment**, v. 11, n. 1, p. 81-89, 2011.

TCHAKOUTÉ, H. K. *et al.* Thermal behavior of metakaolin-based geopolymer cements using sodium waterglass from rice husk ash and waste glass as alternative activators. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, p. 573-584, 2016.

TEIXEIRA, G. *et al.* Monitoramento da remediação de efluente de indústria de revestimentos cerâmicos da região de Criciúma/SC - Brasil. *In: CONGRESSO SETAC - LATIN AMERICA*, 7., Santiago, 2005. **Anais** [...]. Santiago: Setac, 2005. a

TEIXEIRA, G. *et al.* Monitoramento da remediação de efluentes de mineração de carvão por adsorção com bauxita, utilizando-se parâmetros físico-químicos e bioindicadores. *In: CONGRESSO SETAC - LATIN AMERICA*, 7., Santiago, 2005. **Resumos** [...]. Santiago: Setac, 2005. b

THEISS, F. L.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} layer cations by co-precipitation methods: a review. **Applied Surface Science**, v. 383, p. 200-213, 2016.

TIMAKUL, P.; RATTANAPRASIT, W.; AUNGKAVATTANA, P. Enhancement of compressive strength and thermal shock resistance of fly ash-based geopolymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 653-658, 2016.

TRINDADE, R. B. E.; SOARES, P. S. M. **Tecnologia de sistemas passivos para o tratamento de drenagem ácida de minas**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. 52 p.

UBALDO, M.; SOUZA, V. Controle e mitigação dos impactos da drenagem ácida em operações de mineração. *In: SOARES, P. S. M.; SANTOS, M. D. C.; POSSA, M. V. (ed.). Carvão brasileiro: tecnologia e meio ambiente*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 129-151.

USEPA. **Design manual: neutralization of acid mine drainage**. Washington: EPA, 1983.

VALIATI, D. Controle ambiental na mineração de carvão-SC. *In: ENCONTRO NACIONAL DE ESTUDOS SOBRE MEIO AMBIENTE*, 1., 1989, Florianópolis. **Anais** [...]. Florianópolis: UFSC, 1989. v. 1. p. 229-235.

VASSALO, E. A. S. **Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado**. 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

VASSALO, E. A. S.; AGUILAR, M. T. P.; GUMIERI, A. G. Caracterização microestrutural do geopolímero obtido de metacaulim rico em ferro. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS*, 21., Cuiabá, 2014. **Anais** [...]. Cuiabá: CBECIMAT, 2014. p. 598-605.

VEGA, F. A.; COVELO, E. F.; ANDRADE, M. L. Applying Freundlich, Langmuir and Temkin models in Cu and Pb soil sorption experiments. **Spanish Journal of Soil Science**, v. 1, p. 20-37, 2011.

VIDAL, C. B. *et al.* Princípios básicos. *In: NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. p. 13-24.

VIRTUOSO, J. C.; MENEZES, C. T. B. As dinâmicas de poder na apropriação dos recursos hídricos: estudo de caso da bacia hidrográfica do rio Urussanga, SC. **Gaia Scientia**, v. 14, p. 74-93, 2020.

VITAL, B. *et al.* Treatment of acid mine drainage by forward osmosis: heavy metal rejection and reverse flux of draw solution constituents. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, p. 85-91, 2018.

VOLPATO, S. B. *et al.* Tratamento de efluentes ácidos para a remoção do manganês e de metais pesados associados aos efluentes da mineração de carvão por meio dos processos de floculação e flotação por ar dissolvido. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, v. 1, p. 1-16, 2020.

WEILER, J. **Dessulfurização, redução do potencial de geração de drenagem ácida e aproveitamento em solos fabricados dos rejeitos de carvão mineral da região carbonífera de Santa Catarina**. 2020. 84 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

WESLER, S. **Avaliação do potencial de geopolímero baseado na cinza da casca de arroz para adsorção de ferro de água de drenagem ácida de mina**. 2019. 32 f. Trabalho de Conclusão do Curso (Graduação em Engenharia de Energia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Araranguá, 2019.

WESLER, S. *et al.* Estudo do potencial de adsorção de íons de ferro de água contaminada com drenagem ácida de mina utilizando geopolímero à base de cinza da casca de arroz e resíduo cerâmico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 26, n. 6, p. 1123-1133, nov./dez. 2021.

