



**RODOLFO APPOLONI CRIPPA**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE SORÇÃO DE CORANTES E  
ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM REJEITO  
DA MINERAÇÃO DE FERRO**

**LAVRAS-MG**

**2023**

**RODOLFO APPOLONI CRIPPA**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE SORÇÃO DE CORANTES E ELEMENTOS  
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Mateus Pimentel de Matos

Orientador

Prof. PhD. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

Coorientador

**LAVRAS-MG**

**2023**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Crippa, Rodolfo Appoloni.

Avaliação do potencial de sorção de corantes e elementos  
potencialmentetóxicos em rejeito da mineração de ferro / Rodolfo  
Appoloni Crippa. - 2023.

92 p. : il.

Orientador(a): Mateus Pimentel de Matos.

Coorientador(a): Luiz Roberto Guimarães Guilherme.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Sorventes. 2. Mineração de ferro. 3. Reaproveitamento de  
resíduos. I. de Matos, Mateus Pimentel. II. Guilherme, Luiz Roberto  
Guimarães. III. Título.

**RODOLFO APPOLONI CRIPPA**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE SORÇÃO DE CORANTES E ELEMENTOS  
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO**

**EVALUATION OF THE SORPTION POTENTIAL OF DYES AND POTENTIALLY  
TOXIC ELEMENTS IN IRON MINING TAILINGS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 27 de julho de 2023.

Dr. Mateus Pimentel de Matos UFLA

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme UFLA

Dr. Renata Pereira Lopes Moreira UFV

Dr. André Geraldo Cornélio Ribeiro UFLA

Prof. Dr. Mateus Pimentel de Matos

Orientador

Prof. PhD. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

Coorientador

**LAVRAS-MG**

**2023**

*À Deus, por me proporcionar diariamente o dom da vida.*

*Aos meus pais e amigos que um dia passaram por minha vida e acrescentaram, das suas formas mais singulares, bagagem para me tornar o que sou hoje.*

*Também aqueles que acreditaram não só em meu caráter, mas também na honestidade do meu trabalho e me apoiaram em toda essa jornada.*

***Dedico***

## AGRADECIMENTOS

À Deus por me permitir vivenciar diariamente esta experiência única que é a vida e por me conceder forças, através da fé, para ter perseverança e resiliência. Agradeço também a saúde, a família, os amigos e colegas, a formação e todos os fatores e meios que fizeram de mim o ser humano que sou hoje.

Aos meus pais Edmilson e Ana Lucia, e à minha irmã Isabela, pois são para mim a base de tudo. Agradeço pelos ensinamentos e valores, pelo suporte, pela paciência, e principalmente pelo amor que me deram. Apesar dos entrevos existentes, agradeço também a compreensão e por nunca desistirem de mim, mas sempre me apoiarem a buscar o melhor. Obrigado pela honestidade e caráter indiscutível que têm, vocês são exemplos de pessoas e de vida para mim.

À toda minha família, representada nas pessoas das minhas avós, pelos ensinamentos, valores e todo o suporte. Embora eu tenha me distanciado um pouco em função do mestrado, agradeço a todos, das famílias materna e paterna, pelas pessoas unicamente especiais que são na minha vida.

À Carolina Santos, mulher forte com quem pude compartilhar grande parte do meu tempo de mestrado e vivenciar diariamente emoções que tornaram a vida mais bonita. Meu muito obrigado pelo suporte, pela companhia e pelo amor inexplicável que vivenciamos juntos. Carolina é daquelas pessoas que, mesmo que haja divergências, buscam o diálogo e tornam assim a caminhada mais leve e cheia de cor, por isso, meu eterno agradecimento!

Aos meus amigos por aliviarem a tensão da vida acadêmica, pela cooperação e compreensão em momentos que não estive em meu melhor humor, também pelo compartilhamento de opiniões, e por sempre acreditarem e incentivarem meu crescimento pessoal e profissional. De maneira especial agradeço aos amigos que fiz logo que cheguei em Lavras para o mestrado, Vitor Vasconcellos e Thais Rodrigues, pessoas que me acolheram e fizeram com que a vida compartilhada com o mestrado fosse bem mais animada e feliz, mesmo que tudo ao redor parecesse um caos. Vocês são demais, obrigado pelo carinho!

Aos professores Mateus Matos e Luiz Roberto Guimarães Guilherme (Bebeto), que foram orientador e co-orientador deste trabalho, meu muito obrigado por todas as contribuições, conselhos, conhecimento, resiliência e perseverança que me concederam para que esse trabalho pudesse ser concretizado e finalizado com maestria. Obrigado por acreditarem em mim. Aos demais professores do programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e de outros departamentos, especialmente o professor Guilherme Max Ferreira Dias, obrigado pelo vasto conhecimento e pela ética profissional dedicados em suas aulas, palestras e reuniões.

Aos colegas que fiz no mestrado, especialmente Marina Ázara, e que estiveram diariamente comigo no laboratório, nas pessoas das pós-graduandas Laís Marçal, Livia Dal Sasso e Karla Danielle, pelas conversas, desabafos, apoio e sugestões ao longo de todo

trabalho. Obrigado por me darem esperança em momentos que pensei não haver mais solução para os obstáculos impostos pela pesquisa e pela vida. Essa jornada do mestrado teria sido bem mais desgastante e árdua sem vocês.

À bolsista de iniciação científica Giulia Framil, por compartilhar ideias referentes à pesquisa e à vida, pelo auxílio na realização das análises, bem como por colaborar para que o trabalho fosse conduzido de forma eficiente e de maneira menos exaustiva.

Aos técnicos laboratoristas do DAM e do DCS, aqui representados pelas pessoas do Marcos Souza, da Juliana Giacoppo, da Lorena Fonseca, da Geila Carvalho, do Paulo Gonçalves e da Lívia Botelho, pela boa convivência, cooperação, empenho, disposição em ensinar/auxiliar, e também pelos conselhos que não só foram para este trabalho, mas para a vida. Embora eu não tenha frequentado esse espaço no mestrado, agradeço também os técnicos da ETE-UFLA pois foram/são pessoas importantes na minha trajetória acadêmica e com quem aprendi muito.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEAMB) por me proporcionar a oportunidade de adquirir conhecimentos riquíssimos com renomados professores e aprimorar minha qualificação profissional. Agradeço também à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro do Programa de Pós-Graduação (PPGEAMB), sem o qual eu e vários outros estudantes não conseguiríamos recursos para desenvolvimento de nossos trabalhos.

À toda Universidade Federal de Lavras, na pessoa do Magnífico Reitor João Chrysostomo de Resende Júnior, por se manter como um centro de excelência em ensino, pesquisa e extensão, e por ter me proporcionado conhecimento de qualidade, mas especialmente oportunidades e obstáculos que me auxiliaram a crescer pessoal e profissionalmente.

## RESUMO

Ao mesmo tempo em que mineração gera muitas riquezas, a atividade também resulta em impactos ambientais importantes, como a grande quantidade de rejeitos gerados armazenados em barragens. Sem uma destinação ambiental e economicamente viáveis, torna-se necessário realizar novas construções dessas estruturas sujeitas a acidentes. Em razão das características do material, rico em oxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn, o rejeito de minério de ferro poderia, por exemplo, ser utilizado na sorção de contaminantes. Assim, com a realização do presente trabalho, objetivou-se caracterizar o rejeito de minério de ferro extraído de uma barragem presente no Quadrilátero Ferrífero e avaliar seu potencial sorvente de corantes e de elementos-traço. A caracterização do rejeito abrangeu as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), difração de raios-X (DRX), análise textural e também avaliações física, química e físico-química do material. Nos ensaios com corantes, foram utilizados dois corantes, um catiônico (azul de metileno) e outro aniônico (vermelho do congo), submetidos a diversos pH (3-10), concentrações (50-500  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) e tempos de contato (0-72h). Os ensaios com elementos potencialmente tóxicos contemplaram os elementos arsênio, chumbo e manganês, elementos químicos encontrados em concentrações relativamente mais elevadas em cursos d'água próximos a áreas de exploração de minério de ferro em Minas Gerais. Com base nos resultados obtidos, foi observado que o rejeito apresenta características de um material de alta massa específica, baixa porosidade, elevado teor de areia, heterogêneo, com predominância das frações mineralógicas hematita, magnetita e quartzo; elevada presença de Fe e Mn; baixa CTC e boa saturação por bases; ponto de carga zero (PCZ) de 6,5; e pode ser classificado como resíduo Classe IIA. Com base nas características, o resíduo apresenta ser de interessante uso como sorvente (importante presença de oxi-hidróxidos de Fe e Mn). Houve melhor eficiência sorvente do corante catiônico em pH alcalino (acima do PCZ), enquanto que para o corante aniônico, as eficiências foram superiores em pH ácido. As eficiências chegaram a 96% para o azul de metileno (concentração inicial de 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , pH = 10 e 48 h de tempo de contato) e 94% para o vermelho do congo (50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , pH = 3 e 48 h). No que diz respeito aos elementos potencialmente tóxicos, a adsorção de Pb foi a maior dentre os contaminantes avaliados, obtendo eficiência máxima de 45% (pH = 6,5 e tempo de contato de 48 h), tendo 30 e 15% de remoção de As e Mn, respectivamente, nas mesmas condições. Com base nos resultados obtidos, verifica-se que o rejeito apresenta constituintes com potencial de uso na remoção de contaminantes de águas residuárias de indústrias têxteis e de efluentes que contenham elementos potencialmente tóxicos. Podendo, assim, ser melhor aproveitado, como foi o caso de outros resíduos sólidos industriais, tendo exemplo a escória de aciaria. Espera-se que o trabalho possa contribuir para o desenvolvimento de tecnologias adsorventes que possam ser inseridas na cadeia produtiva, atuando como destinação secundária de rejeitos de minério, valorizando então, o subproduto.

**Palavras-chave:** Elementos-traço. Sorventes. Mineração de ferro. Reaproveitamento de resíduos.

## ABSTRACT

While mining generates a lot of wealth, the activity also results in major environmental impacts, such as the large amount of tailings stored in dams. Without an environmentally and economically viable destination, it becomes necessary to carry out new constructions of these structures subject to accidents. Due to the characteristics of the material, rich in Fe, Al and Mn oxyhydroxides, the iron ore tailings could, for example, be used in the sorption of contaminants. Thus, the present study aimed to characterize the iron ore tailings extracted from a dam in the Iron Quadrangle and evaluate its potential sorbent of dyes and potentially toxic elements. The characterization of the tailings included scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), textural analysis and also physical, chemical and physical-chemical evaluations of the material. In the tests with dyes, two dyes were used, one cationic (methylene blue) and the other anionic (Congo red), submitted to different pH, concentrations and contact times. The tests with potentially toxic elements included the elements arsenic, lead and manganese, chemical elements found in relatively higher concentrations in waterways near areas of iron ore mining in Minas Gerais. Based on the results obtained, it was observed that the tailings present characteristics of a material with high specific mass, low porosity, high sand content, heterogeneous, with predominance of the mineralogical fractions hematite, magnetite and quartz; high presence of Fe and Mn; low CEC and good base saturation; Zero Load Point (PCZ) of 6.5; and can be classified as Class IIA waste. Based on these characteristics, the residue can be used as sorbent (important presence of Fe and Mn oxyhydroxides). There was a better sorption efficiency for the cationic dye at alkaline pH (above the PCZ), while for the anionic dye, the efficiencies were higher at acid pH. The efficiencies reached 96% for methylene blue (initial concentration =  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , pH = 10 and 48 h contact time) and 94% for congo red ( $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , pH = 3 and 48 h). Regarding potentially toxic elements, the adsorption of Pb was the highest among the contaminants evaluated, obtaining maximum efficiency of 45% (pH = 6.5 and contact time of 48 h), presenting 30 and 15% removal of As and Mn, respectively, in the same conditions. Based on results, it can be seen that the tailings have constituents with potential use in the removal of contaminants from wastewater from textile industries and effluents that contain potentially toxic elements. Thus, it can be better used, as was the case with other solid industrial wastes, such as steel mill slag. It is hoped that this work can contribute to the development of adsorptive technologies that can be inserted into the production chain, acting as a secondary destination for ore tailings, thus valorizing the by-product.

**Key words:** Trace elements. Sorbents. Iron mining. Waste reuse.

## LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	Alumínio
ANA	Agência Nacional de Águas
ANM	Agência Nacional de Mineração
As	Arsênio
Ba	Bário
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
CE	Condutividade elétrica
COPAM	Conselho Estadual de Política Ambiental
Cr	Cromo
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
Cu	Cobre
DAM	Departamento de Engenharia Ambiental
DCS	Departamento de Ciência do Solo
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva
EPTs	Elementos Potencialmente Tóxicos
ESG	Environmental, Social and Governance
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuárias
Fe	Ferro
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente
GM/MS	Gabinete do Ministro/Ministério da Saúde
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico
IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração
IT	Índice de Toxicidade
K	Potássio
KCl	Cloreto de Potássio
K <sub>d</sub>	Coeficiente de distribuição
K <sub>F</sub>	Coeficiente de Freundlich

K <sub>LG</sub>	Coeficiente de Langmuir
K <sub>T</sub>	Coeficiente de Temkin
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Na	Sódio
NaCl	Cloreto de Sódio
Ni	Níquel
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
P	Fósforo
Pb	Chumbo
PCZ	Ponto de Carga Zero
pH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
PN	Poder de Neutralização
PNSB	Política Nacional de Segurança de Barragens
R	Coeficiente de Retardamento
S	Enxofre
SB	Soma de bases trocáveis
SEMAD	Secretaria de Estado de Meio-Ambiente e Desenv. Sustentável
SIGBM	Sistema de Gestão de Segurança de Barragem de Mineração
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
UFLA	Universidade Federal de Lavras
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFV	Universidade Federal de Viçosa
USEPA	United States Environmental Protection Agency
V	Índice de saturação de bases
VMP	Valor Máximo Permitido
Zn	Zinco

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	14
2.1. <i>Objetivo Geral</i> .....	14
2.2. <i>Objetivos Específicos</i> .....	14
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	14
3.1. <i>Impactos ambientais e histórico de acidentes em barragens de mineração</i> .....	14
3.2. <i>Rejeitos de minério de ferro</i> .....	17
3.3. <i>Otimização do processo de beneficiamento e aproveitamento de rejeitos</i> .....	20
3.4. <i>Sorventes</i> .....	22
3.5. <i>Mecanismos de retenção de elementos potencialmente tóxicos no solo</i> .....	26
3.6. <i>Corantes</i> .....	29
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	31
4.1. <i>Caracterização do rejeito e do solo</i> .....	31
4.2. <i>Ensaio de sorção com corantes</i> .....	34
4.3. <i>Ensaio de sorção com elementos potencialmente tóxicos</i> .....	36
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	38
5.1. <i>Caracterização dos materiais</i> .....	38
5.1.1. <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	38
5.1.2. <i>Ensaio de Fisissorção de Nitrogênio (BET)</i> .....	41
5.1.3. <i>Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)</i> .....	42
5.1.4. <i>Difração de Raios-X (DRX)</i> .....	45
5.1.5. <i>Análise textural</i> .....	47
5.1.6. <i>Caracterização física, química e físico-química</i> .....	48
5.1.7. <i>Ensaio de solubilização e lixiviação</i> .....	54
5.2. <i>Ensaio de adsorção com corantes</i> .....	55
5.2.1. <i>Cinética de adsorção do azul de metileno</i> .....	55
5.2.2. <i>Cinética de adsorção do vermelho do congo</i> .....	57
5.2.3. <i>Relação eficiência x concentração</i> .....	59
5.2.4. <i>Relação eficiência x pH</i> .....	61
5.2.5. <i>Relação eficiência x tempo de contato</i> .....	66
5.3. <i>Ensaio de adsorção com elementos potencialmente tóxicos</i> .....	67
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	70
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	71

## 1. INTRODUÇÃO

A atividade minerária figura como setor econômico de grande relevância na composição do PIB (Produto Interno Bruto) brasileiro, cuja participação superou 3% em 2019 e 2020 (SANTOS, 2021). Além de prover renda e empregos, a mineração em território nacional é reconhecida internacionalmente por seu potencial exploratório, condição que insere o Brasil em cenário de destaque global, consequentemente atraindo recursos financeiros e investimentos externos. Nesse panorama, destaca-se o Estado de Minas Gerais, que possui o maior número de lavras, maior exploração e produção de minérios, gerando riquezas e também desafios a serem enfrentados (REZENDE, 2016).

Apesar dos holofotes se voltarem à importância da mineração no cenário econômico, seus efeitos sociais e ambientais não devem ser negligenciados. Por se tratar de atividade de exploração do meio ambiente, geram-se impactos ambientais negativos como a poluição sonora e atmosférica, desmatamento, degradação visual da paisagem, compactação do solo pelo tráfego intenso de veículos, desencadeamento de processos erosivos e assoreamento de cursos d'água, dispersão de elementos potencialmente tóxicos, contaminação do solo e de águas subterrâneas, deslocamento de fauna silvestre, conflitos pelo uso do solo, aumento da população nas proximidades das empresas de mineração, destruição de zonas de recreação, geração de resíduos sólidos, dentre outros (BRASIL, 1999; ALMEIDA JUNIOR, 2018; SILVA; ANDRADE, 2017). Também podem ocorrer eventos de rompimento de barragens, estruturas essas utilizadas para armazenamento de rejeitos (um dos resíduos gerados), que são subprodutos gerados na atividade exploratória; além de ocasionar outros desastres ambientais, acarretando em danos socioambientais severos e de alta complexidade (REZENDE, 2016).

Apesar de muito discutido atualmente, em razão dos impactantes rompimentos ocorridos da barragem de rejeitos do Fundão, em Mariana (2015) e do Córrego do Feijão em Brumadinho (2019), este que é o segundo com maior número de óbitos no mundo (ambos em território mineiro), há registros de 365 casos no mundo desde 1915 (WORLD MINE TAILINGS FAILURES, 2021). Em função dos grandes impactos ambientais e sociais causados, e da mudança da legislação, as companhias responsáveis pela gestão das minas se comprometeram a realizar o descomissionamento das barragens semelhantes às que romperam (de alçamento a montante), que requer o esvaziamento ou a integração das estruturas ao ambiente. Dessa forma, a questão passa pela avaliação da composição dos

rejeitos de forma a permitir a recuperação da área degradada e/ou o aproveitamento dos resíduos gerados. Estima-se que existam 756.736.655,09 m<sup>3</sup> de rejeito acumulado em diversas barragens à montante que deverão passar pelas etapas de desativação e descaracterização (ANM, 2023), conforme Resolução da Agência Nacional de Mineração (ANM) n° 13/2019 (ANM, 2019), reforçando a necessidade de se realizar estudos sobre as propriedades do material acumulado, visando apresentar destinações para esse subproduto.

Pesquisas têm sido realizadas no intuito de se avaliar o potencial de aproveitamento do rejeito de mineração na construção civil (LI *et al.*, 2010a; KURANCHIE *et al.*, 2015; LUO *et al.*, 2016; KUMAR *et al.*, 2017; LV *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2023; ZHANG *et al.*, 2023), na recuperação de metais (ROCHA *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2010b; PASCOAL *et al.*, 2018), na confecção de massas asfálticas e pavimentação (ONYELOWE *et al.*, 2019; WEI *et al.*, 2022; SEGUI *et al.*, 2023) e mesmo na remoção de contaminantes (GIRI; DAS; PRADHAN, 2011; DONG *et al.*, 2020; HAN *et al.*, 2023b). Ao mesmo tempo em que os rejeitos da mineração podem conter contaminantes, por outro lado, podem ser drenos pelo fato de possuírem em sua constituição, componentes dos solos adjacentes a esses.

Solos argilosos de regiões tropicais são normalmente caracterizados como pobres quimicamente, ácidos, com baixa capacidade de sorção de cátions (baixa CTC – baixa adsorção não específica), em razão da reduzida presença de cargas negativas, podendo haver até se apresentar como solos eletropositivos (MATOS; MATOS, 2017; SANTOS *et al.*, 2018; PEREIRA *et al.*, 2019). No entanto, elementos potencialmente tóxicos e fosfatos possuem baixa mobilidade nesses solos dada a forte adsorção específica em oxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn (MATOS *et al.*, 2012).

A contribuição desses elementos químicos e componentes presentes nos solos (e consequentemente no rejeito), tanto na redução da concentração de P quanto de elementos potencialmente tóxicos em solução, pode ser observada na literatura. Zeólitas (ricas em alumínio), biocarvões ou carvões ativados com Fe e Al, lodos de estação de tratamento de água (ricos em Fe e Al), e argilas são alguns dos materiais utilizados como sorventes para remoção de P e elementos potencialmente tóxicos (FARIAS, 2014; YU *et al.*, 2016; PENIDO *et al.*, 2019; CASTRO, 2021; CHIANG *et al.*, 2012; ABO-EL-ENEIN *et al.*, 2017; GIL *et al.*, 2021). Pela presença de cargas, também há possibilidade de remoção de corantes catiônicos e aniônicos presente em águas residuárias de indústrias têxteis, um passivo ambiental importante (HAN *et al.*, 2023b; MADHAV *et al.*, 2018).

Assim, com a realização desse trabalho, objetivou-se caracterizar e avaliar o potencial de aproveitamento de rejeitos de minério de ferro na remoção de corantes e elementos potencialmente tóxicos. Os resultados podem fomentar a utilização ambientalmente adequada desses subprodutos da exploração de minério do subsolo, reduzindo a quantidade armazenada em barragens.

## **2. OBJETIVOS**

### *2.1. Objetivo Geral*

Caracterizar o rejeito de minério de ferro oriundo do Quadrilátero Ferrífero do Estado de Minas Gerais e avaliar o seu potencial de sorção de corantes e elementos potencialmente tóxicos.

### *2.2. Objetivos Específicos*

- Caracterizar o rejeito de mineração, visando avaliar seu potencial emprego na sorção de contaminantes;
- Avaliar o potencial de sorção e as condições mais propícias para remoção de corantes catiônicos e aniônicos pelo rejeito de minério de ferro;
- Avaliar o potencial do rejeito como sorvente na remoção de elementos potencialmente tóxicos, determinando sua funcionalidade como fonte ou dreno.

## **3. REFERENCIAL TEÓRICO**

### *3.1. Impactos ambientais e histórico de acidentes em barragens de mineração*

Na atividade de exploração do subsolo, diversos passivos ambientais são gerados, tais como diversos tipos de poluição, degradação da qualidade do solo e água, dispersão de elementos potencialmente tóxicos, degradação da paisagem, desmatamento, desencadeamento de processos erosivos e assoreamento de cursos d'água, além da geração de elevadas quantidades de resíduos (BRASIL, 1999; ALMEIDA JUNIOR, 2018; SILVA; ANDRADE, 2017). Concomitantemente aos resíduos sólidos comuns gerados na área administrativa e de acesso aos funcionários, nas etapas de lavra e beneficiamento das atividades minerárias são gerados dois tipos de subprodutos principais: o estéril e o rejeito.

O primeiro, denominado estéril, é habitualmente armazenado em pilhas e se trata dos materiais escavados desprovidos de valor econômico, resultantes das atividades de extração

nas minas. O rejeito, por sua vez, consiste nos resíduos resultantes dos processos de beneficiamento aos quais as substâncias minerais são submetidas, requerendo a sua disposição em barragens (SANTOS *et al.*, 2015). Apesar do frequente uso da terminologia "rejeito", esse subproduto da atividade minerária possui distintos potenciais usos, como será discutido ao longo deste trabalho, permitindo minimizar a quantidade armazenada nestas estruturas hidráulicas complexas e robustas.

Segundo levantamento realizado por Souza Junior *et al.* (2018), em 2017, o Brasil contava com 839 barragens de rejeitos cadastradas, sendo a maioria de pequeno porte (66%), baixo risco (77%) e concentradas no Estado de Minas Gerais (44%). Já em maio de 2023, foi contabilizado, pela Agência Nacional de Mineração (ANM), um total de 918 barragens de mineração, o que representou aumento de cerca de 9% em relação a 2017. Das barragens listadas no documento da ANM, 91 (~10%) apresentaram algum nível de emergência/alerta, sendo que 61% (56) dessas estão em Minas Gerais, Estado que demanda maior atenção. Outro dado importante é que apenas 50% (458) do total se enquadram nas diretrizes do Plano Nacional de Segurança de Barragens (PNSB), reforçando a preocupação com o cenário atual da atividade.

Quanto à classificação de risco dentre todas as barragens listadas no PNSB, 13% (58) apresentaram categoria de risco alto; 68% (310) risco baixo; enquanto 20% (90) delas apresentaram risco moderado (ANM, 2023). Já quanto ao dano potencial à vida humana e ao meio ambiente, 57% apresentavam classificação considerada alta, 34% média e apenas 9% baixa (ANM, 2023). Porém, apesar de serem poucas aquelas que demandam maior atenção por parte das empresas responsáveis e dos órgãos competentes, não se pode garantir a segurança das demais, uma vez que barragens classificadas como de baixo risco também colapsaram nos últimos anos.

Embora esse assunto tenha ficado em evidência na mídia recentemente, tragédias com barragens de rejeitos não são eventos esporádicos, como pode ser observado em estudos que listam diversos países, dentre eles, o próprio Brasil, além de Chile, Filipinas, Espanha, China, Rússia, México, Canadá, Reino Unido e Estados Unidos (HUDSON-EDWARDS *et al.*, 2003; SANTIAGO; AFRICA, 2008; GLOTOV *et al.*, 2018; ARMSTRONG *et al.*, 2019, IZQUIERDO *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2021). Em um histórico de 1915 a 2020, foram registrados 365 acidentes de trabalho associados a desastres em barragens de mineração, com grandes perdas sociais, econômicas e ambientais, dado os vultosos volumes

de rejeito liberados (BRASIL, 2016; FREITAS; SILVA, 2019; FREITAS *et al.*, 2019a; WORLD MINE TAILINGS FAILURES, 2021).

Em virtude do relativo curto espaço de tempo decorrido, ainda são incipientes as avaliações sobre os recentes colapsos de barragens no Brasil, não sendo possível mensurar adequadamente os impactos indiretos e de médio e longo prazo. Contudo, autores reportaram consequências como o comprometimento na qualidade de água e no abastecimento público, efeitos toxicológicos severos em diferentes níveis tróficos expostos à lama, biodisponibilidade de elementos potencialmente tóxicos, bioacumulação em peixes e macrófitas, além da presença de elementos sob concentrações tóxicas em rotas de exposição humana e em trechos específicos dos corpos hídricos afetados (IGAM, 2020; SILVA ROTTA *et al.*, 2020; VERGILIO *et al.*, 2020; PARENTE *et al.*, 2021; SIQUEIRA *et al.*, 2022; KOBAYASHI *et al.*, 2023).

Tendo como base pesquisas realizadas em Mariana/MG, pode-se citar impactos adicionais como o aumento da massa específica do solo e a redução na atividade microbiana, a exemplo de outras modificações nos atributos físicos, químicos e biológicos dessa matriz ambiental (SILVA *et al.*, 2021); alterações na composição, diversidade e dominância trófica da macrofauna estuarina, com observações de bioacumulação e biomagnificação de elementos potencialmente tóxicos; além de efeitos de longo prazo na biogeoquímica dos sedimentos em razão da introdução de elementos potencialmente tóxicos e/ou aumento de suas concentrações (GOMES *et al.*, 2017b; DUARTE *et al.*, 2021).

No entanto, alguns pesquisadores ponderam que vários fatores podem interferir nos efeitos relatados, como, por exemplo, a influência das características pedológicas e topográficas (relevo, declive, erodibilidade e composição) da bacia na mobilidade de compostos (BUCH *et al.*, 2021). Há inclusive estudos que demonstram a possível contribuição dos sedimentos como sorventes, reduzindo a contaminação por elementos potencialmente tóxicos na região afetada (DAVILA *et al.*, 2020).

Embora o rompimento de uma barragem seja estímulo aos esforços no aprimoramento das tecnologias de controle e na gestão dos riscos inerentes, Freitas e Silva (2019) alertam que deve haver participação de todos para encontrar soluções para esse grande passivo ambiental. Deve haver a criação/promulgação de leis e a realização de fiscalizações por parte do Estado; além do cumprimento de suas obrigações pelas empresas; a sociedade, por sua vez, pode ajudar na fiscalização e no envio de denúncias; enquanto a comunidade científica pode

auxiliar na proposição de alternativas para redução do número dessas estruturas (mudanças no processo construtivo ou aproveitamento dos rejeitos) ou para que essas sejam construídas em configurações mais seguras (SPALDING, 2023; SHIPTON, DAUVERGNE, 2022).

Celebrado em março de 2015 pelos países membros das Nações Unidas, o “Marco de Sendai” é classificado por Silveira (2021) como o mais recente acordo internacional para a redução do risco de desastres no mundo, dentre eles, os rompimentos de barragens. Como esforços complementares na gestão de risco e segurança de barragens, o Brasil conta também com a Lei federal nº 14.066/2020 (BRASIL, 2020) e a Lei estadual de Minas Gerais nº 23.291/2019 (MINAS GERAIS, 2019a), sancionadas após o desastre ambiental ocorrido em Brumadinho. A Lei nacional proíbe a construção de novas barragens de rejeitos com alteamento “a montante”, uma tipologia empregada no Brasil, e previa data limite até 25 de fevereiro de 2022 para descaracterização de diques previamente construídos ou alteados pelo mesmo método. A Lei estadual, por sua vez, institui a política estadual de segurança de barragens e é complementada pela Resolução Conjunta SEMAD/FEAM nº 2.784/2019 (MINAS GERAIS, 2019b), que determina a descaracterização de todas as barragens de contenção de rejeitos e resíduos alteadas pelo método a montante, que sejam utilizadas em atividades minerárias.

