

Universidade Federal de Viçosa  
Instituto de Ciências Exatas

MANOELLA BARBOSA MORAIS

**MODIFICAÇÕES DO REJEITO DA SAMARCO RICO EM FERRO PARA USO  
COMO ADSORVENTES**

FLORESTAL  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2018

MANOELLA BARBOSA MORAIS

**MODIFICAÇÕES DO REJEITO DA SAMARCO RICO EM FERRO PARA USO  
COMO ADSORVENTES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

FLORESTAL  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2018

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

T

628.4  
2018

Morais, Manoella Barbosa, 1990-  
Modificações do rejeito da Samarco rico em ferro para uso  
como adsorvente : Modificações do rejeito da Samarco rico em  
ferro para uso como adsorvente / Manoella Barbosa Moraes. –  
Florestal, MG, 2018.  
v, 85f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Juliana Cristina Tristão.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.68-71.

1. Rejeito de ferro. 2. Adsorção. 3. Fosfato. 4. Resíduos  
industriais-Reaproveitamento. 5. Mineração de ferro.

I. Universidade Federal de Viçosa. Instituto de Ciências Exatas e  
Tecnológicas. Mestrado em Multicêntrico em Química de Minas  
Gerais. II. Título.


M827m

MANOELLA BARBOSA MORAIS


**MODIFICAÇÕES DO REJEITO DA SAMARCO RICO EM FERRO PARA USO  
COMO ADSORVENTES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 10 de dezembro de 2018.

  
\_\_\_\_\_  
Fernando Soares Lameiras

  
\_\_\_\_\_  
Marcelo Gonçalves Rosmaninho

  
\_\_\_\_\_  
Juliana Cristina Tristão  
(Orientador)

## **Agradecimentos**

Primeiramente quero agradecer a Deus pela vida. Em segundo lugar agradeço ao meu amor e companheiro Bráulio, sem ele este trabalho não teria sido possível. Agradeço também à minha família, principalmente meus pais, Marisa e Juca, minhas irmãs Carla, Júlia e Vitória, e meus tios, Cristina e César, pelo apoio e incentivo que sempre me foi dado para estudar.

À minha amiga e companheira desde a graduação, Fran. Passamos tantas coisas juntas, espero que nossa amizade continue sempre!

Agradeço à minha orientadora, Jú, pela orientação, paciência e pelas críticas que me fizeram melhorar. Também ao meu coorientador Rochel, que foi fundamental em todo o processo.

E, finalmente, agradeço à todos da UFMG pela acolhida, pelas dicas, pelas conversas e incentivos. Foram muitas pessoas, algumas delas Ana, Paula, Rayane, Sara, Samara, Mateus, Adriana, Ingrid, Rubens. Ao centro de Microscopia pelas imagens, principalmente aos técnicos Karine e Henrique.

E à todos que de alguma forma me ajudaram, mas não foram mencionados, a minha gratidão!

# Sumário

Resumo.....	iv
Abstract .....	v
1 REFERENCIAL TEÓRICO .....	1
<b>1.1 O Minério de Ferro – Processo Produtivo .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 O Acidente de 2015.....</b>	<b>2</b>
<b>1.3 Potencial Poluidor e Cenário Atual .....</b>	<b>3</b>
<b>1.4 Ferro: Fases e Estruturas .....</b>	<b>4</b>
<b>1.4.1 Goethita (<math>\alpha</math>-FeOOH) .....</b>	<b>7</b>
<b>1.4.2 Lepidocrocita (<math>\gamma</math>-FeOOH).....</b>	<b>8</b>
<b>1.4.3 Hematita (<math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).....</b>	<b>8</b>
<b>1.5 O Processo de Adsorção.....</b>	<b>9</b>
<b>1.6 Os Óxidos de Ferro como Adsorventes .....</b>	<b>10</b>
<b>1.7 Fosfatos: Importância e Uso como Adsorvato .....</b>	<b>10</b>
2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS .....	13
<b>2.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>13</b>
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	14
<b>3.1 Origem do Rejeito a Base de Ferro.....</b>	<b>14</b>
<b>3.2. Tratamento Ácido do Rejeito .....</b>	<b>14</b>
<b>3.3. Tratamento Ácido e Reprecipitação do Rejeito.....</b>	<b>14</b>
<b>3.4. Tratamento Térmico dos Materiais.....</b>	<b>15</b>
<b>3.5 Caracterizações dos Materiais .....</b>	<b>16</b>
<b>3.6. Testes de Adsorção de Fosfato .....</b>	<b>18</b>
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	21
<b>4.1 Efeito do Tratamento Ácido e Reprecipitação.....</b>	<b>21</b>
<b>4.2 Efeito do Tratamento Térmico.....</b>	<b>36</b>
<b>4.3 Testes de Adsorção de Fosfato nas Amostras R4.5H, R9H, R18H e R36H.....</b>	<b>55</b>
5 CONCLUSÕES.....	66
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	68
7 ANEXOS.....	72

## Resumo

MORAIS, Manoella Barbosa, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2018. **Modificações do rejeito da Samarco rico em ferro para uso como adsorventes.** Orientador: Juliana Cristina Tristão.

Neste trabalho foram desenvolvidos adsorventes a base de óxidos de ferro, utilizando-se rejeito da mineração de ferro da empresa Samarco (mistura do rejeito arenoso e da lama), para a remoção de fosfato de soluções aquosas. Inicialmente o resíduo foi tratado com ácido clorídrico em diferentes concentrações (4,5, 9, 18 e 36%). Os sólidos obtidos foram levados para o tratamento térmico, onde foram usadas as temperaturas de 150 e 400°C. Novos materiais foram preparados e antes do tratamento térmico o ferro foi reprecipitado com a adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , seguido de tratamento térmico a 150, 250 e 400°C. Ao final dessas etapas foram obtidas 25 amostras, que foram caracterizadas por Difração de Raios X, Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia Raman, Área Superficial BET, Espectrometria no Infravermelho, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise Elementar e Análise Térmica. A fase aquosa das soluções obtidas durante o processo foi caracterizada por Absorção Atômica. A partir dos resultados de DRX e Mössbauer concluiu-se que os adsorventes são constituídos principalmente de quartzo, hematita, goethita e lepidocrocita. O tratamento ácido provoca a lixiviação de parte do ferro presente e mais evidente se torna a presença da quartzo. Com a reprecipitação a fase lepidocrocita é formada e após o tratamento térmico essa fase é convertida em hematita. Com os resultados das análises térmica e elementar conclui-se que a reprecipitação faz aumentar a quantidade de grupos OH. Testes de adsorção de fosfato foram realizados e concluiu-se que os melhores adsorventes são as amostras que tiveram o ferro reprecipitado com hidróxido de amônio, o que indica que a fase lepidocrocita, formada com a reprecipitação, e a quantidade de grupos OH têm grande influência no processo de adsorção. Das amostras reprecipitadas a que mais adsorveu foi a amostra R36H (28,06  $\text{mg g}^{-1}$  de adsorvente) seguido da R18H (19,20  $\text{mg g}^{-1}$  de adsorvente). O estudo da cinética de adsorção feito com a amostra R18H mostrou que o equilíbrio se dá a partir de 240 minutos (4 horas) de reação, com uma adsorção máxima de 14,65  $\text{mg g}^{-1}$  de adsorvente. Com a isoterma de adsorção, foi possível determinar que a partir de 50  $\text{mg L}^{-1}$  de fosfato há a saturação da quantidade de fosfato adsorvido no material R18H. Conclui-se que o resíduo gerado da mineração do ferro pode ser processado e utilizado como adsorvente do íon fosfato com resultados promissores.

## Abstract

MORAIS, Manoella Barbosa, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2018. **Modifications of the Samarco's tailings rich in iron for use as adsorbents.** Advisor: Juliana Cristina Tristão.

In this work, adsorbents were developed based on iron oxides, using iron ore tailings from Samarco (mixture of sandy and mud) for the removal of phosphate from aqueous solutions. Initially the residue was treated with hydrochloric acid in different concentrations (4.5, 9, 18 and 36%). The solids obtained were brought to the heat treatment where temperatures of 150 and 400°C were used. New materials were prepared and prior to heat treatment the iron was reprecipitated with the addition of NH<sub>4</sub> OH, followed by heat treatment at 150, 250 and 400°C. At the end of these steps 25 samples were obtained, which were characterized by X-Ray Diffraction, Mössbauer Spectroscopy, Raman Spectroscopy, BET Surface Area, Infrared Spectrometry, Scanning Electron Microscopy, Elementary Analysis and Thermal Analysis. The aqueous phase of the solutions obtained during the process was characterized by Atomic Absorption. From the results of DRX and Mössbauer it was concluded that the adsorbents are constituted mainly of quartz, hematite, goethite and lepidocrocite. The acid treatment causes leaching of part of the iron present and more evident becomes the presence of quartz. With reprecipitation the lepidocrocite phase is formed and after the heat treatment this phase is converted to hematite. With the results of the thermal and elemental analysis it is concluded that reprecipitation increases the amount of OH groups. Phosphate adsorption tests were carried out and it was concluded that the best adsorbents are the samples that had iron reprecipitated with ammonium hydroxide, indicating that the lepidocrocite phase, formed with reprecipitation, and the amount of OH groups have great influence in the adsorption process. The reprecipitated samples to which most adsorbed were the sample R36H (28.06 mg g<sup>-1</sup> of adsorbent) followed by R18H (19.20 mg g<sup>-1</sup> of adsorbent). The study of adsorption kinetics with sample R18H showed that the equilibrium occurs after 240 minutes (4 hours) of reaction, with a maximum adsorption of 14.65 mg g<sup>-1</sup> of adsorbent. With the adsorption isotherm, it was possible to determine that from 50 mg L<sup>-1</sup> of phosphate there is saturation of the amount of phosphate adsorbed on material R18H. It is concluded that the waste generated from the iron mining can be processed and used as adsorbent of the phosphate ion with promising results.

# 1 REFERENCIAL TEÓRICO

## 1.1 O Minério de Ferro – Processo Produtivo

Fundada em 1977, a Samarco é uma empresa brasileira de mineração, que tem como principal produto pelotas de minério de ferro comercializadas para a indústria siderúrgica mundial. A empresa exporta para 19 países das Américas, Oriente Médio, Ásia e Europa. Tem como missão produzir e fornecer pelotas de minério de ferro, aplicando tecnologia de forma intensiva para otimizar o uso de recursos naturais e gerando desenvolvimento econômico e social, com respeito ao meio ambiente. (Samarco, 2017a)

O minério de ferro é extraído a céu aberto, em minas, e conduzido até um sistema de correias transportadoras, e transportado até os concentradores. Nos concentradores é feito o beneficiamento do minério, que chega a essa etapa com 46% de teor de ferro. Durante o beneficiamento, ocorre a redução da quantidade de minerais dispensáveis, transformando o minério em um concentrado com 67% de ferro. Os rejeitos e estéreis gerados durante os processos do beneficiamento são armazenados em barragens e pilhas de estéril, estruturas monitoradas e controladas de acordo com a legislação ambiental. Já em forma de polpa, o concentrado passa pela etapa de espessamento, na qual é ajustada a porcentagem de sólidos da polpa (aproximadamente 30% de água e 70% de sólidos), e segue para os minerodutos, que fazem o transporte entre as unidades de Germano (MG) e Ubu, em Anchieta (ES). Em Ubu, a polpa de minério de ferro passa por um processo de filtragem e adição de insumos para produção de pelotas, finalizadas, em tratamento térmico, nos fornos das usinas de pelotização. Os produtos finais são, em seguida, destinados para os pátios de estocagem e embarcados em terminal marítimo próprio para clientes em todo o mundo. (Samarco, 2017b) A Figura 1 a seguir ilustra o processo de produção de pelotas descrito acima.

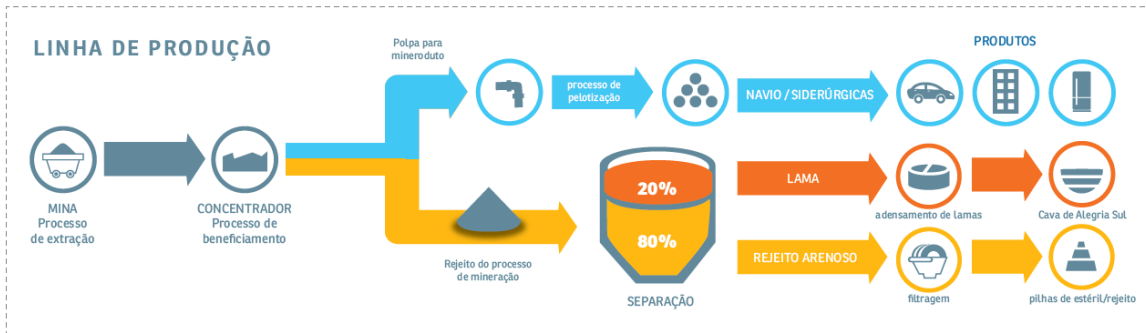


Figura 1: Esquema do processo produtivo de pelotas de ferro da Samarco. (Samarco, 2018c)

## 1.2 O Acidente de 2015

No dia 5 de novembro de 2015 ocorreu o rompimento da barragem de Fundão, pertencente ao complexo minerário de Germano, no município de Mariana/MG. A barragem continha 50 milhões de m<sup>3</sup> de rejeitos de mineração de ferro. O resíduo foi classificado como não perigoso e não inerte para ferro e manganês conforme NBR 10.004. (Ibama, 2015) A NBR 10.004 aborda a classificação dos resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública. De acordo com essa norma, um resíduo poder ser classificado como perigoso e não perigoso. Ele será classificado como perigoso se apresentar pelo menos uma das características: inflamabilidade, corrosividade, toxicidade, reatividade e/ou patogenicidade. Já o resíduo não perigoso pode ser classificado em não inerte e inerte. O resíduo não perigoso não inerte é aquele que não se enquadra na classificação de resíduo perigoso e pode ter propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. O resíduo não perigoso não inerte é aquele que não apresenta nenhuma característica do resíduo perigoso e se mostra indiferente ao contato com água deionizada ou destilada, à temperatura ambiente. Ele não apresenta nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor. (ABNT NBR 10.004)

Trinta e quatro milhões de m<sup>3</sup> desses rejeitos foram lançados no meio ambiente, e 16 milhões restantes continuam sendo carreados, aos poucos, para jusante e em direção ao mar, já no estado do Espírito Santo. Ao todo 663,2 km de corpos hídricos foram diretamente impactados. Portanto, pode-se dizer que o desastre continua em curso. (Ibama, 2015)

De acordo com Ibama (2015) por todo o trajeto da lama pôde-se observar várias consequências do rompimento da barragem de Fundão, entre elas:

- Mortes de trabalhadores da empresa e moradores das comunidades afetadas;
- Desalojamento de populações;
- Devastação de localidades e a conseqüente desagregação dos vínculos sociais das comunidades;
- Destruição de áreas de preservação permanente e vegetação nativa de Mata Atlântica;
- Mortandade de biodiversidade aquática e fauna terrestre;
- Assoreamento de cursos d'água;
- Interrupção do abastecimento de água;
- Alteração dos padrões de qualidade da água doce, salobra e salgada;
- Sensação de perigo e desamparo na população.

No dia 2 de março de 2016 a Samarco, BHP Billiton e Vale assinaram um Termo de Transação e Ajustamento de Conduta (TTAC) com o governo federal dos Estados de Minas Gerais e do Espírito Santo e outras entidades governamentais para acelerar a implementação coordenada de medidas de recuperação social, ambiental e econômica das regiões atingidas pelo rompimento da barragem. (Samarco, 2017c)

Deste modo, é indiscutível que o rompimento da barragem de Fundão causou grandes danos ambientais e sociais. Vale destacar que os impactos ambientais não se limitam aos danos diretos, pois o meio ambiente é um sistema complexo com muitas variáveis que devem ser consideradas nas providências a serem tomadas a médio e longo prazo. Daí a importância de se pesquisar uma aplicação para a grande quantidade de rejeito que é gerada durante o processo produtivo de minério de ferro.