WIKIWAND. **Daphnia magna**. Disponível em: https://www.wikiwand.com/en/Daphnia_magna. Acesso em: 10 out. 2021.

WINGENFELDER, U. *et al.* Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite. **Water Research**, v. 39, issue 14, p. 3287-3297, 2005.

WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling**. Berlin/Boston: Walter de Gruyter, 2012. 344 p.

XIAO, R. *et al.* Strength, microstructure, efflorescence behavior and environmental impacts of waste glass geopolymers cured at ambient temperature. **Journal of Cleaner Production**, v. 252, p. 119610, 2020.

YAN, S. *et al.* A green and low-cost hollow gangue microsphere/geopolymer adsorbent for the effective removal of heavy metals from wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 246, p. 174-183, 2019.

YAN, Y. *et al.* Co-sorption of metal ions and inorganic anions/organic ligands on environmental minerals: a review. **Science of the Total Environment**, v. 803, p. 149918, 2022.

YOO, H. *et al.* An experimental investigation into the effect of pore size distribution on the acid-rock reaction in carbonate acidizing. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 180, p. 504-517, 2019.

ZANETTE, A. Impacto ambiental causado pela mineração na bacia carbonífera catarinense. *In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE UNIVERSIDADE E MEIO*

AMBIENTE, 1990, Florianópolis. **Caderno de Textos Básicos** [...]. Florianópolis: UFSC, 1990. p. 335-361.

ZHANG, Y. *et al.* Adsorption of metal ions with biochars derived from biomass wastes in a fixed column: adsorption isotherm and process simulation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 76, p. 240-244, 2019.

ZHANG, Y.; LIU, L. Fly ash-based geopolymer as a novel photocatalyst for degradation of dye from wastewater. **Particuology**, v. 11, p. 353-358, 2013.

ZHANG, Z. *et al.* Fly ash-based geopolymers: the relationship between composition, pore structure and efflorescence. **Cement and Concrete Research**, v. 64, p. 30-41, 2014.

ZHU, X. *et al.* Recycling and utilization assessment of steel slag in metakaolin based geopolymer from steel slag by-product to green geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 305, p. 124654, 2021.

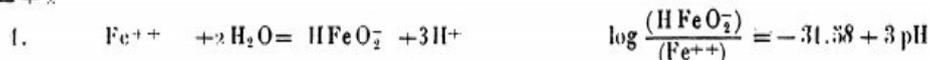
ANEXO A – Reações e equações de equilíbrio para o sistema Fe-H₂O a 25°C, considerando como sólidas as substâncias Fe, Fe₃O₄ e Fe₂O₃ e Fe, Fe(OH)₂ e Fe(OH)₃

2. REACTIONS AND EQUILIBRIUM FORMULAE

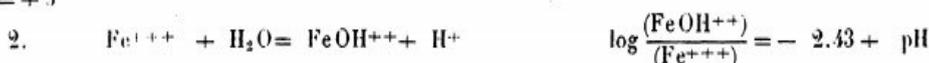
2.1. TWO DISSOLVED SUBSTANCES

2.1.1. *Relative stability of the dissolved substances*

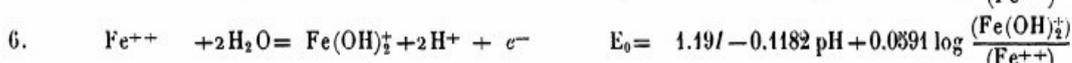
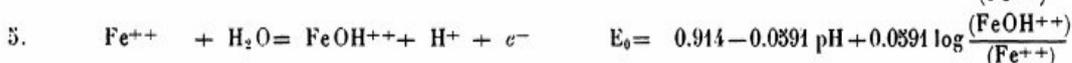
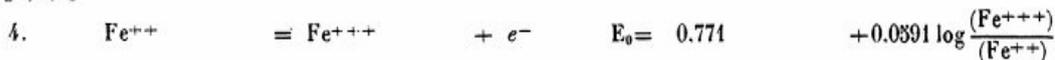
Z = + 2