Diante das pressões e mudança da legislação, as empresas mineradoras se comprometeram a realizar o descomissionamento das barragens com alteamento “a montante”, realizando o esvaziamento das bacias de rejeito ou a integração dessas ao ambiente. Atualmente, o número de barragens de rejeito cujo método construtivo é classificado como “a montante ou desconhecido”, segundo o Sistema de Gestão de Segurança de Barragem de Mineração (SIGBM), é de 62 barragens em território nacional. Embora esse número apresente certa imprecisão, ele corresponde a aproximadamente 7% do total, sendo que o volume de rejeito armazenado nessas barragens ultrapassa 756 milhões de metros cúbicos (ANM, 2023). Isso demonstra a importância de se realizar estudos sobre as características do material acumulado, permitindo avaliar o seu potencial aproveitamento, risco de contaminação e as técnicas para se recuperar a área degradada.

### 3.2. *Rejeitos de minério de ferro*

As maiores jazidas de minério de ferro do mundo estão localizadas na Austrália, Brasil, Canadá, Índia, China, Europa e África do Sul, sendo que se pode destacar os Estados

de Minas Gerais (58%) e Pará (40%), como os de maior produção nacional (CARMIGNANO *et al.*, 2021). No cenário brasileiro, o minério de ferro se apresenta como o principal contribuinte no faturamento do setor mineral, cuja participação foi de 72% nos R\$ 149 bilhões arrecadados no primeiro semestre de 2021 pelo setor (IBRAM, 2021). Porém como discutido, além de riquezas, a atividade também apresenta os seus passivos ambientais, com a geração do rejeito de mineração.

A tipologia de beneficiamento do minério é o ponto de partida para entendimento dos rejeitos gerados e a quantidade produzida. Se no processo via úmida utiliza-se água para a classificação, purificação do minério de ferro e retirada de impurezas, no beneficiamento à seco, apesar de mais oneroso, esse apresenta algumas vantagens. Estima-se que na última tipologia de extração há redução de 93% do consumo geral de água em todo processo produtivo, fato que evita perdas de material e propicia aproveitamento próximo a 100% do minério de ferro extraído, além de dispensar a necessidade de construção de barragens de rejeitos (VALE, 2021).

Segundo Carmignano *et al.* (2021), o teor de água no rejeito grosseiro é inferior a 15%, enquanto no material fino este valor costuma ser superior a 20%, o que eleva o volume ocupado e requer a construção de estruturas para armazenamento (no processo via úmida). Com base em estimativas feitas, há a geração de 0,4 toneladas de rejeitos para cada tonelada de minério de ferro beneficiado, uma quantidade expressiva para ser disposta em barragens (DAUCE *et al.*, 2019). Dessa forma, sem a apresentação de alternativas para destinação do rejeito ou de mudança no beneficiamento do minério, novas estruturas precisarão ser construídas ano após ano.

No que se refere a composição mineralógica dos rejeitos de minério de ferro, esses usualmente contêm sílica, alumina e óxido de ferro, podendo, no entanto, haver certa influência da geologia da área minerada nas características do resíduo (CARMIGNANO *et al.*, 2021). Estudos realizados no Brasil, por exemplo, apontam que as principais fases do cristalino do rejeito são quartzo, hematita e goethita (DAUCE *et al.*, 2019; FONTES *et al.*, 2016), enquanto em sua revisão de literatura, Zhao *et al.* (2021) indicaram que há predominância também de caolinita e gibbsita em subprodutos analisados de várias localidades. Silva *et al.* (2021) ressaltam, no entanto, que há distinção das propriedades mineralógicas e químicas dos rejeitos em relação aos solos nativos da região, ocorridas após o beneficiamento do minério e separação do subproduto do metal de interesse.

Reforçando a afirmativa de Silva *et al.* (2021), Silva *et al.* (2006) verificaram haver modificações na estrutura física do rejeito em relação ao solo de origem, tendo sido obtidos menores valores de condutividade hidráulica do subproduto da mineração. Os autores avaliaram rejeitos de minério de ferro em Mariana/MG, e constataram haver grande quantidade de partículas de areia fina na composição granulométrica do material (50-80%), reduzindo a macroporosidade e, conseqüentemente, afetando essa propriedade físico-hídrica. Ainda segundo Silva *et al.* (2006), além dos óxidos de ferro, o quartzo também desempenha papel importante no baixo índice de vazios do material, acarretando em limitações na absorção de água e no crescimento de raízes. Fontes *et al.* (2016) ressaltam a relevância do ferro no aumento da massa específica absoluta ao avaliarem o rejeito de Mariana ( $3,88 \text{ g cm}^{-3}$ ), o que contribui para que o material forme agregados com maior facilidade. Zhao *et al.* (2021) reportaram que a porosidade de rejeitos de minério de ferro varia entre 33 e 50%, com absorção de água entre 0,8 e 9,0% e a massa específica aparente entre 2,64 e  $3,31 \text{ g cm}^{-3}$ .

Almeida *et al.* (2018), por sua vez, caracterizaram o rejeito da barragem de Fundão (Mariana-MG) após o rompimento, obtendo, majoritariamente, caulinita, goethita, hematita, gibbsita (óxidos de Fe e Al) e quartzo em sua composição mineralógica. Observou-se granulometria irregular, variando de 2 a  $200 \mu\text{m}$ , composta por 42,0% de areia, 47,5% por silte e 10,6% por argila, com massa específica de partículas do rejeito seco de  $2,94 \text{ g cm}^{-3}$ . Sabe-se que Fe e Al, em estado de oxidação 3+, possuem grande capacidade de floculação do solo, característica que torna o latossolo um solo argiloso de boa capacidade de drenagem (GOLDBERG; GLAUBIG, 1987; KER, 1997; MATOS *et al.*, 2001; SUZUKI *et al.*, 2015; SOUZA *et al.*, 2018). No entanto, óxidos de Fe e Al nos teores presentes, além do próprio efeito do beneficiamento realizado para extração do minério, processo que acaba descaracterizando a estrutura dos agregados, podem contribuir para que o acúmulo do rejeito cause efeitos negativos nos atributos físicos do material.

No que se refere aos aspectos químicos e físico-químicos, Silva *et al.* (2006) observaram baixo teor de carbono, baixa capacidade de troca catiônica (CTC) e saturação de bases de 100% do rejeito de minério de ferro. Além da baixa CTC comparada a dos solos de origem (região de clima tropical), Almeida *et al.* (2018) também observaram baixo potencial de sorção de azul de metileno (corante catiônico) pelo rejeito de minério de ferro, mecanismo de remoção que é altamente dependente do pH. Os autores obtiveram ponto de carga zero (PCZ) em pH 6,0, com predominância de cargas negativas na superfície do material à medida que o meio se tornava mais básico. Dessa forma, o controle do pH pode auxiliar no aumento

da capacidade sortiva (adsorção não específica) do resíduo, sobretudo para retenção de substâncias catiônicas como é o caso do referido corante.

Dada a forma de beneficiamento do minério e a própria presença de elementos potencialmente tóxicos no solo, é comum creditar ao resíduo características de material perigoso e de alta toxicidade. No entanto, com base nas concentrações obtidas no extrato de lixiviação e nos estados de oxidação dos elementos químicos (Al, Fe, Mn e Cr), o material avaliado por Segura *et al.* (2016) foi classificado como resíduo sólido não perigoso, de acordo com os critérios da NBR 10.004 (ABNT, 2004a). O rejeito amostrado na região de Mariana-MG foi classificado como não inerte, Classe IIA, em razão das concentrações de Fe e Mn nas amostras solubilizadas (IBAMA, 2015). Torna-se importante, portanto, avaliar adequadamente o rejeito de mineração e ponderar sobre os teores disponíveis e totais dos metais potencialmente tóxicos, sendo que o primeiro refere-se ao real potencial poluidor do resíduo.

Em vista das características apresentadas, superfície positivamente carregada, baixa CTC e alta concentração de óxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn, e com presença de elementos potencialmente tóxicos, pode-se avaliar as opções para aproveitamento seguro do rejeito, reduzindo o volume armazenado nas barragens e diminuindo o risco de contaminação das matrizes ambientais.

### 3.3. *Otimização do processo de beneficiamento e aproveitamento de rejeitos*

Nas últimas décadas, a destinação e o aproveitamento dos rejeitos da mineração foram assistidos por diversas questões, elenca-se algumas como as recentes tragédias envolvendo barragens, as revisões normativas decorrentes, o compromisso ambiental global, o modelo corporativo pautado no conceito ESG (*Environmental, Social and Governance*), a elevação nos custos das *commodities*, bem como a otimização do processo de beneficiamento (AGÊNCIA BRASIL, 2020; ANM, 2021). Dentre as iniciativas corporativas em parceria com o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), encontra-se o *Mining Hub*, “*uma iniciativa de Inovação Aberta que busca soluções para desafios comuns ao setor, integrando mineradoras, fornecedores, startups, pesquisadores e investidores, gerando oportunidades e conexões para diferentes players da mineração*” (MINING HUB, 2021).

Embora alguns dos fatores estimuladores sejam imputados sob pressão, ou mesmo como mecanismos estratégicos das empresas, o aproveitamento dos rejeitos em outras cadeias

produtivas apresenta efeitos positivos, incluindo a redução dos volumes armazenados nas barragens, a melhora da imagem corporativa e até geração de lucro com a comercialização do subproduto (OGE *et al.*, 2019). O planejamento com relação a geração de rejeitos envolve todo processo produtivo, partindo da tipologia de processamento do minério, haja visto que o beneficiamento a seco reduz drasticamente o consumo de água. No que tange aos resíduos do processo, com o avanço da tecnologia tornou-se possível recuperá-los, inclusive a drenagem ácida, com a utilização de processos hidrometalúrgicos (SILVA, 2010; MELLO *et al.*, 2019), e reinseri-los em outras cadeias produtivas, viabilizando, por exemplo, a transformação de rejeitos de minério de ferro em coprodutos da indústria cimentícia (GOMES *et al.*, 2017a; MAGALHÃES *et al.*, 2020; PROTASIO *et al.*, 2021; YILMAZ *et al.*, 2023).

Em virtude das perdas ocorridas no beneficiamento, uma parcela do minério de ferro é disposta juntamente com os resíduos. Em um compilado de estudos, Tang *et al.* (2019) indicaram que o teor de ferro nos rejeitos pode variar entre 8 a 12% de sua massa, podendo alcançar até 27%. Considerando o prejuízo pelas perdas, a necessidade de otimização do processo de extração e a possibilidade dos rejeitos servirem como fonte secundária de recursos, faz-se necessário a aplicação de métodos para recuperação e concentração do ferro extraído (LI *et al.*, 2010b). Atualmente, os principais mecanismos aplicados são separação gravimétrica, separação magnética e separação por flotação, além de técnicas associadas, como magnetização por calcinação seguida de separação magnética, considerada a mais eficiente dentre os métodos de recuperação de ferro a partir de rejeitos (ROCHA *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2010b; PASCOAL *et al.*, 2018; SUN *et al.*, 2020; YU *et al.*, 2020b).

Além do aumento da recuperação do minério de ferro, pode-se também aproveitar o rejeito. Carmignano *et al.* (2021) e Yilmaz *et al.* (2023), por exemplo, reportam que há aplicações de rejeitos de minério de ferro sendo avaliadas em diversos segmentos, a exemplo das áreas de construção e edificação, indústria cerâmica, indústria química, energia e meio ambiente, dentre outras. Diversas aplicações visando reciclagem e reuso têm sido estudadas, dentre elas materiais álcali ativados e soluções tecnológicas como, por exemplo, adsorventes, catalisadores, baterias, células de combustível, na confecção de massas asfálticas, cimento, concreto e produção de novos materiais (zeólitas, sílica mesoporosa, polímeros e nanoestruturas de carbono) (LI *et al.*, 2010a; KURANCHIE *et al.*, 2015; LUO *et al.*, 2016; KUMAR *et al.*, 2017; FREITAS *et al.*, 2019b; IZIDORO *et al.*, 2019; GUERREIRO *et al.*, 2020; GONG *et al.*, 2021; FIGUEIREDO *et al.*, 2021; LV *et al.*, 2021; MYMRIN *et al.*, 2021; WEI *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2023; ZHANG *et al.*, 2023).

Outra forma de uso do rejeito consiste na sua incorporação ao tratamento de resíduos sólidos. Castro e Silva *et al.* (2021) apresentam um compilado de estudos que reportam o aumento na produção de biogás e otimização da eficiência de processos de digestão anaeróbia de resíduos orgânicos por meio da adição de elementos potencialmente tóxicos de minerais ativos, oriundos, por exemplo, de rejeitos de minério. Segundo os autores, isto ocorre uma vez que esses químicos são essenciais ao crescimento e propagação dos microrganismos, dada a importância desses micronutrientes no sistema enzimático dos metanogênicos. Como comprovação, os autores avaliaram o uso do rejeito na digestão anaeróbia de esterco suíno e obtiveram bons resultados quanto à eficiência e custo energético na incorporação do subproduto.

Dentre as possibilidades citadas de aproveitamento dos rejeitos da mineração, ressalta-se o uso como sorventes ou na fabricação de materiais com capacidade sorbiva elevada. Pois, como discutido, ao mesmo tempo em que os rejeitos da mineração podem conter contaminantes, por outro lado, podem ser drenos pelo fato de possuírem em sua constituição, componentes do solo de origem (óxidos de Fe e Al, por exemplo). Assim, há potencial para emprego na remoção de poluentes, como verificaram autores como Giri, Das e Pradhan (2011), Dong *et al.* (2020) e Han *et al.* (2023).

A seguir, será discutido sobre a técnica de sorção aplicada a remoção de contaminantes de águas contaminadas e águas residuárias.

#### 3.4. Sorventes

Estudos envolvendo sorventes, materiais com capacidade adsorbtiva, adsorbtiva e de troca iônica, têm recebido enfoque em vista do baixo custo e da alta eficiência na retenção de contaminantes em matrizes ambientais (GONÇALVES *et al.*, 2021; RIBEIRO *et al.*, 2021; ESFANDIAR *et al.*, 2021; FARIAS, 2014). As técnicas envolvidas nessa tecnologia são a adsorção e absorção dos contaminantes, onde o analito de interesse pode ser retido na superfície do sorvente ou através da oclusão do solvente e soluto, seja na matriz, como também nos canais do sorvente (BEDIENT *et al.*, 1994; DUTRA, 2014; YAN *et al.*, 2021). Dessa forma, no processo de sorção, objetiva-se retirar uma espécie química (solvato) presente em solução (forma biodisponível e potencialmente tóxica) e torná-lo não disponível, podendo ocorrer adsorção, absorção e eventualmente precipitação (dependendo do material e pH) (SHI *et al.*, 2021; ZHAO *et al.*, 2020; SANTORO *et al.*, 2019).

Diversas são as interações moleculares atuantes na sorção: interações hidrofóbicas, interações eletrostáticas, forças de Van der Waals, interações  $\pi$ - $\pi$ , pontes cátion- $\pi$ , ligações de hidrogênio, ponte catiônica, complexação de superfície e preenchimento poroso (TORRES *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2021). Considerando uma combinação entre sorvato e partículas sólidas em que podem haver a atuação de forças físicas (fisissorção) e químicas (quimissorção), Melo *et al.* (2019) apontam o predomínio das forças de Van der Walls no processo adsorptivo entre o sorvente e o soluto.

Em ambientes aquáticos, Miranda *et al.* (2021) indicam que as interações entre elementos potencialmente tóxicos e sedimentos se dão, em um primeiro momento, através de adsorção e dessorção. Assim, torna-se essencial o entendimento da dinâmica envolvida entre particulados e sorvato dissolvidos, haja visto que com o aumento das concentrações de outros íons, como, por exemplo, o fósforo dissolvido, pode torná-los biodisponíveis naquele meio. Essa condição decorre da competição entre os sítios (adsorção competitiva) de adsorção, havendo redução da retenção de qualquer espécie iônica, individualmente, pelo aumento do número de espécies competidoras (MATOS; MATOS, 2017).

Nascimento *et al.* (2014) preconizam que o processo de adsorção é diretamente influenciado por dois fatores: condições operacionais/ambientais e a natureza de adsorvente e adsorvato. Para os autores, das características do adsorvente destacam-se carga e área superficiais, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material, enquanto que por parte do adsorvato, polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez/basicidade são aspectos relevantes. Em estudo acerca da influência de propriedades físico-químicas da superfície de biossorventes na adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , Pathirana *et al.* (2019) concluíram que os grupos funcionais acídicos atuam como propriedade chave na adsorção desses metais, com predominância do grupo carboxílico para  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , e do grupo lactônico para  $\text{Cd}^{2+}$ .

Outros fatores que também interferem na capacidade de sorção são o tempo de contato entre o sorvato e sorvente, condições de mistura, concentrações de ambos e fatores ambientais, como pH, temperatura, matéria orgânica dissolvida e forças iônicas (THOMAS *et al.*, 2020; TORRES *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2021; YAN *et al.*, 2021).

As principais aplicações ambientais de sorventes, reportadas em literatura, são no tratamento de água e de águas residuárias, ademais, para Janani *et al.* (2022), um bom adsorvente deve possuir as seguintes propriedades: alta capacidade de sorção; alta

seletividade; ser reciclável, sustentável (*eco-friendly*) e de baixo custo. Além de zeólitas, biocarvões, carvões ativados e argila, outros materiais também já foram avaliados como sorventes de fósforo e elementos potencialmente tóxicos em águas e águas residuárias diversas, como dolomitas, algas, biomassa de *Moringa oleifera*, cascas de ovo, resíduos de alto forno, lodo de tratamento de esgoto, rejeitos da mineração e seus subprodutos (LI *et al.*, 2019; SIRAJUDHEEN *et al.*, 2020; BITTAR, 2008; MELO *et al.*, 2019; SIQUEIRA *et al.*, 2020; RIBEIRO *et al.*, 2021; MATOS *et al.*, 2012; PENIDO *et al.*, 2019; PRAÇA; MOTA, 2019; HAN *et al.*, 2021).

Ao tratar efluente industrial contendo Cr, Katha *et al.* (2021) utilizaram cascas de ovo calcinadas e biocarvão de resíduos de chá como sorventes de baixo custo, obtendo remoções entre 68 a 100%. Feng *et al.* (2020), por sua vez, obtiveram remoção de até 87% de Pb a partir de biosorvente magnético constituído de óxido de ferro (III), alginato de sódio e L-cisteína. Já Zhang *et al.* (2021) aplicaram biocarvão enriquecido com fósforo objetivando a imobilização de cádmio no solo e alcançaram redução de 81% na biodisponibilidade do metal. Nielsen *et al.* (2011) avaliaram a remediação de solos contaminados por Cr e As utilizando lodo de estação de tratamento de água (lodo de ETA) enriquecido com ferro, e obtiveram reduções de 91 e 98%, respectivamente, nas concentrações dos elementos potencialmente tóxicos.

Outros trabalhos também avaliaram o potencial de remoção tanto de elementos potencialmente tóxicos quanto de fósforo utilizando sais de Fe, Al, Mg e Mn, em misturas com resíduos na fabricação de biocarvões/biochar, conforme descrito por Akgul *et al.* (2019) e por autores citados pelos mesmos, obtendo bons resultados. A adição de metais durante o processo de pirólise ou calcinação serve para ativação e modificação da superfície do material, elevando a capacidade de remoção de íons em solução (LEE; KIM; YOO, 2018; AKGUL *et al.*, 2019; DAD *et al.*, 2020; THOMAS *et al.*, 2020). Assim, como Fe, Mn e Al são elementos químicos presentes em grandes teores no solo e em resíduos de mineração, esses também podem contribuir na remoção de elementos potencialmente tóxicos.

Sob revisão de literatura dos adsorventes atualmente desenvolvidos, Janani *et al.* (2022) enfatizam a utilização de nanoadsorventes à base de sílica e de polímeros, e nanopartículas fabricadas com uso de Fe, Al e Mn, no tratamento de águas residuárias em virtude de propriedades específicas (grande área superficial, natureza altamente permeável, tamanho reduzido, solubilidade, reatividade e estabilidade), no entanto, alertam sobre a necessidade de estudos sobre produção industrial sob valores acessíveis e a gestão dos

resíduos com poluentes recuperados. Sendo os rejeitos de mineração, um problema para as mineradoras, esse custo pode ser menor do que o de obtenção de outros subprodutos industriais, aumentando a viabilidade de seu emprego.

Em relação à avaliação do rejeito de minério de ferro, Han *et al.* (2021) confeccionaram sorventes à base do referido resíduo, após tratamento químico, e verificaram capacidade de remoção de azul de metileno. Com a recuperação do ferro presente no rejeito, Giri, Das e Pradhan (2011) também reportam a possibilidade de uso em larga escala, para redução das concentrações de corantes. Dong *et al.* (2020) inclusive estudaram os principais mecanismos associados à redução da presença desses contaminantes pelo uso de derivados do rejeito de mineração, constando que a adsorção, pelo efeito sinérgico entre as pontes de hidrogênio e atração eletrostática, é o que mais contribui para a remoção. Bons resultados também foram obtidos produzindo biochar à base de palha de trigo e rejeito de mineração na remoção do azul de metileno (GAO *et al.*, 2022). Dada a promissoria da técnica, Han *et al.* (2022) fizeram um compilado citando aplicações de materiais confeccionados utilizando o resíduo na remediação da água, ar e solo, inclusive na remoção de elementos potencialmente tóxicos. Avaliando outros resíduos da minério de ferro (pellet e lama), Xu *et al.* (2022) e Sarkar, Sarkar e Biswas verificaram potencial também para remoção de elementos potencialmente tóxicos.

No entanto, observa-se que há carência de trabalhos empregando o rejeito *in natura*, ou seja, em sua forma natural (sem recuperação de metais ou uso na confecção de materiais) na remoção de contaminantes. Em face a sua similaridade com o lodo de ETA (quanto à presença de Fe e Al), frequentemente avaliado na remoção de fósforo e elementos potencialmente tóxicos (RAZALI; ZHAO; BRUEN, 2007), e a capacidade comprovada de óxidos de Fe e Al na remoção desses contaminantes, de corantes e outros contaminantes orgânicos (XIA *et al.*, 2017; GONG *et al.*, 2019; SINGH; CHAUDHARY; DEHIYA, 2021; LITTER, 2022; HERATH *et al.*, 2023), acredita-se que o rejeito de minério de ferro poderia ser um bom sorvente.

Diante dos avanços nas tecnologias de sorção, torna-se necessária a compreensão dos mecanismos que regem a mobilidade e a transformação dos elementos potencialmente tóxicos. Assim, no item a seguir serão apresentados os principais mecanismos responsáveis pela imobilização e retenção de elementos potencialmente tóxicos no solo.

### 3.5. *Mecanismos de retenção de elementos potencialmente tóxicos no solo*

Por definição, os elementos potencialmente tóxicos são contaminantes químicos não biodegradáveis e que tendem a se acumular nos organismos vivos, provocando distúrbios e doenças variadas (BARROS et al., 2009). Embora pequenas quantidades de alguns desses elementos sejam essenciais na manutenção das vias metabólicas, em grandes quantidades eles podem comprometer também a qualidade dos cursos hídricos receptores. O transporte desses elementos ocorre principalmente pelas águas, porém eles podem assumir diferentes formas químicas, podendo estar em solução, adsorvidos em superfícies, sob a forma de partículas orgânicas sólidas, incrustados no material cristalino detrítico, dentre outras (THEOPHILO, 2013). Associado à fácil dispersão desses elementos e os altos índices de toxicidade, a relativa facilidade de biomagnificação nas cadeias tróficas reforça a necessidade de estudos voltados a dinâmica de depuração desses elementos potencialmente tóxicos (NASCIMENTO, 2015).

Em áreas próximas das zonas de mineração, os subprodutos da atividade minerária (drenagem ácida e rejeitos) podem causar alteração nos processos químicos e biológicos que regem a solubilidade, disponibilidade biológica e mobilidade de elementos potencialmente tóxicos nas matrizes ambientais (GUILHERME *et al.*, 2005), afetando os meios físico, biótico e socioeconômico. A biodisponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos, e consequentemente, o risco de contaminação ambiental depende dos mecanismos de sorção, volatilização, degradação, precipitação, toxidez e bioacumulação que, por sua vez, são afetados por fatores como características do contaminante (solubilidade, afinidade pelos componentes do solo), pH, conteúdo de matéria orgânica, textura e estrutura do solo, CTC, tipo de cobertura vegetal, composição química, potencial de oxidação e redução, cloretos, além da presença de microplásticos (BUCH *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2021; YU *et al.*, 2020a).

Apesar da exposição prolongada aos elementos potencialmente tóxicos poder acarretar efeitos crônicos na biota do solo, microrganismos também podem atuar na imobilização desses compostos tóxicos através da biorremediação. Esse mecanismo pode ser influenciado por diversos fatores bióticos e abióticos adicionais, por exemplo, tipo e teor de água do solo, temperatura, potencial redox, processos bioquímicos, interações microrganismos/plantas, biodisponibilidade e concentração dos elementos potencialmente tóxicos, espécies microbianas presentes, predação, competição por nutrientes, dentre outros (ZHANG *et al.*, 2020a). Para o sucesso da biorremediação, porém, pode ser necessário adicionar compostos e aceptores de elétrons (bioestimulação) ou microrganismos específicos (bioaugmentação),

tornando complexa a sua adoção (AGNELLO *et al.*, 2016; RAIMONDO *et al.*, 2020; HASSAN *et al.*, 2020).

Plantas também podem ser utilizadas em áreas leve ou moderadamente contaminadas, na técnica denominada fitorremediação. Por mecanismos de fitoestimulação, fitoextração, fitovolatilização e fitoestabilização, as plantas possuem capacidade de extrair, conter ou imobilizar os elementos potencialmente tóxicos, além de influenciar e estimular a biorremediação microbiana. A limitação de aplicação, no entanto, se dá em razão da possível toxicidade às espécies, podendo causar inibição de crescimento das mesmas (GNANASUNDAR; RAJ, 2021).

Destacando os mecanismos de remoção que ocorrem no solo, cita-se a adsorção não específica e a adsorção específica. A primeira é influenciada pela densidade de cargas do solo que, por sua vez, depende da estrutura do solo e tipo de argila predominante (argilas 2:1, argilas 1:1 e oxi-hidróxidos de Fe e Al), pH e conteúdo de matéria orgânica, que afetam a CTC do solo e as ligações iônicas entre os íons e o complexo sortivo do solo. Já a adsorção específica ocorre por meio de ligações covalentes e, portanto, mais fortes, reduzindo a disponibilidade e a mobilidade de elementos potencialmente tóxicos. Solos mais intemperizados possuem maior quantidade de argilas não silicatadas (oxi-hidróxidos) e, conseqüentemente, têm adsorção específica mais pronunciada. Assim, na adsorção não específica, o mais importante na retenção no solo é a carga do contaminante, enquanto na “não específica”, o relevante é a interação (afinidade) entre o meio e o composto, não sendo dependente da carga e sim do contaminante (sendo específico) (MATOS *et al.*, 2012; MATOS; MATOS, 2017; SHI *et al.*, 2021).

Segundo Bradl (2003), comprovadamente a adsorção é o principal mecanismo de acumulação de elementos potencialmente tóxicos no solo. Porém é importante ponderar que ainda que a menor solubilidade (biodisponibilidade) e a maior retenção sejam conferidas a solos com pH elevado (de maior densidade de cargas negativas em solos carga dependentes), devem ser considerados outras variáveis como concentração e especiação do metal em questão, tempo de contato entre solução e solo, e proporção massa/solução, além do já discutido fator “tipo de solo” (SHI *et al.*, 2021).

As características (raio hidratado e valência) das espécies químicas em solução, por sua vez, interferem na maior afinidade ao complexo sortivo do solo, em série denominada liotrópica (MATOS; MATOS, 2017). Esse fator somado ao tipo de constituinte predominante

no solo/sorvente pode resultar em remoções superiores de alguns íons em relação a outros. Matos *et al.* (1999), por exemplo, verificaram o efeito da adsorção competitiva utilizando solução multiespécie de elementos potencialmente tóxicos em latossolos vermelho-amarelo, tendo adsorção preferencial de Pb, seguido do Cu, Cd e Zn. Embora na goethita (óxido de Fe) e em óxidos amorfos de Al haja a atração de  $Cu > Pb > Zn > Cd$ , essa sequência pode se alterar dependendo da composição do meio (MATOS; MATOS, 2017). Conseqüentemente, faz-se necessário avaliar a competitividade entre os sítios de ligação iônica nos processos de sorção e dessorção, visto que tal competição sortiva nos sítios do solo apresenta grande importância na dinâmica desses contaminantes (COVELO *et al.*, 2007; SELIM, 2013). Desta forma, por meio da competição, Shi *et al.* (2021) ressaltam que diferentes metais no mesmo meio, sob variadas concentrações, possuem capacidade de influenciar na sorção de íons.

Dada a especificidade dos grupos funcionais de superfície de materiais carbonáceos agregados aos solos, Penido *et al.* (2019) e Busch *et al.* (2021) reportam que solos com elevados teores de matéria orgânica tendem a apresentar menor biodisponibilidade e toxicidade por contaminantes, conseqüentemente, maior capacidade de reter metais. Isso ocorre, pois além da adsorção, a matéria orgânica ainda contribui com a complexação e quelação desses contaminantes (BUCH *et al.*, 2021; MATOS; MATOS, 2017; SHI *et al.*, 2021). A remoção no solo também ocorre por precipitação, com formação de sais de elementos potencialmente tóxicos na presença de ânions como sulfetos (em ambiente redutor) e/ou em meio alcalino, sendo dependentes do potencial redox e do pH do solo (MATOS; MATOS, 2017; YAN *et al.*, 2021; SHI *et al.*, 2021).