### **1.3 Potencial Poluidor e Cenário Atual**

Estudos avaliando o potencial poluidor do resíduo sólido da Samarco Mineração da Barragem de Germano já haviam sido realizados em 2003 por Pires *et al.*. Segundo os autores, a composição do rejeito indica que o material é formado, principalmente, por goethita (FeOOH), hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e quartzo (SiO<sub>2</sub>). O resíduo foi submetido a testes

de classificação, de acordo com as Normas ABNT 10004, 10005, 10006 e 10007. Constatou-se que o resíduo é classe III (inerte) e os testes mostraram a grande capacidade deste material na retenção de metais pesados, devido à presença de goethita (FeOOH). Sua capacidade de absorver metais pesados é devido ao pH do meio estar acima do ponto de carga zero (PCZ) da goethita, o que faz com que este mineral apresente carga negativa, adsorvendo metais sobre sua superfície cristalina. Assim, a barragem de Germano ajuda na retenção de metais pesados e diminui a dispersão de poluentes. (Pires *et al*, 2003)

Os óxidos de ferro estão presentes na literatura com algumas aplicações, entre elas processos catalíticos (como processo Haber-Bosch e processo Fenton), tratamentos redox de efluentes aquosos (sais férricos como sulfato e cloreto férrico), emulsificante e desemulsificante (em diferentes indústrias, como petroquímica, biodiesel, óleos vegetais e tratamento de águas residuais), adsorventes de diferentes moléculas e íons metálicos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , As, Cr, Pb), principalmente para promover a remediação ambiental. (Oliveira *et al*, 2013; Nassor, 2015; Adegoke, 2013; Zeng, 2003; Gupta, 2011; Jeong, 2007; Zhang, 2007; Zeng, 2004)

#### **1.4 Ferro: Fases e Estruturas**

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, compondo cerca de 30% da massa total do planeta. Quase todas as rochas e solos contêm, pelo menos, traços de ferro. (Guimarães, 2007) Embora seus compostos sejam numerosos, apresentam-se em grandes concentrações somente sob a forma de óxidos. Intemperismos se encarregam de redistribuir esse metal nos vários compartimentos globais, (atmosfera, hidrosfera, litosfera, pedosfera e biosfera) (Guimarães, 2007; Falero, 2011) o que faz com que várias áreas tenham interesse nos óxidos de ferro, como ilustrado nas Figuras 2 e 3. (Cornell e Schwertmann, 2003)

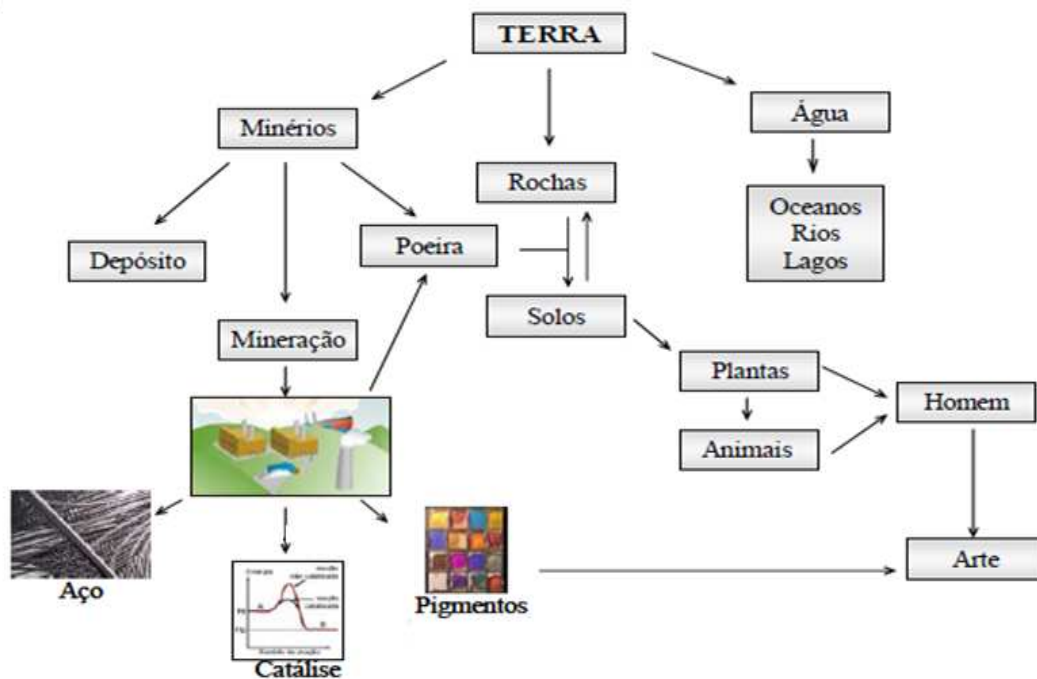


Figura 2: Óxidos de ferro no sistema global. (Adaptada) (Guimarães, 2007)

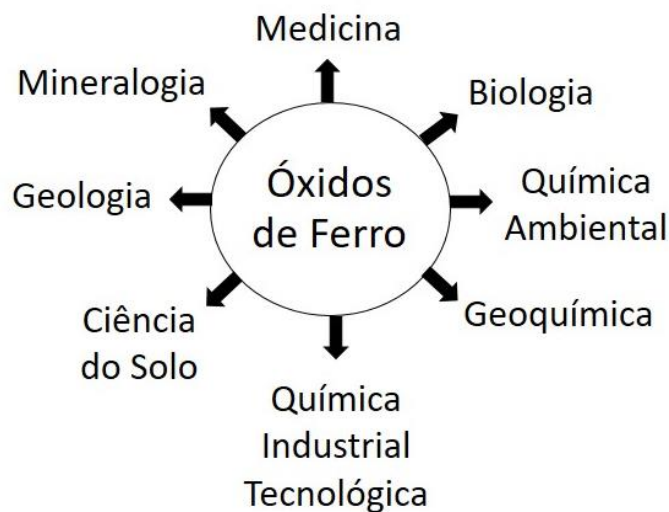


Figura 3: A natureza multidisciplinar da pesquisa de óxido de ferro. (Cornell e Schwertmann, 2003) Adaptada.

A maioria dos óxidos e hidróxidos de ferro são cristalinos e a ordenação e tamanho do cristal dependem das condições em que foram formados. Os óxidos e hidróxidos de ferro constituem-se de íons ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ),  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{OH}^-$ . (Falero, 2011) Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 70% em

ferro) ou minério de ferro vermelho, a goethita (FeOOH, 42% em ferro) e a magnetita ou minério magnético (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 72% em ferro) (Guimarães, 2007; Tristão, 2010). A Tabela 1 lista os óxidos, hidróxidos e óxidos-hidróxidos de ferro:

Tabela 1: Os óxidos, hidróxidos e óxidos-hidróxidos de ferro e suas fórmulas unitárias. (Cornell e Schwertmann, 2003) Adaptada.

<b>Óxido-hidróxidos e Hidróxidos</b>	<b>Óxidos</b>
Goethita $\alpha$ -FeOOH	Hematita $\alpha$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Lepidocrocita $\gamma$ -FeOOH	Magnetita Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Fe <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
Akaganeíta $\beta$ -FeOOH	Maghemita $\gamma$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Schwertmannita Fe <sub>16</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>y</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>z</sub> .nH <sub>2</sub> O	$\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\delta$ -FeOOH	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ferroxita $\delta'$ -FeOOH	Wustita FeO
Alta Pressão FeOOH	
Ferridrita Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O	
Bernalita Fe(OH) <sub>3</sub>	
Fe(OH) <sub>2</sub>	
Ferrugem Verde (Fougerita) Fe <sup>III</sup> <sub>x</sub> Fe <sup>II</sup> <sub>y</sub> (OH) <sub>3x+2y-z</sub> (A <sup>-</sup> ) <sub>z</sub> ; A <sup>-</sup> =Cl <sup>-</sup> ; 1/2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	

Os diversos compostos de ferro podem ser interconvertidos entre si. (Guimarães, 2007; Tristão, 2010) Algumas transformações são mostradas na Tabela 2:

Tabela 2: Interconversões entre as fases de ferro. (Cornell e Schwertmann, 2003) Adaptada.

<b>Precursor</b>	<b>Produto</b>	<b>Tipo de transformação</b>
Goethita	Hematita	Tratamento térmico ou desidroxilação
Goethita	Maghemita	Desidroxilação térmica
Hematita	Magnetita	Redução
Magnetita	Hematita	Oxidação
Magnetita	Maghemita	Oxidação

O ferro é utilizado principalmente para a produção de aço, principal recurso utilizado na indústria atualmente. (Falero, 2011) Das ligas metálicas, a mais utilizada é a liga ferrosa, pois o ferro é de fácil processamento e liga-se a vários outros elementos, metálicos ou não, sendo o carbono o mais relevante. (Falero, 2011) Além de serem

fonte para a produção do ferro metálico, muitos óxidos de ferro possuem diversas aplicações tecnológicas, tais como: uso na fabricação de cabeça para leitura/escrita de superfícies magnéticas, transmissão de micro-ondas, dispositivos de mudança de fase, etc. (Tristão, 2010) Possuem ainda aplicação como catalisadores e adsorventes: produção de amônia (Processo Haber-Bosch), “síntese da gasolina” (Fischer e Tropsch – FT), Processo Fenton, fotocátalise, na reação de gás de água pelo processo vapor-ferro (conversão de monóxido de carbono a dióxido de carbono para a produção de hidrogênio), na desidrogenação do etilbenzeno para estireno, na oxidação de álcoois para aldeídos e cetonas, na produção em grande escala de butadieno, e ainda na Química Fina e outras reações com apelo tecnológico. (Tristão, 2010; Oliveira *et al*, 2013) Por sua ampla aplicação um contínuo e crescente interesse pelos óxidos de ferro é observado nas pesquisas (Cornell e Schwertmann, 2003).

#### **1.4.1 Goethita ( $\alpha$ -FeOOH)**

Na goethita, os íons  $\text{Fe}^{3+}$  estão rodeados por três átomos de O e três OH, formando uma estrutura octaédrica. (Cornell e Schwertmann, 2003; Guimarães, 2007; Oliveira *et al*, 2013) É o oxi-hidróxido de ferro mais comum, sendo formado normalmente em condições oxidantes e possui estrutura cristalina hpc ortorrômbica. (Figura 4) É também o óxido mais estável a temperatura ambiente. Sua cor varia de amarela até marrom e não apresenta caráter magnético (antiferromagnético) e quando aquecido em temperaturas entre 250 e 350°C este mineral se converte em hematita. (Oliveira *et al*, 2013; Falero, 2011; Guimarães, 2007; Tristão, 2010) Na natureza é encontrado como partículas pequenas, podendo influenciar no transporte de íons e espécies aquosas. Por isso, seu comportamento superficial frente a vários adsorbatos iônicos ambientalmente importantes tem sido estudado. (Oliveira *et al*, 2013; Waychunas *et al*, 2005)

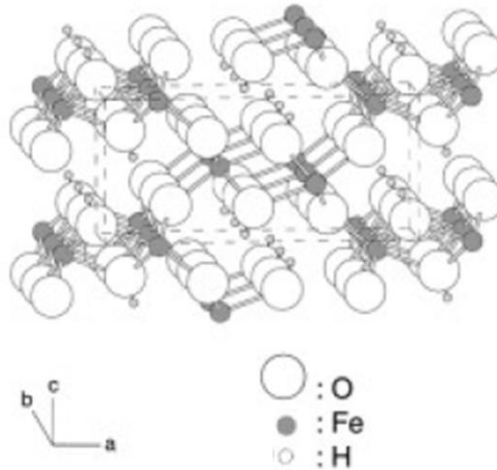


Figura 4: Estrutura cristalina da goethita. (Cornell e Schwertmann, 2003) Adaptada.

#### 1.4.2 Lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH)

A lepidocrocita possui cor laranja. Ocorre em rochas, solos, biota e ferrugem e muitas vezes é um produto de oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$ . É uma forma hidratada da maghemita. Possui a estrutura ortorrômbica (Figura 5), com íons  $\text{Fe}^{3+}$  ocupando sítios octaédricos. (Cornell e Schwertmann, 2003; Monteiro, 2005)

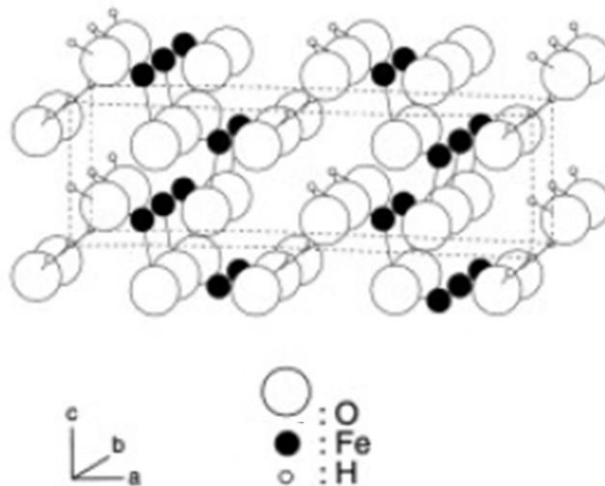


Figura 5: Estrutura cristalina da Lepidocrocita. (Cornell e Schwertmann, 2003) Adaptada.

#### 1.4.3 Hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

A hematita é o óxido de ferro conhecido há mais tempo pelo homem e é encontrada nas rochas e no solo. Tem coloração vermelho sangue e por isso possui este

nome (do grego *haima* = sangue). É muito estável, podendo por isso ser o estágio final de transformação de outros minérios de ferro. A estrutura cristalina hexagonal é formada por lâminas de octaédricos compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados por  $\text{Fe}^{3+}$  e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros. (Oliveira *et al*, 2013; Tristão, 2010; Cornell e Schwertmann, 2003; Falero, 2011)

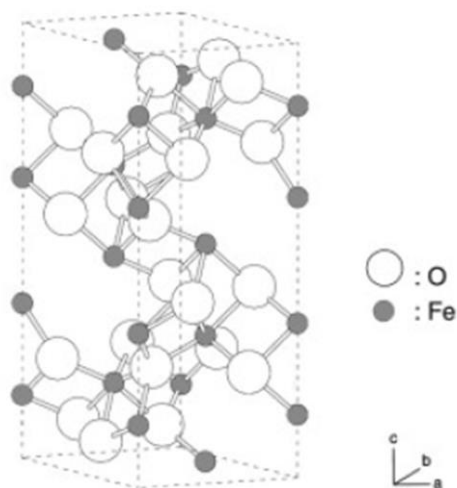


Figura 6: Estrutura cristalina da Hematita. (Cornell e Schwertmann, 2003) Adaptada.