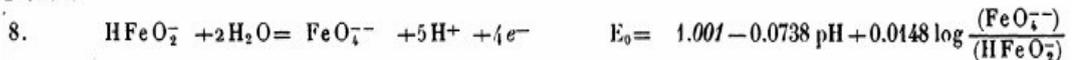
Z = + 3



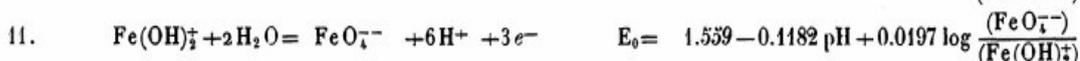
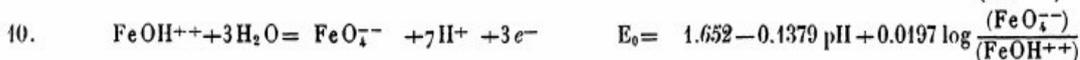
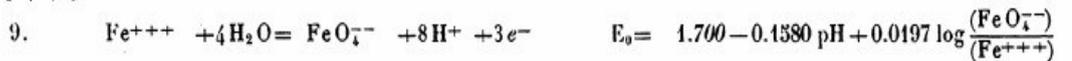
+ 2 → + 3



+ 2 → + 6



+ 3 → + 6

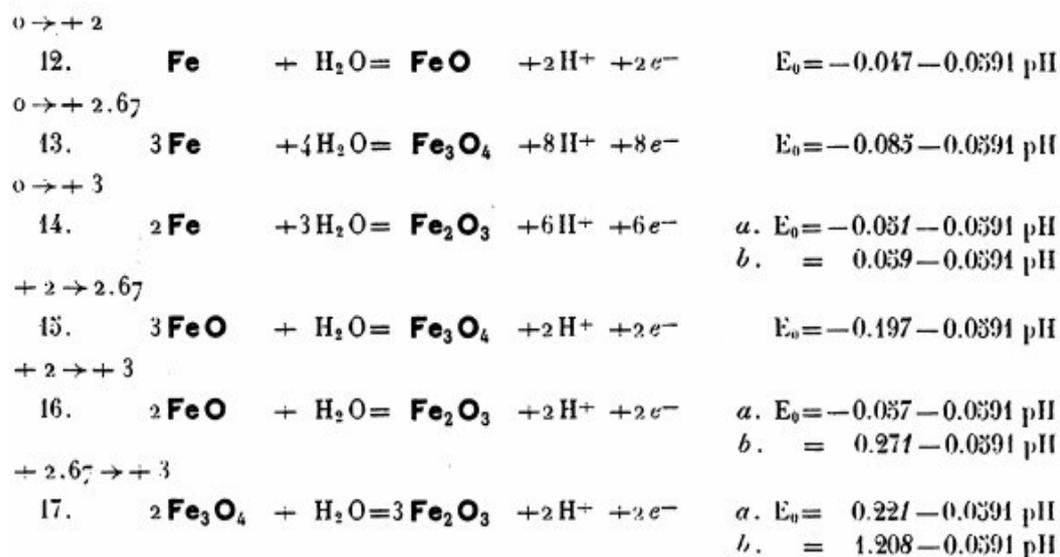


2.1.2. *Limits of the domains of relative predominance of the dissolved substances*



2.2. TWO SOLID SUBSTANCES⁽⁵⁾

Limits of the domains of relative stability of iron and its oxides and hydroxides



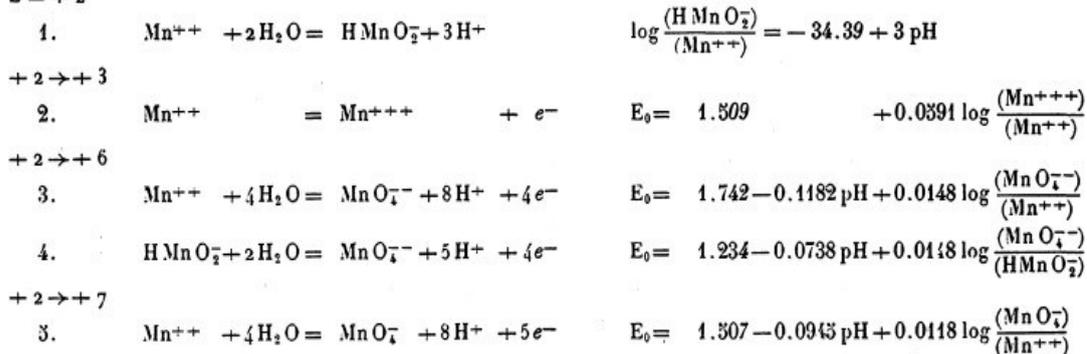
ANEXO B – Reações e equações de equilíbrio para o sistema Mn-H₂O a 25°C