Para fins de classificação, Vega, Covelo e Andrade (2006) consideram o coeficiente de distribuição ( $K_d$ ), parâmetro de ajuste de equação do modelo linear de isoterma de sorção, importante ferramenta na avaliação da mobilidade dos metais concorrentes no solo e em sorventes, sendo esse obtido através da relação entre a concentração do elemento na fase sólida em relação à concentração do mesmo na fase líquida. Quanto maior o seu valor, menor é a mobilidade do contaminante, e, conseqüentemente, também são menores os riscos de contaminação por esse poluente em questão (MATOS; MATOS, 2017). Dessa forma, esse e outros coeficientes de ensaios de equilíbrio em lote, como  $K_F$  (isoterma de Freundlich),  $K_T$  (Isoterma de Temkin) e  $K_{Lg}$  (isoterma de Langmuir), além do fator de Retardamento (R) do ensaio de curva de eluição podem ser utilizados na avaliação da capacidade de sorção (MATOS *et al.*, 1999; AZEVEDO *et al.*, 2005; MATOS; MATOS, 2017; ALMEIDA *et al.*, 2018; DAD *et al.*, 2020).

Almeida *et al.* (2018), por exemplo, avaliaram o potencial sortivo dos rejeitos de minério de ferro de Mariana/MG na sorção de azul de metileno, substância catiônica que simula a presença de elementos potencialmente tóxicos em termos de carga, e observaram baixa CTC e, ainda assim, moderada capacidade de adsorção do material, em um processo endotérmico e espontâneo, cuja cinética seguiu o modelo de pseudo segunda ordem. Dessa forma, outros mecanismos, além da adsorção não específica, devem estar envolvidos na sorção pelo rejeito de mineração, podendo ser relacionado à presença de óxidos de Fe, Al e Mn (COSTA *et al.*, 2021).

Com base no apresentado, enxerga-se potencial de aproveitamento do rejeito de mineração, sobretudo o resultante na exploração de minério de ferro, para diferentes finalidades, como na produção de materiais da construção civil; fabricação de massa asfáltica; na recuperação de metais de interesse; e na remoção de contaminantes (objeto de estudo do presente trabalho). Como consequência, o antes indesejável resíduo produzido poderia passar a ser visto como potencial de comercialização, em caso semelhante, por exemplo, à da escória de alto forno. Diante da observação da possibilidade de uso do subproduto da produção de aço para base de estradas (GAO *et al.*, 2021), retenção de contaminantes e emprego no tratamento de esgotos (MATOS *et al.*, 2021; GUPTA *et al.*, 1997), na remoção de contaminantes (ZHANG *et al.*, 2020b; CHEN *et al.*, 2022; SHI *et al.*, 2022), uso na construção civil (ÖZBAY; ERDEMİR; DURMUŞ, 2016; JIANG *et al.*, 2018; BRAND; FANIJO, 2020), condicionamento e nutrição de solos (FISHER; BARRON, 2019; NAIDU; SHERIDAN; VAN DYK, 2020; O'CONNOR *et al.*, 2021), entre outros, esse passou a ser um ativo para as aciarias, gerando recursos financeiros, além de benefícios ambientais.

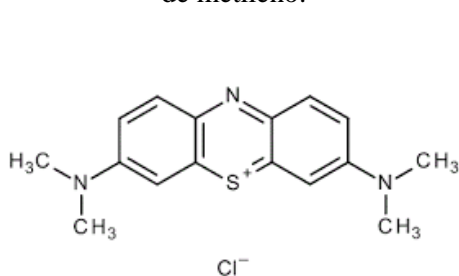
### 3.6. Corantes

Atualmente, variados corantes são utilizados para conferir cor aos produtos de segmentos industriais como indústria têxtil, de papel, impressão, tapeçaria, plástico, alimentos e cosméticos, dentre outras. Embora confirmam destaque em virtude de suas cores marcantes, estes compostos, em geral, não são eficientemente removidos nas estações de tratamentos de efluentes industriais e, portanto, permanecem nos resíduos e efluentes que alcançam corpos hídricos, gerando passivos ambientais tais como diminuição da penetração da luz em ambientes aquáticos, toxicidade devido à presença de metais tóxicos e compostos aromáticos, além de serem carcinogênicos, pois muitos têm como base o elemento cromo (YAGUB *et al.*, 2014).

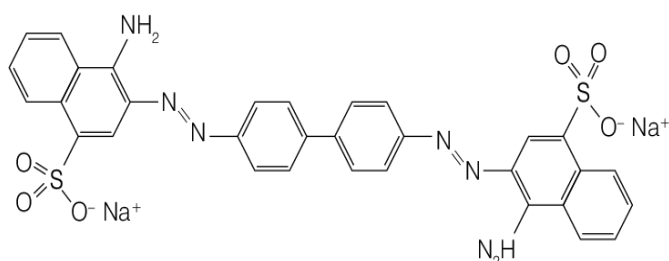
Em virtude da diversificada gama de corantes disponíveis, muitas são as formas de se classificar os corantes comerciais. Estes compostos podem ser classificados em termos de estrutura, cor, métodos de aplicação e com base na carga das suas partículas após dissolução. Dentre essa última classificação, existem os corantes catiônicos (corantes básicos protonados quando em solução aquosa), os corantes aniônicos (corantes reativos que apresentam carga negativa em ambiente aquoso), e os corantes não iônicos, também denominados corantes dispersos (FONTES).

No presente trabalho será dado enfoque a dois corantes específicos, um desses catiônico, o azul de metileno, e outro aniônico, o vermelho do congo. Nas Figuras 1 e 2 estão apresentadas as estruturas moleculares dos referidos corantes.

**Figura 1.** Estrutura molecular do azul de metileno.



**Figura 2.** Estrutura molecular do vermelho do congo.



Fonte: Research Gate (2023).

Também identificado pelo nome Azul Básico 9, o corante azul de metileno é um corante orgânico heteroaromático, catiônico, inodoro, com alta solubilidade em água, massa molecular de  $319,85 \text{ g mol}^{-1}$  e carga positiva descentralizada, existindo sob quatro formas em soluções aquosas. Em soluções de concentração inferior a  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , a forma de monômero ( $\text{MBH}^+$ ) é a existente, enquanto que na faixa de concentração de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  a  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , coexistem monômeros e dímeros ( $(\text{MBH}^+)_2$ ). Na faixa de concentração entre  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , ocorre uma mistura de dímeros e trímeros ( $(\text{MBH}^+)_3$ ), e a partir de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , o azul de metileno existe praticamente na forma de trímeros. Além dessas formas, o azul de metileno pode se apresentar ainda sob a forma de monômero protonado ( $\text{MBH}^{2+}$ ) (SILVA, 2005). Segundo Dotto *et al.* (2015), o pKa do azul de metileno é em torno de 5,6, seu ponto de fusão  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , e seu diâmetro de molécula em torno de  $8 \text{ \AA}$  (LIMA *et al.*, 2020).

O vermelho do congo, por sua vez, é um corante aniônico, anfifílico, que se trata de um diazo secundário, e possui massa molecular de  $696,66 \text{ g mol}^{-1}$ . Embora apresente boa solubilidade em água, esta é melhor em solventes orgânicos, tais como o etanol. Seu pKa é em torno de 4,5 (SWAN; ZAINI, 2019), assim, em soluções aquosas com pH abaixo de 3, o vermelho do congo se apresenta sob coloração azulada, e entre 3 e 4,5, fúcsia, atuando como um bom indicador de pH. Diferentemente do azul de metileno que não é tóxico, o vermelho do congo apresenta toxicidade aguda, não sendo muito utilizado atualmente, a não ser em testes de bancada, contrastes e tingimento de seda. Seu ponto de fusão é de  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  e o diâmetro de sua molécula de aproximadamente  $21 \text{ \AA}$  (VASCONCELOS, 2019).

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. Caracterização do rejeito e do solo

O rejeito de minério de ferro foi coletado na área de uma mineradora situada no Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais, e transportado até a Universidade Federal de Lavras (UFLA) para homogeneização prévia às análises. A escolha do rejeito a ser utilizado foi determinada após avaliações de diferentes lotes e análises estatísticas para a indicação de um material que fosse representativo. Em relação ao solo, também caracterizado nessa avaliação, esse foi amostrado em área da mineradora através de coletas em vários pontos, procedido de homogeneização e composição da amostra composta, obtendo representatividade do local de exploração de minério.

As massas específicas das partículas do rejeito e do solo foram determinadas no Departamento de Engenharia Ambiental (DAM) da UFLA, conforme metodologia descrita em Matos (2012), com uso de balão volumétrico e álcool (massa específica de partículas), onde após pesados 20 g de material seco em estufa, estes eram transferidos para balões de 50 mL com o auxílio de um funil. Posteriormente, adicionou-se álcool etílico até cobrir as amostras, agitando-se bem para eliminação das bolhas de ar, e deixando em repouso por meia hora. Por fim, prosseguiu-se com a completude do volume do balão, anotando-se o volume de álcool gasto e inserindo-o na Equação 1:

$$D_p [\text{g cm}^{-3}] = \frac{\text{massa de amostra [g]}}{(\text{Volume total do balão} - \text{Volume de álcool utilizado}) [\text{mL}]} \quad (1)$$

Já a avaliação do tamanho das partículas ocorreu via microscopia eletrônica de varredura por transmissão (CARMIGNANO *et al.*, 2021) e foi realizada utilizando a infraestrutura do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras (UFLA). A análise de fisissorção de nitrogênio (Análise de “Adsorção de Gás” ou “Análise BET”), para determinação da área superficial específica dos poros do solo e do rejeito, foi feita no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), utilizando da metodologia de adsorção de gás nitrogênio.

A análise textural do rejeito de minério de ferro e do solo da região foi realizada por técnicos do departamento de Ciência do Solo da UFLA, especificamente do laboratório de Física do Solo, conforme método de Bouyoucos, reconhecido também como método do densímetro (TEIXEIRA *et al.*, 2017).

A caracterização físico-química e química dos materiais analisados englobou, dentre outras análises, a determinação de pH (H<sub>2</sub>O e KCl), para avaliação do predomínio de cargas positivas ou negativas; condutividade elétrica (CE), acidez potencial, cátions trocáveis, fósforo e nitrogênio, que foram realizadas em conjunto nos laboratórios de Águas Residuárias e Reuso do DAM e no Departamento de Ciência do Solo (DCS).

A condutividade elétrica (CE) e o pH foram determinados conforme metodologia descrita por Santos (2018), utilizando-se a proporção de 1:2,5 (massa/volume) e realizados em triplicata. Inicialmente as soluções com as amostras ficaram em agitação por meia hora a baixa velocidade, seguido de repouso (30 min), centrifugação e filtragem para separação do extrato líquido. Após tais processos as amostras foram encaminhadas para as medições de pH e condutividade elétrica.

Os teores de sólidos foram avaliados conforme metodologia descrita por Bezerra (2017), que teve como base o método ABNT NBR 9939/2011, por secagem em estufa. Assim, utilizando-se balança analítica, foram determinadas primeiramente as massas iniciais das amostras úmidas e, após secagem a 110°C, até a constância de massa, determinadas as massas secas das amostras. Após a determinação destas massas iniciais e finais, calculou-se o teor de umidade (%), conforme Equação 2. Já o teor de sólidos foi obtido pela Equação 3.

$$U [\%] = \frac{\text{Massa}_{\text{Inicial}} - \text{Massa}_{\text{Final}}}{\text{Massa}_{\text{Final}}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Sólidos} [\%] = 100 - U [\%] \quad (3)$$

Para a definição do ponto de carga zero (PCZ) do rejeito, utilizou-se o método indireto de KCl conforme metodologia da EMBRAPA para solos (TEIXEIRA *et al.*, 2017), procedimento que também ocorreu no Laboratório de Águas Residuárias do DAM da UFLA, sendo o cálculo realizado com base na Equação 4.

$$PCZ = pH\ KCl - \Delta pH = 2\ pH\ KCl - pH\ H_2O \quad (4)$$

A composição química foi avaliada pela técnica de Espectroscopia por energia dispersiva (EDS), no departamento de Fitopatologia da UFLA. A análise de nitrogênio foi realizada pelo método Kjeldahl, conforme metodologia para solos (TEIXEIRA *et al.*, 2017). Outras análises complementares do rejeito e solo, como a capacidade de troca catiônica (CTC) efetiva (determinação no pH da amostra, t) e potencial (à pH 7,0, T), teor de matéria orgânica e fertilidade, acidez potencial, cátions trocáveis e fósforo, foram realizadas no Laboratório de Fertilidade de Solos, do DCS da UFLA, por técnicos autorizados. Com base nessas determinações, também se calculou a saturação por bases (V), que é a soma de bases (soma dos teores de cátions trocáveis, exceto  $H^+$  e  $Al^{3+}$ ) dividido pela CTC potencial (FONTES).

As técnicas utilizadas para as análises supracitadas foram: extração Mehlich 1 para fósforo (MUMBACH *et al.*, 2018); combustão úmida pelo método Dakota do Sul modificado (Oxidação:  $Na_2Cr_2O_7\ 4N + H_2SO_4\ 10N$ ) para matéria orgânica (CAMPOS, 2011); extração pelo método do pH SMP para acidez potencial (ALMEIDA JÚNIOR; NASCIMENTO; BARROS, 2015); extração via KCl 1 mol  $L^{-1}$  para cátions trocáveis (TEIXEIRA *et al.*, 2017); CTC e fertilidade foram determinados via manual de métodos para análise de solos da EMBRAPA (TEIXEIRA *et al.*, 2017).

A caracterização mineralógica, por sua vez, foi realizada no Laboratório de Mineralogia do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa (UFV) pelo método de difração de raios-X (DRX), conforme metodologia descrita por Raimondi (2014). Todas as análises elencadas anteriormente foram executadas com o rejeito e o solo já destorroados e peneirados em peneira 16 mesh (1 mm).

Para classificação do rejeito conforme a NBR 10.004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), realizou-se os ensaios de solubilização e lixiviação (BRASIL,

2004a). Para esse propósito, 250 g do material destorroado foram colocados em 1 L de água para solubilizar possíveis contaminantes, como descrito na NBR 10.005 (BRASIL, 2004c); e outros 100 g foram imersos em solução ácida de ácido acético glacial e hidróxido de sódio, como preconizado no ensaio SW-846 método 1311 (USEPA, 1994) e na NBR 10.006 (BRASIL, 2004b). Após obtidos os extratos, o pH foi corrigido a 2,0 com a aplicação de HNO<sub>3</sub>, e então foram armazenados a 4°C até serem encaminhados à etapa de espectrometria de plasma (USEPA, 2007). Utilizando os parâmetros do padrão de potabilidade de água, presentes na Portaria GM/MS N° 888/2021 (BRASIL, 2021), e os limites apresentados na NBR 10.004, compararam-se os valores obtidos nos extratos de solubilização e lixiviação (análise química feita no DCS), respectivamente, classificando em Resíduos Perigosos (Classe I), Não Perigosos e Não Inertes (Classe IIA) ou Não Perigosos e Inertes (Classe IIB).

E por fim, fez-se ainda a avaliação do poder de neutralização (PN) do resíduo, utilizando 1 g de rejeito de mineração imerso em 50 mL de ácido forte (ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>), conforme detalhamento apresentado em Matos (2015). As vidrarias foram aquecidas em chapa quente até o ponto de fervura e cinco minutos após esse evento, as amostras foram retiradas do aquecimento, resfriadas e tituladas com hidróxido de sódio 1 mol L<sup>-1</sup> até que o pH atingisse o valor 7,0 (neutralidade).

#### 4.2. *Ensaio de sorção com corantes*

A adsorção dos contaminantes (ensaio com azul de metileno e vermelho do congo) foi avaliada na faixa de pH de 3-10, temperatura de 25°C, com diferentes doses de solução de 50, 100, 200, 300, 400 e 500 µmol L<sup>-1</sup>, e tempos de contato de 24 e 48 horas, conforme descrito por Almeida *et al.* (2018). A capacidade de sorção (mg g<sup>-1</sup>) dos tratamentos foi comparada por meio do teste de Kruskal Wallis (três ou mais grupos), teste não paramétrico de comparação de dados não pareados (dois grupos independentes).

Os ensaios de sorção ocorreram pela adição de 0,25 g de rejeito a um erlenmeyer (Figura 3) contendo 24 mL de solução de fundo (NaCl 15 mmol L<sup>-1</sup>), seguida da pipetagem de 1 mL do referido corante. A solução de fundo foi utilizada tendo em vista a manutenção da força iônica da solução, evitando que as alterações de pH e concentração de sorvato influenciassem nas condições de reação junto ao sorvente. As vidrarias foram, então, tampadas com filme de PVC e levadas à incubadora refrigerada shaker Solab SL-221 (150 rpm e 25°C), conforme Figura 4, permanecendo durante os tempos de contato descritos. Após

realização da agitação das soluções, uma alíquota de 5 mL foi coletada de cada erlenmeyer, sendo essa centrifugada por 20 minutos e 3000 rpm, utilizando a centrífuga Macro Max 80-2B. Posteriormente, o teor de corante das alíquotas foi determinado por espectrofotometria na região do visível (azul 666 nm e vermelho 520 nm). Tais ensaios foram realizados em quadruplicata.

Para cada um dos corantes foi elaborada uma curva de calibração de 0 a 500  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , a partir da qual, com base na absorbância obtida para cada amostra, era quantificada a concentração. A equação utilizada para o azul de metileno foi  $y = 63,17 \cdot x$ , com  $R^2$  de 0,9862, e para o vermelho do congo, a equação foi  $y = 57,099 \cdot x$ , com  $R^2$  igual a 0,9903. Utilizando das concentrações obtidas, calculou-se a eficiência da adsorção (Equação 5), e a capacidade adsortiva (Equação 6) em cada condição avaliada. Nas Figuras 5 e 6 é possível verificar as concentrações de 50 a 500  $\mu\text{mol L}^{-1}$  dos corantes, utilizadas para elaborar a curva de calibração. Através da Equação 7, calculou-se a capacidade adsortiva tendo em vista apenas o teor de argila presente no rejeito em uma relação massa/massa.

$$\text{Eficiência [\%]} = \frac{C_{\text{Inicial}} - C_{\text{Final}}}{C_{\text{Inicial}}} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{Cap. adsortiva [mg g}^{-1}\text{]} = \frac{(C_{\text{Inicial}} - C_{\text{Final}}) [\mu\text{mol L}^{-1}] \times \text{Volume [L]} \times \text{Peso molecular [g mol}^{-1}\text{]}}{\text{Massa [g]} \times 1000} \quad (6)$$

$$\text{Cap. adsortiva por grama de argila [mg g}^{-1}\text{]} = \frac{\text{Capacidade adsortiva [mg g}^{-1}\text{]}}{\text{Teor de argila [\%]}} \quad (7)$$

O estudo da cinética de adsorção foi avaliado perante os resultados das soluções corantes de 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  sob pH 6,5, aplicando os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich. No estudo da cinética foram utilizados tempos de contato de 0,5; 1; 3; 6; 12; 24; 48 e 72 horas. A metodologia empregada foi baseada nos trabalhos reportados por Almeida *et al.* (2018).

Ainda com base no estudo supracitado, foram elaboradas isotermas de sorção para verificar qual dos modelos de isotermas reportados em literatura se ajustavam melhor aos dados obtidos. Para tal, as concentrações utilizadas para elaboração das isotermas foram 0, 50, 100, 200, 300, 400 e 500  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , em pH 6,5, e, à título de comparação, os modelos de isotermas utilizados foram SIPS, Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

**Figura 3.** Pesagem do rejeito de minério de ferro.



**Figura 4.** Vidrarias contendo corantes na incubadora.



**Figura 5.** Concentrações de 50 a 500  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de azul de metileno.



**Figura 6.** Concentrações de 50 a 500  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de vermelho do congo.



Fonte: Do Autor (2023).

#### 4.3. *Ensaio de sorção com elementos potencialmente tóxicos*

Para a definição dos elementos potencialmente tóxicos (EPTs) a serem investigados no processo de adsorção, foram utilizados artigos desenvolvidos na avaliação da qualidade de água dos mananciais afetados, bem com a utilização de dados obtidos no Hidroweb da ANA (Agência Nacional das Águas) de áreas próximas a regiões mineradoras e/ou parques industriais.

Os dados foram compilados e comparados com a Resolução COPAM 08/2022 (MINAS GERAIS, 2022), avaliando o IT (Índice de Toxicidade), que leva em conta a relação entre os valores encontrados e os parâmetros estabelecidos na legislação. A análise da possível remoção desses contaminantes pelo rejeito, pode indicar que esse resíduo é mais drenado do que fonte do mesmo, podendo ser utilizado na própria redução das concentrações que seriam lançadas em cursos d'água em águas residuárias que não tiveram o adequado tratamento. Ademais, sugeriria que outras fontes poderiam ser mais importantes na contaminação de cursos d'água do que o próprio rejeito.

Os EPTs escolhidos para avaliação do potencial de sorção conforme detalhado anteriormente, foram Mn, Pb e As, e os reagentes utilizados foram sulfato de manganês, nitrato de chumbo e arsenato de sódio, respectivamente, para fornecimento dos referidos contaminantes. Com base na análise preliminar do sorvente, o pH escolhido foi 6,5 (PCZ) para que o mesmo não apresentasse afinidade de cargas, e simulasse uma condição próxima ao que poderia ser observada em um curso d'água. Assim como nos ensaios com os corantes, também foi utilizada solução de fundo NaCl 15 mmol L<sup>-1</sup> para manter estável a força iônica da amostra.

Assim como nos ensaios com corantes, a relação adsorvente:solução foi de 1:100, porém, diferentemente dos anteriores, os ensaios com os EPTs foram realizados em triplicata com concentração inicial de 50 µmol<sub>c</sub> L<sup>-1</sup>. As amostras passaram por agitação a 150 rpm em incubadora refrigerada shaker Solab SL-221, sob temperatura de 25°C e tempo de 48 horas, e foram posteriormente filtradas em membrana de 0,45 µm de diâmetro de poro. O material filtrado foi então levado para leitura no equipamento ICP-OES, cujo método é a espectrometria de plasma (USEPA, 2007).

Haja vista que as concentrações no ICP-OES foram determinadas em mg L<sup>-1</sup>, o cálculo da capacidade adsortiva foi simplificado em relação à Equação 6, destinada à determinação da capacidade adsortiva dos corantes. Assim, a eficiência de adsorção foi obtida através da Equação 8, e a capacidade adsortiva dos EPTs foi obtida com base na Equação 9. Para o cálculo do coeficiente de distribuição (K<sub>d</sub>) faz-se necessário entender os componentes da operação: fase sólida e fase líquida. A fase sólida é compreendida como a capacidade adsorvida pelo sorvente, enquanto a fase líquida diz respeito à concentração de soluto remanescente na amostra. Com isso, os valores de K<sub>d</sub> foram calculados pela equação 10.

$$\text{Eficiência [\%]} = \frac{C_{\text{Branco}} - C_{\text{Final}}}{C_{\text{Inicial}}} \times 100 \quad (8)$$

$$\text{Cap. adsortiva elementos-traa [mg g}^{-1}] = \frac{(C_{\text{Branco}} - C_{\text{Final}}) [\text{mg L}^{-1}] \times \text{Volume [L]}}{\text{Massa [g]}} \quad (9)$$

$$\text{Coeficiente de distribuição - K}_d [\text{L kg}^{-1}] = \frac{(C_{\text{Inicial}} - C_{\text{Final}}) [\text{mg L}^{-1}] \times \text{Volume [L]}}{C_{\text{Final}} \times 1000} \quad (10)$$

Os resultados foram submetidos ao teste estatístico de Kruskal-Wallis, ao nível de significância de 5%, para avaliação se houve diferença estatística entre as adsorções dos elementos (Mn, Pb e As) avaliados.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização dos materiais

#### 5.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na etapa de caracterização foram avaliados dois materiais, o rejeito de mineração e o solo do entorno da barragem de acumulação de rejeitos, analisados para efeitos comparativos. Com base no MEV, foi possível verificar que ambos os materiais avaliados são heterogêneos, não porosos e apresentam distribuição diversa de tamanho de partículas, não havendo homogeneidade quanto a forma e tamanho dos grãos, especialmente no solo.

As constatações sobre a baixa porosidade do rejeito de minério de ferro corroboram o trabalho de Silva *et al.* (2021), especialmente no que diz respeito à redução da porosidade em virtude da presença de óxidos de ferro e da grande quantidade de areia, e, conseqüentemente quartzo, que compõem o material. Assim, apesar dos óxidos de Fe e Al serem agentes cimentantes e flocculantes (MATOS *et al.*, 2001; MATOS; MATOS, 2017), garantindo boa capacidade de drenagem a solos argilosos de regiões tropicais (DELGADO, 2012; PIEROZAN *et al.*, 2023), não proporcionaram benefícios em termos de porosidade do material. Por conseguinte, nos teores apresentados (em termos de proporção em relação aos demais componentes) no rejeito e após a desestruturação do solo para beneficiamento do minério, poderia haver prejuízo físico de sua adição ao solo (se praticado sem qualquer critério) (CAMPOS, 2010; FABIENNE; BOURRIÉ, 2023).

Conseqüentemente, também há restrições para a produção agrícola em solos que receberam quantidades expressivas de rejeitos de minério de ferro, como observado por Souza (2016) e por Cele e Maboeta (2016), não sendo de interesse o seu aproveitamento como condicionador de solos. Por outro lado, a menor retenção de água e menor porosidade tornam o rejeito propício para emprego na indústria cimentícia, cerâmica e base de estradas, e mesmo para obras geotécnicas (STABNIKOV; IVANOV, 2017; YUSUF; SLIM; UCHECHUKWU, 2016; CARMIGNANO *et al.*, 2021).

Nos tópicos a seguir será apresentada a análise textural do material e que confirma a textura arenosa do mesmo. No que diz respeito ao tamanho das partículas do rejeito, foram observados grãos na faixa de 50-200  $\mu\text{m}$  de diâmetro, porém algumas partículas até 500  $\mu\text{m}$  também foram identificadas. Segundo Carmignano *et al.* (2021), partículas desse tamanho ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) são encontradas em rejeitos de areia grossa, podendo ser observados grãos de até 1000  $\mu\text{m}$ . O solo, por sua vez, apresentou diâmetro de grãos na faixa de 200-500  $\mu\text{m}$ .

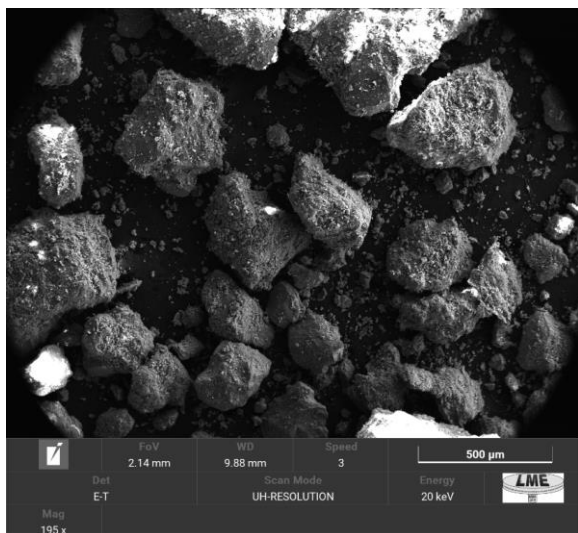
Na Figura 7 verifica-se a disposição das amostras de solo, rejeito e outros materiais, após banho de ouro e de carbono para análise de MEV. Na Figura 8 é possível verificar a distribuição e a heterogeneidade dos grãos de solo em uma das regiões do *stub* (suporte onde são fixadas as amostras no equipamento de MEV), ao passo que na Figura 9 verifica-se a impregnação de partículas aos grãos. Já nas Figuras 10 e 11, pode-se identificar a distribuição dos pequenos grãos de rejeito em uma porção do *stub*, isto é, quando comparados aos grãos de solo, os grãos de rejeito aparentam ser de menor diâmetro e distribuição mais homogênea. As Figuras 12 e 13, por sua vez, ilustram a forma e impregnação de partículas no rejeito, salientando-se na Figura 13 as superfícies não porosas do rejeito.

**Figura 7.** Suportes de amostras (*stubs*) após banho de ouro e carbono pré-MEV.

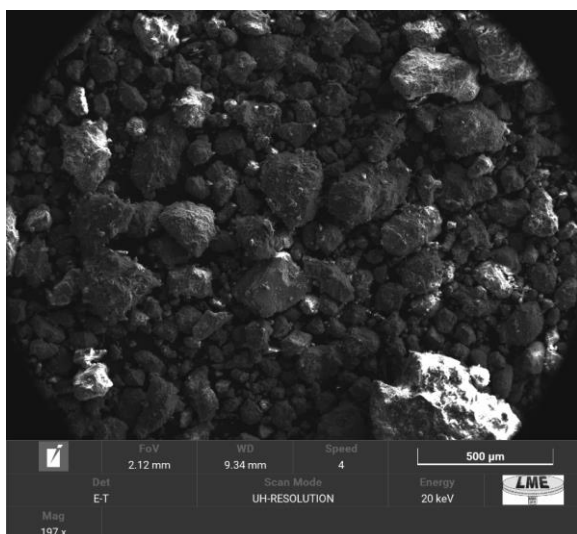


Fonte: Do Autor (2023).