### 1.5 O Processo de Adsorção

A contaminação da água por diferentes poluentes, como metais tóxicos, hidrocarbonetos, ânions, entre outros, favoreceu o desenvolvimento de novos métodos para retirada desses poluentes de águas contaminadas. Esses compostos geralmente oferecem resistência à degradação biológica ou não são efetivamente removidos por métodos físico-químicos. A adsorção ganhou então importância, tornando-se objeto de pesquisa de vários cientistas nas últimas décadas. (do Nascimento, 2014; Pinto, 2015)

O processo de adsorção envolve transferência de massa para um sólido que tem a habilidade de concentrar em sua superfície externa determinadas substâncias. Assim, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. A espécie que se acumula na interface do material é denominada adsorvato ou adsorbato, e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente. (do Nascimento, 2014)

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física e adsorção química. Na adsorção física, ou fisiossorção,

há uma interação relativamente fraca entre o adsorvente e o adsorvato, que pode ser atribuída às forças de Van der Waals. Já a quimiossorção envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, o que resulta em uma reação química, com a formação de uma nova ligação, sendo bem mais forte que a fisiossorção. A quimiossorção e a fisiossorção são conceitos distintos, mas não completamente independentes um do outro. (do Nascimento, 2014)

A adsorção é um processo que depende de vários fatores, como a temperatura do sistema, natureza do solvente e pH do meio. Depende também da natureza do adsorvente, como área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. E de características do adsorvato, como a polaridade, o tamanho da molécula, a solubilidade e a acidez ou basicidade do adsorvato. (do Nascimento, 2014; Zeng, 2004; Yoon, 2014)

## **1.6 Os Óxidos de Ferro como Adsorventes**

A adsorção de íons em óxidos de ferro regula a mobilidade de espécies em várias partes do ecossistema (biota, solos, rios, lagos, oceanos) e, desse modo, seu transporte entre essas partes. Também tem um papel importante na síntese desses óxidos e no crescimento de cristais. Na indústria, a adsorção em óxidos de ferro é relevante para o processo de flotação, controle da poluição da água e os tratamentos de resíduos e anticorrosivos. (Adegoke, 2013; Cornell e Schwertmann, 2003)

O processo de adsorção envolve a interação das espécies adsorvidas, o adsorvato, com os grupos hidroxílicos superficiais sobre o óxido de ferro, o adsorvente. O átomo doador de oxigênio do grupo hidroxilo de superfície pode interagir com prótons, ao passo que o íon metálico subjacente atua como um ácido de Lewis e troca o grupo OH para outros ligantes para formar complexos de superfície. O óxido férrico hidratado, HFO, tem sido usado para estudos de adsorção. Também frequentemente, goethita e hematita têm sido usadas como adsorventes porque possuem uma estrutura cristalina bem definida e podem ser sintetizadas prontamente no laboratório. (Cornell e Schwertmann, 2003)

## **1.7 Fosfatos: Importância e Uso como Adsorvato**

O ânion fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ , como  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  a pH quase neutro) é um importante nutriente vegetal. (Kim, 2011) A rocha fosfática, principal fonte de fosfato para a produção de fertilizantes, é um recurso finito e não renovável. De toda a reserva

mundial, avaliada em aproximadamente 67 bilhões de toneladas de rocha fosfática, o Brasil possui 270 milhões de toneladas. (Mineral Commodity Summaries, 2014) Devido a vários fatores, como o crescimento populacional, dietas mais intensas de fósforo (carne e produtos lácteos), e um uso crescente de biocombustíveis, prevê-se que o consumo de rocha fosfática aumente significativamente neste século. (Edixhoven, 2014) Estima-se que em 2050 a demanda de rochas fosfáticas duplique levando a um esgotamento dessas rochas nos próximos 50-100 anos. Outros estudos preveem que os esgotamentos dessas rochas poderá levar séculos. As divergências entre os estudos são devido aos diferentes modelos matemáticos usados para prever possíveis cenários. (Pantano, 2016)

Várias atividades do homem têm causado diversos problemas ao ambiente aquático e prejuízos aos recursos hídricos, como a eutrofização. Com uma maior adição de nutrientes, entre eles o fosfato, e matéria orgânica, observa-se um desenvolvimento desordenado da população de fitoplâncton, aumentando a biomassa do sistema de forma acelerada, o que dificulta a incorporação dessa biomassa pelo sistema aquático, causando um desequilíbrio ecológico. Este desequilíbrio é chamado de eutrofização. (Rivera, 2003)

A eutrofização compromete a qualidade da água, através da diminuição significativa do oxigênio dissolvido, podendo causar a morte de peixes e organismos no ambiente. Além disso, uma maior quantidade de nutrientes pode promover um aumento na emissão de gases de efeito estufa devido ao aumento na ciclagem de nutrientes, como carbono, nitrogênio e fósforo. Um dos fatores que contribui para a eutrofização é o escoamento e liberação de resíduos por meio de fezes e urina provenientes de atividades pecuárias. Também contribuem de forma significativa para a eutrofização o uso de fertilizantes na agricultura e o lançamento de esgotos sanitários e industriais em corpos hídricos. A eutrofização é um problema causado pelo homem que pode ocasionar efeitos deletérios para o ambiente e para a economia. Esse problema ainda hoje é um grande desafio no manejo e gerenciamento de recursos hídricos. (Pantano, 2016)

Diferentes metodologias têm sido relatadas na retirada de fosfato de águas contaminadas, como o tratamento biológico, tratamento químico e a adsorção. O tratamento biológico, contudo, não funciona se a quantidade de fosfato no meio for baixa. O tratamento químico gera resíduo de difícil remoção. A adsorção é um processo eficiente, com custo relativamente baixo, além de ser rápido. Outra vantagem da adsorção é a recuperação do fosfato adsorvido. (Salviano, 2017)

De acordo com a literatura, o ferro é capaz de adsorver íons fosfato através da formação de complexos (Figura 7) (KIM, 2011) (Yoon, 2014) (Zeng, 2004) (Cornell e Schwertmann, 2003) em uma ampla faixa de pH devido ao caráter poliprótico deste ligante. (Cornell e Schwertmann, 2003) A adsorção máxima ocorre em pH baixo e diminui à medida que o pH aumenta. A adsorção de fosfato em óxidos de ferro envolve um mecanismo de troca de ligantes e parece ser promovido pelo aumento da força iônica, ocorrendo a predominância de um complexo bidentado binuclear. (Cornell e Schwertmann, 2003).

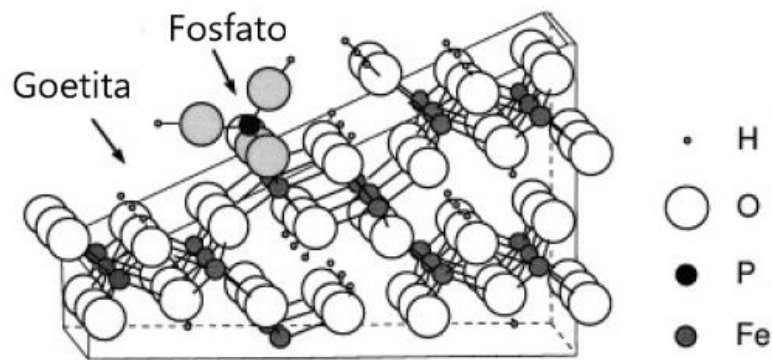


Figura 7: Complexo de superfície de fosfato coordenado tetraedricamente por dois grupos Fe-OH coordenados, adjacentes, na face da goethita. (Cornell e Schwertmann, 2003) Adaptada.

## **2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O objetivo deste trabalho é produzir e caracterizar materiais adsorventes eficientes a partir do rejeito rico em ferro proveniente da mineração para serem utilizados na adsorção de fosfato de águas contaminadas.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Caracterizar inicialmente o rejeito rico em ferro proveniente da mineração por meio de diferentes técnicas;
- Propor diferentes rotas de modificação superficial desse rejeito, tais como:
  - Ataque ácido (HCl) em diferentes concentrações entre 4,5-36%;
  - Reprecipitação do ferro dissolvido com  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;
  - Tratamentos térmicos como 150, 250 e 400°C.
- Caracterizar os materiais produzidos por diferentes técnicas como absorção atômica, difração de raios x, espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia Raman e área superficial BET;
- Testar os materiais produzidos no processo de adsorção de fosfato.

## **3 PARTE EXPERIMENTAL**

### **3.1 Origem do Rejeito a Base de Ferro**

O rejeito, composto de aproximadamente 50% de óxidos de ferro e 19% de quartzo, tem origem nas minas situadas na cidade de Mariana – MG, operada pela unidade industrial de Germano que pertence à Samarco Mineração. Ele foi coletado em dezembro de 2015, aproximadamente um mês após o rompimento da barragem de Fundão, em Candonga.

O rejeito usado nesse estudo, uma mistura do rejeito arenosa e lama, foi seco em estufa a 80°C, por aproximadamente dois dias e macerado. Depois de seco e macerado o material passou por tratamento ácido e térmico.

### **3.2. Tratamento Ácido do Rejeito**

Foram pesados 10 g do rejeito e tratados com 100 mL de HCl nas concentrações de 36% (12,1 mol L<sup>-1</sup>), 18% (6,0 mol L<sup>-1</sup>), 9% (3,0 mol L<sup>-1</sup>) e 4,5% (1,5 mol L<sup>-1</sup>) m/V em temperatura entre 80 e 90°C por 1 hora sob refluxo e agitação magnética. Para a retirada quantitativa do material sólido/aquoso, o balão foi lavado com 10 mL de solução de HCl apropriada. A fase sólida foi separada da fase líquida por centrifugação. Os sólidos obtidos foram secos em estufa a 80°C por aproximadamente 4 dias e macerados. Em seguida foram levados para o tratamento térmico.

### **3.3. Tratamento Ácido e Reprecipitação do Rejeito**

Foram pesados 10 g do rejeito e tratados com 100 mL de HCl nas concentrações de 36% (12,1 mol L<sup>-1</sup>), 18% (6,0 mol L<sup>-1</sup>), 9% (3,0 mol L<sup>-1</sup>) e 4,5% (1,5 mol L<sup>-1</sup>) m/V em temperatura entre 80 e 90°C por 1 hora sob refluxo e agitação magnética. Para a retirada quantitativa do material sólido/aquoso, o balão foi lavado com 10 mL de solução de HCl apropriada. O sistema foi tratado com NH<sub>4</sub>OH concentrado sob agitação magnética e o pH ajustado para 9. A fase sólida foi separada da fase líquida por centrifugação. Os sólidos obtidos foram secos em estufa a 80°C por aproximadamente 4 dias e macerados. Em seguida foram levados para o tratamento térmico.

### 3.4. Tratamento Térmico dos Materiais

Cada sólido separado (tratados com concentrações diferentes de HCl e reprecipitada ou não com NH<sub>4</sub>OH) foi dividido e cada parte recebeu tratamento térmico em uma determinada temperatura (150, 250 e 400°C se reprecipitada com NH<sub>4</sub>OH e 150 e 400°C se somente tratamento ácido). A Figura 8 abaixo ilustra os tratamentos do rejeito.

Fluxograma dos Materiais Preparados:

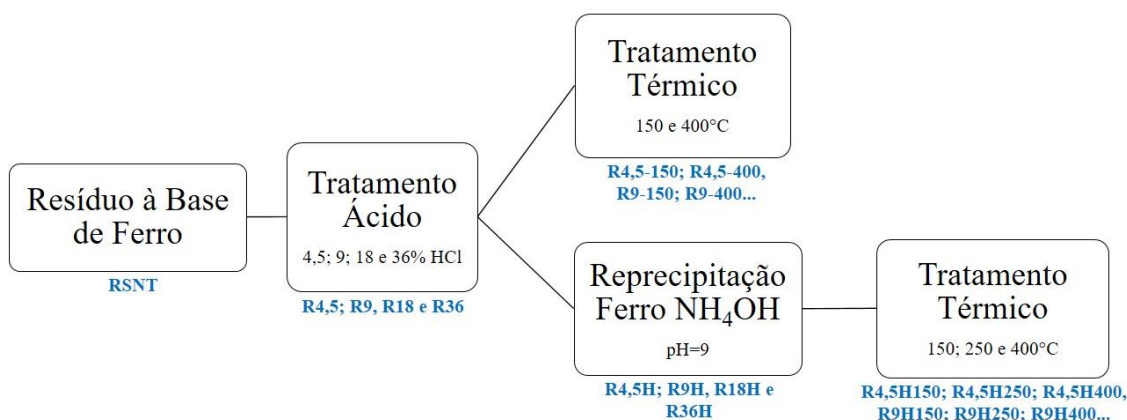


Figura 8: Fluxograma ilustrando a produção dos materiais estudados.

Os materiais obtidos foram nomeados de acordo com cada etapa ilustrada no fluxograma acima. Assim, a amostra com código R18H400 foi preparada através do tratamento ácido do rejeito com uma concentração de HCl a 18%, com reprecipitação usando NH<sub>4</sub>OH e finalmente tratamento térmico a 400° C, enquanto a amostra R18-400 foi preparada nas mesmas condições porém sem a etapa de reprecipitação. A Tabela 3 a seguir ilustra o código das amostras obtidas. Após o tratamento térmico, e antes da realização dos testes de adsorção, as amostras foram lavadas para a retirada do Fe<sup>3+</sup>, que poderia influenciar nas leituras no UV durante esses testes.

Tabela 3: Código das Amostras Obtidas

TEMPERATURA °C	TEOR DE ÁCIDO %			
	4,5	9	18	36
<b>SEM</b>				
<b>TRATAMENTO</b>	R4,5	R9	R18	R36
<b>TÉRMICO</b>				
<b>150</b>	R4,5-150	R9-150	R18-150	R36-150
<b>150 APÓS</b>				
<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	R4,5H150	R9H150	R18H150	R36H150
<b>250 APÓS</b>				
<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	R4,5H250	R9H250	R18H250	R36H250
<b>400</b>	R4,5-150	R9-400	R18-400	R36-400
<b>400 APÓS</b>				
<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	R4,5H400	R9H400	R18H400	R36H400

Total: 25 amostras (com o resíduo)

### 3.5 Caracterizações dos Materiais

#### - Difração de Raios x (DRX)

Os difratogramas dos materiais sintetizados neste trabalho foram obtidos em um equipamento da Shimadzu XRD-7000, do Departamento de Química da UFMG. A radiação utilizada foi a  $K_{\alpha 1}$  do cobre ( $\lambda = 0,154$  nm), com varredura de 10 a 80° e velocidade de 4° min<sup>-1</sup> em geometria paralela.

#### - Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram adquiridos utilizando-se um espectrômetro convencional, do Laboratório de Física Aplicada do CDTN, com aceleração constante e fonte de <sup>57</sup>Co em matriz de Ródio (Rh). As medidas foram realizadas sem aplicação de campo e em temperatura de 293 K. Os espectros foram ajustados usando um programa numérico denominado "NORMOS". Os desvios isoméricos (IS) foram padronizados em relação ao Fe natural ( $\alpha$ -Fe). Nas medidas foram utilizados porta amostras com absorvedores com cerca de 10 mg de Fe/cm<sup>2</sup>.

#### **- Absorção Atômica (AA)**

As análises de absorção atômica foram realizadas no Laboratório de Espectrometria de Absorção Atômica da infraestrutura do Departamento de Química da UFMG em um espectrômetro Varian Modelo AA740 FS.

#### **- Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman foram obtidos através de um Espectrômetro Raman Senterra (Bruker), equipado com um detector CCD. A excitação da amostra foi feita com laser no comprimento de onda de 785 nm e potência 1 mW. A focalização do feixe do laser e a coleta da luz retroespalhada foram obtidas através de um microscópio óptico (OLYMPUS BX51), acoplado ao Espectrômetro.

#### **- Área Superficial BET**

As medidas de área superficial e do diâmetro médio dos poros, através da adsorção de nitrogênio pelo método BET, foram realizadas em um aparelho AUTOSORB-1 da Quantachrome Instruments na UFMG. Os materiais foram desgaseificados à 80° C por pelo menos 10 horas. A distribuição de tamanho de poros e os diâmetros médios dos mesmos foram determinados através das isotermas de adsorção utilizando o modelo proposto por Barrett – Joyner – Halenda (BJH).