2. REACTIONS AND EQUILIBRIUM FORMULAE (3)

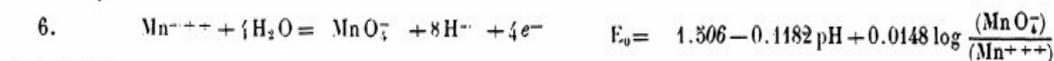
2.1. TWO DISSOLVED SUBSTANCES

2.1.1. Relative stability of the dissolved substances

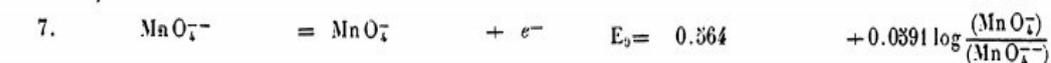
Z = +2



+ 3 → + 7

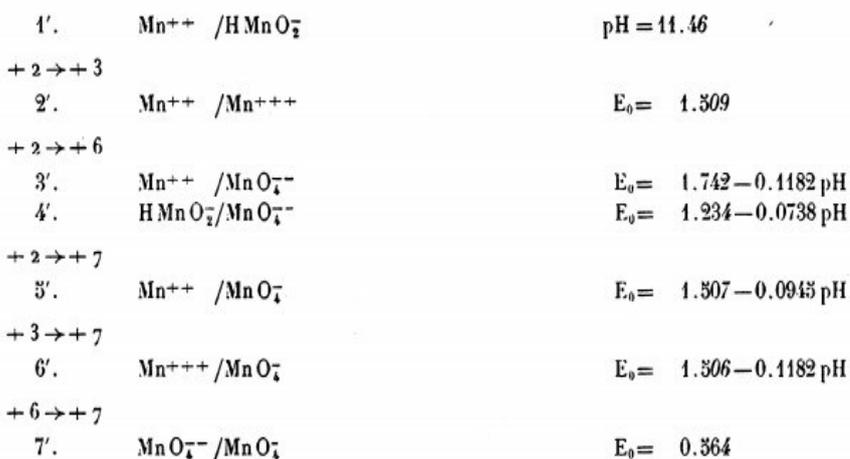


+ 6 → + 7



2.1.2. Limits of the domains of relative predominance of the dissolved substances

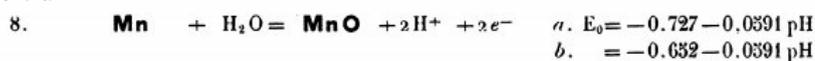
Z = +2



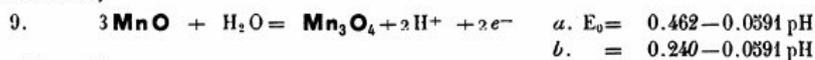
2.2. TWO SOLID SUBSTANCES

Limits of the domains of relative stability of the solid substances

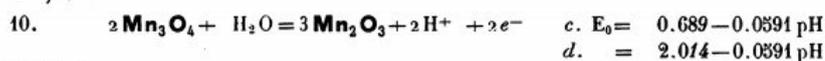
0 → +2



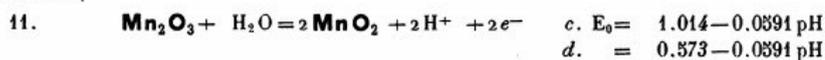
+2 → +2.67



+2.67 → +3



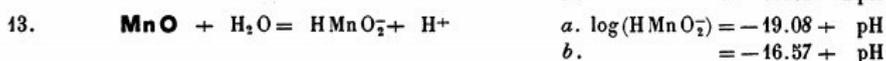
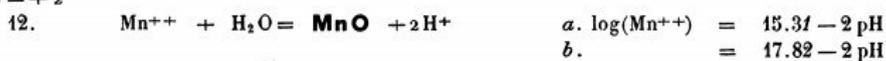
+3 → +4



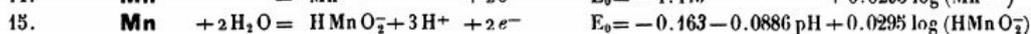
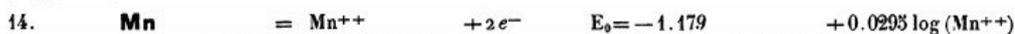
2.3. ONE SOLID SUBSTANCE AND ONE DISSOLVED SUBSTANCE

Solubility of the solid substances

Z = +2



0 → +2



+2 → +2.67