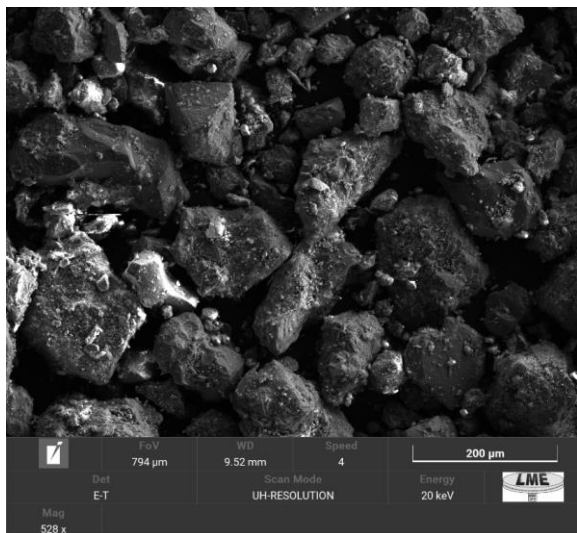
**Figura 8.** Distribuição dos grãos de solo.



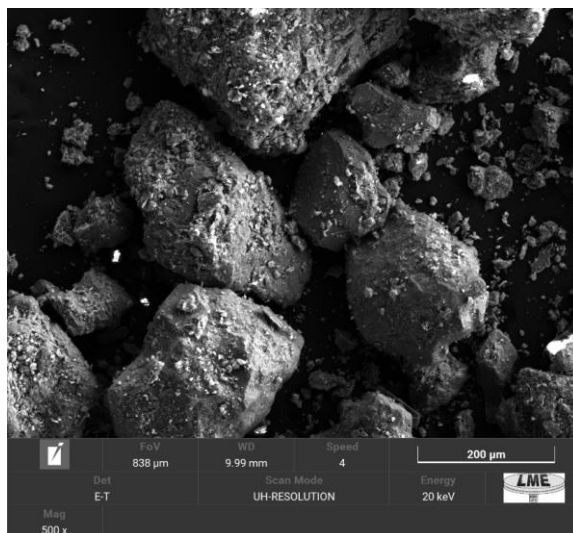
**Figura 10.** Distribuição dos grãos de rejeito.



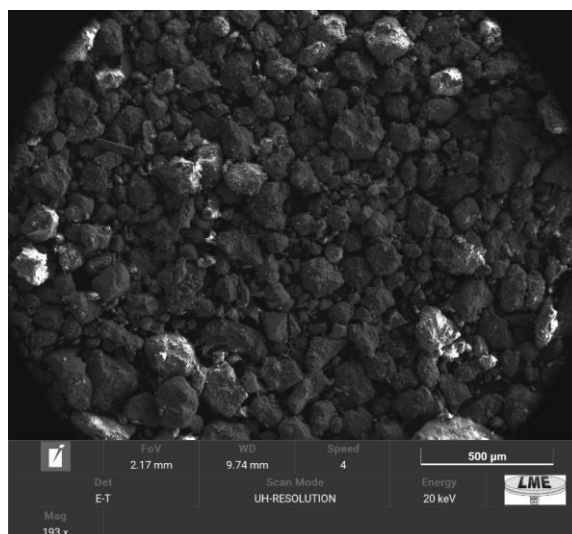
**Figura 12.** Impregnação do rejeito.



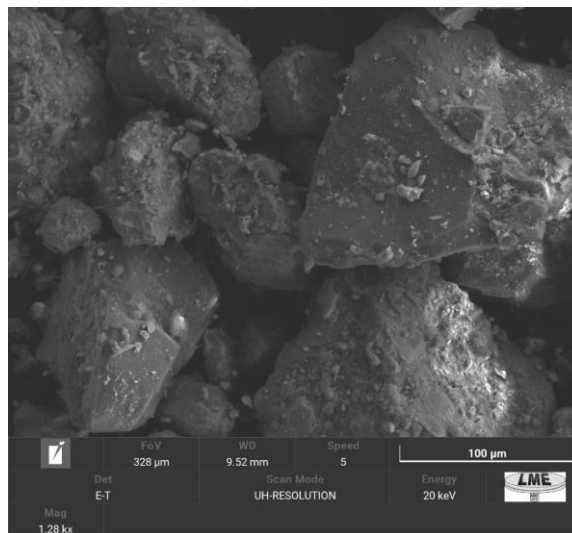
**Figura 9.** Impregnação de partículas ao solo.



**Figura 11.** Diâmetro reduzido dos grãos de rejeito.



**Figura 13.** Partículas aderidas à superfície do rejeito.



### 5.1.2. Ensaio de Fisissorção de Nitrogênio (BET)

Com base no ensaio realizado com sorção de gás nitrogênio, pela equação BET foi possível identificar que a área superficial dos grãos de rejeito foi maior que as do solo. Enquanto a área superficial específica do rejeito foi de  $22,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , a do solo foi de  $16,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , dado o menor diâmetro das partículas do subproduto da exploração de minério de ferro. O resultado sugere que esse material apresenta maior potencial de uso em ensaios com corantes, conforme esses que foram feitos e reportados a seguir.

Para efeito de comparação com rejeitos de minério de ferro *in natura*, sem tratamento ou modificação, Puiatti *et al.* (2021) obtiveram área superficial específica de  $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  em seu estudo, isto é, área 82% menor do que no presente trabalho. Os resultados foram ainda superiores aos de outros rejeitos de mineração analisados por Han *et al.* (2016) e Dong *et al.* (2020), que obtiveram valores de  $8,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $6,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Augusto *et al.* (2018), por sua vez, obtiveram área superficial específica dos grãos inferior a  $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Destaca-se que apesar da diferença entre os resultados obtidos e os reportados em literatura, não é possível comparar representativamente os materiais uma vez que tal condição está vinculada tanto à variabilidade do material em seu local de coleta, quanto à própria composição do mesmo. Assim, quando comparados aos demais materiais, solo e rejeito apresentaram maior área superficial específica, no entanto, a representatividade dessa comparação é limitada pelas características e condições de obtenção dos materiais.

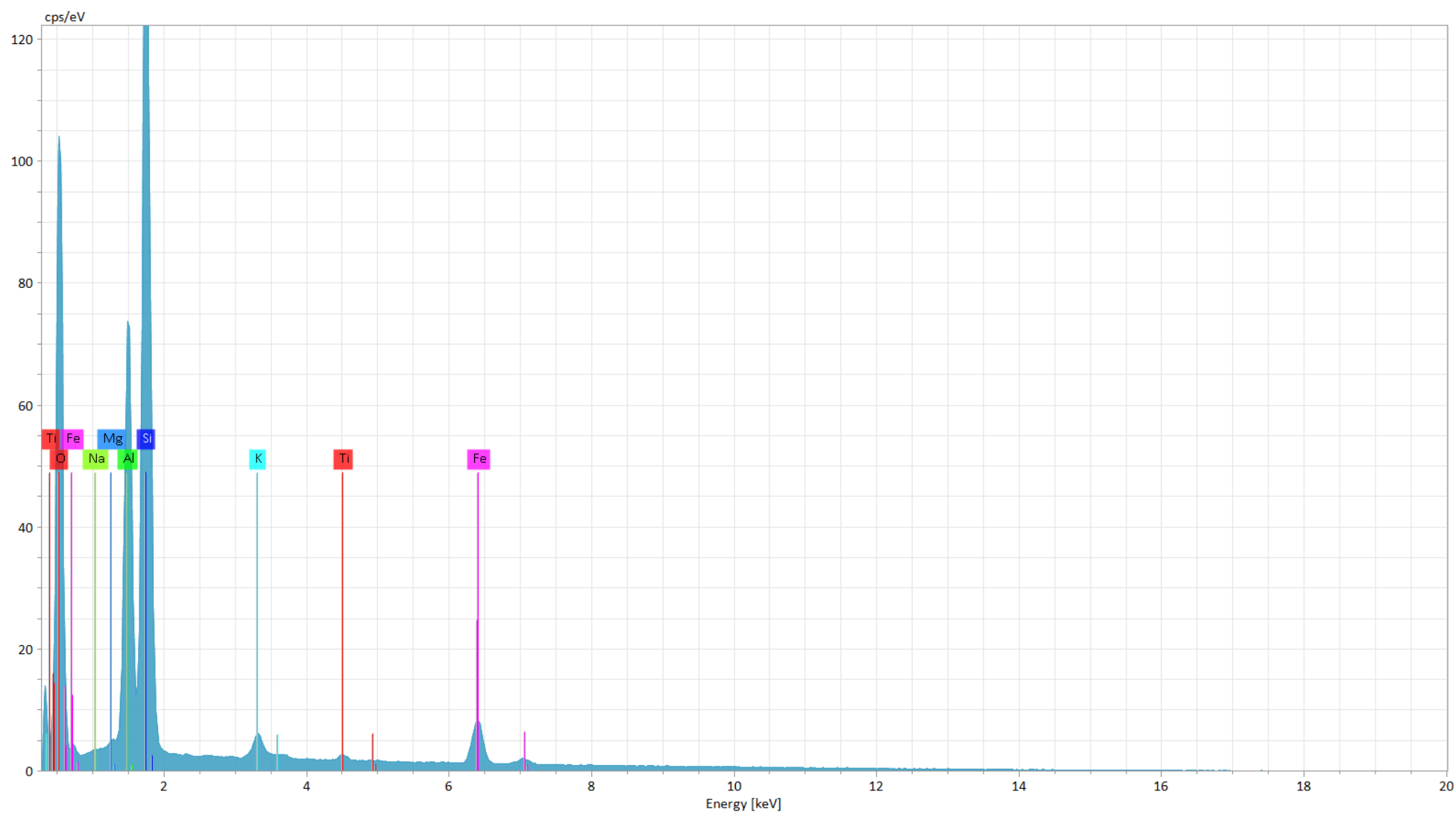
Dong *et al.* (2020) relatam ainda que a emergência de mesoporos e o aumento da área superficial específica contribuem para o aumento da disponibilidade de sítios ativos e a melhoria da taxa de transferência de massa, favorecendo assim, o processo adsorptivo. Deste modo, em relação à literatura, tais constatações apontam para maior disponibilidade de área e de sítios disponíveis para adsorção nos materiais avaliados no presente trabalho, e, portanto, um aumento da capacidade adsorptiva em relação aos demais estudos reportados anteriormente.

### 5.1.3. Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)

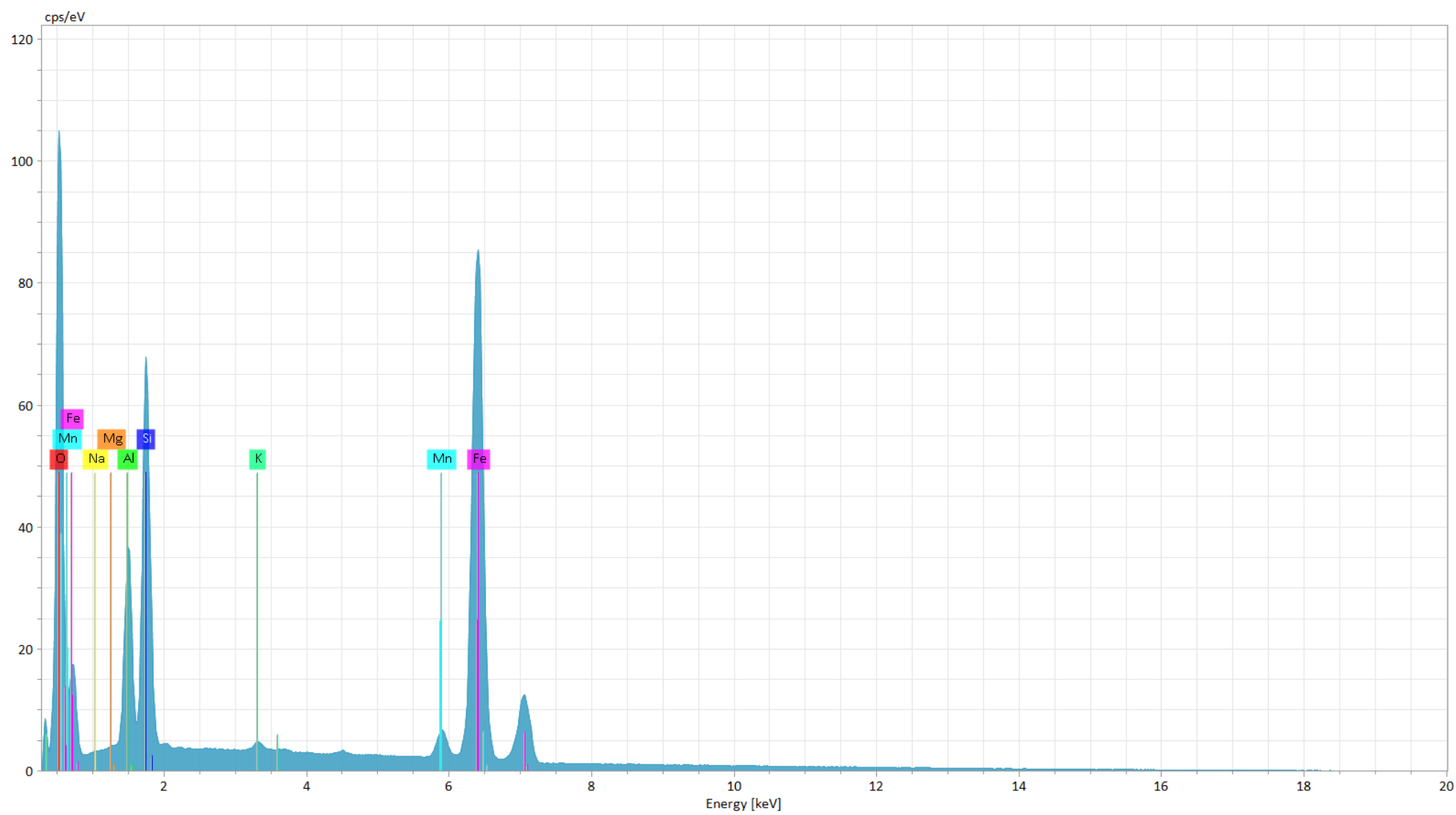
O uso da técnica EDS apontou para a presença elementar prioritária de ferro, oxigênio, silício, alumínio, e manganês no *stub* confeccionado a partir da amostra de rejeito de minério de ferro. As porcentagens em termos mássicos, na devida ordem, foram de 46,4%, 33,9%, 8,3%, 5,4% e 1,6%. Os altos teores de ferro e oxigênio corroboram com a presença dos oxi-hidróxidos de ferro constituintes do rejeito, enquanto os teores de silício, por outro lado, indicam que a granulometria do material é composta por parcela significativa de areia, constatação que será retomada adiante no tópico sobre análise textural.

Em relação à amostra de solo da região, houve predomínio dos elementos oxigênio, silício, alumínio e ferro, cujas porcentagens mássicas foram de 34,9%, 15,8%, 8,0% e 3,9%, respectivamente. Como esperado, a amostra de solo apresentou menor teor de ferro em relação ao rejeito e isso se deve a composição dos materiais. Embora o solo também apresente ferro em sua estrutura, este foi encontrado em menor quantidade do que o alumínio, indicando que neste solo predominam silicatos de alumínio, se tratando então, das frações caulinita e goethita. Mais adiante, no tópico sobre DRX, tais formações serão identificadas. Nas Figuras 14 e 15 são apresentados os espectros obtidos para cada uma das amostras.

Dessa forma, verifica-se que a proporção de ferro no rejeito é muito superior à sua porcentagem no solo. Esse resultado se explica pelo fato de explorar no subsolo, regiões com maiores teores desse elemento químico em suas formas de oxi-hidróxidos de ferro, segundo pelo fato do beneficiamento acabar concentrando mais Fe no rejeito (DAUCE *et al.*, 2019; DAS; RATH, 2020; RAO *et al.*, 2023).

**Figura 14.** Espectro elementar da composição do solo.

Fonte: Do Autor (2023).

**Figura 15.** Espectro elemental da composição do rejeito de minério de ferro.

Fonte: Do Autor (2023).

#### 5.1.4. Difração de Raios-X (DRX)

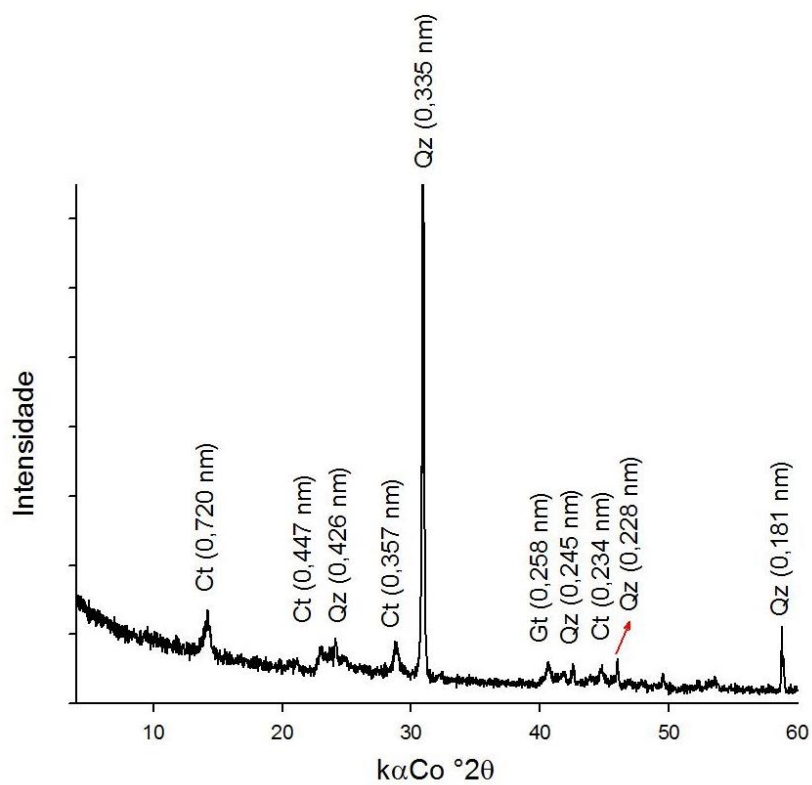
A análise mineralógica deste trabalho indicou a presença de altos teores de quartzo no solo da região e hematita no rejeito de minério de ferro, conforme esperado. O primeiro é um mineral primário que compõe entre 50 e 95% da fração areia dos solos e apresenta alta estabilidade ao intemperismo em virtude da ausência de substituições isomórficas durante sua formação, das fortes ligações covalentes entre seus átomos e de seu caráter inerte (CORRÊA, 2003). Ainda segundo o autor, o teor de quartzo em um solo está diretamente associado à quantidade desse mineral no material de origem e também ao grau de intemperismo sofrido pelo solo.

A hematita, por sua vez, consiste no estado mais oxidado e desidratado do ferro, sendo usualmente a forma final estável da transformação dos óxidos de ferro (SHI *et al.*, 2021). Classificada como um mineral secundário, a hematita é comumente encontrada em solos altamente intemperizados de regiões de clima quente e úmido, cujas condições (material de origem ferro-magnésiano, boa drenagem e baixos teores de matéria orgânica) favorecem uma rápida oxidação, desidratação e cristalização do ferro oriundo do intemperismo das rochas (CORRÊA, 2003).

No solo foram identificados também os minerais secundários caulinita e goethita, enquanto que no rejeito de minério de ferro foram encontrados quartzo e outros óxidos de ferro, sendo eles goethita e magnetita. Os minerais identificados, bem como seus picos de energia, são apresentados nas Figuras 16, 17 e 18, respectivamente, referente ao solo da região, a ao rejeito sem pré-tratamento e ao rejeito após peneiramento em peneira com abertura de 1 mm para análise das menores frações.

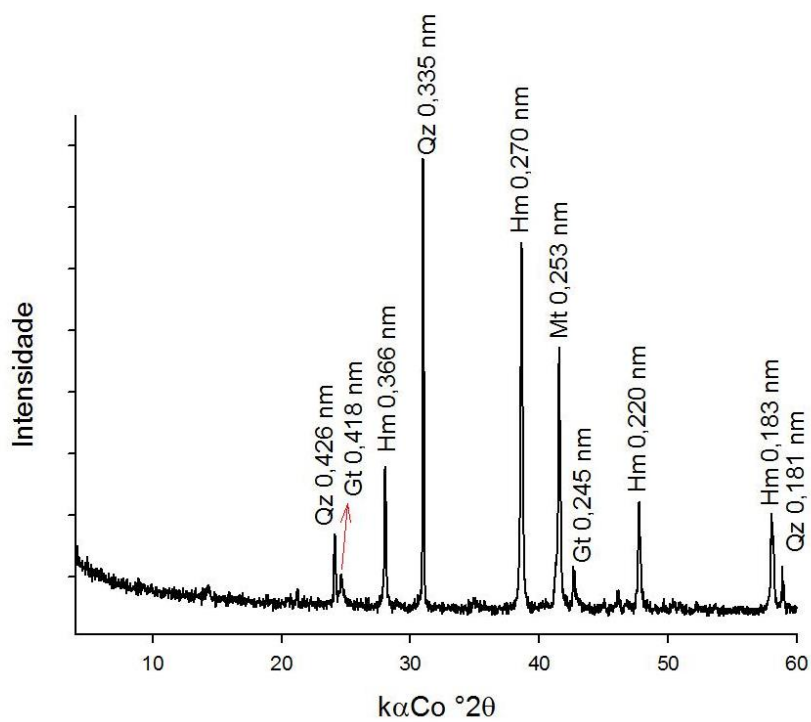
Conforme esperado, o espectro da amostra de rejeito após peneiramento não apresentou picos de energia evidentes de quartzo como a amostra *in natura*, indicando, portanto, que o tratamento removeu partículas de sílica, deste modo, partículas de areia. Esse apontamento vai em sentido semelhante ao da análise textural apresentada no próximo tópico, no qual é possível observar que o teor de areia se sobressai perante silte e argila, inferindo assim, que a fração areia é um componente majoritário do rejeito de minério de ferro avaliado.

**Figura 16.** DRX da amostra de solo.



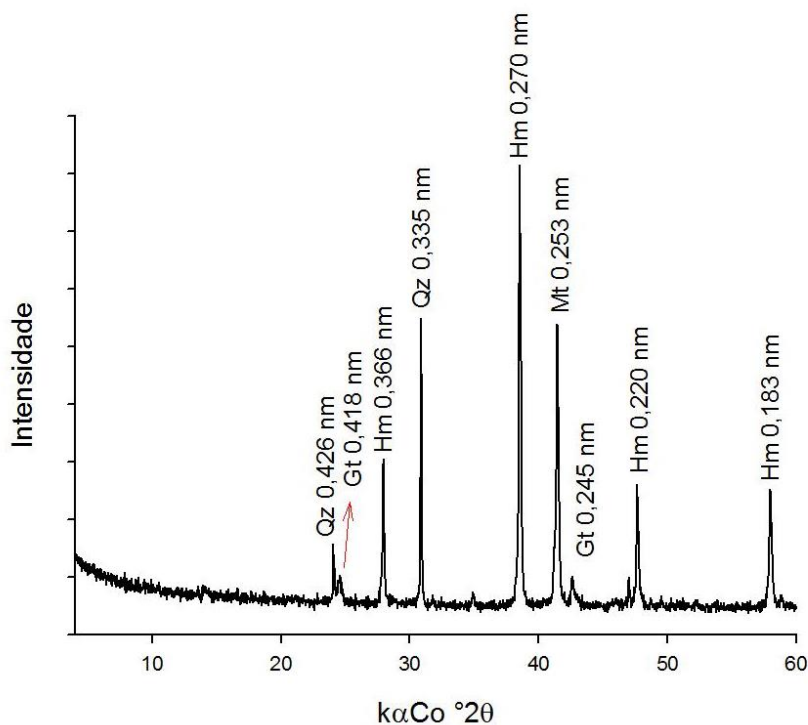
Fonte: Do Autor (2023).

**Figura 17.** DRX da amostra de rejeito de minério de ferro sem tratamento.



Fonte: Do Autor (2023).

**Figura 18.** DRX da amostra de rejeito de minério de ferro após peneiramento.



Fonte: Do Autor (2023).

A literatura também aponta para a presença de outros minerais em amostras de rejeito de minério de ferro coletadas no Brasil e no exterior. Além de hematita e quartzo, Zhao *et al.* (2021) reportaram a gibbsita como mineral bastante encontrado na fase cristalina dos rejeitos no continente asiático. Por outro lado, mesmo no Brasil as composições desses rejeitos podem ser alteradas, uma vez que Almeida *et al.* (2018) também observaram a presença de caolinita, ilita e mica nas frações analisadas no rejeito em Mariana-MG, enquanto Dauce *et al.* (2019) identificaram goethita, caolinita e apatita em suas amostras, além da magnetita, hematita e quartzo também identificados no presente trabalho.

#### 5.1.5. Análise textural

Apesar de o rejeito de mineração ser um material de aspecto fino, sua fração é constituída basicamente de areia no presente estudo, fração na qual são encontrados os óxidos de manganês que recobrem o ferro (LIU *et al.*, 2019; ELLIOTT; BARATI, 2020). Como será evidenciado na caracterização química do rejeito (itens 5.1.4. e 5.1.6), o manganês está

presente em grande proporção no rejeito, sendo outro indício que demonstra a predominância da fração arenosa no material.

No que diz respeito à classificação de textura do solo e do rejeito de mineração, esses foram classificados como textura argilosa e arenosa, respectivamente, com teores de argila, silte e areia, de 39 e 12 dag kg<sup>-1</sup>, 56 e 21 dag kg<sup>-1</sup> e 5 e 67 dag kg<sup>-1</sup>, nesta devida ordem. Em relação às porcentagens obtidas por Almeida *et al.* (2018) para o rejeito de Mariana/MG, classificado como argiloso, o material analisado no presente trabalho possui, aproximadamente, 25% mais areia e menos silte.

Novamente, atribui-se ao beneficiamento as diferenças entre o solo e o rejeito, e à forma de amostragem em comparação com o trabalho de Almeida *et al.* (2018). Coleta de material mais superficial pode levar a maiores teores de argila e silte, sendo que o contrário é válido para a areia. Outro aspecto importante é que havendo interesse em uso na sorção de contaminantes, é preciso que os componentes da argila sejam reativos e tenham boa capacidade de retenção dos mesmos, compensando os menores teores em comparação à areia (DUARTE-NETO *et al.*, 2014; KAUSAR *et al.*, 2018; EWIS *et al.*, 2022; NOVIKAU; LUJANIENE, 2022).

#### 5.1.6. Caracterização física, química e físico-química

No que tange à massa específica das partículas do rejeito de minério de ferro, essa se apresentou superior quando comparada à do solo, sendo elas 3,88 g cm<sup>-3</sup> e 2,45 g cm<sup>-3</sup>, respectivamente. Essa interpretação é facilitada uma vez que o rejeito apresenta em suas partículas maiores teores de oxi-hidróxidos de ferro, como hematita e goethita, cujas densidades são de 5,26 g cm<sup>-3</sup> e 4,26 g cm<sup>-3</sup> (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989), aumentando, portanto, a massa específica desses grãos.

O resultado obtido para o solo se encontra dentro dos valores padrões para solos reportados em literatura (2,3 e 2,9 g cm<sup>-3</sup>) e próximo à média de 2,65 g cm<sup>-3</sup> de solos minerais, reportada por Reichardt (1987). Enquanto que a densidade das partículas do rejeito, por sua vez, foi superior aos valores de 3,33 g cm<sup>-3</sup> e 3,67 g cm<sup>-3</sup>, obtidos por Silva *et al.* (2006) e Bezerra (2017), e ao intervalo sugerido (2,64-3,31 g cm<sup>-3</sup>) por Zhao *et al.* (2021), apresentando-se inferior somente aos 3,91 g cm<sup>-3</sup> obtidos por Guimarães (2011). Todos os

trabalhos comparados anteriormente também avaliaram amostras de rejeito de minério de ferro.

**Tabela 1.** Caracterização física, química e físico-química de solo e rejeito.

Material	$\rho_s$	$\theta$	NTK	t	V	MO	SB	CE	pH <sub>H<sub>2</sub>O em água</sub>	pH <sub>KCl</sub>	PCZ
	g cm <sup>-3</sup>	%	g kg <sup>-1</sup>	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	%	dag kg <sup>-1</sup>	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	μS cm <sup>-1</sup>	-	-	-
Solo	2,45	1,9	1,38	6,91	70,85	3,84	6,81	392	5,6	5,4	5,0
Rejeito	3,88	0,3	0,03	2,24	73,65	0,76	2,24	51,5	7,6	6,6	6,5

Em que,  $\rho_s$  refere-se à massa específica de partículas;  $\theta$ , à umidade (teor de água); NTK, ao Nitrogênio Total Kjeldahl; t, à capacidade de troca catiônica (CTC) efetiva; V à saturação por bases; MO, matéria orgânica; CE, condutividade em água; e PCZ, ponto de carga zero.

Fonte: Do Autor (2023).

O teor de umidade apresentou comportamento semelhante à densidade das partículas, no qual houve maior teor de água no solo (1,9%) em relação ao rejeito (0,3%). É válido ressaltar que o material oriundo da mineração foi submetido ao processo de beneficiamento e desaguamento anteriormente à sua obtenção. Além disso, assim como o solo, por questões logísticas prévias aos procedimentos de caracterização, o rejeito foi alocado em uma casa de vegetação para que ocorresse a homogeneização e secagem. Assim, uma vez que o material não foi prontamente coletado em campo e avaliado, justifica-se o fato pelo qual os teores de água obtidos foram baixos e os teores de sólidos acima de 98,0%. Bezerra (2017), por exemplo, obteve teor de sólidos de 25,3% e teor de líquido de 74,4% realizando coleta em campo da lama de rejeitos.