#### **- Espectrometria no Infravermelho (IV)**

Os espectros na região do Infravermelho foram obtidos em um PerkinElmer FTIR MIR da infraestrutura da UFV, na faixa espectral de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foram adquiridas no Centro de Microscopia da UFMG para conhecimento da morfologia dos materiais. Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura FEG – Quanta 200 FEI, com voltagem de aceleração 5 KV.

#### **- Análise Elementar (CHN)**

A determinação da porcentagem de hidrogênio dos materiais foi realizada em um Analisador Elementar Perkin Elmer da infraestrutura do Departamento de Química, UFMG.

#### **- Análise Térmica**

As curvas TG/DTG e DTA foram obtidas no equipamento Shimadzu Simultaneous TGA/DTA Analyzer DTG-60H, no Laboratório de Tecnologia Ambiental (GruTAM), localizado no Departamento de Química. As análises foram feitas utilizando

cadinho de alumina com as programações: taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , partindo da temperatura ambiente até  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em atmosfera de ar sintético com fluxo de  $50\text{ mL min}^{-1}$ . As massas de amostras medidas foram em torno de 2-4 mg.

### **3.6. Testes de Adsorção de Fosfato**

#### **- Procedimentos e Caracterizações**

Para a construção da curva analítica do fosfato, inicialmente espectros foram obtidos com soluções de concentrações 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e  $6,0\text{ mg L}^{-1}$ , preparadas com água deionizada (pH 7) a partir da diluição da solução de fosfato  $5,0\text{ mg L}^{-1}$ . As absorções em 880 nm foram utilizadas para construir a curva analítica do fosfato (Figuras 9 e 10). Os testes de adsorção foram realizados à temperatura ambiente. Foram utilizados 10 mg de material adsorvente e 10 mL de solução de fosfato  $10\text{ mg L}^{-1}$ , que foram deixados sob agitação (200 rpm) por 24 horas. O sistema foi então centrifugado, filtrado com um filtro de seringa  $0,45\text{ }\mu\text{m}$ . Em seguida a diluição necessária foi feita para cada solução ficar com a concentração de  $5\text{ mg L}^{-1}$ . Para a leitura das soluções de fosfato no UV foi utilizado o método colorimétrico, no qual é adicionado à solução contendo fosfato 1,6 mL de solução reveladora (10 mL de ácido sulfúrico  $2,6\text{ ml L}^{-1}$  (5N), 1 mL de solução de tartarato de antimônio e potássio  $2,743\text{ mg L}^{-1}$ , 3 mL de solução de molibdato de amônio  $40\text{ g L}^{-1}$  e 6 mL de solução de ácido ascórbico  $17,6\text{ g L}^{-1}$ , nesta ordem) e deixadas em contato por 3 horas para a leitura em um espectrofotômetro UV-Vis modelo T80 da PG Instruments com cubetas de quartzo e caminho óptico de 1 cm. Utilizou-se a absorção no comprimento de onda máximo, 880 nm, para a obtenção da quantidade de fosfato adsorvida, em mg, por grama de material. Os testes de adsorção foram feitos em duplicata.

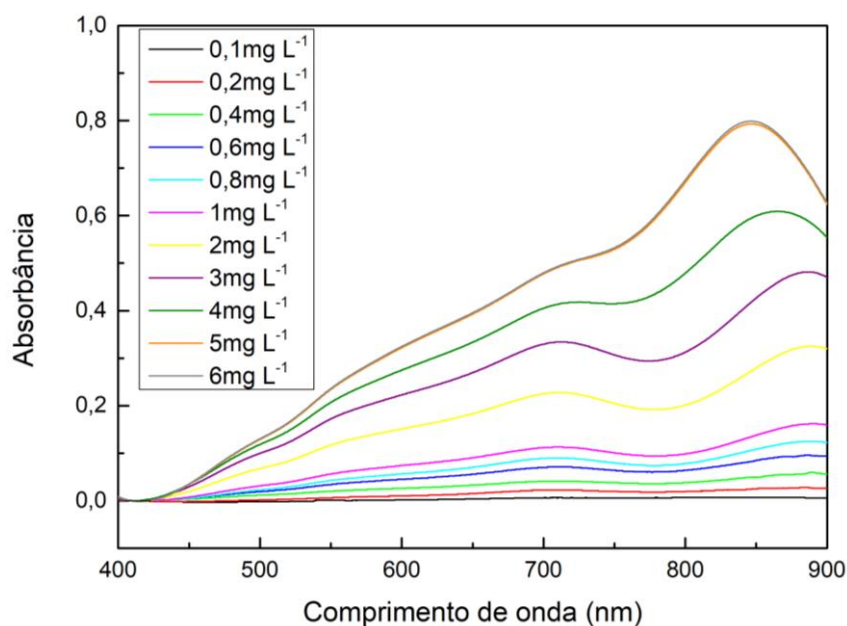


Figura 9: Espectros de absorvância versus comprimento de onda para o fosfato, em diferentes concentrações.

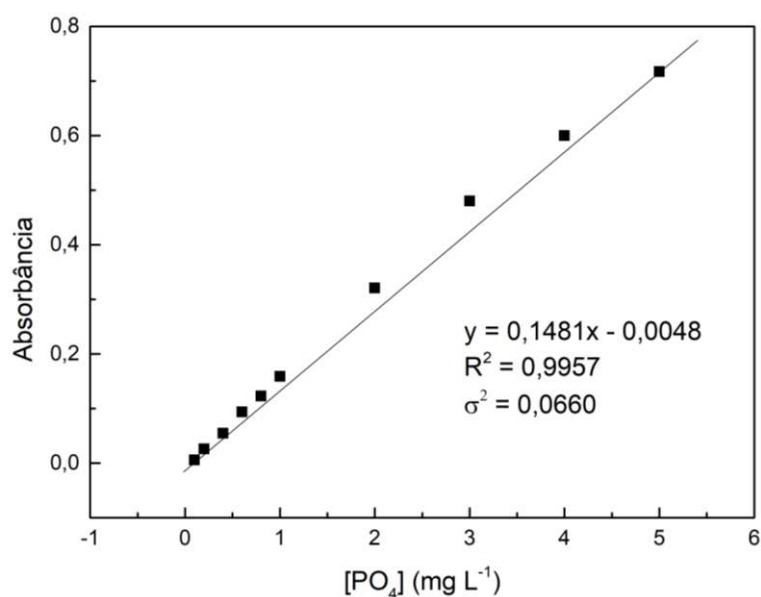


Figura 10: Curva analítica para a determinação da concentração de fosfato.

### - Isoterma de Adsorção

Soluções de fosfato nas concentrações 5, 10, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mg L<sup>-1</sup>, em pH 7, foram colocadas em contato com 10 mg do material R18H. Os sistemas foram fechados e ficaram sob agitação por 24 horas, à temperatura ambiente. Em seguida, as soluções foram centrifugadas e filtradas com filtro de seringa 0,45 μm, O reagente revelador foi então adicionado às soluções e após três horas as soluções foram lidas em um espectrofotômetro UV-Vis modelo T80 da PG Instruments com cubetas de quartzo e caminho óptico de 1 cm. Utilizou-se a absorção no comprimento de onda

máximo, 880 nm, para a obtenção da quantidade de fosfato adsorvido, em mg, por grama de material.

#### **- Cinética de adsorção**

Uma solução de fosfato  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , em pH 7, foi colocada em contato com 10 mg do material R18H. O sistema foi fechado e colocado sob agitação, à temperatura ambiente. Alíquotas foram retiradas nos tempos de 15, 30, 60, 120, 240 e 360 minutos de reação. Em seguida, foi realizada a filtração com filtro de seringa  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ , o reagente revelador foi então adicionado às soluções e após três horas as soluções foram lidas em um espectrofotômetro UV-Vis modelo T80 da PG Instruments com cubetas de quartzo e caminho óptico de 1 cm. Utilizou-se a absorção no comprimento de onda máximo, 880 nm, para a obtenção da quantidade de fosfato adsorvido, em mg/por grama de material.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados os resultados obtidos das caracterizações e dos testes de adsorção dos materiais produzidos.

### 4.1 Efeito do Tratamento Ácido e Reprecipitação

A superfície do rejeito a base de ferro foi modificada através de dois tratamentos químicos. Conforme já descrito na parte experimental, no primeiro tratamento, a superfície do rejeito foi atacada com HCl em diferentes concentrações, i.e. 4,5, 9, 18 e 36% a 90°C por 1h. O material foi então centrifugado, lavado e seco em estufa a 80°C por 2 dias. No segundo tratamento, o material foi atacado por HCl nas mesmas concentrações e o ferro dissolvido reprecipitado com NH<sub>4</sub>OH. O material obtido também foi seco a 90°C por 2 dias. A Figura 11 abaixo ilustra a produção dos materiais que passaram pelo tratamento ácido e pela reprecipitação.

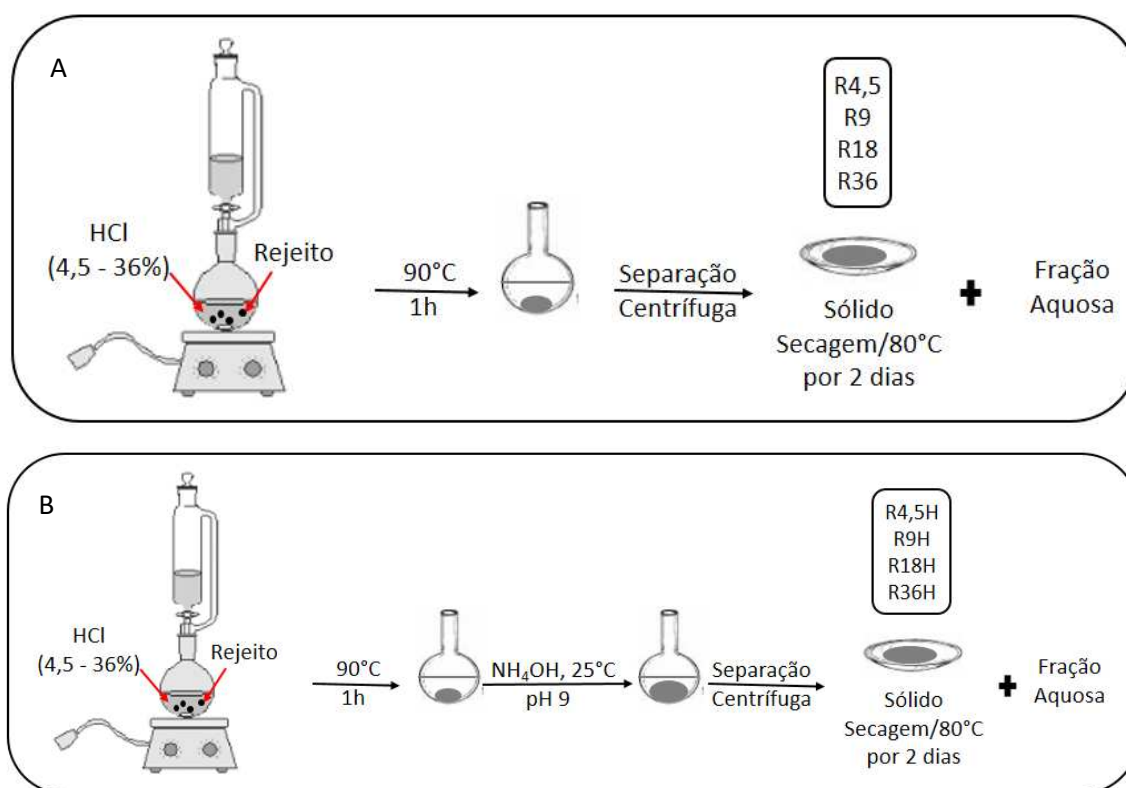


Figura 11: Produção dos materiais adsorventes – tratamento ácido com HCl (A) e reprecipitação do ferro com NH<sub>4</sub>OH (B).

### - Absorção Atômica das Frações Aquosas

A fração aquosa das amostras tratadas com ácido em diferentes concentrações e reprecipitadas com hidróxido foi analisada por AA para avaliação da quantidade de ferro lixiviada. Os resultados são mostrados na Figura 12.

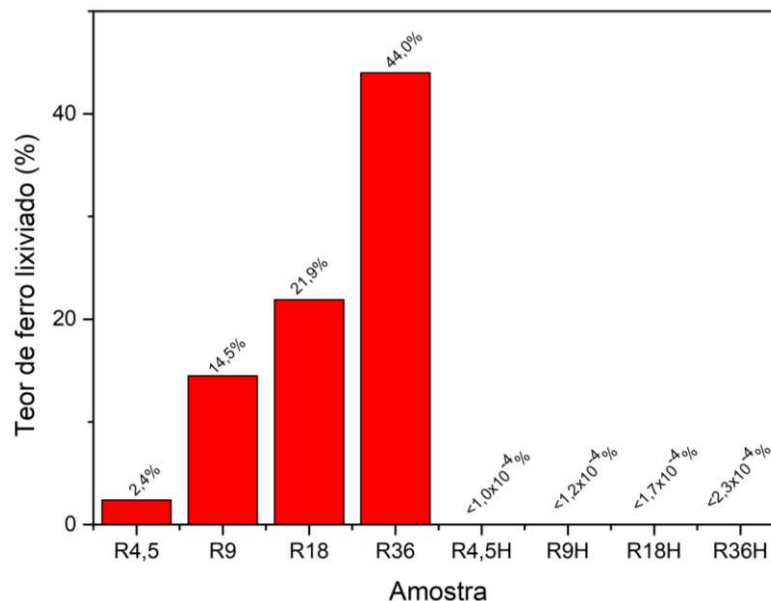


Figura12: Teor de ferro lixiviado para cada amostra após tratamento com HCl.

Observa-se, como esperado, que quanto maior a concentração do ácido maior a quantidade de ferro lixiviado. Na reação com HCl 36% perto de 44% da massa original da amostra foi perdido, o que corresponde à maior parte do conteúdo de ferro presente na amostra. Após o tratamento das amostras com hidróxido de amônio, análises por AA mostraram a ausência de ferro nas frações aquosas. Esses resultados sugerem que apesar do tratamento ácido lixiviar grandes quantidades de  $Fe^{3+}$  do rejeito, o tratamento com  $NH_4OH$  leva praticamente a uma total reprecipitação desse ferro.

### - Microscopia Eletrônica de Varredura Após os Tratamentos

As Figuras 13 e 14 mostram as imagens MEV para o resíduo sem nenhum tratamento (RSNT), para as amostras tratadas com ácido em diferentes concentrações e para as amostras reprecipitadas. O RSNT apresenta uma morfologia complexa, com partículas irregulares aglomeradas, podendo essas partículas estar sobre partículas maiores. Para as amostras tratadas apenas com ácido nota-se que o aumento da concentração do ácido leva a produção de um material que apresenta superfícies mais regulares, o que pode estar relacionado aos cristais de quartzo após a dissolução do óxido de ferro superficial.