Conforme esperado, o nitrogênio total kjeldahl (NTK) do solo se apresentou superior ao contido no rejeito de minério de ferro. Na primeira amostra, a média das triplicatas foi de 1,38 g kg<sup>-1</sup> de NTK, enquanto na segunda, foi de apenas 0,03 g kg<sup>-1</sup>. Comportamento semelhante foi observado para os elementos K, Na, Ca, Mg, Al e Cu. Contudo, de maneira oposta, os elementos P, Zn e S apresentaram teores superiores no rejeito de mineração.

**Tabela 2.** Caracterização química de solo e rejeito.

Material	Ca	Mg	Al	K	Na	P	Zn	S	Fe	Mn	Cu
	---- cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ----			----- mg dm <sup>-3</sup> -----							
Solo	4,79	1,73	2,8	112,53	11	8,56	1,6	22,8	192,2	43,3	2,63
Rejeito	1,61	0,58	0,8	19,1	4	25,18	1,8	2,8	87,9	218,4	2,18

Fonte: Do Autor (2023).

Assim, como esperado e verificado na técnica EDS, foram identificados altos teores de Fe e Mn nas amostras, haja vista que são elementos que compõem a estrutura química dos rejeitos de minério de ferro e dos solos (latossolo vermelho ferrífero) onde tais jazidas se encontram (COSTA *et al.*, 2014). Enquanto o solo apresentou 192,20 mg L<sup>-1</sup> de Fe, o teor no rejeito foi menor, sendo de 87,90 mg L<sup>-1</sup>. Considerando-se que o rejeito é um subproduto da exploração de ferro, em que se objetiva extraí-lo, os resultados reduzidos para esse elemento químico no rejeito são condizentes. Quanto ao manganês, os maiores teores foram encontrados no rejeito (218,40 mg L<sup>-1</sup>) em relação ao solo (43,30 mg L<sup>-1</sup>), e o fato pode ser justificado devido ao fato das jazidas ferríferas também se mostrarem boas reservas de Mn (LIU *et al.*, 2019; ELLIOTT; BARATI, 2020).

No que diz respeito aos teores de fósforo observados em maior quantidade no rejeito ao invés do solo, ao contrário do que se era esperado, pode-se atribuir tal aumento de concentração em razão de coagulantes e outros componentes químicos adicionados ao processo de beneficiamento, assim como pode ser justificado pela metodologia de análise aplicada ao elemento. A técnica de extração de fósforo mais utilizada para solos, denominada Mehlich 1, não é indicada para materiais que possuem em sua composição arsênio, como é o caso do rejeito de mineração, tendo em vista que arsenato e fosfato tendem a ser quantificados conjuntamente e, por isso, os resultados obtidos para o rejeito podem ser atribuídos a essa questão.

Em relação à capacidade de troca catiônica (CTC) efetiva dos materiais, o solo apresentou  $6,91 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  de CTC efetiva frente  $2,24 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  obtidos com rejeito. A CTC das amostras aliada à boa saturação de bases (V%) permitiu atribuir boa fertilidade aos materiais, ambos sendo classificados como férteis ( $V \geq 50\%$ ) e não prejudiciais às culturas devido aos teores de alumínio ( $m < 5\%$ ) (RONQUIM, 2010). Por essa razão, pode-se inferir que a aplicação do rejeito em solos álicos poderia ser interessante, considerando a sua boa saturação por bases e a baixa presença de alumínio em sua composição, provendo benefícios às culturas. Essas e outras comparações e análises estão apresentadas na Tabela 3, em que utilizou-se a CFSEMG (1999) como referência.

**Tabela 3.** Características de solo e rejeito, e sua classificação.

Característica	Unidade	Solo		Rejeito	
		Valor	Classificação *	Valor	Classificação *
Matéria orgânica (M.O.)	dag kg <sup>-1</sup>	3,84	Médio	0,76	Baixo
Cálcio trocável (Ca <sup>2+</sup> )	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	4,79	Muito bom	1,61	Médio
Magnésio trocável (Mg <sup>2+</sup> )	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	1,73	Muito bom	0,58	Médio
Acidez trocável (Al <sup>3+</sup> )	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	0,10	Muito baixo	0,00	Muito baixo
Soma de Bases (SB)	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	6,81	Muito bom	2,24	Médio
Acidez potencial (H + Al)	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	2,80	Médio	0,80	Muito baixo
CTC efetiva (t)	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	6,91	Bom	2,24	Baixo
CTC pH 7 (T)	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	9,61	Bom	3,04	Baixo
Saturação por Al <sup>3+</sup> (m)	%	1,45	Muito baixo	0,00	Muito baixo
Saturação de bases (V)	%	70,85	Bom	73,65	Bom

\* Classificação conforme Recomendações para o Uso de Corretivos e Fertilizantes em Minas Gerais, 5ª Aproximação (CFSEMG, 1999).

Fonte: Do Autor (2023).

Outra possível aplicação seria a sua combinação com os biocarvões, que têm a capacidade de imobilizar o alumínio trocável nesses solos (QIAN *et al.*, 2023), podendo combinar os benefícios de ambos materiais. Considerando a baixa porosidade do rejeito e a reduzida capacidade de retenção de água, entende-se que o uso na remoção de contaminantes pode ser até mais interessante do que o seu aproveitamento *in natura* no solo. Ao utilizá-lo na confecção de biocarvões, poderia resultar em material ativado pela presença de Fe do rejeito, e um sorvente mais poroso, graças à queima dos resíduos orgânicos adicionados (formação de canais de absorção).

Conforme esperado, o solo apresentou maior teor de matéria orgânica ( $3,84 \text{ dag kg}^{-1}$ ) do que o rejeito ( $0,76 \text{ dag kg}^{-1}$ ) e consequentemente maior soma de bases trocáveis ( $6,81$  e  $2,24 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ). A acidez potencial do rejeito foi quantificada em  $0,8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ , enquanto o solo se mostrou mais ácido em virtude da presença de alumínio, presente em menores teores no rejeito, resultando em  $2,8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  de acidez. A condutividade elétrica (CE) também foi aferida, sendo encontrados valores de  $392,0 \mu\text{S cm}^{-1}$  e  $51,5 \mu\text{S cm}^{-1}$  em água, respectivamente para solo e rejeito. Embora a saturação de bases do rejeito seja classificada como boa conforme tabela 3, a baixa CTC e as características apresentadas acima não tornam o rejeito um bom material para aumentar a fertilidade do solo, reforçando a contraindicação da sua aplicação *in natura* para fins de nutrição do solo.

Essencial para prosseguimento dos trabalhos e à título de caracterização, o pH dos materiais em água foi de 5,6 e 7,6, respectivamente para solo e rejeito, enquanto em KCl, o pH foi de 5,4 para o solo e 6,6 para o rejeito, indicando serem materiais eletronegativos ( $\Delta \text{pH} < 0$ ) (MATOS, 2012), com maior capacidade de retenção de cátions por adsorção não específica (MATOS; MATOS, 2017). O ponto de carga zero (PCZ) foi de 5,0 para o solo e 6,5 para o rejeito de minério de ferro, podendo haver predomínio de cargas negativas no solo em condições de pH frequentemente observados (5,5-6,5) e, apesar dos óxidos de Fe no rejeito, predominou a neutralidade neste material. O PCZ do rejeito foi superior ao obtido por Puatti *et al.* (2021) e Almeida *et al.* (2018), que também avaliaram rejeito de mineração, tendo PCZ próximos a 6,0, o que pode estar relacionado à maior presença de óxidos de ferro no resíduo avaliado no presente trabalho.

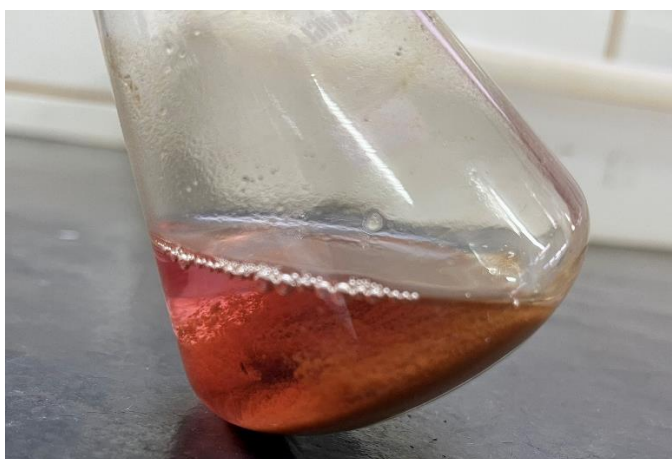
Haja vista que o PCZ do rejeito se encontra em uma faixa de pH próxima à neutralidade, sua capacidade de desenvolver cargas nas diferentes faixas de pH torna esse material um bom sorvente, uma vez que é possível manipular a afinidade dos sorvatos de acordo com o caráter ácido e básico do meio. Desta forma, quando o meio se apresenta ácido, o material se encontra positivamente carregado, apresentando a tendência de adsorver ânions. O contrário ocorre em pH alcalino, o rejeito fica negativamente carregado, passando a ter uma afinidade maior com cátions. Por essa afinidade variável e pela composição química do rejeito do minério de ferro, reafirmam-se as possíveis aplicações adsorptivas deste material reportadas por Camignano *et al.* (2021) para uso na remoção de gás sulfídrico, EPTs, fosfato, e também para outros contaminantes, por exemplo, os corantes avaliados no presente estudo e por outros autores (PUIATTI *et al.*, 2021; GUERREIRO *et al.*, 2020; HAN *et al.*, 2021).

Em relação ao poder de neutralização, não foram observados resultados promissores, já que não foi identificada reatividade do rejeito. Aliado à presença de baixos teores de cálcio e magnésio, apresentados na caracterização química, e aos altos teores de ferro e manganês, notou-se, porém, que quando o pH atingiu 4,0, o rejeito floculou (Figuras 19 e 20), indicando que neste referido pH ocorre a agregação de partículas, fatores que podem ter comprometido, em tese, o resultado da análise.

**Figura 19.** Rejeito floculado em pH 4.



**Figura 20.** Rejeito floculado ao final do ensaio.



Fonte: Do Autor (2023).

Segundo Freitas (2011), a diferença entre o valor do pH e o PCZ do material influencia na dispersão do teor de argilas em solução. A diferença do valor de pH e do valor do PCZ indica o potencial da carga e a natureza das cargas em solução. Independente do sinal resultante, quando se há o incremento dessas cargas, tende a haver a criação de forças repulsivas entre as partículas, aumentando a dispersão. Contudo, quando o contrário acontece, e o valor do pH tende a se aproximar do PCZ, ocorre a diminuição dessas cargas, desfavorecendo a dispersão e favorecendo a floculação. No presente estudo, infere-se que com o ajuste do pH da solução com hidróxido de sódio, a partir do pH 4 as cargas em solução não mais geravam repulsão entre as partículas de argila, favorecendo então a formação de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) pela mistura de ácido clorídrico e oxi-hidróxidos de ferro do rejeito de mineração.

Como o material avaliado não apresentou resultado satisfatório no ensaio do poder de neutralização, permite-se inferir que este tipo de resíduo não seria um bom corretivo de acidez, ao contrário da escória de alto forno (MATOS *et al.*, 2017), material conhecido por sua capacidade neutralizadora. A partir disso, com os resultados observados no presente

estudo, não se recomenda a utilização do rejeito de minério de ferro para uso no solo com o objetivo de correção de acidez. Entretanto, para fins mecânicos, como alterações nas propriedades de compactação, plasticidade e permeabilidade de solos, sua aplicação pode ser indicada (YOHANNA *et al.*, 2021; YUSUF; SLIM; UCHECHUKWU, 2016).

### 5.1.7. Ensaio de solubilização e lixiviação

Com base na classificação desse resíduo com base na NBR 10.004:2004 (ABNT, 2004a), os resultados (Tabela 4) apontam para uma classificação como resíduo não perigoso (Classe II), já que não ultrapassa nenhum dos valores presentes no Anexo F da referida norma técnica. Dessa forma, não se enquadraria na classe de materiais que apresenta inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Assim, o seu aproveitamento como sorvente e matéria-prima para indústrias cimenteiras e cerâmicas, entre outros usos, se torna mais factível. Outra importante avaliação que se pode fazer é que o rejeito apresenta baixo potencial de liberação de contaminantes no meio físico. Consequentemente, outras fontes, como os despejos domésticos e industriais, o garimpo ilegal, além do lançamento inadequado de resíduos sólidos ao longo dos anos podem ser contribuintes até mais importantes para a contaminação com inorgânicos biodisponíveis.

**Tabela 4.** Comparativo dos ensaios de solubilização e lixiviação com a Portaria GM/MS N° 888/2021, dados em mg L<sup>-1</sup>.

	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	S	Zn	Ba	Cd	Cr	Ni	Pb
<b>Lixiviação</b>	0,26	4,02	0,000	0,31	0,99	0,11	0,13	0,006	0,038	0,000	0,001	0,002	0,000
<b>NBR 10.004 (Anexo F)</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	70,0	0,5	5,0	-	1,0
<b>Solubilização</b>	0,12	8,11	0,001	0,00	5,20	1,70	0,02	0,000	0,054	0,000	0,001	0,002	0,000
<b>Portaria N° 888/2021</b>	0,20	-	2,00	0,30	-	0,10	-	5,00	0,70	0,003	0,05	0,07	0,01

Fonte: Do Autor (2023).

Quando comparados à Portaria GM/MS N° 888/2021 (BRASIL, 2021), os extratos obtidos dos ensaios de solubilização com o rejeito apresentaram apenas uma ultrapassagem dos valores máximos permitidos (VMP). No caso, a solubilização do material em água gerou ultrapassagem apenas da variável manganês, recebendo a classificação de resíduo Classe II A (Não perigoso e não inerte). Embora não haja padrão estabelecido para cálcio e magnésio, tais elementos foram altamente dissolvidos no ensaio de solubilização, indicando que quando o rejeito entra em contato com a água, tais elementos se solubilizam com facilidade. A título de comparação, conforme citado, o rejeito de Mariana/MG também recebeu tal classificação pela solubilização de Fe e Mn (IBAMA, 2015). Como consequência, os rejeitos de mineração podem ser aproveitados como sorventes, em razão da sua reatividade (não inerte) e do seu baixo potencial de liberação (mostrando que possuem capacidade de retenção de contaminantes).

## 5.2. *Ensaio de adsorção com corantes*

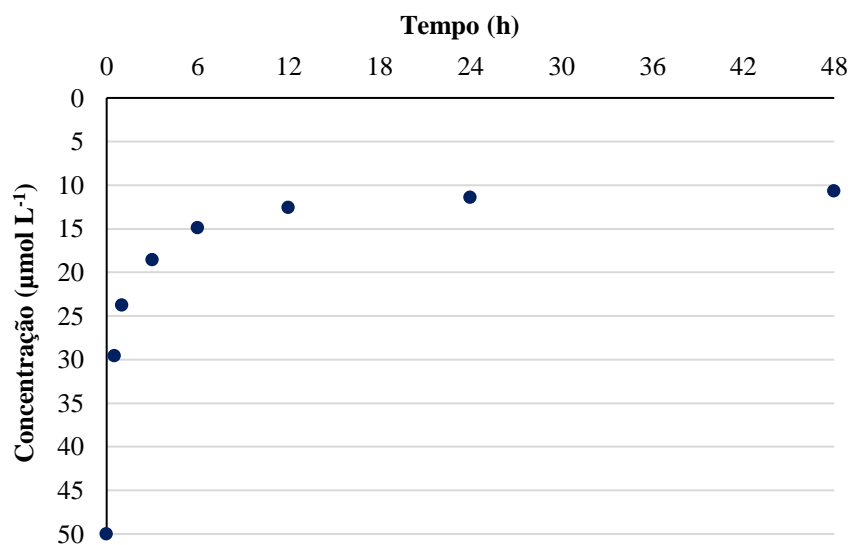
### 5.2.1. *Cinética de adsorção do azul de metileno*

Com base no estudo da adsorção do corante catiônico em função do tempo, verificou-se que a adsorção do corante catiônico ocorre rapidamente, em pH 6,5 (Figura 21), ao passo que em meia hora, cerca de 51% da concentração inicial em solução já foi adsorvida. Avaliando adsorvente de sílica mesoporosa originado a partir de rejeito de minério de ferro, Han *et al.* (2021) também observaram que grande parte da adsorção do azul de metileno ocorre nos trinta minutos iniciais por causa das interações adsorvato e adsorvente, no referido estudo. No entanto, ressalta-se que o material (sílica mesoporosa) foi preparado e não usado *in natura*, indicando que a adsorção do azul ocorre nos minutos iniciais em componentes originados do rejeito.

No presente estudo, após 12 horas de agitação, e diferentemente do verificado para o corante vermelho (apresentado no próximo tópico), o sistema tende a entrar em equilíbrio com o corante azul e então o adsorvente reduz sua capacidade adsortiva uma vez que seus sítios ativos estão ocupados pelo corante catiônico. Assim, uma concentração de equilíbrio tende a ser atingida. Ao final do ensaio, a capacidade máxima de sorção atingida foi de 3,9  $\mu\text{mol}$  de corante adsorvido por grama de rejeito, isto é, 1,26  $\text{mg g}^{-1}$ , valor inferior ao observado por Han *et al.* (2021), de 192  $\text{mg g}^{-1}$ , utilizando sílica mesoporosa para adsorção de azul de metileno, e por Guerreiro *et al.* (2019), cujos nanotubos de carbono confeccionados

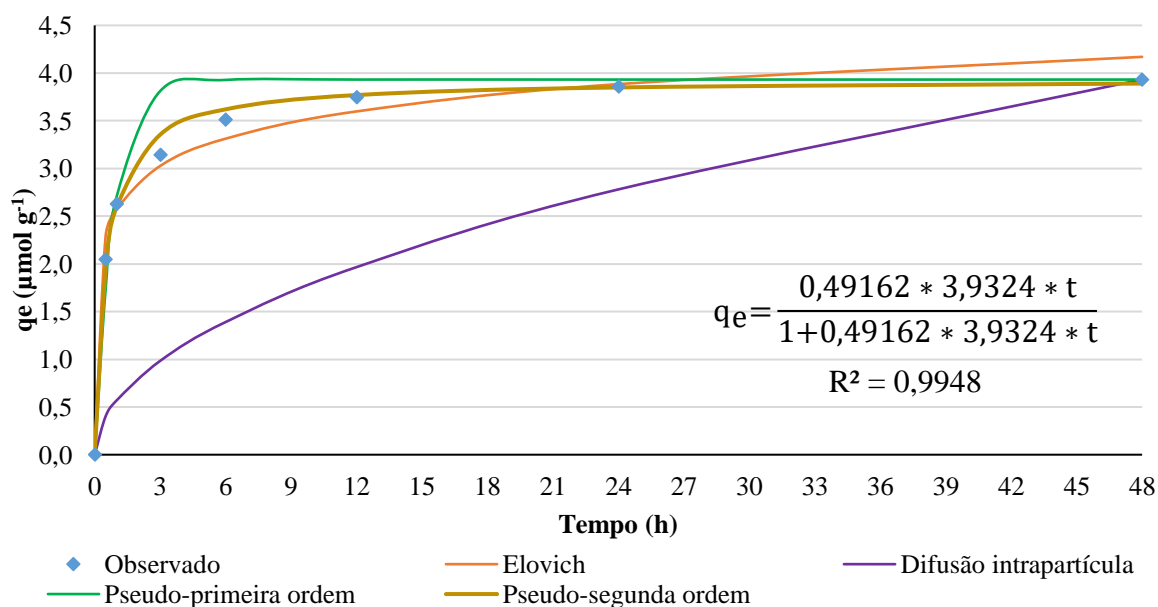
pelo método de deposição química, tendo o rejeito de mineração como catalisador, apresentaram capacidade de adsorção de  $17 \text{ mg g}^{-1}$  para o corante catiônico rodamina B.

**Figura 21.** Adsorção de azul de metileno com o tempo.



Fonte: Do Autor (2023).

**Figura 22.** Comportamento cinético do azul de metileno em pH 6,5.



Fonte: Do Autor (2023).

Na Figura 22 acima, pode-se verificar que o modelo cinético que melhor se ajustou a cinética de adsorção do azul de metileno foi o modelo de pseudo segunda ordem, com  $R^2$  de

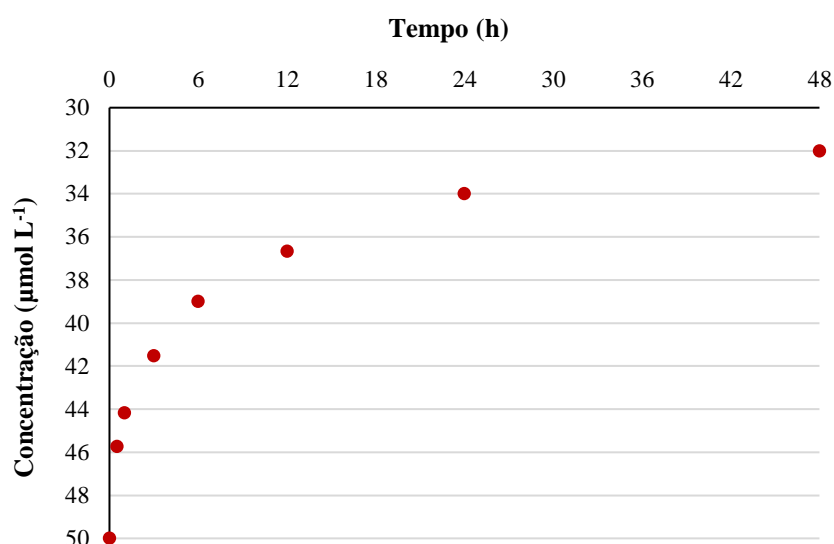
0,9948 e erro acumulado de 0,073. O ajuste a esse modelo sugere que as interações físico-químicas entre o corante catiônico e o rejeito de mineração são os principais determinantes da velocidade de adsorção. Portanto, descreve um processo de quimissorção entre sorvente e sorvato, o que demonstra a importância do ajuste de pH. Além deste modelo, a cinética de pseudo primeira ordem foi o segundo modelo com menor erro, sugerindo que a velocidade de adsorção entre corante e rejeito também pode estar ligada à diferença de concentração e o número de sítios ativos do sorvente. Dessa forma, retrata também que há a contribuição da fisissorção no processo adsorptivo, processo este evidenciado pela rápida adsorção nos momentos iniciais do ensaio (TRAN *et al.*, 2017; VAREDA, 2023). A equação apresentada na Figura 22 se trata dos parâmetros do modelo de pseudo segunda ordem ao serem ajustados aos dados do azul de metileno.

Com base nos resultados, supõe-se que ao empregar o rejeito de mineração na remoção de corantes catiônicos, o tempo de detenção hidráulica (TDH) na unidade de tratamento não deva ser superior a 12 h.

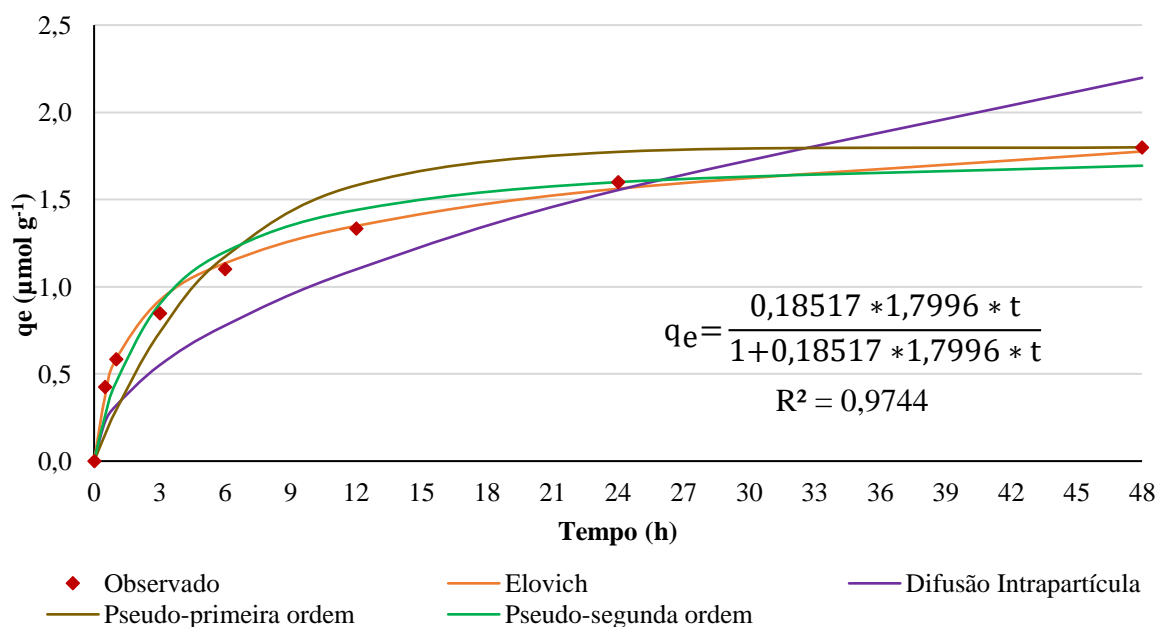
### 5.2.2. Cinética de adsorção do vermelho do congo

Conforme adiantado no tópico anterior, a adsorção do corante vermelho do congo se apresenta mais gradual em relação à adsorção do corante azul de metileno, uma vez que apenas 20% da solução corante é adsorvida 30 min após agitação (Figura 23). Sendo assim, a adsorção do corante aniônico demanda maior tempo para ocorrer, o que pode ser verificado na Figura 23, ressaltando-se que mesmo após 48 horas de agitação, ainda não foi atingida a concentração de equilíbrio, e, portanto, não foi estabelecido estágio de equilíbrio entre os sítios ativos do adsorvente e a disponibilidade de adsorvato.

Dentro das condições do ensaio de cinética, a capacidade máxima de sorção para o corante aniônico foi de 1,8  $\mu\text{mol}$  de corante adsorvido por grama de rejeito, isto é, 1,25  $\text{mg g}^{-1}$ , ou seja, próxima ao do azul de metileno pelo resíduo sólido resultante da exploração de minério de ferro. Embora as capacidades de adsorção se aproximem em razão da maior massa molar do corante aniônico, em termos percentuais as eficiências de remoção foram distintas, havendo melhor desempenho em pH 6,5 na remoção do corante catiônico.

**Figura 23.** Adsorção de vermelho do congo com o tempo.

Fonte: Do Autor (2023).

**Figura 24.** Comportamento cinético do vermelho do congo em pH 6,5.

Fonte: Do Autor (2023).

Analisando-se a Figura 24, apresentada anteriormente, e comparando-a aos modelos cinéticos, o modelo de pseudo segunda ordem também foi aquele que apresentou melhor ajuste aos dados observados. Neste modelo, o  $R^2$  obtido foi de 0,9744, enquanto o erro acumulado foi de 0,081. Assim como observado para o corante azul de metileno, a cinética de pseudo primeira ordem também apresentou bom ajuste aos dados, inferindo sobre a

possibilidade de contribuição da fisissorção. Entretanto, tal contribuição se mostrou menos evidente uma vez que não foi verificada rápida adsorção no início do processo adsorptivo e o erro apresentado pelo modelo foi superior quando comparado ao obtido para o azul de metileno. Assim como na Figura 22, segue na Figura 24 a equação referente aos parâmetros do modelo de melhor ajuste.

Investigando a adsorção do corante vermelho DR80 em rejeito de minério de ferro, sob pH 6,5, Puiatti *et al.* (2021) identificaram o mesmo comportamento cinético reportado para o vermelho do congo, onde uma rápida adsorção inicial é caracterizada pela maior disponibilidade de sítios ativos e posteriormente há um decaimento na taxa de adsorção. No referido estudo, os autores reportaram uma tendência de equilíbrio após 8 horas, enquanto no atual estudo, esta tendência não foi obtida durante 48 horas, o que pode estar relacionado à diferença entre ambos os rejeitos avaliados. Puiatti *et al.* (2021) investigaram material pós-peneirado em peneira de 0,71 mm, sendo que o atual estudo foi realizado com material de granulometria de até 1,00 mm. Tal diferença contribui com o aumento da porcentagem de areia do rejeito, afetando, conseqüentemente, a adsorção do corante e a não estabilização da concentração de equilíbrio.

Harja *et al.* (2022), por sua vez, estudaram a adsorção do vermelho do congo utilizando rejeito industrial (cinzas volantes) e obtiveram cinética ajustada ao modelo de pseudo segunda ordem, sugerindo adsorção química, com capacidade máxima de adsorção de 22,12 mg g<sup>-1</sup>, superior à do presente estudo.

### 5.2.3. Relação eficiência x concentração

Uma vez que foram utilizadas seis concentrações diferentes de corantes entre 50 e 500 µmol L<sup>-1</sup>, novamente em pH 6,5, esperava-se que houvesse menor eficiência de adsorção à medida que tal concentração era aumentada. De fato, os resultados apontaram para o cenário esperado uma vez que ambos os corantes indicaram decaimento de eficiência em decorrência do aumento de suas concentrações. A queda na porcentagem adsorvida foi mais pronunciada para o corante catiônico em comparação ao aniônico. Enquanto o azul de metileno passou de adsorções acima de 90% para adsorção nula, o decaimento do vermelho do congo foi pela metade, onde as adsorções superiores a 90% passaram para 50% de corante adsorvido quando a concentração de corante era de 500 µmol L<sup>-1</sup>.