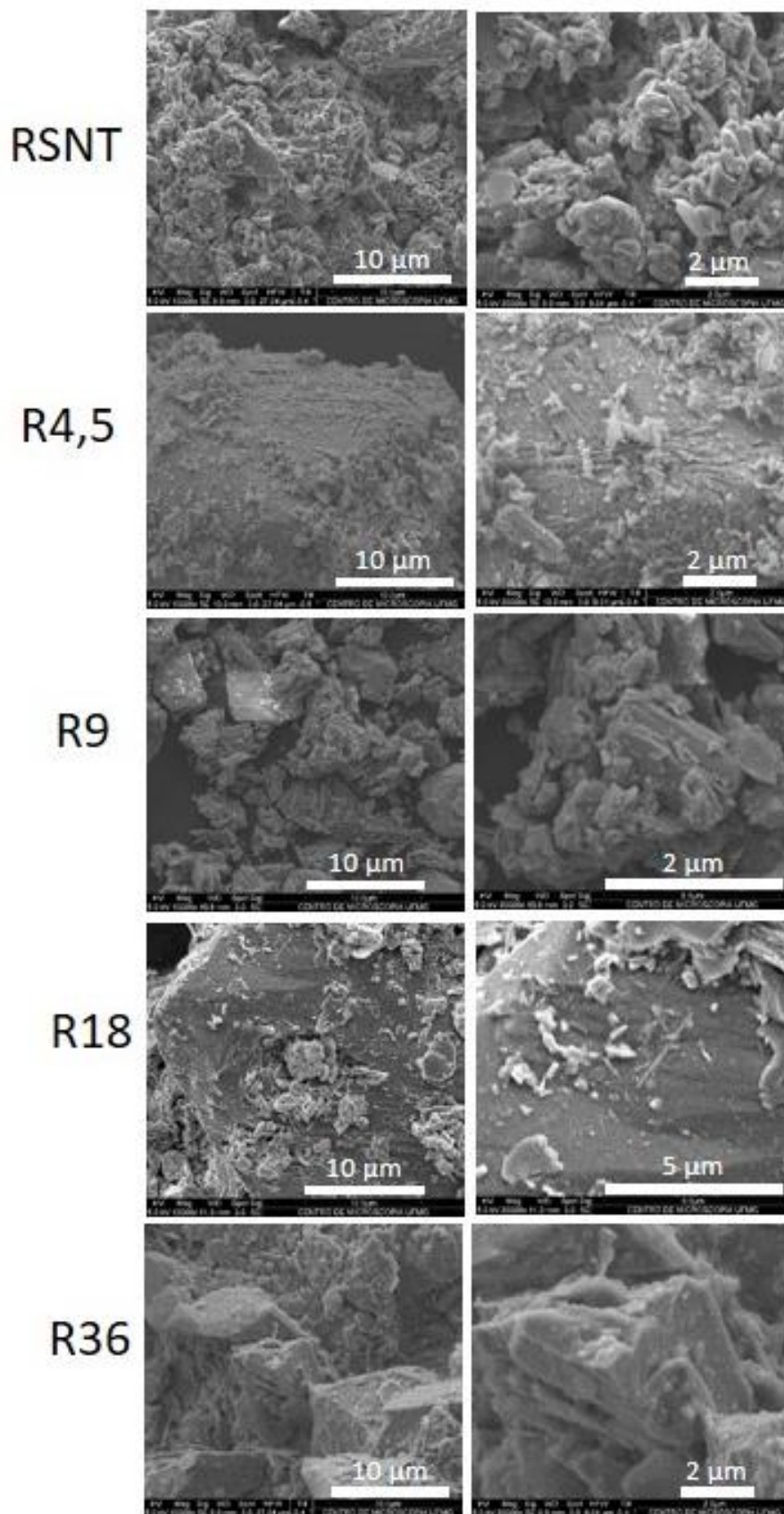


Figura 13: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as amostras tratadas com ácido em diferentes concentrações com magnificações de 10000 e 30000 vezes, respectivamente.

As amostras obtidas por reprecipitação, especialmente as R18H e R36H, mostram partículas depositadas (possivelmente óxi-hidroxidos de ferro) sobre uma superfície mais regular provavelmente quartzo.

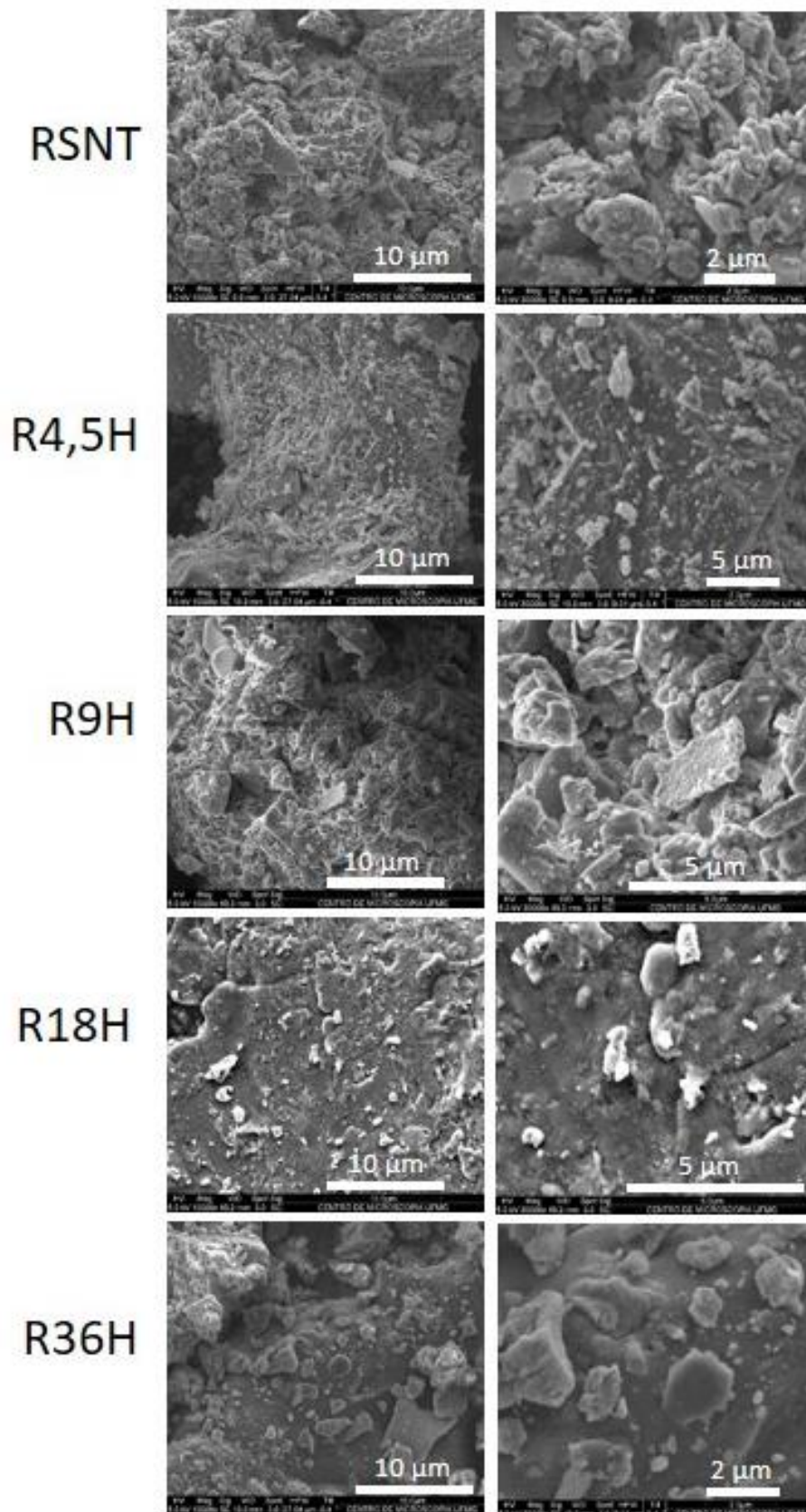


Figura 14: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as amostras tratadas com ácido em diferentes concentrações e reprecipitadas com hidróxido com magnificações de 10000 e 30000 vezes, respectivamente.

## - Difração de Raios x

A difração de raios x (DRX) foi utilizada para identificar os óxidos nos materiais preparados. A Figura 15 a seguir apresentam os difratogramas de raios x para as amostras tratadas com ácido clorídrico em diferentes concentrações e reprecipitadas com hidróxido de amônio. Em seguida é apresentada uma tabela com os cálculos de tamanho de cristalito usando a equação de Scherrer para as fases identificadas com os difratogramas.

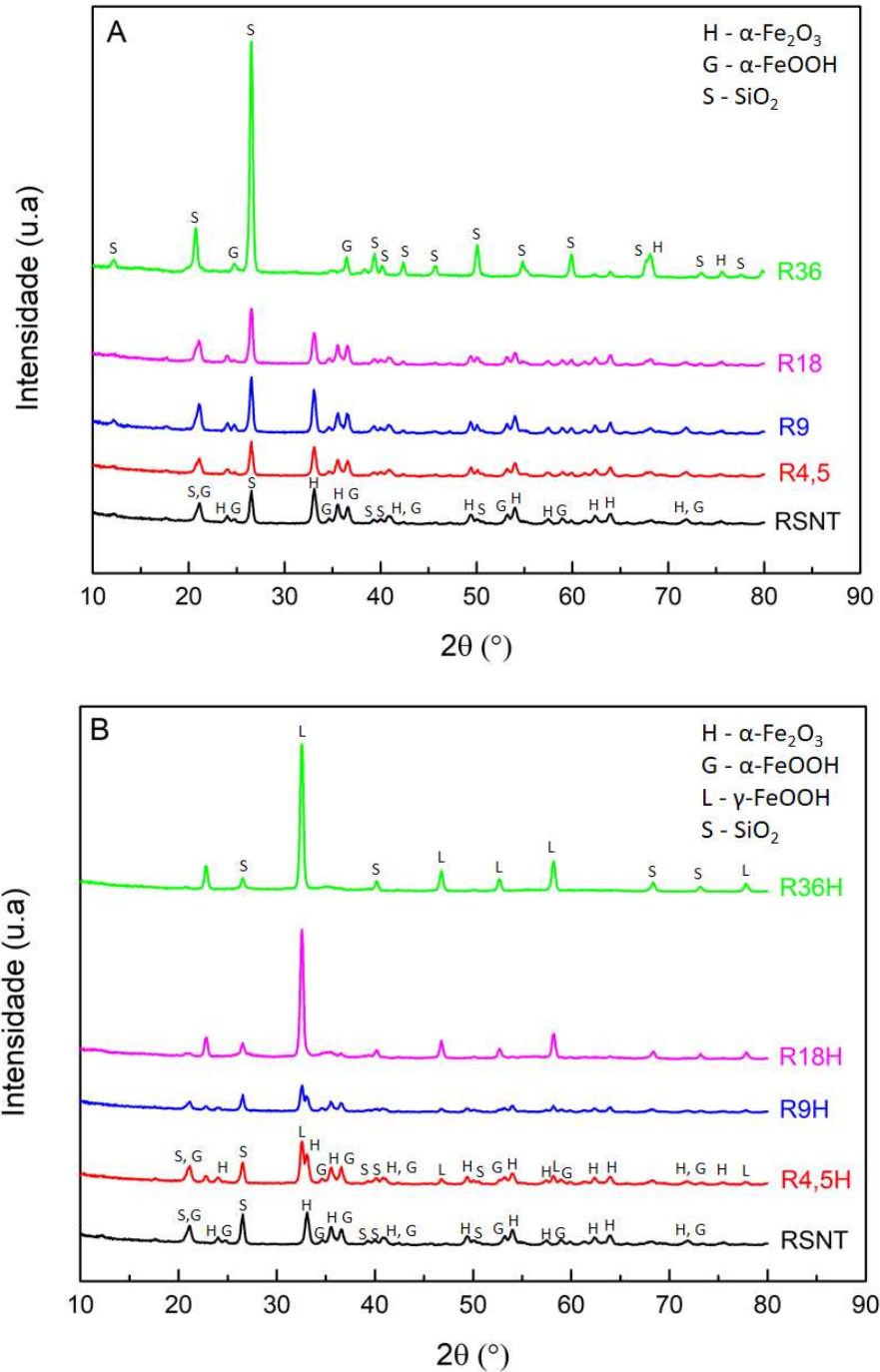


Figura 15: A - Difratogramas de raios x das amostras tratadas com diferentes concentrações de ácido clorídrico. B – Difratogramas de raios x das amostras reprecipitadas com hidróxido de amônio.

Tabela 4: Tamanho de cristalito calculado usando a equação Scherrer para as amostras tratadas com ácido e reprecipitadas.

Amostra	Tamanho de cristalito Fase	Tamanho de cristalito Fase	Tamanho de Cristalito Fase
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / nm	$\gamma\text{-FeOOH}$ / nm	$\text{SiO}_2$ / nm
<b>RSNT</b>	17	-	20
<b>R4,5</b>	19	-	20
<b>R9</b>	20	-	21
<b>R18</b>	19	-	21
<b>R36</b>	-	-	22
<b>R4,5H</b>	21	4	21
<b>R9H</b>	-	2	22
<b>R18H</b>	-	1	21
<b>R36H</b>	-	1	24

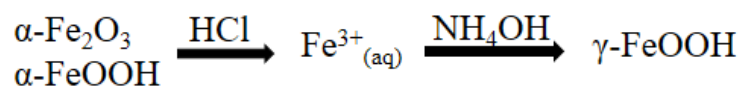
Pode-se observar para o rejeito original (RSNT) reflexões relativas à presença de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ). É possível perceber com o tratamento com HCl (série R4,5-R36) um desaparecimento gradual dos picos da hematita e goethita, o que pode indicar a solubilização desses óxidos. Para a amostra R36 observa-se um forte sinal de  $\text{SiO}_2$  provavelmente devido à forte lixiviação de  $\text{Fe}^{3+}$  deixando a quartzo mais livre e concentrada.

Por outro lado, para as amostras reprecipitadas observa-se, especialmente para as amostras R18H e R36H, a formação da fase lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ).

Estimativas dos tamanhos de cristalito utilizando a equação de Scherrer foram feitas e observou-se que o tamanho de cristalito de hematita não muda ao longo dos diferentes tratamentos (17 – 21 nm). Já a fase lepidocrocita aparece com mais evidência nas amostras reprecipitadas, apresentando tamanhos entre 1 e 4 nm. O tamanho de cristalito da quartzo também não apresentou grandes variações ao longo dos tratamentos, ficando entre 20 e 24 nm.

Com o tratamento ácido, os óxidos e hidróxidos de ferro presentes no rejeito solubilizam-se. Com a adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e aumento de pH, o ferro solubilizado

reprecipita principalmente na forma do óxido-hidróxido lepidocrocita, como ilustrado na Equação 1:



Equação 1

Quanto maior a concentração do ácido clorídrico usado no tratamento ácido, maior a quantidade de ferro solubilizado e mais evidentes se torna o sinal de lepidocrocita formada durante a reprecipitação. Pode-se observar que o difratograma da amostra R36H possui picos maiores e bem resolvidos, o que sugere uma maior quantidade e menor cristalinidade de lepidocrocita.

#### **- Espectroscopia Mössbauer**

As fases de ferro presentes nos materiais foram caracterizadas também por Espectroscopia Mössbauer. Os resultados obtidos podem ser observados nas figuras a seguir e os parâmetros hiperfinos são mostrados na Tabela 5.

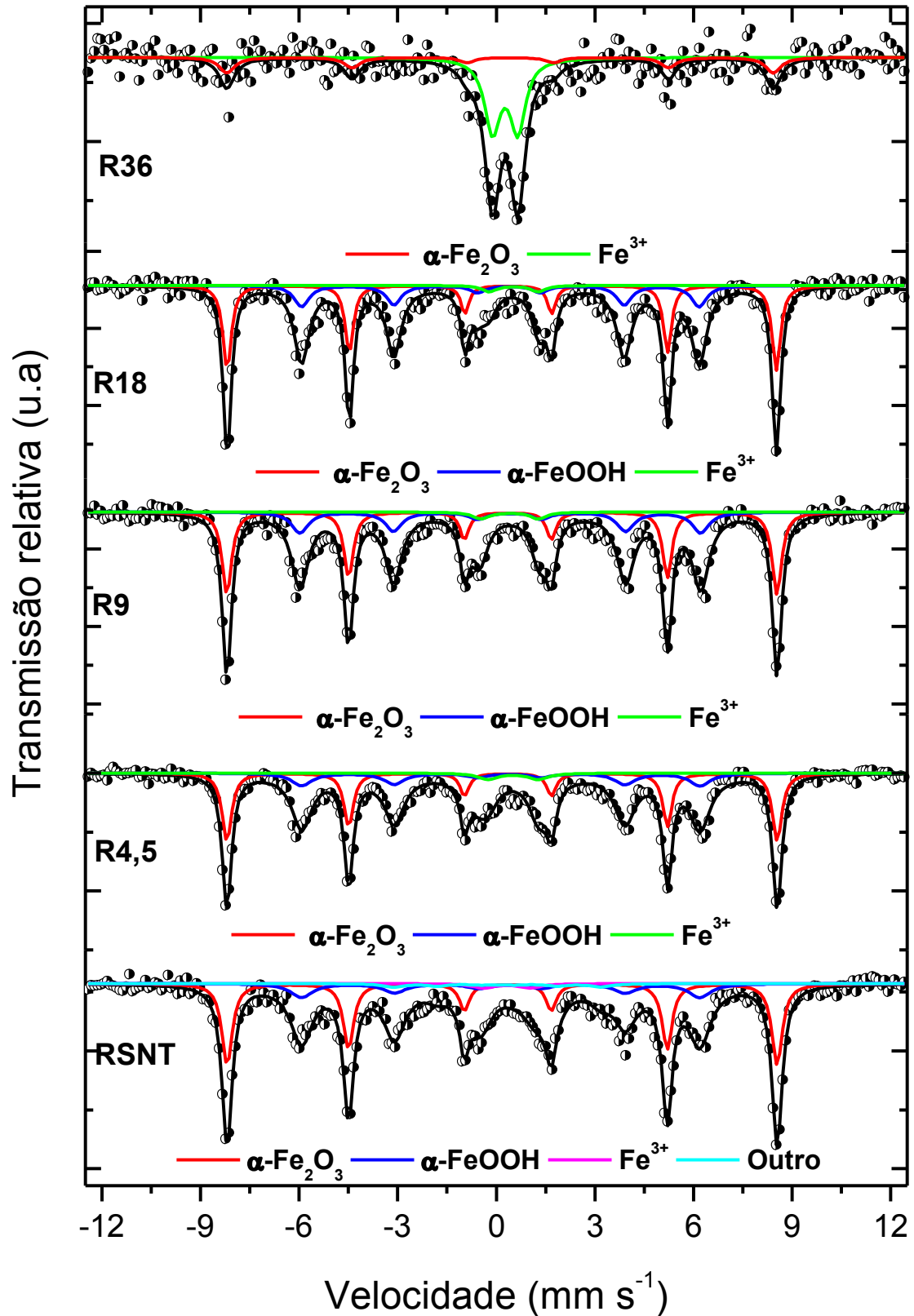


Figura 16: Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para as amostras tratadas com ácido em diferentes concentrações.

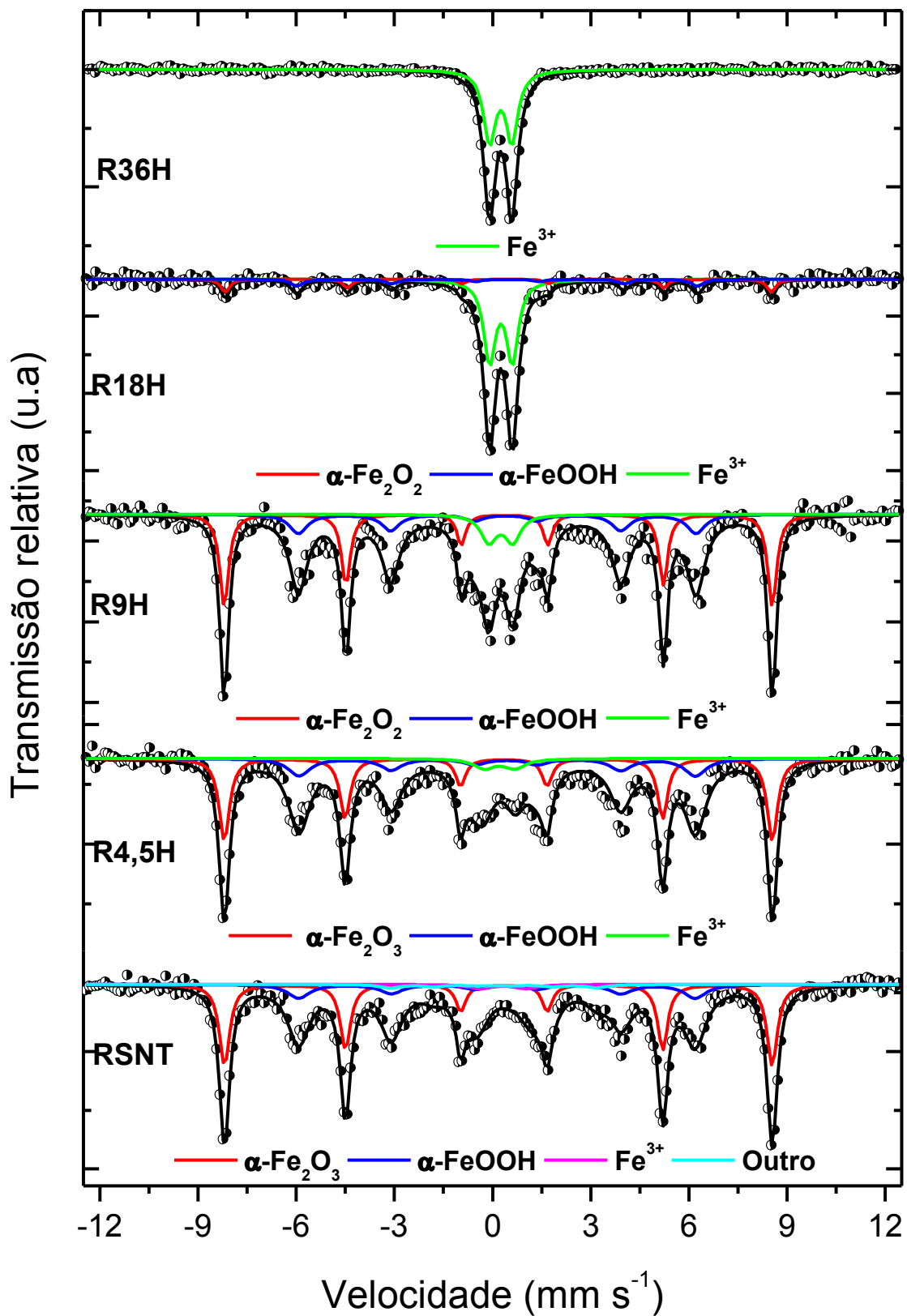


Figura 17: Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para as amostras tratadas com ácido em diferentes concentrações e reprecipitadas com hidróxido.

Tabela 5: Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente para as amostras tratadas com ácido em diferentes concentrações e para as amostras reprecipitadas.

<b>Amostras</b>	<b>Fases</b>	<b><math>\delta</math> (<math>\pm 0,05</math>) (mm/s)</b>	<b><math>\Delta 2\xi q</math> (<math>\pm 0,05</math>) (mm/s)</b>	<b><math>B_{hf}</math> (<math>\pm 0,2</math>) (T)</b>	<b>Área (<math>\pm 1</math>) (%)</b>
<b>RSNT</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,17	51,8	50
	$\alpha$ -FeOOH	0,37	-0,28	37,5	37
	Fe <sup>3+</sup>	0,42	1,43	-	5
	Outro	0,13	-0,01	19,5	8
<b>R4,5</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,18	51,9	51
	$\alpha$ -FeOOH	0,37	-0,27	37,8	48
	Fe <sup>3+</sup>	0,60	1,51	-	1
<b>R9</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,19	51,9	50
	$\alpha$ -FeOOH	0,36	-0,26	37,8	43
	Fe <sup>3+</sup>	0,50	1,74	-	7
<b>R18</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	-0,20	51,8	51
	$\alpha$ -FeOOH	0,35	-0,26	37,5	44
	Fe <sup>3+</sup>	0,63	1,49	-	5
<b>R36</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	-0,21	51,2	30
	Fe <sup>3+</sup>	0,36	0,76	-	70
<b>R4,5H</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,18	51,8	52
	FeOOH	0,37	-0,27	-	46
	Fe <sup>3+</sup>	0,60	1,51	-	2
<b>R9H</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	-0,19	51,6	38
	FeOOH	0,36	0,90	-	44
	Fe <sup>3+</sup>	0,34	0,72	-	18
<b>R18H</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38	-0,22	51,7	13
	FeOOH	0,39	-0,33	37,9	13
	Fe <sup>3+</sup>	0,35	0,69	-	74
<b>R36H</b>	Fe <sup>3+</sup>	0,36	0,68	-	100

$\delta$  = Deslocamento Isomérico;  $\Delta$  = Deslocamento Quadrupolar;  $\xi$  = Desdobramento Quadrupolar;  $B_{hf}$  = Campo Hiperfino.

Os espectros Mössbauer mostram que antes do tratamento ácido do resíduo predominam duas fases de ferro, a hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e a goethita ( $\alpha$ -FeOOH), além de ferro Fe<sup>3+</sup> disperso. Após tratamento ácido estas fases mantêm aproximadamente os mesmos teores (variando entre 46 e 51% para os valores de hematita, entre 43 e 44% para goethita e entre 1 e 7% para Fe<sup>3+</sup> para as amostra R4,5, R9 e R18) exceto para o ataque com ácido a 36% onde se observa a extinção da fase goethita acompanhada da diminuição da fase hematita e o aumento significativo de Fe<sup>3+</sup> disperso (Figura 18 do gráfico de “barras”). Isso se deve à maior solubilização dos óxidos de ferro presentes no rejeito. Esses resultados foram confirmados pela difração de raios x.

A Figura 18 a seguir mostra a área relativa espectral Mössbauer (%), à temperatura ambiente, de cada fase de ferro para as amostras analisadas. Esses gráficos confirmam as afirmações feitas acima.

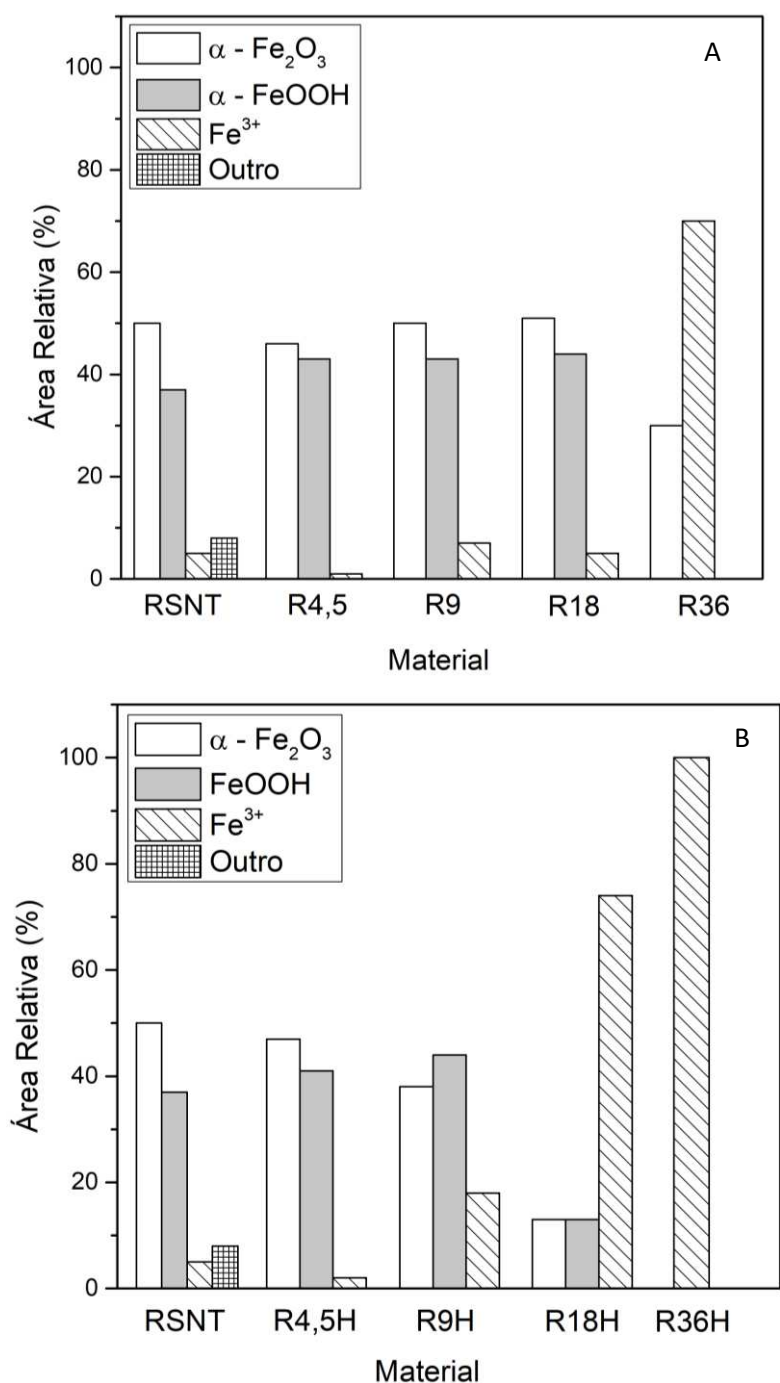


Figura 18: Área relativa espectral Mössbauer (%), à temperatura ambiente, de cada fase de ferro para o rejeito sem tratamento, para as amostras tratadas com ácido em diferentes concentrações (A) e para as amostras reprecipitadas (B).

Para as amostras reprecipitadas observa-se a diminuição das fases hematita e FeOOH, e um grande aumento do ferro disperso. Para a amostra R36H foi detectado somente ferro disperso. Ainda para as amostras reprecipitadas, não foi possível

diferenciar com a espectroscopia Mössbauer as fases goethita e lepidocrocita. Para que isso fosse possível essa caracterização teria que ser feita em baixa temperatura.

### - Espectroscopia Raman

Os espectros Raman obtidos para os materiais são mostrados a seguir.