Yagub *et al.* (2014) reportaram que, embora as eficiências dos processos apresentem tendência de queda com o aumento da concentração inicial em decorrência da saturação dos

sítios ativos dos materiais, a capacidade inicial de adsorção dos materiais é intensificada devido ao favorecimento na transferência de massa quando na presença de maiores concentrações de corantes. Assim, é mais soluto para ser adsorvido pelo sorvente, o que acelera a retenção inicial, porém, ao mesmo tempo, ao se ter concentrações elevadas e nem tantos sítios de ligação assim, pode haver redução da capacidade de remoção pelo material avaliado.

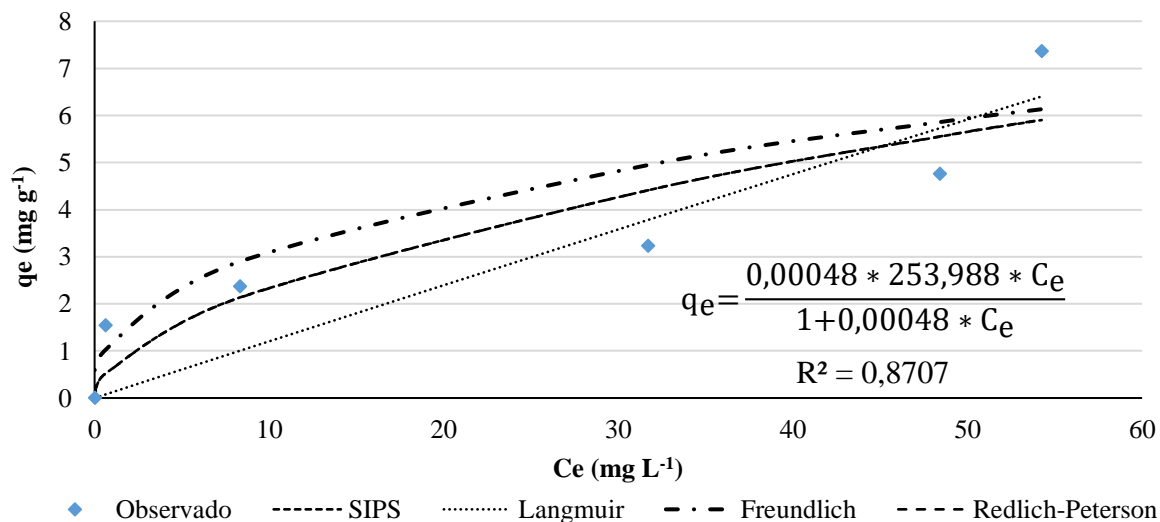
As isotermas foram construídas a partir da capacidade de adsorção dos corantes, e com base no critério do somatório dos erros, obteve-se que o modelo que melhor se ajustou aos dados gerados de azul de metileno foi o modelo de Langmuir ( $R^2 = 0,8707$ ). Por outro lado, o modelo de Freundlich obteve melhor ajuste ( $R^2 = 0,9550$ ) aos dados do vermelho do congo. As equações referentes aos modelos que melhor se ajustaram encontram-se apresentadas juntamente as figuras das isotermas.

O pressuposto básico da teoria de Langmuir é que a adsorção ocorre em locais homogêneos específicos dentro de um adsorvente e, quando um adsorvato ocupa um sítio ativo, nenhuma outra adsorção pode ocorrer nesse. Já a equação de Freundlich não consegue descrever nem a faixa de linearidade em concentrações muito baixas, nem o efeito de saturação em concentrações muito altas, não descrevendo, portanto, o comportamento de saturação de um adsorvente. Em outras palavras, este modelo permite descrever o processo de adsorção em locais de adsorção de superfície que são energeticamente heterogêneos (TRAN *et al.*, 2017; MUSAH *et al.*, 2021).

As capacidades máximas de adsorção, a 25°C, foram 7,37 mg g<sup>-1</sup> para o corante catiônico, valor superior ao encontrado (4,42 mg g<sup>-1</sup>) por Almeida *et al.* (2018) e inferior aos 15,90 mg g<sup>-1</sup> observados por Dong *et al.* (2020); e 17,41 mg g<sup>-1</sup> para o corante aniônico, superior ao obtido (4,23 mg g<sup>-1</sup>) por Puiatti *et al.* (2021) para o corante aniônico DR80. Todos os trabalhos referenciados anteriormente avaliaram a capacidade adsortiva de materiais obtidos a partir de rejeitos de minério de ferro, sendo os trabalhos de Almeida *et al.* (2018) e Puiatti *et al.* (2021), realizados com rejeitos brutos.

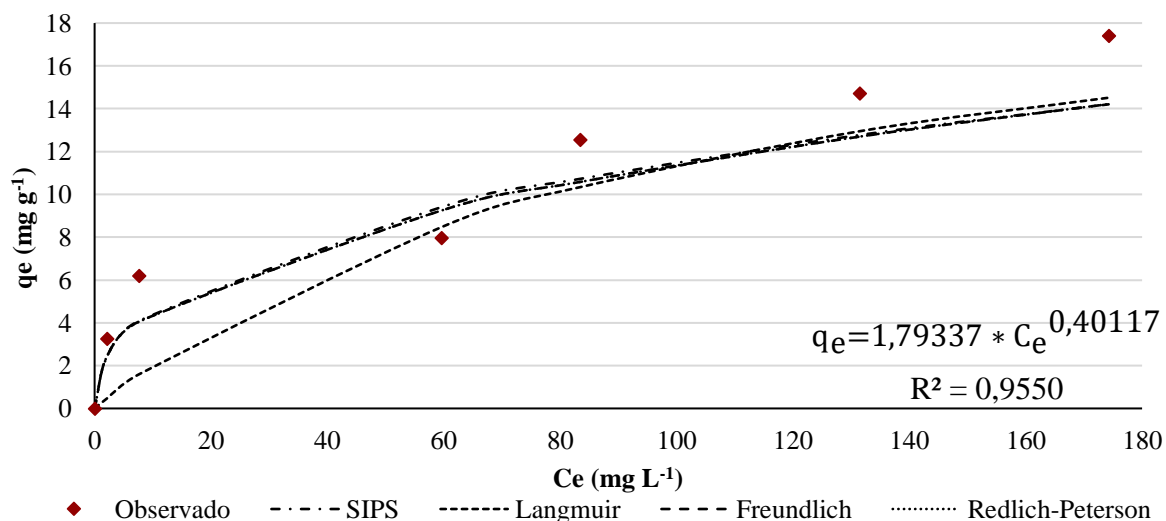
Nas Figuras 25 e 26 estão apresentados os ajustes aos dados observados, para capacidade de adsorção dos corantes azul de metileno e vermelho do congo, respectivamente. O dado referente a concentração de 500 µmol L<sup>-1</sup> do corante azul de metileno foi removido da elaboração das isotermas, uma vez que se tratava de um *outlier* e descaracterizava a curva caso incluído, inviabilizando assim o ajuste de qualquer modelo.

**Figura 25.** Isotermas para o corante azul de metileno.



Fonte: Do Autor (2023).

**Figura 26.** Isotermas para o corante vermelho do congo.



Fonte: Do Autor (2023).

#### 5.2.4. Relação eficiência x pH

Por meio dos ensaios realizados foi possível identificar influência do pH no potencial de depuração dos corantes utilizando rejeito de minério de ferro. Para elucidar a dinâmica da eficiência com base no pH da solução, faz-se necessário compreender a relação entre PCZ do adsorvente e pKa dos corantes, conforme detalhado a seguir. Ressalta-se que os corantes possuem pKa diferentes, sendo o do azul de metileno em torno de 5,6 e o do vermelho do congo em torno de 4,5 (DOTTO *et al.*, 2015; SWAN; ZAINI, 2019). Já o rejeito de minério

de ferro apresenta PCZ de 6,5, estando positivamente carregado abaixo desse pH, e negativamente carregado quando acima.

Para valores menores que o PCZ do rejeito (pH 6,5), não era esperado que o sorvente apresentasse boa remoção do corante catiônico, tendo em vista que nessas condições haveria predomínio de cargas positivas em sua superfície. Em suma, os resultados apontaram para tal cenário de forma que o azul de metileno apresentou eficiências de remoção superiores nos pH 8,0 e 10,0, contudo, o pH 3,0 também resultou em satisfatório desempenho no que tange à depuração do corante catiônico. Esse último fato pode ser atribuído a desprotonação do grupo amina (DOMINGUES, 2018), em valores de potencial hidrogeniônico inferiores ao pKa do azul de metileno.

À exceção do pH 10,0 (18,8%), não houve remoção de corante catiônico na concentração  $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ , enquanto nas demais concentrações as eficiências estiveram, no geral, entre 37,7 e 96,2%. Incluindo a concentração de  $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ , as eficiências estiveram entre 0 e 94,3% no pH 3,0; 0 a 84,4% no pH 5,0; entre 0 e 88,3% no pH 6,5; 0 a 92,6% no pH 8,0 e no pH 10,0 estiveram entre 18,8 e 96,2%. As grandes variações de depuração estão relacionadas à dosagem de adsorvente, à concentração do adsorvato, à capacidade adsortiva do material, ao tempo de contato, e também ao pH do meio (YAGUB *et al.*, 2014; SHI *et al.*, 2021).

Os testes estatísticos realizados, ilustrados nas Tabelas 5 a 8, apontaram para a presença de diferença estatística significativa entre os tratamentos avaliados com o corante azul de metileno. Verificou-se, portanto, à nível de confiança de 5%, com uso do teste de Kruskal-Wallis, que os resultados obtidos entre os pH 5,0 e 10,0 diferiram estatisticamente para o tempo de agitação de 24 horas, enquanto que para 48 horas, os resultados das comparações entre os pH 5,0 e 10,0, e 6,5 e 10,0, também apresentaram diferença estatística.

**Tabela 5.** Concentrações em  $\mu\text{mol L}^{-1}$  após 24 horas de adsorção de azul de metileno (pH x concentração).

Concentração inicial	pH				
	3	5	6.5	8	10
50	3,6 ABb	5,5 ABa	3,0 ABc	2,4 ABd	2,0 ABa
100	31,7 Cb	39,8 Ca	30,4 Cc	31,3 Cd	23,1 Ca
200	116,7 Da	132,2 Da	121,9 Db	118,0 Dc	101,2 Da
300	154,8 Ea	157,4 Ed	174,8 Eab	170,7 Ec	151,8 Ebc
400	406,0 Ab	437,1 Aa	397,7 Ab	376,0 Ab	304,9 Aa
500	502,8 BCa	513,1 BCb	496,5 BCc	482,0 BCd	411,6 BCab

Medianas seguidas pela mesma letra diferiram significativamente pelo teste de Kruskal-Wallis ao nível de 5% de significância, comparando na mesma linha (pH-minúsculas) e coluna (concentração-maiúsculas).

Fonte: Do Autor (2023).

**Tabela 6.** Concentrações em  $\mu\text{mol L}^{-1}$  após 48 horas de adsorção de azul de metileno (pH x concentração).

Concentração inicial	pH				
	3	5	6.5	8	10
50	2,8 ABc	7,8 ABa	5,8 ABb	3,7 ABd	1,9 ABab
100	33,5 Cc	47,9 Ca	38,4 Cb	32,1 Cd	26,0 Cab
200	107,1 Dc	122,0 Da	120,7 Db	106,7 Dd	99,1 Dab
300	146,1 Ea	149,7 Eb	159,0 Ec	159,2 Ea	151,4 Ed
400	230,4 Ac	260,4 Aa	249,1 Ab	224,8 Ad	169,6 Aab
500	503,5 BCc	529,6 BCa	524 BCb	509,1 BCd	406,2 BCab

Medianas seguidas pela mesma letra diferiram significativamente pelo teste de Kruskal-Wallis ao nível de 5% de significância, comparando na mesma linha (pH-minúsculas) e coluna (concentração-maiúsculas).

Fonte: Do Autor (2023).

**Tabela 7.** Concentrações em  $\mu\text{mol L}^{-1}$  após 24 horas de adsorção do vermelho de congo (pH x concentração).

Concentração inicial	pH				
	3	5	6.5	8	10
50	6,7 ABab	13,6 ABC	27,8 ABd	35,9 ABa	42,0 ABbc
100	27,9 Cab	53,3 Cc	70,6 Cd	78,1 Ca	83,5 Cbc
200	98,7 Dab	184,0 Dc	195,0 Dd	200,4 Da	198,9 Db
300	151,5 Eab	265,7 Ec	278,0 Ed	289,2 Ea	294,9 Eb
400	228,1 Aab	361,6 Ac	370,0 Ad	380,1 Aa	378,7 Ab
500	270,4 BCab	435,0 BCc	446,0 BCd	452,5 BCa	453,1 BCb

Medianas seguidas pela mesma letra diferiram significativamente pelo teste de Kruskal-Wallis ao nível de 5% de significância, comparando na mesma linha (pH-minúsculas) e coluna (concentração-maiúsculas).

Fonte: Do Autor (2023).

**Tabela 8.** Concentrações em  $\mu\text{mol L}^{-1}$  após 48 horas de adsorção do vermelho de congo (pH x concentração).

Concentração inicial	pH				
	3	5	6.5	8	10
50	3,0 ABab	12,3 ABC	26,4 ABd	36,1 ABa	43,2 ABbc
100	11,0 Cab	53,6 Cc	72,3 Cd	76,9 Ca	88,3 Cbc
200	85,5 Dab	161,8 Dc	178,2 Dd	192,4 Da	200,7 Dbc
300	119,8 Eab	247,7 Ec	263,5 Ed	274,9 Ea	280,9 Ebc
400	188,7 Aab	331,9 Ac	342,2 Ad	353,7 Aa	365,8 Ab
500	250,1 BCab	456,5 BCc	476,1 BCd	491,1 BCa	514,1 BCb

Medianas seguidas pela mesma letra diferiram significativamente pelo teste de Kruskal-Wallis ao nível de 5% de significância, comparando na mesma linha (pH-minúsculas) e coluna (concentração-maiúsculas).

Fonte: Do Autor (2023).

Em relação ao corante aniônico, vermelho do congo, as diferenças estatísticas foram significativas entre os pH 3,0 e 8,0, e 3,0 e 10,0 para os tempos de 24 e 48 horas, conforme Tabelas 7 e 8. Houve diferença também entre os pH 5 e 10 nas concentrações de 50 e 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  sob 24 horas de agitação, enquanto que no ensaio com maior tempo de agitação, a diferença estatística somente não foi identificada nas concentrações de 400 e 500  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

No que tange à eficiência de adsorção do corante aniônico, esperava-se que os melhores resultados fossem observados em pH ácidos, uma vez que o material adsorvente estaria positivamente carregado em função do PCZ, facilitando então a adsorção de ânions. Esse fenômeno foi observado, tanto que os testes estatísticos apontaram para diferença significativa positiva entre os resultados dos pH ácidos e básicos. Ressalta-se que as melhores eficiências de adsorção foram obtidas no pH 3,0, entretanto, esse pH está abaixo do pKa do corante que é 4,0, fato que torna o corante azul arroxeadado. Embora a cor do corante tenha alterado no pH 3,0 por estar abaixo do pKa do corante, conforme Figura 27, as leituras no espectrofotômetro foram realizadas no mesmo comprimento de onda (520 nm), à título de comparação.

**Figura 27.** Soluções de vermelho do congo e azul de metileno nos pH 3, 5 e 6,5, respectivamente.



Fonte: Do Autor (2023).

À exceção dos pH 8,0 e 10,0 que apresentaram remoção nula de corante nas concentrações de 200 e 500  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , para as demais concentrações, as eficiências estiveram entre 1,7 e 93,9%. Enquanto no pH 3,0 as remoções estiveram entre 45,9 e 93,9%; no pH 5 foram de 8 a 75,4%; no pH 6,5 entre 2,5 e 47,3%; no pH 8 de 0 a 28,1%; e no pH 10 estiveram entre 0 a 16,5%. Ressaltando-se o que foi apresentado anteriormente, diversos

fatores envolvendo a natureza do adsorvente e do adsorvato, além de outras condições, influenciam tais grandes variações de depuração.

Puiatti *et al.* (2021) identificaram comportamento semelhante ao do atual estudo, verificando efeito do pH inicial na eficiência de remoção. No estudo dos autores, o corante aniônico (Vermelho DR80) foi melhor adsorvido pelo rejeito de mineração em pH ácido (3,0), enquanto o corante catiônico (Azul de metileno) apresentou maior eficiência de remoção quando submetido a pH básico (9,0).

Segundo Yagub *et al.* (2014), o pH é um dos fatores que mais impactam a capacidade de adsorção de uma solução, pois o pH desencadeia uma variação no grau de ionização da molécula adsortiva e das propriedades adsortivas do adsorvente. Ainda segundo os autores, e de forma semelhante ao obtido neste estudo, foi reportado aumento na eficiência de adsorção do azul de metileno à medida que o pH era aumentado (2-11), assim como uma adsorção máxima de vermelho do congo sob pH 3,5, em relação à pH superiores.

Considerando as capacidades máximas de adsorção obtidas com a atual porcentagem de areia presente no rejeito (7,37 mg g<sup>-1</sup> para o azul de metileno e 17,41 mg g<sup>-1</sup> para o vermelho do congo), fazendo um paralelo com seu teor de argila (12%), as capacidades máximas seriam de 61,4 mg g<sup>-1</sup> e 145 mg g<sup>-1</sup> (por grama de argila presente no material), para os referidos corantes, capacidades adsortivas elevadas tanto quanto de adsorventes modificados (YAGUB *et al.*, 2014; HAN *et al.*, 2021; HAN *et al.*, 2023a). Com base nessa estimativa, infere-se que tanto em pH básico como em pH ácido, o rejeito é capaz de adsorver, em sua fração argila, altos teores de corantes da indústria têxtil, podendo este subproduto ser aproveitado em tal segmento. Portanto, a própria separação das frações texturais do rejeito poderia ser um procedimento efetivo no preparo do sorvente, enquanto na literatura são encontrados tratamentos térmicos e químicos (GUERREIRO *et al.*, 2019; DONG *et al.*, 2020; GONG *et al.*, 2021; HAN *et al.*, 2021), bem mais onerosos.

#### 5.2.5. Relação eficiência x tempo de contato

De maneira oposta ao esperado, não foi verificada diferença estatisticamente positiva aumentando-se o tempo de contato, ou seja, o tempo de rotação em que a respectiva dose de

adsorvente estava em contato direto com as soluções corantes de forma que ocorresse a adsorção.

O estudo de cinética de adsorção do azul de metileno respalda tal constatação uma vez que, após 12 horas de agitação, a concentração de equilíbrio tende a ser atingida para o corante catiônico. Pode ser constatado, no entanto, apenas na concentração de  $400 \mu\text{mol L}^{-1}$  e comparado ao tempo de 24 horas, um aumento percentual na remoção do corante azul de metileno quando submetido a 48 horas de agitação.

Por sua vez, o aproveitamento adsortivo do corante vermelho do congo foi positivamente afetado pelo aumento do tempo de agitação para os pH 3,0 a 6,5, fato que está relacionado à contínua adsorção apresentada no estudo de cinética do corante aniônico, ou seja, a concentração de equilíbrio não foi atingida, porém houve melhora na adsorção quando comparados os resultados após 24 e 48 horas de agitação.

A rápida adsorção dos corantes nas primeiras 12 horas permite fazer inferências a respeito do seu uso em processos que demandem adsorção rápida de contaminantes, ou seja, com baixo tempo de detenção hidráulica (TDH), à exemplo das estações de água residuárias (ETARs). Na indústria têxtil, por exemplo, em virtude da grande presença de corantes em suas águas residuárias, o rejeito se apresenta como um bom e rápido adsorvente, permitindo que o processo de tratamento seja abreviado e, portanto, aprimorado quanto à remoção desses tipos de contaminantes.

### 5.3. *Ensaio de adsorção com elementos potencialmente tóxicos*

Executados os ensaios de adsorção sob pH 6,5, temperatura  $25^{\circ}\text{C}$  e agitação de 150 rpm por 48 horas, o rejeito de minério de ferro apresentou comportamento adsortivo variável para os elementos alvo (Pb, As e Mn; relação adsorvente:solução = 1:100 concentração inicial =  $50 \mu\text{mol}_c \text{L}^{-1}$ ) nas condições avaliadas. As remoções foram de 45% para chumbo ( $0,83 \text{ mg g}^{-1}$ ), 30,1% para arsênio ( $0,16 \text{ mg g}^{-1}$ ) e 15,6% para manganês ( $0,11 \text{ mg g}^{-1}$ ). Em termos molares, as concentrações finais foram de  $27,5 \mu\text{mol}_c \text{L}^{-1}$  (Pb),  $34,9 \mu\text{mol}_c \text{L}^{-1}$  (As) e  $42,2 \mu\text{mol}_c \text{L}^{-1}$  (Mn). Aplicados os testes estatísticos, houve diferença estatisticamente significativa apenas entre a eficiência de remoção de Pb e Mn, e das concentrações finais de As e Pb.

Óxi-hidróxidos de Mn são efetivos para remoção de elementos potencialmente tóxicos, por exemplo, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Zn, dentre outros, como atestado por diversos autores (JONES; KNOCKE, 2017; NECULITA; ROSA, 2019). No entanto, o sorvente não é igualmente eficaz para o próprio  $Mn^{2+}$ , em razão da fraca e instável sorção (WIEDER, 1990), sobretudo para pH ácidos e próximos da neutralidade (MORGAN; STUMM, 1964; ROBINSON-LORA; BRENNAN, 2010; NECULITA; ROSA, 2019). Assim, somado à natureza do próprio rejeito apresenta em sua composição manganês (oxi-hidróxido de Mn), e ao pH inferior a 8,0, era esperada baixa remoção desse elemento, o que de fato ocorreu.

Os demais elementos, considerados tóxicos ao ser humano e meio ambiente, foram analisados tendo em vista o potencial poluidor do rejeito em caso de rompimento. Contudo, nas condições avaliadas (pH e temperatura), ficou evidente que o rejeito atua como dreno e não apresentaria danos ambientais em virtude apenas da sua presença no meio aquático, reforçando a ideia de Kobayashi *et al.* (2023) acerca da importância das atividades antropogênicas na contaminação de água e sedimentos em locais afetados por rompimentos.

Os coeficientes de distribuição ( $K_d$ ) obtidos para os EPTs foram de 82,40 L kg<sup>-1</sup> (Pb), 43,23 L kg<sup>-1</sup> (As) e 18,58 L kg<sup>-1</sup> (Mn). Tais valores estiveram dentro dos valores reportados por Seidou *et al.* (2022) para sistemas não competitivos, após realização de compilado de dados de  $K_d$  da literatura entre 2012 a 2021 pelos referidos autores. Os resultados também estiveram dentro dos intervalos de  $K_d$  reportados para os elementos As e Pb, após revisão bibliográfica feita pela USEPA (ALLISON; ALLISON, 2005).

Segundo Anderson e Christensen (1988), em solos, baixos valores de  $K_d$  indicam que a maior parte do metal presente no sistema permanece em solução e disponível para transporte e/ou processos químicos e absorção das plantas, enquanto altos valores de  $K_d$  refletem a afinidade do adsorvente pelo elemento em solução. No presente estudo foram obtidos valores inferiores aos reportados por Penha (2011) para adsorção de Pb em latossolo adubado com dejetos suínos, e por Soares (2004) para solos paulistas.

Embora este último autor destaque a importância dos óxidos de manganês como superfície de adsorção de metais e apesar dos altos teores de manganês encontrados, não foi verificada elevada adsorção dos EPTs. Ressalta-se também que nos referidos solos, os teores de Fe e Al eram superiores, bem como a CTC, além de possuírem maior teor de matéria

orgânica, havendo remoções mais elevadas por adsorção específica, não específica, complexação e quelação (MATOS *et al.*, 2012; BUCH *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2021).

Não foi possível realizar a comparação com outros autores quanto ao uso do rejeito *in natura* na remoção de EPTs pelo fato de não haver outros trabalhos com o mesmo objetivo. As poucas pesquisas que associaram rejeitos e sorção desses contaminantes foram de Yuan *et al.* (2017) e Iakovleva *et al.* (2016), que realizaram tratamentos químicos do subproduto da mineração.

Avaliando rejeito de mineração enriquecido com fósforo na remoção de Pb (II), Yuan *et al.* (2017) obtiveram capacidade de adsorção de 17.03 mg/g, onde 95% da remoção ocorreu nos primeiros 30 min de reação. Iakovleva *et al.* (2016), por sua vez, estudaram a capacidade adsorptiva de As (V) e As (III) em areia de ferro e obtiveram eficiências de 99 e 90%, respectivamente, com concentração inicial de As de 20 mg L<sup>-1</sup>. Os autores reportaram ainda a influência direta do pH da solução na especiação do arsênio e conseqüentemente no aumento da eficiência de remoção do elemento, visto que assim que o pH foi aumentado de 6,0 para 8,0, as eficiências de 40 e 90% atingiram 95 e 99%, respectivamente para As (III) e As (V), quando aplicados em adsorvente de rejeito de sulfato. Yuan *et al.* (2017) também concluíram que o pH do meio afeta diretamente a adsorção de Pb (II), porém, sendo que pH próximo a 6,0 é o mais apropriado para tal. Dessa forma, a remoção pelo rejeito de mineração poderia ser maior com elevação do pH, com apresentação de mais cargas negativas, sem falar na maior oportunidade para precipitação de EPTs (IAKOVLEVA *et al.*, 2016; RAJENDRAN *et al.*, 2022).

Embora outros trabalhos da literatura reportem capacidades adsorptivas superiores obtidas a partir de isotermas de sorção para os elementos avaliados, e no caso do presente estudo tal determinação tenha sido a partir de uma única concentração inicial, quando comparado às capacidades adsorptivas reportadas para EPTs, os valores encontrados foram sensivelmente inferiores em relação a outros adsorventes, o que pode ser justificado também pela grande variabilidade de características e condições entre os diversos materiais avaliados. Como exemplos, cita-se o emprego da capacidade adsorptiva de biocarvões, grafeno, nanotubos, polímeros, quitosana, sílica mesoporosa, zeólitas, carvão ativado e outros resíduos orgânicos (ZHAO *et al.*, 2020; RENU; AGARWAL; SINGH, 2017; FEI; HU, 2022).

Contudo, é válido lembrar que o presente estudo almeja uma finalidade alternativa a um subproduto previamente descartado, assim, não fora feita nenhuma modificação e/ou adaptação no material para potencializar sua capacidade de adsorção, a exemplo do tratamento com NaOH e que potencializa a ativação dos óxidos/hidróxidos, gerando grupos hidroxila funcionais reativos na superfície do material (CARMIGNANO *et al.*, 2021). Outro aspecto importante é o teor de areia presente no resíduo, considerando a proporção de argila (capacidade adsortiva [ $\text{mg g}^{-1}$ ] x teor de argila [%]  $^{-1}$ ), a remoção massa/massa seria de 6,9  $\text{mg g}^{-1}$  para chumbo, 1,3  $\text{mg g}^{-1}$  para arsênio e 0,9  $\text{mg g}^{-1}$  para manganês, compatível ao de outros materiais sorventes avaliados. Sem esquecer também da influência do pH na capacidade de sorção, observado na remoção de corantes.

## 6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- O rejeito apresenta características de um material de alta massa específica, não poroso, de elevado teor de areia, Fe e Mn, heterogêneo, com predominância das frações mineralógicas hematita, magnetita e quartzo; baixa CTC e boa saturação por bases; ponto de carga zero (PCZ) de 6,5; e pode ser classificado como resíduo Classe IIA;
- Com base nas características e resultados, o resíduo apresenta ser de interessante aproveitamento como sorvente, atuando como dreno de corantes e elementos potencialmente tóxicos contidos em águas residuárias de indústrias têxteis e outros efluentes;
- Apresenta-se como um resíduo dreno de contaminantes e com baixa capacidade liberação dos mesmos;
- Houve melhor eficiência sortiva do corante catiônico em pH alcalino, enquanto que para o corante aniônico, as eficiências foram superiores em pH ácido;
- Embora demande mais estudos em termos de viabilidade técnica, econômica e ambiental, o presente trabalho viabiliza uma proposta de reaproveitamento a esse resíduo, ante sua disposição infrutífera em barragens, possibilitando a criação de parcerias entre mineradoras e outros segmentos, dotadas também de viés econômico.

## 7. REFERÊNCIAS

ABO-EL-ENEIN, S.A.; SHEBL, A.; EL-DAHAB, S.A.A. Drinking water treatment sludge as an efficient adsorbent for heavy metals removal. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 343-349, 2017.

AGÊNCIA BRASIL. **Mineradoras pedem definição de regras para reaproveitamento de rejeitos**. 2020. Disponível em: < <https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2020-11/mineradoras-pedem-definicao-de-regras-para-aproveitamento-de-rejeitos>>. Acesso em 19 de agosto de 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Encarte Especial Sobre a Bacia do Rio Doce - Rompimento da Barragem em Mariana MG**. Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos – SPR/Ministério de Meio Ambiente, Brasília/DF, 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Classificação Nacional de Barragens de Mineração**. Sistema de Gestão de Segurança de Barragem de Mineração – SIGBM/ANM, 2023. Disponível em: <<https://app.anm.gov.br/SIGBM/Publico/ClassificacaoNacionalDaBarragem>>. Acesso em: 18 maio 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Report Mensal Barragens de Mineração - Julho 2021**. Superintendência de Produção Mineral – SPM/ANM, Brasília/DF, 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Resolução N° 13, de 8 de agosto de 2019**. Estabelece medidas regulatórias objetivando assegurar a estabilidade de barragens de mineração, notadamente aquelas construídas ou alteadas pelo método denominado "a montante" ou por método declarado como desconhecido e dá outras providências. Brasília: Diário Oficial da União, 2019.

AGNELLO, A.C.; BAGARD, M.; VAN HULLEBUSCH, E.D.; ESPOSITO, G.; HUGUENOT, D. Comparative bioremediation of heavy metals and petroleum hydrocarbons co-contaminated soil by natural attenuation, phytoremediation, bioaugmentation and bioaugmentation-assisted phytoremediation. **Science of the Total Environment**, v. 563, p. 693-703, 2016.

AKGÜL, G.; MADEN, T.B.; DIAS, E.; JIMÉNEZ, E.M. Modification of tea biochar with Mg, Fe, Mn and Al salts for efficient sorption of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and Cd<sup>2+</sup> from aqueous solutions. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 9, p. 57-66, 2019.

ALLISON, J. D.; ALLISON, T. L. Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste. **Rep. EPA/600/R-05**, v. 74, 2005.

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

ALMEIDA JUNIOR, M.V.C. **Mineração e Dinâmica da Paisagem**. BA: UFRB, 42 p., 2017.

ALMEIDA JÚNIOR, A.B.; NASCIMENTO, C.W.A.; BARROS, F.M.R. Acidez potencial estimada pelo método do pH SMP em solos do estado da Paraíba. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 39, p. 767-773, 2015.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 18th ed., Washington/DC:American Public Health Association, 1999.

ANDERSON, P. R.; CHRISTENSEN, T. H. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils. *Journal of Soil Science*, v. 39, n. 1, p. 15-22, 1988.

ARMSTRONG, M.; PETTER, R.; PETTER, C. Why have so many tailings dams failed in recent years? *Resources Policy*, v. 63, p. 101412, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR 7181: Solo: Análise granulométrica. Versão Corrigida 2:2018**. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR 10004: Classificação de Resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR 10005. Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólido**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR 10006. Procedimentos para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004c.

AUGUSTO, T.M.; CHAGAS, P.; SANGIORGE, D. L.; MAC LEOD, T. C. D. O.; OLIVEIRA, L. C.; CASTRO, C. S. Iron ore tailings as catalysts for oxidation of the drug paracetamol and dyes by heterogeneous Fenton. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 5, p. 6545-6553, 2018.

AZEVEDO, I.C.; NASCENTES, C.R. MATOS, A.T.; AZEVEDO, R.F. Determinação de parâmetros de transporte de elementos-traço em Latossolo compactado. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 9, p. 623-630, 2005.

BARROS, F.M.; MARTINEZ, M.A.; MATOS, A.T.; CECON, P.R.; MOREIRA, D.A.; ROSA, D.R.Q. Elementos químicos potencialmente tóxicos em diferentes níveis de vazão no rio Turvo Sujo, MG, Brasil. *Revista Ambiente & Água*, v. 4, n. 2, p. 94-105, 2009.

BEDIENT, P. B.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J. **Ground Water Contamination: Transport and Remediation**. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 542p., 1994.

BEZERRA, C.G. **Caracterização do rejeito de minério de ferro (IOT) e avaliação da sua influência no comportamento físico-químico e mecânico de pastas de cimento**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Instituto Alberto Luiz Coimbra, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

BITTAR, D.B. **Determinação dos elementos-traço Cd, Cu, Cr e Pb nas águas do Rio Uberabinha**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

BRADL, H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, n. 1, p. 1-18, 2004.

BRAND, A. S.; FANIJO, E. O. A review of the influence of steel furnace slag type on the properties of cementitious composites. **Applied Sciences**, v. 10, n. 22, p. 8210, 2020.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021**. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: Diário Oficial da União, 2021. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>>. Acesso em: 18 maio 2023.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Manual de Impactos Ambientais: Orientações básicas sobre aspectos ambientais de atividades produtivas**. Fortaleza: Banco do Nordeste, 297 p., 1999.

BRASIL. Ministério Público Federal. **Força-tarefa Avaliação dos efeitos e desdobramentos do rompimento da barragem de Fundão em Mariana-MG**. Belo Horizonte: Secretaria de Estado de Desenvolvimento Regional, Política Urbana e Gestão Metropolitana - Governo de Minas Gerais, 273 p., 2016.

BRASIL. **Lei nº 14.066, de 30 de setembro de 2020**. Altera a Lei nº 12.334, de 20 de setembro de 2010, que estabelece a Política Nacional de Segurança de Barragens (PNSB), a Lei nº 7.797, de 10 de julho de 1989, que cria o Fundo Nacional do Meio Ambiente (FNMA), a Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997, que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, e o Decreto-Lei nº 227, de 28 de fevereiro de 1967 (Código de Mineração). Brasília: Diário Oficial da União, 2020. Disponível em: < <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/lei-n-14.066-de-30-de-setembro-de-2020-280529982>>. Acesso em: 17 ago. 2021.

BUCH, A.C.; NIEMEYER, J.C.; MARQUES, E.D.; SILVA-FILHO, E.V. Ecological risk assessment of trace metals in soils affected by mine tailings. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123852, 2021.

CAMPOS, M.C.C. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de elementos-traço em solos tropicais Soil attributes and risk of leaching of heavy metals in tropical soils. **Ambiência**, v. 6, n. 3, p. 547-565, 2010.

CAMPOS, R.L.C. **Métodos de análise química para determinação da matéria orgânica total e suas frações em amostras de solo**. 2011. Monografia (Pós-Graduação Lato Sensu em Química) – Instituto de Ciências Naturais, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

CARMIGNANO, O.R.; VIEIRA, S.S.; TEIXEIRA, A.P.C.; LAMEIRAS, F.S.; BRANDÃO, P.R.G.; LAGO, R. M. Iron Ore Tailings: Characterization and Applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 00, n. 00, p.1-17, 2021.

CASTRO, A.C.S. **Sorção de fósforo por biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar sem ativação química e ativado com óxido de magnésio**. 2021. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologias e Inovações Ambientais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2021.

CASTRO E SILVA, H.L.D.; SILVA, A.M.L.; BARROS, R.M.; SANTOS, I.F.S.; FREITAS, J.V.R. Addition of iron ore tailings to increase the efficiency of anaerobic digestion of pig manure: A technical and economic analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 148, p. 106013, 2021.

CELE, E. N.; MABOETA, M. A greenhouse trial to investigate the ameliorative properties of biosolids and plants on physicochemical conditions of iron ore tailings: Implications for an iron ore mine site remediation. **Journal of environmental management**, v. 165, p. 167-174, 2016.

CHEN, J.; XING, Y.; WANG, Y.; ZHANG, W.; GUO, Z.; SU, W. Application of iron and steel slags in mitigating greenhouse gas emissions: A review. **Science of The Total Environment**, p. 157041, 2022.

CHIANG, Y.W.; GHYSELBRECHT, K.; SANTOS, R.M.; MARTENS, J.A.; SWENNEN, R.; CAPPUYNS, V.; MEESCHAERT, B. Adsorption of multi-heavy metals onto water treatment residuals: Sorption capacities and applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 200, p. 405-415, 2012.

CORRÊA, J. **Mineralogia e gênese das principais classes de solos de encostas basálticas do Estado de Santa Catarina**. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2003. 146 p.

COSTA, E.T.S.; GUILHERME, L.R.G.; LOPES, G.; LIMA, J.M.; ONO, F.B.; CURTI, N. Comparing the sorptive affinity of an aluminum-mining by-product for cationic and anionic pollutants. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 18, n. 5, p. 1237-1252, 2021.

COSTA, S. Â. D.; KER, J. C.; SIMÕES, D. F. D. F.; FONTES, M. P. F.; FABRIS, J. D.; ANDRADE, F. V. Pedogênese e classificação de Latossolos desenvolvidos de itabiritos no Quadrilátero Ferrífero, MG. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 359-371, 2014.

COVELO, E.F.; VEGA, F.A.; ANDRADE, M.L. Heavy metal sorption and desorption capacity of soils containing endogenous contaminants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1-2, p. 419-430, 2007.

CRISÓSTOMO, R. C. **A Separação Magnética de Minérios de Ferro no Brasil- Uma Revisão**. Monografia (Especialista em Engenharia de Recursos Minerais) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte/MG, 39 f., 2015.

DAD, F.P.; KHAN, W.U.D.; TANVEER, M.; RAMZANI, P.M.A.; SHAUKAT, R.; MUKTADIR, A. Influence of iron-enriched biochar on Cd sorption, its ionic concentration and redox regulation of radish under cadmium toxicity. **Agriculture**, v. 11, n. 1, p. 1, 2021.

DAS, B.; RATH, S. S. Existing and new processes for beneficiation of Indian iron ores. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 73, n. 3, p. 505-514, 2020.

DAUCE, P.D.; CASTRO, G.B.; LIMA, M.M.F.; LIMA, R.M.F. Characterisation and magnetic concentration of an iron ore tailings. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p. 1052-1059, 2019.

DAVILA, R.B.; FONTES, M.P.F.; PACHECO, A.A.; FERREIRA, M.S. Heavy metals in iron ore tailings and floodplain soils affected by the Samarco dam collapse in Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 709, p. 136151, 2020.

DELGADO, B. G. **Análise da deformabilidade de um solo tropical do oeste do Maranhão como material de sublastro na estrada de ferro Carajás**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Geotécnica) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto/MG, 131 f., 2012.

DONG, G.; TIAN, G.; GONG, L.; TANG, Q.; LI, M.; MENG, J.; LIANG, J. Mesoporous zinc silicate composites derived from iron ore tailings for highly efficient dye removal: Structure and morphology evolution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 305, p. 110352, 2020.

DOTTO, G. L.; SANTOS, J. M. N.; RODRIGUES, I. L.; ROSA, R.; PAVAN, F. A.; LIMA, E. C. Adsorption of methylene blue by ultrasonic surface modified chitin. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 446, p. 133-140, 2015.

DUARTE, E.B.; NEVES, M.A.; OLIVEIRA, F.B.; MARTINS, M.E.; OLIVEIRA, C.H.R.; BURAK, D.L.; ORLANDO, M.T.D.; RANGEL, C.V.G.T. Trace metals in Rio Doce sediments before and after the collapse of the Fundão iron ore tailing dam, Southeastern Brazil. **Chemosphere**, v. 262, p. 127879, 2021.

DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 51-59, 2014.

DUTRA, F.V.A. **Materiais sorventes empregados em diferentes métodos de preparo de amostras**. 2014. Monografia (Bacharelado em Química) – Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, 2014.

ELLIOTT, R.; BARATI, M. A review of the beneficiation of low-grade manganese ores by magnetic separation. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 59, n. 1, p. 1-16, 2020.

ESFANDIAR, N.; SURI, R.; MCKENZIE, E.R. Competitive sorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn from stormwater runoff by five low-cost sorbents; effects of co-contaminants, humic acid, salinity and pH. **Journal of Hazardous Materials**, p. 126938, 2021.

EWIS, D.; BA-ABBAD, M. M.; BENAMOR, A.; EL-NAAS, M. H. Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review. **Applied Clay Science**, v. 229, p. 106686, 2022.

FABIENNE, T.; BOURRIÉ, G. Iron in soils. **Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences**, 2023. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822974-3.00194-4>

FARIAS, E.M. **Adsorção de manganês com a utilização de zeólita Y para tratamento de efluentes provenientes da mineração**. 2014. Monografia (Tecnólogo em Tecnologia dos Processos Metalúrgicos) – Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2014.

FEI, Y.; HU, Y. H. Design, synthesis, and performance of adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 10, n. 3, p. 1047-1085, 2022.

FENG, J.; ZHANG, J.; SONG, W.; LIU, J.; HU, Z.; BAO, B. An environmental-friendly magnetic bio-adsorbent for high-efficiency Pb (II) removal: Preparation, characterization and its adsorption performance. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 203, p. 111002, 2020.

FIGUEIREDO, R.A.M.; SILVEIRA, A.B.M.; MELO, E.L.P.; COSTA, G.Q.G.; BRANDÃO, P.R.G.; AGUILAR, M.T.P.; HENRIQUES, A.B.; MAZZINGHY, D.B. Mechanical and chemical analysis of one-part geopolymers synthesised with iron ore tailings from Brazil. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 14, p. 2650-2657, 2021.

FISHER, L. V.; BARRON, A. R. The recycling and reuse of steelmaking slags — A review. **Resources, conservation and recycling**, v. 146, p. 244-255, 2019.

FONTES, W.C.; MENDES, J.C.; SILVA, S.N.; PEIXOTO, R.A.F. Mortars for laying and coating produced with iron ore tailings from tailing dams. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 988-995, 2016.

FREITAS, C.M.; BARCELLOS, C.; ASMUS, C.I.R.F.; SILVA, M.A.; XAVIER, D.R. From samarco in Mariana to vale in Brumadinho: Mining dam disasters and public health. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 35, n. 5, 2019a.

FREITAS, C.M.; PORTO, F.M.; MACHADO, J.M.H. **Acidentes industriais ampliados: desafios e perspectivas para o controle e a prevenção**. Rio de Janeiro: FIOCRUZ; 2000.

FREITAS, C.M.; SILVA, M.A. Work accidents which become disasters: Mine tailing dam failures in Brazil. **Revista Brasileira de Medicina do Trabalho**, v. 17, n. 1, p. 21–29, 2019.

FREITAS, R.C.A. **Argila dispersa em água determinada por agitação rápida, lenta e ultrassom**. 2011. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

FREITAS, V.A.A.; BREDER, S.M.; SILVAS, F.P.C.; ROUSE, P.R.; DE OLIVEIRA, L.C.A. Use of iron ore tailing from tailing dam as catalyst in a fenton-like process for methylene blue oxidation in continuous flow mode. **Chemosphere**, v. 219, p. 328-334, 2019b.

GAO, L.; WANG, L.; LI, S.; CAO, Y. Highly active Fenton-like catalyst derived from solid waste-iron ore tailings using wheat straw pyrolysis. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-11, 2022.

GAO, B.; YANG, C.; ZOU, Y.; WANG, F.; ZHOU, X.; BARBIERI, D. M.; WU, S. Compaction procedures and associated environmental impacts analysis for application of steel slag in road base layer. **Sustainability**, v. 13, n. 8, p. 4396, 2021.

GIL, A.; SANTAMARÍA, L.; KORILI, S.A.; VICENTE, M.A.; BARBOSA, L.V.; SOUZA, S.D., MARÇAL, L.; FARIA, E.H.; CIUFFI, K.J. A review of organic-inorganic hybrid clay based adsorbents for contaminants removal: synthesis, perspectives and applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105808, 2021.

GIRI, S. K.; DAS, N. N.; PRADHAN, G. C. Magnetite powder and kaolinite derived from waste iron ore tailings for environmental applications. **Powder technology**, v. 214, n. 3, p. 513-518, 2011.

GLOTOV, V.E.; CHLACHULA, J.; GLOTOVA, L.P.; LITTLE, E. Causes and environmental impact of the gold-tailings dam failure at Karamken, the Russian Far East. **Engineering Geology**, v. 245, p. 236-247, 2018.

GNANASUNDAR, V.M.; RAJ, R. Remediation of inorganic contaminants in soil using electrokinetics, phytoremediation techniques. *Materials Today: Proceedings [...]*, v. 45, p. 950-956, 2021.

GOLDBERG, S.; GLAUBIG, R. A. Effect of saturating cation, pH, and aluminum and iron oxide on the flocculation of kaolinite and montmorillonite. **Clays and clay minerals**, v. 35, p. 220-227, 1987.

GOMES, A.C.F. **Estudo de aproveitamento de rejeito de mineração**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017a.

GOMES, L.E.O.; CORREA, L.B.; SÁ, F.; NETO, R. R.; BERNARDINO, A.F. The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 120, n. 1–2, p. 28–36, 2017b.

GONÇALVES, F. J., GURGEL, L. V. A., SOARES, L. C., TEODORO, F. S., FERREIRA, G. M. D., COELHO, Y. L., SILVA, L.H.M.; PRIM, D.; GIL, L. F. Application of pyridine-modified chitosan derivative for simultaneous adsorption of Cu (II) and oxyanions of Cr (VI) from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 282, p. 111939, 2021.

GONG, Y.; HUANG, Y.; WANG, M.; LIU, F.; ZHANG, T. Application of iron-based materials for remediation of mercury in water and soil. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 102, p. 721-729, 2019.

GONG, L.; LIANG, J.; KONG, L.; CHEN, B.; LI, Y.; TIAN, G. Synthesis of high-performance copper barium silicate composite pigment from waste iron ore tailings. **Ceramics International**, *in press*, 2021.

GUERREIRO, G.G.; ANDRADE, F.V.; FREITAS, M.R. Carbon nanostructures based-adsorbent obtained from iron ore tailings. **Ceramics International**, v. 46, n. 18, p. 29271-29281, 2020.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M.L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciências do Solo**, v. 4, p. 345-390, 2005.

GUIMARÃES, N.C., 2011, **Filtragem de rejeitos de minério de ferro visando a sua disposição em pilhas**. Dissertação de M.Sc., UFOP, Minas Gerais, Brasil.

GUPTA, V. K.; RASTOGI, A.; DWIVEDI, M. K.; MOHAN, D. Process development for the removal of zinc and cadmium from wastewater using slag — a blast furnace waste material. **Separation Science and Technology**, v. 32, n. 17, p. 2883-2912, 1997.

HAN, Y. L.; ZHENG, Z.; YIN, C. H.; LI, P. F.; ZHANG, H.; HU, Y. M. Catalytic oxidation of formaldehyde on iron ore tailing. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 66, p. 217-221, 2016.

HAN, X.; WANG, Y.; ZHANG, N.; MENG, J.; LI, Y.; LIANG, J. Facile synthesis of mesoporous silica derived from iron ore tailings for efficient adsorption of methylene blue. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 617, p. 126391, 2021.

HAN, X.; WANG, F.; ZHAO, Y.; MENG, J.; TIAN, G.; WANG, L.; LIANG, J. Recycling of iron ore tailings into magnetic nanoparticles and nanoporous materials for the remediation of water, air and soil: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 21, n. 2, p. 1005-1028, 2023a.

HAN, X.; ZHAO, Y.; ZHAO, F.; WANG, F.; TIAN, G.; LIANG, J. Novel synthesis of nanoscale zero-valent iron from iron ore tailings and green tea for the removal of methylene blue. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 656, p. 130412, 2023b.

HARJA, M.; BUEMA, G.; BUCUR, D. Recent advances in removal of Congo Red dye by adsorption using an industrial waste. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 6087, 2022.

HASSAN, A.; PARIATAMBY, A.; OSSAI, I.C.; HAMID, F.S. Bioaugmentation assisted mycoremediation of heavy metal and/metalloid landfill contaminated soil using consortia of filamentous fungi. **Biochemical Engineering Journal**, v. 157, p. 107550, 2020.

HERATH, H. K.; CIZDZIEL, J. V.; PLATT, B. F.; WIDANAGAMAGE, I. H. Potential removal of heavy metal ions from polluted water using Bauxite. **Environmental Advances**, v. 12, p. 100362, 2023.

HUDSON-EDWARDS, K.A.; MACKLIN, M.G.; JAMIESON, H.E.; BREWER, P.A.; COULTHARD, T.J.; HOWARD, A. J.; TURNER, J.N. The impact of tailings dam spills and clean-up operations on sediment and water quality in river systems: the Rios Agrio–Guadiamar, Aznalcóllar, Spain. **Applied Geochemistry**, v. 18, n. 2, p. 221-239, 2003.

IAKOVLEVA, E.; MAYDANNIK, P.; IVANOVA, T. V.; SILLANPÄÄ, M.; TANG, W. Z.; MÄKILÄ, E.; SALONEN, J.; GUBAL, A.; GANEEV, A.A.; KAMWILAISAK, K.; WANG, S. Modified and unmodified low-cost iron-containing solid wastes as adsorbents for efficient removal of As (III) and As (V) from mine water. **Journal of Cleaner Production**, v. 133, p. 1095-1104, 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). **Infográfico Mineração em Números - 1ºS/2021**. 2021. Disponível em: < <https://ibram.org.br/mineracao-em-numeros/>>. Acesso em: 19 ago. 2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Laudo Técnico Preliminar: Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais**. 42 p. 2015. Disponível em: < [http://www.ibama.gov.br/phocadownload/barragemdefundao/laudos/laudo\\_tecnico\\_preliminar\\_ibama.pdf](http://www.ibama.gov.br/phocadownload/barragemdefundao/laudos/laudo_tecnico_preliminar_ibama.pdf) >. Acesso em: 12 junho 2023.

INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS (IGAM). **Informativo trimestral da qualidade das águas do rio Paraopeba, após o desastre na barragem B1 no complexo da Mina Córrego Feijão da mineradora Vale/SA no município de Brumadinho**. Minas Gerais. Informativo n° 59, 314 p., 2020. Disponível em: <[http://www.meioambiente.mg.gov.br/images/stories/2020/ACOES\\_RECUPERACAO\\_PARAOPEBA/Informativo\\_Trimestral\\_59.pdf](http://www.meioambiente.mg.gov.br/images/stories/2020/ACOES_RECUPERACAO_PARAOPEBA/Informativo_Trimestral_59.pdf)>.

IZIDORO, J.C.; KIM, M.C.; BELLELLI, V.F.; PANE, M.C.; JUNIOR, A.B.B.; ESPINOSA, D.C.R.; TENÓRIO, J.A.S. Synthesis of zeolite A using the waste of iron mine tailings dam and its application for industrial effluent treatment. **Journal of Sustainable Mining**, v. 18, n. 4, p. 277-286, 2019.

IZQUIERDO, T.; BONNAIL, E.; ABAD, M.; DIAS, M.I.; PRUDÊNCIO, M.I.; MARQUES, R.; RODRÍGUEZ-VIDAL, J.; RUIZ, F. Pollution and potential risk assessment of flood sediments in the urban area of the mining Copiapó basin (Atacama Desert). **Journal of South American Earth Sciences**, v. 103, p. 102714, 2020.

JANANI, R.; BASKAR, G.; SIVAKUMAR, K.; VARJANI, S.; NGO, H.H.; GNANSOUNOU, E. Advancements in heavy metals removal from effluents employing nano-adsorbents: Way towards cleaner production. **Environmental Research**, v. 203, p. 111815, 2022.

JIANG, Y.; LING, T. C.; SHI, C.; PAN, S. Y. Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete — A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 136, p. 187-197, 2018.

JONES, A., KNOCKE, W.R. Evaluating the role of soluble aluminum in manganese removal via MnOx(s)-coated filtration media in drinking water treatment. **Water Research**, v. 111, 59e65, 2017.

KATHA, P. S.; AHMED, Z.; ALAM, R.; SAHA, B.; ACHARJEE, A.; RAHMAN, M.S. Efficiency analysis of eggshell and tea waste as Low cost adsorbents for Cr removal from wastewater sample. **South African Journal of Chemical Engineering**, 2021.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395-407, 2018.

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

KOBAYASHI, H.; GARNIER, J.; MULHOLLAND, D. S.; QUANTIN, C.; HAURINE, F.; TONHA, M.; JOKO, C.; OLIVETTI, D.; FREYDIER, R.; SEYLER, P.; MARTINEZ, J.M.; ROIG, H. L. Exploring a new approach for assessing the fate and behavior of the tailings released by the Brumadinho dam collapse (Minas Gerais, Brazil). **Journal of Hazardous Materials**, p. 130828, 2023.

KUMAR, R.; DAS, P.; BEULAH, M.; ARJUN, H. R.; IGNATIUS, G. Utilization of iron ore tailings for the production of fly ash—GGBS-based geopolymer bricks. **Journal of Advanced Manufacturing Systems**, v. 16, n. 03, p. 275-290, 2017.

KURANCHIE, F. A.; SHUKLA, S. K.; HABIBI, D.; MOHYEDDIN, A. Utilisation of iron ore tailings as aggregates in concrete. **Cogent Engineering**, v. 2, n. 1, p. 1083137, 2015.

LEE, Y.; KIM, I.T.; YOO, Y.S. Stabilization of high-organic-content water treatment sludge by pyrolysis. **Energies**, v. 11, n. 12, p. 3292, 2018.

LI, C.; SUN, H.; BAI, J.; LI, L. Innovative methodology for comprehensive utilization of iron ore tailings: Part 1. The recovery of iron from iron ore tailings using magnetic separation after magnetizing roasting. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 71-77, 2010b.

LI, C.; SUN, H.; YI, Z.; LI, L. Innovative methodology for comprehensive utilization of iron ore tailings: Part 2: The residues after iron recovery from iron ore tailings to prepare cementitious material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 78-83, 2010a.

LI, J.; LI, B.; HUANG, H.; LV, X.; ZHAO, N.; GUO, G.; ZHANG, D. Removal of phosphate from aqueous solution by dolomite-modified biochar derived from urban dewatered sewage sludge. **Science of the Total Environment**, v. 687, p. 460-469, 2019.

LIMA, A.F.; FAGNANI, H.M.C.; SANTOS, W.L.F.; BARROS, M.A.S.D. Adsorção de azul de metileno em hidrocarbões de resíduos têxteis. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, e-12885, 2020.

LITTER, M. I. A short review on the preparation and use of iron nanomaterials for the treatment of pollutants in water and soil. **Emergent Materials**, v. 5, n. 2, p. 391-400, 2022.

LIU, B.; ZHANG, Y.; LU, M.; SU, Z.; LI, G.; JIANG, T. Extraction and separation of manganese and iron from ferruginous manganese ores: A review. **Minerals Engineering**, v. 131, p. 286-303, 2019.

LIU, K.; LI, C.; TANG, S.; SHANG, G.; YU, F.; LI, Y. Heavy metal concentration, potential ecological risk assessment and enzyme activity in soils affected by a lead-zinc tailing spill in Guangxi, China. **Chemosphere**, v. 251, p. 126415, 2020.

LIU, K.; WANG, S.; QUAN, X.; JING, W.; XU, J.; ZHAO, N.; LIU, B.; YING, H. Industrial byproduct Iron ore tailings as ecofriendly materials in the utilization of cementitious composites. **Construction and Building Materials**, v. 372, p. 130813, 2023.

LUO, L.; ZHANG, Y.; BAO, S.; CHEN, T. Utilization of iron ore tailings as raw material for Portland cement clinker production. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2016, 2016.

LV, X.; LIN, Y.; CHEN, X.; SHI, Y.; LIANG, R.; WANG, R.; PENG, Z. Environmental impact, durability performance, and interfacial transition zone of iron ore tailings utilized as dam concrete aggregates. **Journal of Cleaner Production**, v. 292, p. 126068, 2021.

MADHAV, S.; AHAMAD, A.; SINGH, P.; MISHRA, P.K. A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. **Environmental Quality Management**, v. 27, n. 3, p. 31-41, 2018.

MAGALHAES, L.F.; FRANÇA, S.; OLIVEIRA, M.S.; PEIXOTO, R.A.F.; BESSA, S.A.L.; BEZERRA, A.C.S. Iron ore tailings as a supplementary cementitious material in the production of pigmented cements. **Journal of Cleaner Production**, v. 274, p. 123260, 2020.

MATOS, A.T. **Manual de análise de resíduos sólidos e águas residuárias**. 1 ed., Viçosa: UFV, 150 p., 2015.

MATOS, A.T. **Qualidade do Meio Físico Ambiental – Práticas de laboratório**. 1 ed. Viçosa: UFV, 150 p., 2012

MATOS, A.T.; COSTA, L.M.; FONTES, M.P.F.; MARTINEZ, M.A. Retardation factors and the dispersion-diffusion coefficients of Zn, Cd, Cu, and Pb in soils from Viçosa-MG, Brazil. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 42, n. 4, p. 903-910, 1999.

MATOS, A.T.; COSTA NETO, A.M.; MARTINS, M.A.; MATOS, M.P. Isoterma de adsorção de fósforo em pó coletado no sistema de tratamento de efluentes atmosféricos gerados em indústria siderúrgica. **Revista Engenharia na Agricultura - Reveng**, v. 20, n. 3, p. 258-264, 2012.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M.; MARTINEZ, M.A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. **Environmental Pollution**, v. 111, n. 3, p. 429-435, 2001.

MATOS, A.T.; MATOS, M.P. **Disposição de águas residuárias no solo e em sistemas alagados construídos**. 1a ed. Viçosa: UFV, 371 p., 2017.

MATOS, M. P.; VON SPERLING, M.; MATOS, A. T.; DIAS, D. F. C.; SANTOS, C. R. S. Colmatação e desempenho de sistemas alagados construídos de escoamento horizontal subsuperficial ao longo de oito anos de operação. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, p. 1227-1237, 2018.

MATOS, M. P.; VON SPERLING, M.; MATOS, A. T.; MIRANDA, S. T.; SOUZA, T. D.; COSTA, L. M. Key factors in the clogging process of horizontal subsurface flow constructed wetlands receiving anaerobically treated sewage. **Ecological Engineering**, v. 106, p. 588-596, 2017.

MELLO, D.O.; ORLANDO, G.O.; SILVA, R.A.; LERMEN, R.T.; NETO, D.D.S.; FERREIRA JUNIOR, R. 2019. Argamassa contendo óxido de ferro magnético recuperado da drenagem ácida de minas para uso em blindagens de radiação. *In*: 6º Encontro Nacional sobre Aproveitamento de Resíduos na Construção Civil. **Anais [...]**. Belém do Pará: Universidade Federal do Pará, 2019.