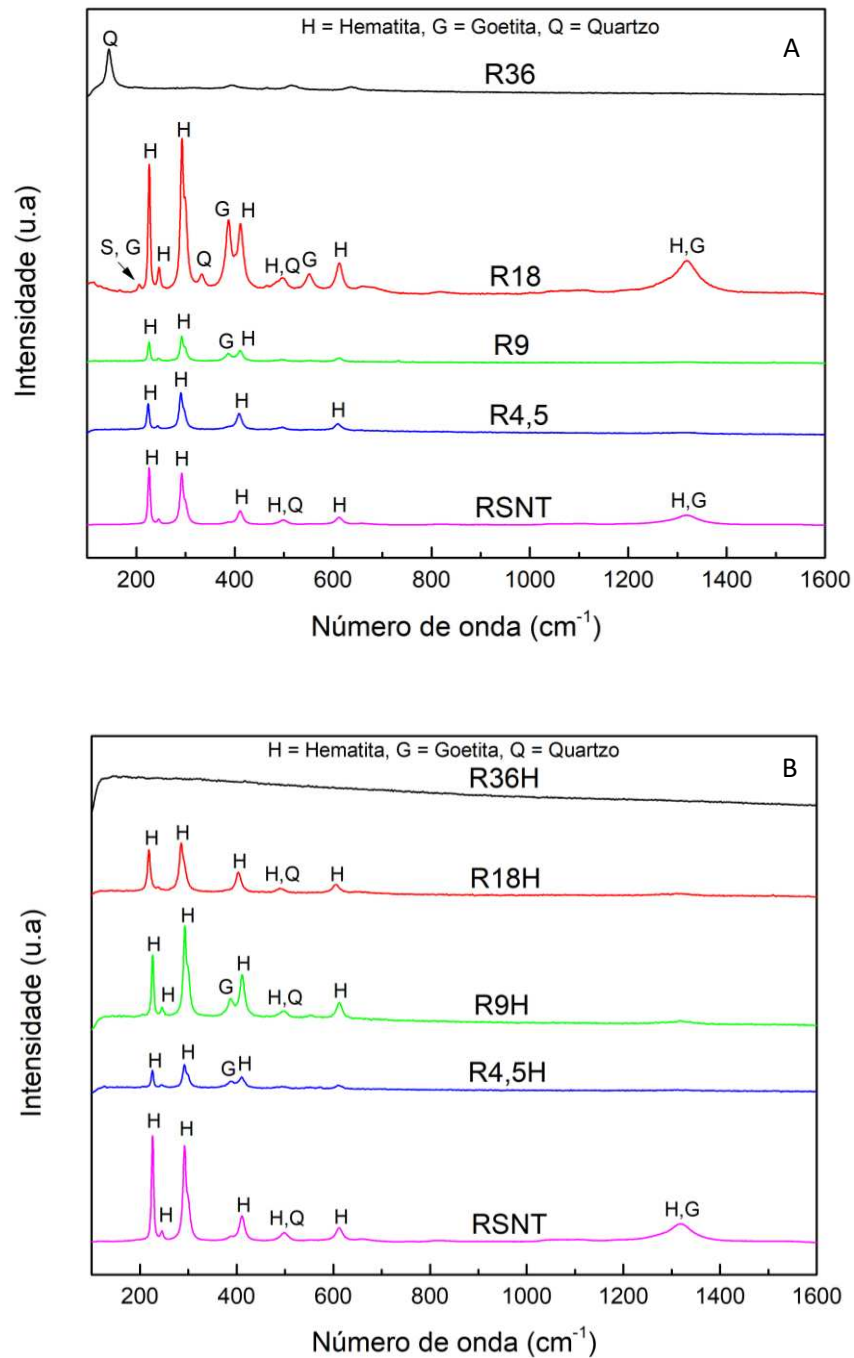
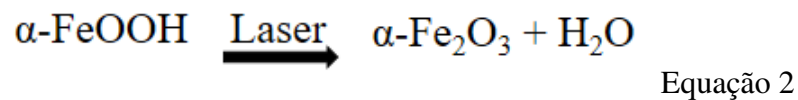


Figura 19: Espectros Raman obtidos para as amostras tratadas com ácido em diferentes concentrações (A) e para as amostras reprecipitadas (B).

É possível observar para o resíduo sem tratamento (RSNT) e para os materiais tratados com ácido a 4,5, 9 e 18% a presença de bandas características de hematita, goethita e quartzo. Nota-se uma maior presença de picos característicos de hematita. Este fato pode estar relacionado com a instabilidade de diferentes fases, por exemplo, goethita, frente a aplicação do laser que leva à transformação em formas mais estáveis, como a hematita. A equação 2 ilustra essa mudança:



Já para o material R36 somente um pico referente à quartzo se sobressai. Além da quantidade de ferro nessa amostra ser bem menor, uma vez que foi lixiviado durante o tratamento ácido, grande parte do ferro presente é pouco cristalino, estando na forma de  $\text{Fe}^{3+}$  disperso.

Para as amostras reprecipitadas, observa-se a diminuição da fase goethita, e predomínio da fase hematita. Para a amostra R36H não foi possível obter um espectro em que as fases pudessem ser identificadas.

#### **- Espectrometria na Região do Infravermelho**

Os espectros na região do Infravermelho para as amostras produzidas também foram obtidos e são mostrados na Figura 20. Eles foram divididos em seis regiões com bandas características de óxidos de ferro, água e quartzo. As amostras tratadas apenas com ácido apresentaram quatro dessas seis regiões.

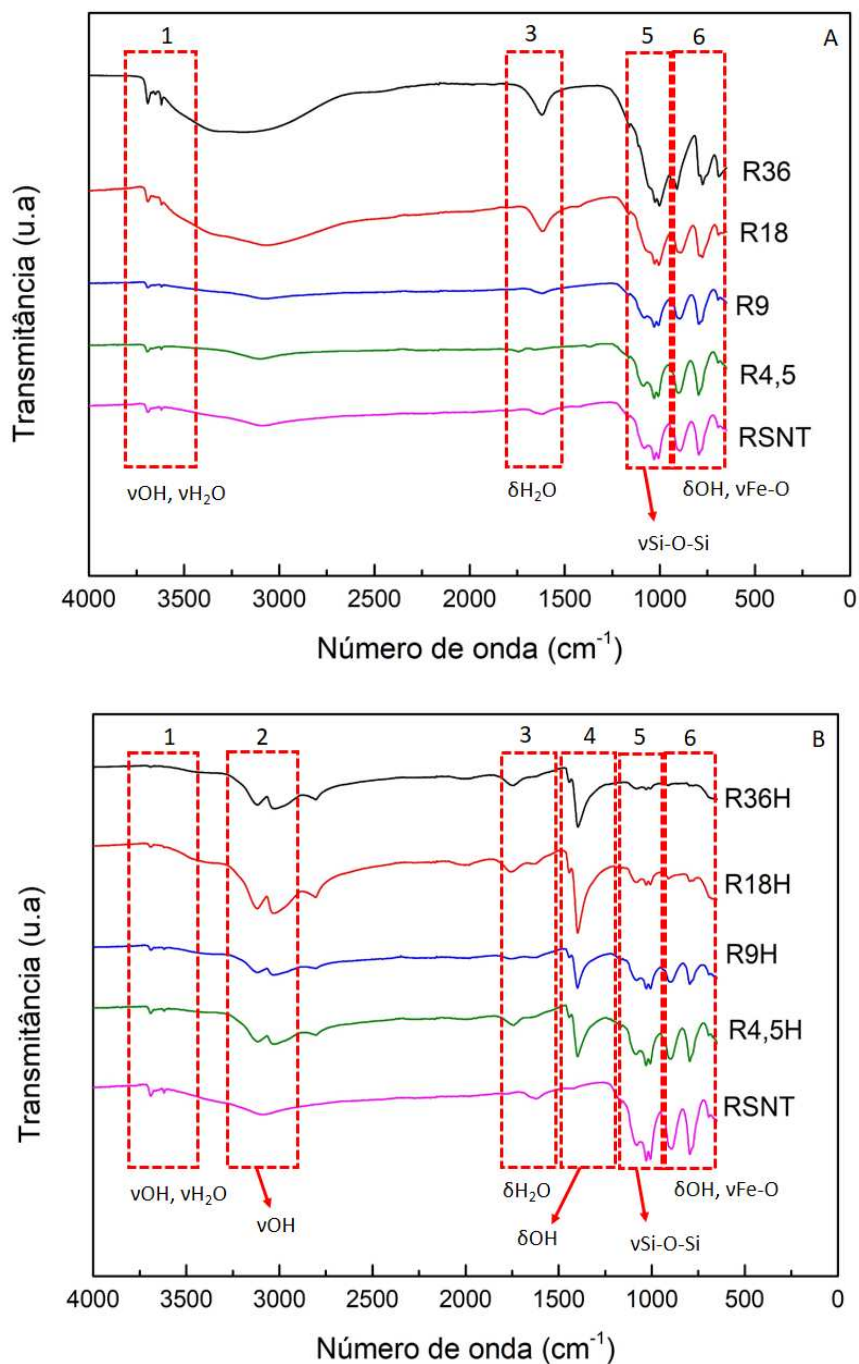


Figura 20: Espectros na região do infravermelho obtidos para as amostras tratadas com ácido em diferentes concentrações (A) e para as amostras reprecipitadas (B).

As regiões 1 e 3, com bandas em 3700, 3622, 1650 e 1619  $\text{cm}^{-1}$ , são características do estiramento de grupos OH e  $\text{H}_2\text{O}$  e da deformação de  $\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente. Estas bandas estão presentes em todos os materiais, mas nos tratados com 18 e 36% de ácido essas bandas aparecem intensas. Isso pode ser devido à maior exposição de grupos OH com uma maior concentração do tratamento ácido.

A região 2, com bandas em 3131 e 3033  $\text{cm}^{-1}$ , é característica do estiramento de grupos OH de superfícies do óxido lepidocrocita. Por isso essa banda só foi observada nas amostras reprecipitadas, onde foi observada a formação desse óxido.

A região 4, com bandas em 1400  $\text{cm}^{-1}$ , é característica de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvidas. Essa região também só foi observada nas amostras reprecipitadas.

A região 5, com bandas em 1195 e 1106  $\text{cm}^{-1}$ , é característica de estiramentos de ligações O-Si-O, observada em todas as amostras. Observa-se que com o aumento da concentração do ácido as bandas ficam mais intensas, como para a amostra R36. Isto acontece, provavelmente, por que com o aumento do tratamento ácido, mais ferro é lixiviado e mais marcante se torna a presença da quartzo.

A região 6, com bandas em 795 e 892  $\text{cm}^{-1}$ , é característica de estiramento de grupos OH da goethita. Esta banda está presente em todas as amostras, mas menos intensas na amostra R9H, R18H e R36H.

As bandas das regiões 5 e 6 diminuem à medida que aumenta a concentração do ácido seguida da reprecipitação.

#### **4.2 Efeito do Tratamento Térmico**

Nesta parte do trabalho, as amostras obtidas foram tratadas termicamente em temperaturas entre 150 e 400°C. Nessa faixa de temperatura, as fases hidratadas de óxidos de ferro perdem de maneira gradativa grupos OH, que pode afetar significativamente as propriedades de adsorção desses materiais.

A Figura 21 ilustra a produção dos materiais que passaram pelo tratamento ácido, reprecipitação e tratamento térmico.

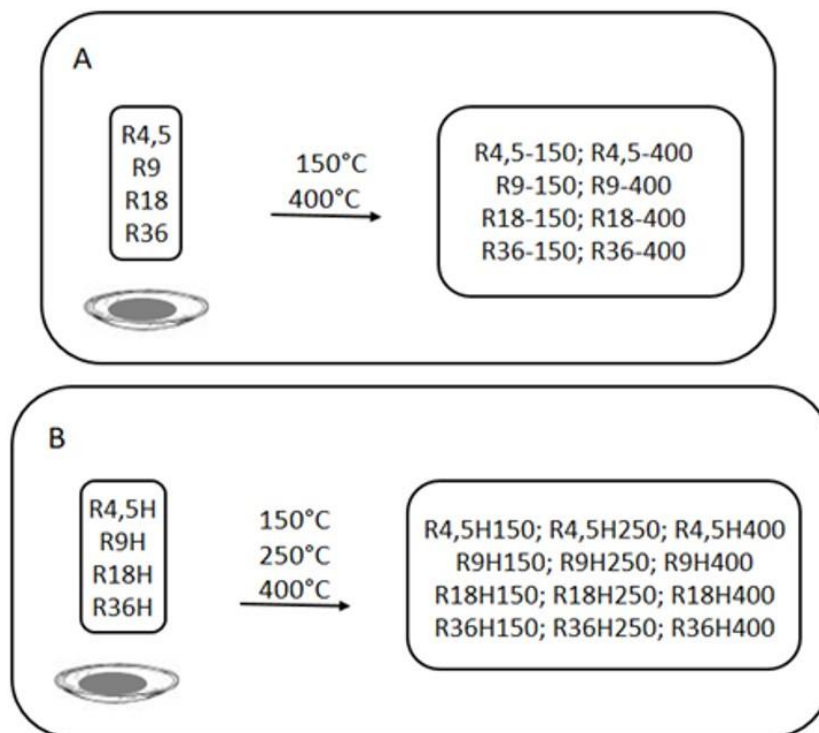


Figura 21: Produção dos materiais adsorventes – tratamento ácido com HCl (A), seguida da reprecipitação do ferro com  $\text{NH}_4\text{OH}$  (B) e tratamento térmico para ambos os casos.

### - Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 22 e 23 mostram as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o resíduo sem nenhum tratamento (RSNT) e para as amostras R4.5, R9, R18, R36, R4.5H, R9H, R18H e R36H após tratamento térmico.

As imagens obtidas, parecem sugerir que o tratamento térmico das amostras R4.5, R9, R18 e R36 a 150 e 400°C levam a uma processo de cristalização de pequenas partículas com arestas e superfície mais regulares.

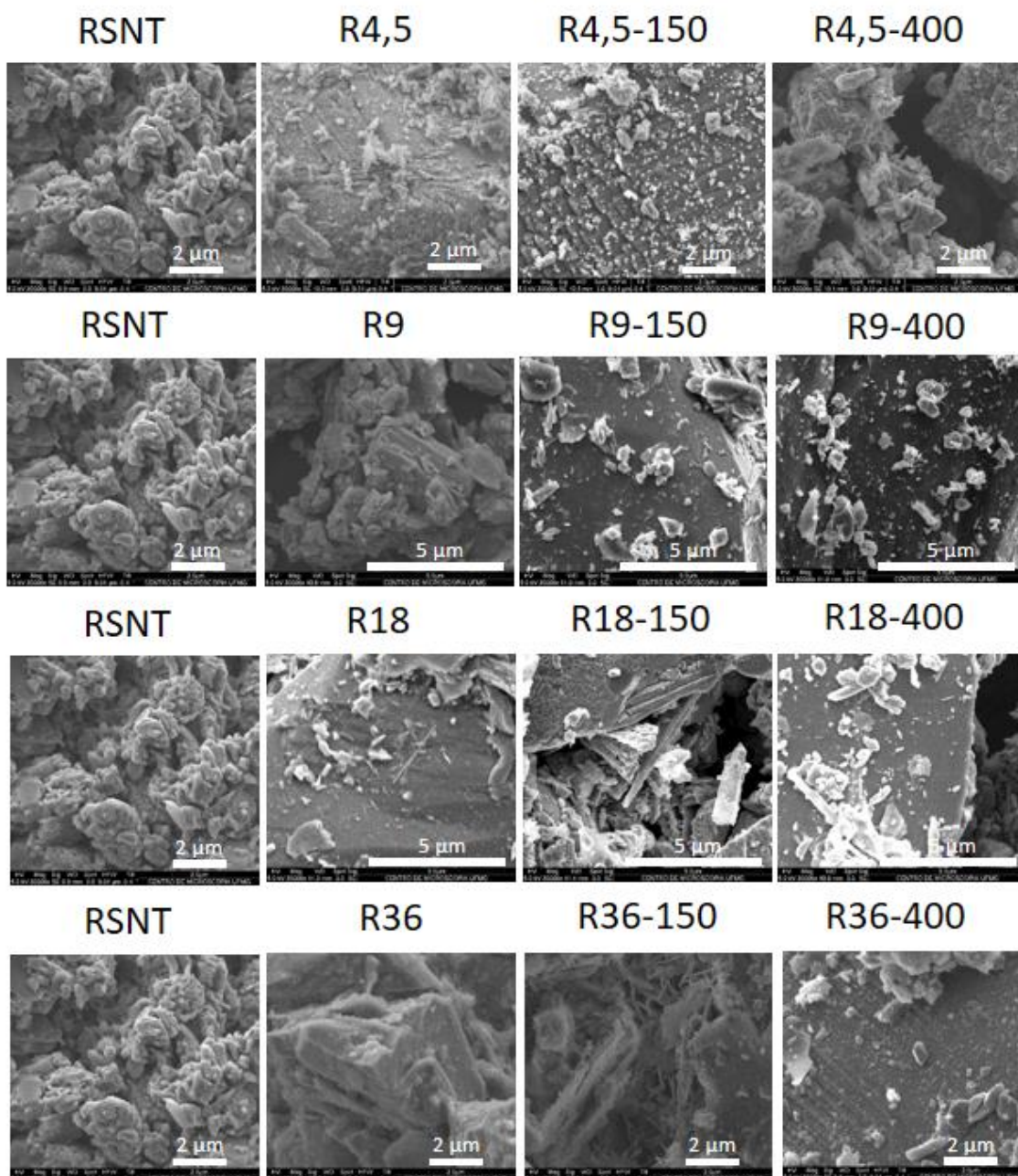


Figura 22: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o resíduo sem tratamento e para as amostras tratadas com ácido em diferentes concentrações e tratadas termicamente em diferentes temperaturas com magnificações de 30000 vezes.