MELO, A.F.S.R.; RIBEIRO, I.C.A.; FIA, F.R.L.; FIA, R.; MATOS, M.P. Recuperação de fósforo de águas residuárias via *Lithothamnium Calcareum*. 9 p., 2019. *In*: 30º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES). **Anais [...]**. Natal: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2019.

MINAS GERAIS, **Deliberação Normativa. 001, de 05 de maio de 2008**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Conselho Estadual de Política Ambiental/ Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais. Disponível em: <[www.mma.gov.br/port/conama/processos/EFABF603/DeliberaNormativaConjuntaCOPAM-CERHno01-2008.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/EFABF603/DeliberaNormativaConjuntaCOPAM-CERHno01-2008.pdf)>. Acesso em: 25 ago. 2021.

MINAS GERAIS. **Lei nº 23.291, de 26 de fevereiro de 2019**. Institui a política estadual de segurança de barragens. Belo Horizonte: Assembleia Legislativa de Minas Gerais, 2019a. Disponível em: <<https://www.almg.gov.br/consulte/legislacao/completa/completa.html?tipo=LEI&num=23291&comp=&ano=2019>>. Acesso em: 17 ago. 2021.

MINAS GERAIS. **Resolução Conjunta SEMAD/ FEAM nº 2.784, de 21 de março 2019**. Determina a descaracterização de todas as barragens de contenção de rejeitos e resíduos, alteadas pelo método a montante, provenientes de atividades minerárias, existentes em Minas Gerais e dá outras providências. Belo Horizonte: Secretaria de Estado do Meio Ambiente e do Desenvolvimento Sustentável, 2019b. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=48138>>. Acesso em: 17 ago. 2021.

MINING HUB. **Home: Conheça o Mining Hub**. 2021. Disponível em: <<https://www.mininghub.com.br/>>. Acesso em: 19 ago. 2021.

MIRANDA, L.S.; WIJESIRI, B.; AYOKO, G.A.; EGODAWATTA, P.; GOONETILLEKE, A. Water-sediment interactions and mobility of heavy metals in aquatic environments. **Water Research**, v. 202, p. 117386, 2021.

MORGAN, J.J.; STUMM, W. Colloid-chemical properties of manganese dioxide. **Journal of Colloid Science**, v. 19, 347e359, 1964.

MUMBACH, G.L.; OLIVEIRA, D.A.; WARMLING, M.I.; GATIBONI, L.C. Quantificação de fósforo por Mehlich 1, Mehlich 3 e Resina Trocadora de Ânions em solos com diferentes teores de argila. **Revista Ceres**, v. 65, p. 546-554, 2018.

MUSAH, M.; AZEH, Y.; MATHEW, J. T.; UMAR, M. T.; ABDULHAMID, Z.; MUHAMMAD, A. I. Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review. Adsorption kinetics and isotherm models: a review. **Caliphate Journal of Science & Technology**, v. 4, n. 1, p. 20-26, 2022.

MYMRIN, V.; PEDROSO, D.E.; PEDROSO, C.L.; AVANCI, M.A.; ROLIM, P.H.; CARVALHO, K.Q.; CATAI, R.E. Physical-chemical processes of sustainable construction materials structure formation with iron ore processing tailings and aluminum anodizing sludge. **Construction and Building Materials**, v. 298, p. 123698, 2021.

NASCIMENTO, B.L.M.; GOMES, D.R.C.S.; COSTA, G.P.; ARAÚJO, S.S.; SANTOS, L.C.A.; OLIVEIRA, J.D. Comportamento e avaliação de metais potencialmente tóxicos (Cu (II), Cr (III), Pb (II) e Fe (III)) em águas superficiais dos Riachos Capivara e Bacuri Imperatriz-MA, Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, p. 369-378, 2015.

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p., 2014.

NAIDU, T. S.; SHERIDAN, C. M.; VAN DYK, L. D. Basic oxygen furnace slag: Review of current and potential uses. **Minerals Engineering**, v. 149, p. 106234, 2020.

NECULITA, C.M.; ROSA, E. A review of the implications and challenges of manganese removal from mine drainage. **Chemosphere**, v. 214, p.491-510, 2019.

NIELSEN, S.S.; PETERSEN, L.R.; KJELDSSEN, P.; JAKOBSEN, R. Amendment of arsenic and chromium polluted soil from wood preservation by iron residues from water treatment, **Chemosphere**, v. 84, p. 383–389, 2011.

NOVIKAU, R.; LUJANIENE, G. Adsorption behaviour of pollutants: Heavy metals, radionuclides, organic pollutants, on clays and their minerals (raw, modified and treated): A review. **Journal of Environmental Management**, v. 309, p. 114685, 2022.

OGE, M.; OZKAN, D.; CELIK, M.B.; GOK, M.S.; KARAOGLANLI, A.C. An Overview of Utilization of Blast Furnace and Steelmaking Slag in Various Applications. **Materials Today: Proceedings [...]**, v. 11, p. 516-525, 2019.

ONYELOWE, K. C.; BUI VAN, D.; UBACHUKWU, O.; EZUGWU, C.; SALAHUDEEN, B.; NGUYEN VAN, M.; IKEAGWUANI, C.; AMHADI, T.; SOSA, F.; WU, W.; TA DUC, T.; EBEREMU, A.; PHAM DUC, T.; BARAH, O.; IKPA, C.; ORJI, F.; ALANEME, G.; AMANAMBA, E.; UGWUANYI, H.; SAI, V.; KADURUMBA, C.; SELVAKUMAR, S.; UGORJI, B. Recycling and reuse of solid wastes; a hub for ecofriendly, ecoefficient and sustainable soil, concrete, wastewater and pavement reengineering. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, v. 14, n. 3, p. 440-451, 2019.

ÖZBAY, E.; ERDEMİR, M.; DURMUŞ, H. İ. Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties—A review. **Construction and Building Materials**, v. 105, p. 423-434, 2016.

O'CONNOR, J.; NGUYEN, T. B. T.; HONEYANDS, T.; MONAGHAN, B.; O'DEA, D.; RINKLEBE, J.; VINU, A.; HOANG, S. A.; SINGH, G.; KIRKHAM, M. B.; BOLAN, N. Production, characterisation, utilisation, and beneficial soil application of steel slag: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 419, p. 126478, 2021.

PARENTE, C.E.; LINO, A.S.; CARVALHO, G.O.; PIZZOCHERO, A.C.; AZEVEDO-SILVA, C.E.; FREITAS, M.O.; TEIXEIRA, C.; MOURA, R.L.; FERREIRA FILHO, V.J.M.; MALM, O. First year after the Brumadinho tailings' dam collapse: Spatial and seasonal variation of trace elements in sediments, fishes and macrophytes from the Paraopeba River, Brazil. **Environmental Research**, v. 193, p. 110526, 2021.

PASCOAL, A.L.; GONÇALVES, F. M.; CABRAL, T. G.; BORGES, A. A.; ALEXANDRINO, J. S.; RODRIGUES, O. M. S. Aproveitamento do rejeito de minério de ferro: Tendência e otimização de processo através de concentração magnética. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 15, n. 3, p. 197-201, 2018.

PATHIRANA, C.; ZIYATH, A.M.; JINADASA, K.B.S.N.; EGODAWATTA, P.; SARINA, S.; GOONETILLEKE, A. Quantifying the influence of surface physico-chemical properties of biosorbents on heavy metal adsorption. **Chemosphere**, v. 234, p. 488-495, 2019.

PENHA, H.G.V. **Teores e coeficientes de distribuição de elementos-traço em latossolo adubado com dejetos líquidos de suínos**. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Universidade Federal de Lavras, Lavras/MG. 100 p. 2011.

PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C.; PINHEIRO JUNIOR, C.R.; PINTO, L.A.S.R.; SILVA NETO, E.C.; FONTANA, A. **Capítulo 1: Formação e Caracterização de Solos**. In: Formação, Classificação e Cartografia dos Solos. Ponta Grossa: Atena Editora, 125 p., 2019.

PENIDO, E.S.; MARTINS, G.C.; MENDES, T.B.M.; MELO, L.C.A.; GUIMARÃES, I.R.; GUILHERME, L.R.G. Combining biochar and sewage sludge for immobilization of heavy metals in mining soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 172, p. 326-333, 2019.

PIEROZAN, R. C.; ARAÚJO, G. L. S.; PALMEIRA, E. M.; ROMANEL, C. Influence of variables related to soil weathering on the geomechanical performance of tropical soils. **Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering**, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2023.04.005>

PRAÇA, F.A.R.; MOTA, S.A.P. Estudo da adsorção dos elementos-traço cobre (Cu<sup>2+</sup>) e ferro (Fe<sup>3+</sup>) usando rejeitos da mineração do alumínio. In: V Seminário de Iniciação Científica: Talentos da Ciência e Tecnologia em ação. **Anais [...]**. Marabá: Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, 4 p., 2019.

PROTASIO, F.N.M.; AVILLETZ, R.R.; LETICHEVSKY, S.; SILVA, F.A. The use of iron ore tailings obtained from the Germano dam in the production of a sustainable concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, p. 123929, 2021.

PUIATTI, G.A.; ELERATE, E.M.; CARVALHO, J.P.; LUCIANO, V.A.; TEIXEIRA, A.P.C.; LOPES, R.P.; MATOS, A.T. Reuse of iron ore tailings as an efficient adsorbent to remove dyes from aqueous solution. **Environmental Technology**, p. 1-12, 2021.

QIAN, S.; ZHOU, X.; FU, Y.; SONG, B.; YAN, H.; CHEN, Z.; SUN, Q.; YE, H.; QIN, L.; LAI, C. Biochar-compost as a new option for soil improvement: Application in various problem soils. **Science of The Total Environment**, v. 870, p. 162024, 2023.

RAIMONDI, I.M. **Estudo e caracterização geológica e geotécnica de rejeitos de mineração – Adrianópolis (PR)**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

RAIMONDO, E.E.; APARICIO, J.D.; BIGLIARDO, A.L.; FUENTES, M.S.; BENIMELI, C.S. Enhanced bioremediation of lindane-contaminated soils through microbial bioaugmentation assisted by biostimulation with sugarcane filter cake. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 190, p. 110143, 2020.

RAJENDRAN, S.; PRIYA, A. K.; KUMAR, P. S.; HOANG, T. K.; SEKAR, K.; CHONG, K. Y.; KHOO, K. S.; NG, H. S.; SHOW, P. L. A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater-A review. **Chemosphere**, p. 135146, 2022.

RAO, N. D.; CHAKRABORTY, D. P.; SHUKLA, V.; KUMAR, N. Chapter 2 - Iron ore beneficiation: an overview. p. 55-77. *In*: RAJENDRAN, S.; MURTY, C. V. G. K. (eds). **Mineral Processing: Beneficiation Operations and Process Optimization Through Modeling**. Amsterdam: Elsevier, 2023.

RAZALI, M.; ZHAO, Y. Q.; BRUEN, M. Effectiveness of a drinking-water treatment sludge in removing different phosphorus species from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 55, n. 3, p. 300-306, 2007.

REICHARDT, K. **A água nos sistemas agrícolas**. São Paulo: Manole, 1987, 188p.

RENU; AGARWAL, M.; SINGH, K. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 7, n. 4, p. 387-419, 2017.

REZENDE, V.L. A mineração em Minas Gerais: uma análise de sua expansão e os impactos ambientais e sociais causados por décadas de exploração. **Sociedade & Natureza**, v. 28, n. 3, p. 375–384, 2016.

RIBEIRO, I.C.A.; VASQUES, I.C.F.; TEODORO, J.C.; GUERRA, M.B.B., CARNEIRO, J.S.S.; MELO, L.C.A.; GUILHERME, L.R.G. Fast and effective arsenic removal from aqueous solutions by a novel low-cost eggshell byproduct. **Science of the Total Environment**, v. 783, p. 147022, 2021.

ROBINSON-LORA, M.A.; BRENNAN, R.A. Biosorption of manganese onto chitin and associated proteins during the treatment of mine impacted water. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, 565e572, 2010.

ROCHA, L.; PERES, A. E. C. Aproveitamento econômico das lamas de ferro. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 62, p. 291-295, 2009.

RONQUIM, C. C. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 8. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 26 p., 2010

SANTIAGO, E.C.; AFRICA, C.R. Trace metal concentrations in the aquatic environment of Albay Gulf in the Philippines after a reported mine tailings spill. **Marine Pollution Bulletin**, v. 56, n. 9, p. 1657-1663, 2008.

SANTORO, V.; MARTIN, M.; PERSSON, P.; LERDA, C.; SAID-PULLICINO, D.; MAGNACCA, G.; CELI, L. Inorganic and organic P retention by coprecipitation during ferrous iron oxidation. **Geoderma**, v. 348, p. 168-180, 2019.

SANTOS, E.G.; NETO, R.O.; ABICHEQUER, L.A.; SOUZA, L.E.; MARQUES, R.; GONÇALVES, Í.G. Recuperação ambiental na disposição de estéril em mineração de calcário. **Revista Monografias Ambientais**, p. 14-32, 2015.

SANTOS, H.G.; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C.; OLIVEIRA, V.A.; LUMBRERAS, J.F.; COELHO, M.R.; ALMEIDA, J.A.; ARAÚJO FILHO, J.C.; OLIVEIRA, J.B.; CUNHA, T.J.F. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5 ed., Brasília: Embrapa, 356 p., 2018.

SANTOS, R.C.V. Contribuição do setor mineral no Produto Interno Bruto brasileiro. **Radar**, v. 65, 2021.

SANTOS, T.G. **Reaproveitamento de rejeitos de minério de ferro e ouro com base em uma caracterização tecnológica e geoambiental**. 2018. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

SARKAR, S.; SARKAR, S.; BISWAS, P. Effective utilization of iron ore slime, a mining waste as adsorbent for removal of Pb (II) and Hg (II). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 38-44, 2017.

SCHNEIDER, C. L.; MATIOLO, E.; NEUMAN, R.; GOMES, O. F. M. Beneficiamento de minérios. In.: MELFI, A. J.; MISI, A.; CAMPOS, D. A.; CORDANI, U. G. (eds). **Recursos minerais no Brasil: problemas e desafios**. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 423 p. 2016.

SCHWERTMANN, U. ; TAYLOR, P. M. Iron oxides. In: DIXON, J. B. ; WEED, S.B. (Ed.) **Minerals in soil environments**. Madison : SSSA, 1989. p. 379-438.

SEGUI, P.; SAFHI, A. E. M.; AMRANI, M.; BENZAAZOUA, M. Mining Wastes as Road Construction Material: A Review. **Minerals**, v. 13, n. 1, p. 90, 2023.

SEGURA, F.R.; NUNES, E.A.; PANIZ, F.P.; PAULELLI, A.C.C.; RODRIGUES, G.B.; BRAGA, G.Ú.L.; PEDREIRA FILHO, W.R.; BARBOSA, F.; CERCHIARO, G.; SILVA, F.F.; BATISTA, B.L. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). **Environmental Pollution**, v. 218, p. 813-825, 2016.

SEIDOU, C. D.; WANG, T.; ESPOIRE; M. M. R. B.; DAI, Y.; ZUO, Y. A Review of the Distribution Coefficient ( $K_d$ ) of Some Selected Heavy Metals over the Last Decade (2012-2021). **Journal of Geoscience and Environment Protection**, v. 10, n. 8, p. 199-242, 2022

SELIM, H. M. Transport and retention of heavy metal in soils: Competitive sorption. **Advances In Agronomy**, v. 119, p. 275-308, 2013.

SHI, C.; WANG, X.; ZHOU, S.; ZUO, X.; WANG, C. Mechanism, application, influencing factors and environmental benefit assessment of steel slag in removing pollutants from water: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, p. 102666, 2022.

SHI, M.; MIN, X.; KE, Y.; LIN, Z.; YANG, Z.; WANG, S.; PENG, N.; YAN, X.; LUO, S.; WU, J.; WEI, Y. Recent progress in understanding the mechanism of heavy metals retention by iron (oxyhydr) oxides. **Science of the Total Environment**, v. 752, p. 141930, 2021.

SHIPTON, L.; DAUVERGNE, P. The influence of home country institutions on the adoption of corporate social responsibility policies by transnational mining corporations. **The Extractive Industries and Society**, v 10, p. 101077, 2022.

SILVA, A.O.; GUIMARÃES, A.A.; LOPEZ, B.D.O.; ZANCHI, C.S.; VEGA, C.F.P.; BATISTA, É.R.; MOREIRA, F.M.S.; SOUZA, F.R.C.; PINTO, F.A.; SANTOS, J.V.; CARNEIRO, J.J.; SIQUEIRA, J.O.; KEMMELMEIER, K.; GUILHERME, L.R.G.; RUFINI, M.; DIAS JUNIOR, M.S.; ARAGÃO, O.O.S.; BORGES, P.H.C.; OLIVEIRA-LONGATTI, S.M.O.; CARNEIRO, M.A.C. Chemical, physical, and biological attributes in soils affected by deposition of iron ore tailings from the Fundão Dam failure. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 193, n. 8, p. 1-18, 2021.

SILVA, A.T. **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis**. 2005. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 45 p., 2005.

SILVA, G.P.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M.; BARROS, N.F. Caracterização química, física e mineralógica de estéreis e rejeito da mineração de ferro da Mina de Alegria, Mariana-MG. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 36, n. 1, p. 45-52, 2006.

SILVA, M.L.; ANDRADE, M.C.K. Os Impactos Ambientais Da Atividade Mineradora. **Caderno Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 11, n. 6, p. 67-82, 2017.

SILVA, R.A. **Recuperação hidrometalúrgica de metais da drenagem ácida de minas por precipitação seletiva**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

SILVA, S.R.; PROCÓPIO, S.O.; QUEIROZ, T.F.N.; DIAS, L.E. Caracterização de rejeito de mineração de ouro para avaliação de solubilização de elementos-traço e arsênio e revegetação local. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 189-196, 2004.

SILVA ROTTA, L.H.; ALCÂNTARA, E.; PARK, E.; NEGRI, R.G.; LIN, Y.N.; BERNARDO, N.; MENDES, T.S.G.; SOUZA FILHO, C.R. The 2019 Brumadinho tailings dam collapse: possible cause and impacts of the worst human and environmental disaster in Brazil. **International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation**, v. 90, p. 102119, 2020.

SILVEIRA, T.M. Contribuições do “marco de sendai” para a mineração no Brasil. **Pensar Acadêmico**, v.19, n. 3, p.900-928, 2021.

SINGH, A.; CHAUDHARY, S.; DEHIYA, B. S. Fast removal of heavy metals from water and soil samples using magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 3942-3952, 2021.

SIQUEIRA, D.; CESAR, R.; LOURENÇO, R.; SALOMÃO, A.; MARQUES, M.; POLIVANOV, H.; TEIXEIRA, M.; VEZZONE, M.; SANTOS, D.; KOIFMAN, G.; FERNANDES, Y.; RODRIGUES, A.P.; ALEXANDRE, K.; CARNEIRO, M.; BERTOLINO, L.C.; FERNANDES, N.; DOMINGOS, L.; CASTILHOS, Z.C. Terrestrial and aquatic ecotoxicity of iron ore tailings after the failure of VALE S.A mining dam in Brumadinho (Brazil). **Journal of Geochemical Exploration**, v. 235, p. 106954, 2022.

SIQUEIRA, J.C.; MATOS, M.P.; RIBEIRO, I.C.A.; FIA, R.; MATOS, A.T. Sewage phosphorus removal using hen eggshells through different contact systems. **Revista Engenharia na Agricultura - Reveng**, v. 28, p. 375-388, 2020

SIRAJUDHEEN, P.; KARTHIKEYAN, P.; RAMKUMAR, K.; NISHEETHA, P.; MEENAKSHI, S. Magnetic carbon-biomass from the seeds of Moringa oleifera@ MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite as an effective and recyclable adsorbent for the removal of organic pollutants from water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 327, p. 114829, 2021.

SOARES, M.R. **Coefficiente de distribuição (Kd) de elementos-traço em solos do Estado de São Paulo**. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade de São Paulo, Piracicaba/SP, 214 f., 2004.

SOUZA, C. M. P. D.; THOMAZINI, A.; SCHAEFER, C. E. G. R.; VELOSO, G. V.; MOREIRA, G. M.; FERNANDES FILHO, E. I. Multivariate analysis and machine learning in properties of Ultisols (Argissolos) of Brazilian Amazon. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, 2018.

SOUZA, W. R. Q. **Uso de biocarvão na recuperação de tecnossolos formados por rejeito de mineração de ferro**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras/MG, 45 p., 2018.

SOUZA JUNIOR, T.F.; MOREIRA, E.B.; HEINECK, K.S. Barragens de contenção de rejeitos de mineração no Brasil. **Holos**, vol. 5, p. 1-39, 2018.

SPALDING, R. J. The politics of implementation: Social movements and mining policy implementation in Guatemala. **The Extractive Industries and Society**, v. 13, p. 101216, 2023.

STABNIKOV, V.; IVANOV, V. Biotechnological production of biogrount from iron ore and cellulose. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 92, n. 1, p. 180-187, 2017.

SUN, Y.; ZHANG, X.; HAN, Y.; LI, Y. A new approach for recovering iron from iron ore tailings using suspension magnetization roasting: A pilot-scale study. **Powder Technology**, v. 361, p. 571-580, 2020.

SUZUKI, L. E. A. S.; REICHERT, J. M.; ALBUQUERQUE, J. A.; REINERT, D. J.; KAISER, D. R. Dispersion and flocculation of Vertisols, Alfisols and Oxisols in southern Brazil. **Geoderma Regional**, v. 5, p. 64-70, 2015.

SWAN, N. B.; ZAINI, M. A. A. Adsorption of malachite green and congo red dyes from water: recent progress and future outlook. **Ecological Chemistry and Engineering S**, v. 26, n. 1, p. 119-132, 2019.

TANG, C.; LI, K.; NI, W.; FAN, D. Recovering iron from iron ore tailings and preparing concrete composite admixtures. **Minerals**, v. 9, n. 4, p. 232, 2019.

TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G.K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de métodos de análise de solo**. 3 ed. Brasília: Embrapa, 573 p., 2017.

THEOPHILO, C.Y.S. **Análise de elementos potencialmente tóxicos em material biológico da Ilha da Trindade, Brasil**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

TORRES, F.G.; DIOSES-SALINAS, D.C.; PIZARRO-ORTEGA, C.I.; DE-LA-TORRE, G.E. Sorption of chemical contaminants on degradable and non-degradable microplastics: Recent progress and research trends. **Science of The Total Environment**, p. 143875, 2020.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, 2017.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **SW-846 Test Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure**. 35p., 1994.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **SW-846 Test Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. 30p., 2007.

VALE. Reparação e desenvolvimento. **Processamento a seco de minério de ferro**. 2021. Disponível em: <[http://www.vale.com/brasil/pt/aboutvale/servicos-para-comunidade/minas-gerais/atualizacoes\\_brumadinho/paginas/processament-o-a-seco.aspx](http://www.vale.com/brasil/pt/aboutvale/servicos-para-comunidade/minas-gerais/atualizacoes_brumadinho/paginas/processament-o-a-seco.aspx)>. Acesso em: 17 ago. 2021.

VAREDA, J. P. On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models. **Journal of Molecular Liquids**, p. 121416, 2023.

VASCONCELOS, D.N. **Estudo e aplicação de sondas moleculares baseadas em dicroísmo circular induzido para determinação de sítios de ligação em albumina e caracterização de agregados amilóides**. 2019. Tese (Doutor em Química dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru, 182 p., 2019.

VEGA, F. A.; COVELO, E.F.; ANDRADE, M.L. Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soil characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, n. 2, p. 582-592, 2006.

VERGILIO, C. S.; LACERDA, D.; OLIVEIRA, B.C.V.; SARTORI, E.; CAMPOS, G.M.; PEREIRA, A.L.S.; AGUIAR, D.B.; SOUZA, T.S.; ALMEIDA, M.G.; THOMPSON, F.; REZENDE, C.E. Metal concentrations and biological effects from one of the largest mining disasters in the world (Brumadinho, Minas Gerais, Brazil). **Scientific Reports**, v. 10, p. 1–13, 2020.

WANG, J.; SHI, L.; ZHAI, L.; ZHANG, H.; WANG, S.; ZOU, J.; SHEN, Z.; LIAN, C.; CHEN, Y. Analysis of the long-term effectiveness of biochar immobilization remediation on heavy metal contaminated soil and the potential environmental factors weakening the remediation effect: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 207, p. 111261, 2021.

WEI, Z.; JIA, Y.; WANG, S.; LI, Z.; LI, Y.; WANG, X.; GAO, Y. Utilization of iron ore tailing as an alternative mineral filler in asphalt mastic: High-temperature performance and environmental aspects. **Journal of Cleaner Production**, v. 335, p. 130318, 2022.

WIEDER, R.K. Metal cation binding to Sphagnum peat and sawdust: relation to wetland treatment of metal-polluted waters. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 53, 391e400, 1990.

WORLD MINE TAILINGS FAILURES. **World mine tailings failures-from 1915** [Internet]. Disponível em: <https://worldminetailingsfailures.org/>. Acesso em: 11 ago. 2021.

XIA, Z.; BAIRD, L.; ZIMMERMAN, N.; YEAGER, M. Heavy metal ion removal by thiol functionalized aluminum oxide hydroxide nanowhiskers. **Applied Surface Science**, v. 416, p. 565-573, 2017

XU, C.; FENG, Y.; LI, H.; WU, R.; JU, J.; LIU, S.; YANG, Y.; WANG, B. Adsorption of heavy metal ions by iron tailings: Behavior, mechanism, evaluation and new perspectives. **Journal of Cleaner Production**, v. 344, p. 131065, 2022.

XU, Y.; YU, X.; XU, B.; PENG, D.; GUO, X. Sorption of pharmaceuticals and personal care products on soil and soil components: Influencing factors and mechanisms. **Science of the Total Environment**, p. 141891, 2020.

YAGUB, M.T.; SEN, T.K.; AFROZE, S.; ANG, H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

YAN, Y.; WAN, B.; MANSOR, M.; WANG, X.; ZHANG, Q.; KAPPLER, A.; FENG, X. Co-sorption of metal ions and inorganic anions/organic ligands on environmental minerals: A review. **Science of the Total Environment**, *in press*, 149918, 2021.

YILMAZ, E.; KOOHESTANI, B.; CAO, S. Recent practices in mine tailings' recycling and reuse. In: **Managing Mining and Minerals Processing Wastes**. Elsevier, 2023. p. 271-304.

YOHANNA, P.; SANI, R. O.; ISHOLA, K.; IJIMDIYA, T. S.; EBEREMU, A. O.; OSINUBI, K. J. **Effect of iron ore tailings on the plasticity and compaction properties of selected tropical soils**. In: IOP conference series: materials science and engineering. IOP Publishing, 2021.

YU, H.; HOU, J.; DANG, Q.; CUI, D.; XI, B.; TAN, W. Decrease in bioavailability of soil heavy metals caused by the presence of microplastics varies across aggregate levels. **Journal of Hazardous Materials**, v. 395, p. 122690, 2020a.

YU, J.; HAN, Y.; LI, Y.; GAO, P. Recent Advances in Magnetization Roasting of Refractory Iron Ores: A Technological Review in the Past Decade. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 41, n. 5, p. 349-359, 2020b.

YU, P.; XUE, Y.; GAO, F.; LIU, Z.; CHENG, X.; YANG, K. Phosphorus Removal from Aqueous Solution by Pre- or Post-Modified Biochars Derived from Agricultural Residues. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 227, n. 10, p. 1-9, 2016.

YUAN, X.; XIA, W.; AN, J.; ZHOU, X.; XIANG, X.; YIN, J.; YANG, W. Adsorption characteristics of Pb (II) ions onto wasted iron ore tailing with phosphorus used as natural adsorbent from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, v. 98, p. 222-232, 2017.

YUSUF, U. S.; SLIM, M. D.; UCHECHUKWU, E. A. Hydraulic conductivity of compacted laterite treated with iron ore tailings. **Advances in Civil Engineering**, v. 2016, 2016.

ZHANG, H.; KE, S.; XIA, M.; BI, X.; SHAO, J.; ZHANG, S.; CHEN, H. Effects of phosphorous precursors and speciation on reducing bioavailability of heavy metal in paddy soil by engineered biochars. **Environmental Pollution**, v. 285, p. 117459, 2021.

ZHANG, H.; YUAN, X.; XIONG, T.; WANG, H.; JIANG, L. Bioremediation of co-contaminated soil with heavy metals and pesticides: influence factors, mechanisms and evaluation methods. **Chemical Engineering Journal**, v. 398, p. 125657, 2020a.

ZHANG, X.; CHEN, J.; JIANG, J.; LI, J.; TYAGI, R. D.; SURAMPALLI, R. Y. The potential utilization of slag generated from iron-and steelmaking industries: a review. **Environmental geochemistry and health**, v. 42, p. 1321-1334, 2020b.

ZHANG, Y.; LI, Z.; GU, X.; NEHDI, M. L.; MARANI, A.; ZHANG, L. Utilization of iron ore tailings with high volume in green concrete. **Journal of Building Engineering**, p. 106585, 2023.

ZHAO, J.; NI, K.; SU, Y.; SHI, Y. An evaluation of iron ore tailings characteristics and iron ore tailings concrete properties. **Construction and Building Materials**, v. 286, p. 122968, 2021.

ZHAO, S.; TA, N.; WANG, X. Absorption of Cu (II) and Zn (II) from Aqueous Solutions onto Biochars Derived from Apple Tree Branches. **Energies**, v. 13, n. 13, p. 3498, 2020.