Para as amostras R4,5H, R9H, R18H e R36H o tratamento térmico a 150, 250 e 400°C, leva aparentemente à transformação de estruturas aglomeradas irregulares para partículas maiores com superfícies mais lisas e regulares. Para as amostras R18H e R36H é possível observar cristais cúbicos bem definidos.

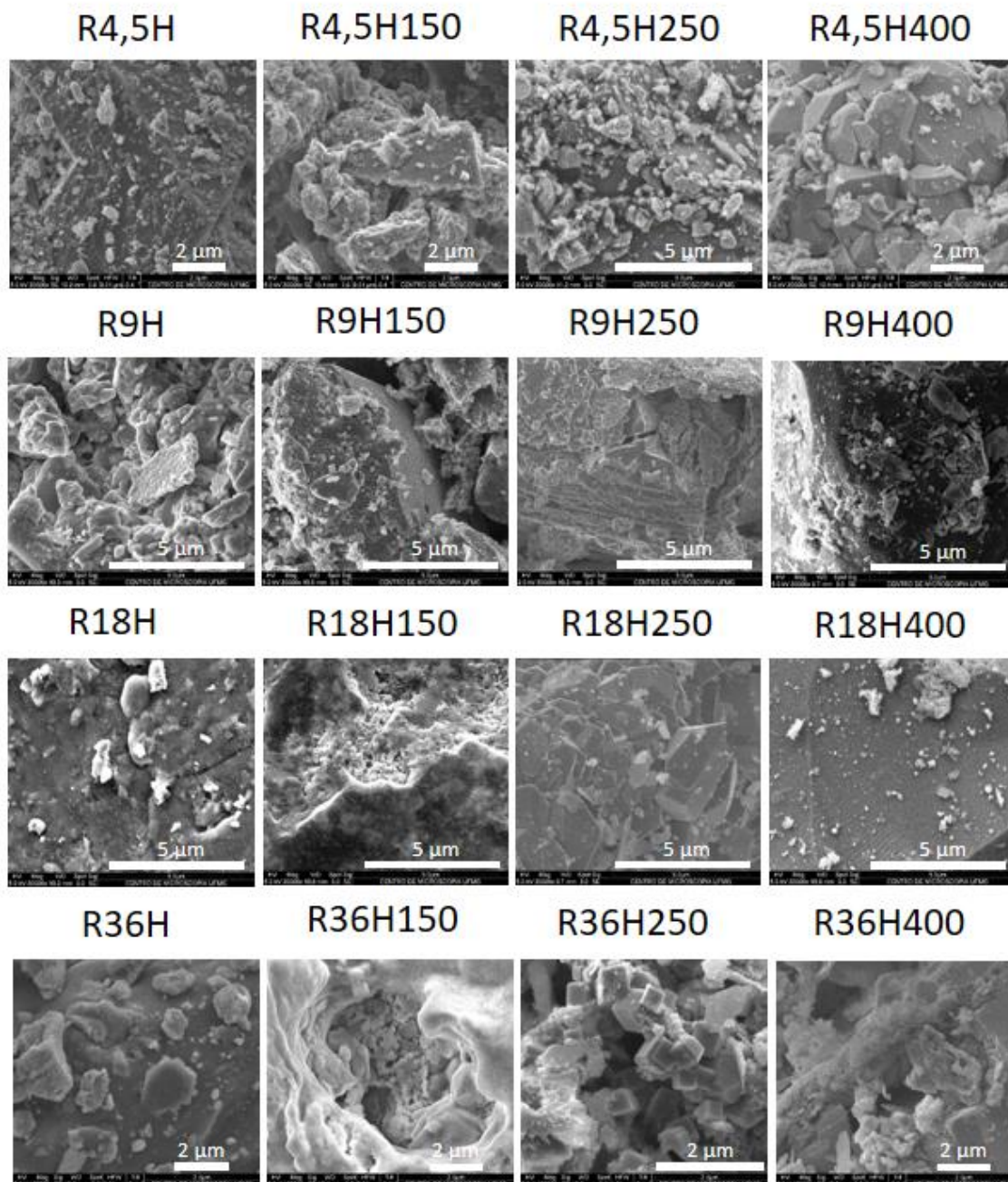


Figura 23: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as amostras tratadas com ácido em diferentes concentrações, reprecipitadas com hidróxido e tratadas termicamente em diferentes temperaturas com magnificação de 30000 vezes.

#### - Difração de Raios x

As Figuras 24 e 25 apresentam os difratogramas de raios x para as amostras tratadas com ácido clorídrico 4,5 e 36% e termicamente em diferentes temperaturas.

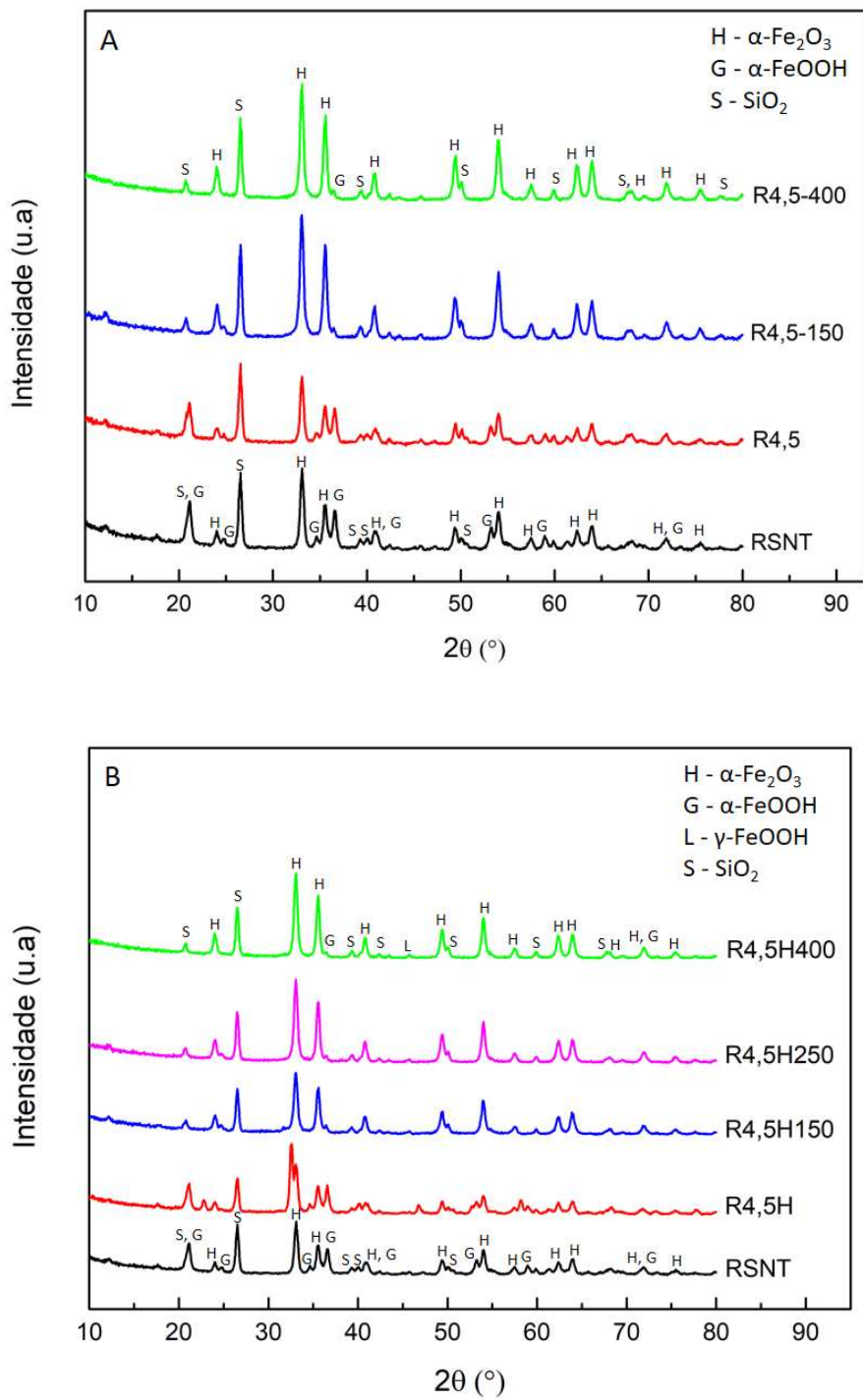


Figura 24: Difratoformas de raios x das amostras tratadas com ácido clorídrico 4,5% (A), reprecipitadas (B) e tratadas em diferentes temperaturas.

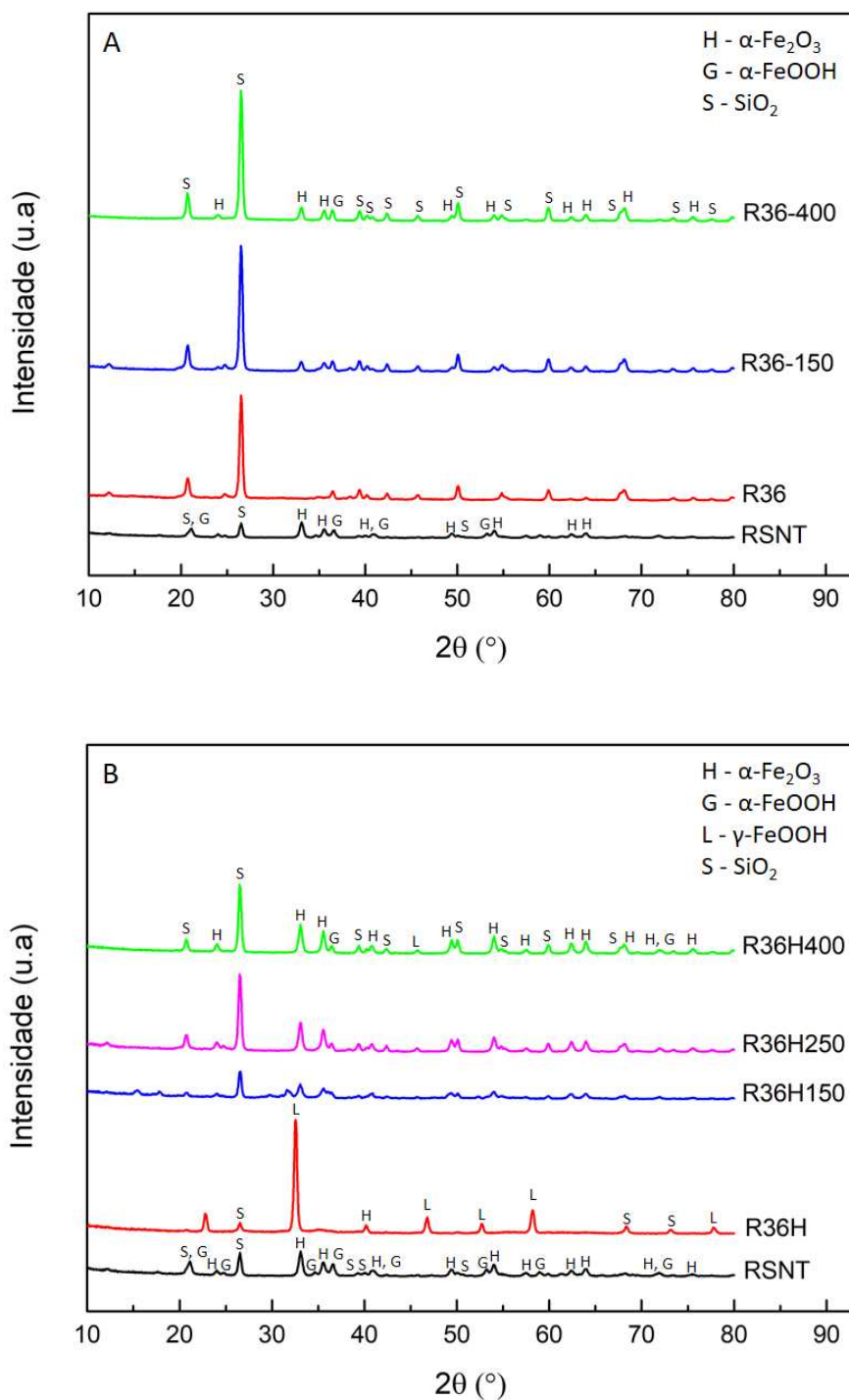
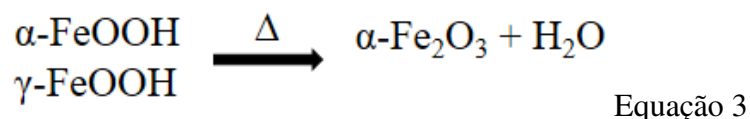


Figura 25: Difratomogramas de raios x das amostras tratadas com ácido clorídrico 36% (A), reprecipitadas (B) e tratadas em diferentes temperaturas.

Para as amostras reprecipitadas e não reprecipitadas, é possível observar que à medida que a temperatura de tratamento aumenta, há uma maior conversão das fases de ferro para hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A equação 3 ilustra essa mudança de fase:



Essa mesma mudança de fase foi observada de forma similar para as amostras tratadas termicamente dos grupos 9 e 18. Seus difratogramas estão no anexo. Isso era esperado, pois sabe-se que a hematita é estável e muitas vezes é a última etapa de transformação de outros óxidos de ferro, podendo ser obtida a partir do tratamento térmico de alguns óxidos.

O tamanho de cristalito também foi estimado pela equação de Scherrer para cada uma dessas fases e encontra-se na Tabela 6.

Tabela 6: Tamanho de cristalito calculado usando a equação de Scherrer para as amostras dos grupos R4,5 e R36.

<b>Amostra</b>	<b>Tamanho de cristalito Fase <math>\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3</math> / nm</b>	<b>Tamanho de cristalito Fase <math>\gamma\text{-FeOOH}</math> / nm</b>	<b>Tamanho de cristalito Fase <math>\text{SiO}_2</math> / nm</b>
<b>RSNT</b>	17	-	20
<b>R4,5</b>	19	-	19
<b>R4,5-150</b>	10	-	22
<b>R4,5-400</b>	19	-	22
<b>R4,5H</b>	21	4	21
<b>R4,5H150</b>	18	-	22
<b>R4,5H250</b>	20	-	22
<b>R4,5H400</b>	19	-	22
<b>R36</b>	-	-	22
<b>R36-150</b>	20	-	21
<b>R36-400</b>	20	-	21
<b>R36H</b>	-	1	24
<b>R36H150</b>	17	-	21
<b>R36H250</b>	19	-	21
<b>R36H400</b>	19	-	21

Para as amostras do grupo R4,5 obtém-se um tamanho médio de cristalito de 18 nm para hematita e 21 para quartzo. Para as amostras do grupo R36 um tamanho médio de cristalito de 19 nm para hematita e 21 nm para quartzo foram encontrados. Não é

visível uma alteração significativa dos tamanhos de cristalito com a mudança da temperatura no tratamento térmico.

#### - Espectroscopia Mössbauer

Os resultados obtidos através a espectroscopia Mössbauer para as amostras 4,5 e 36% antes e depois do tratamento térmico são mostrados nas Figuras 26, 27 e 28.

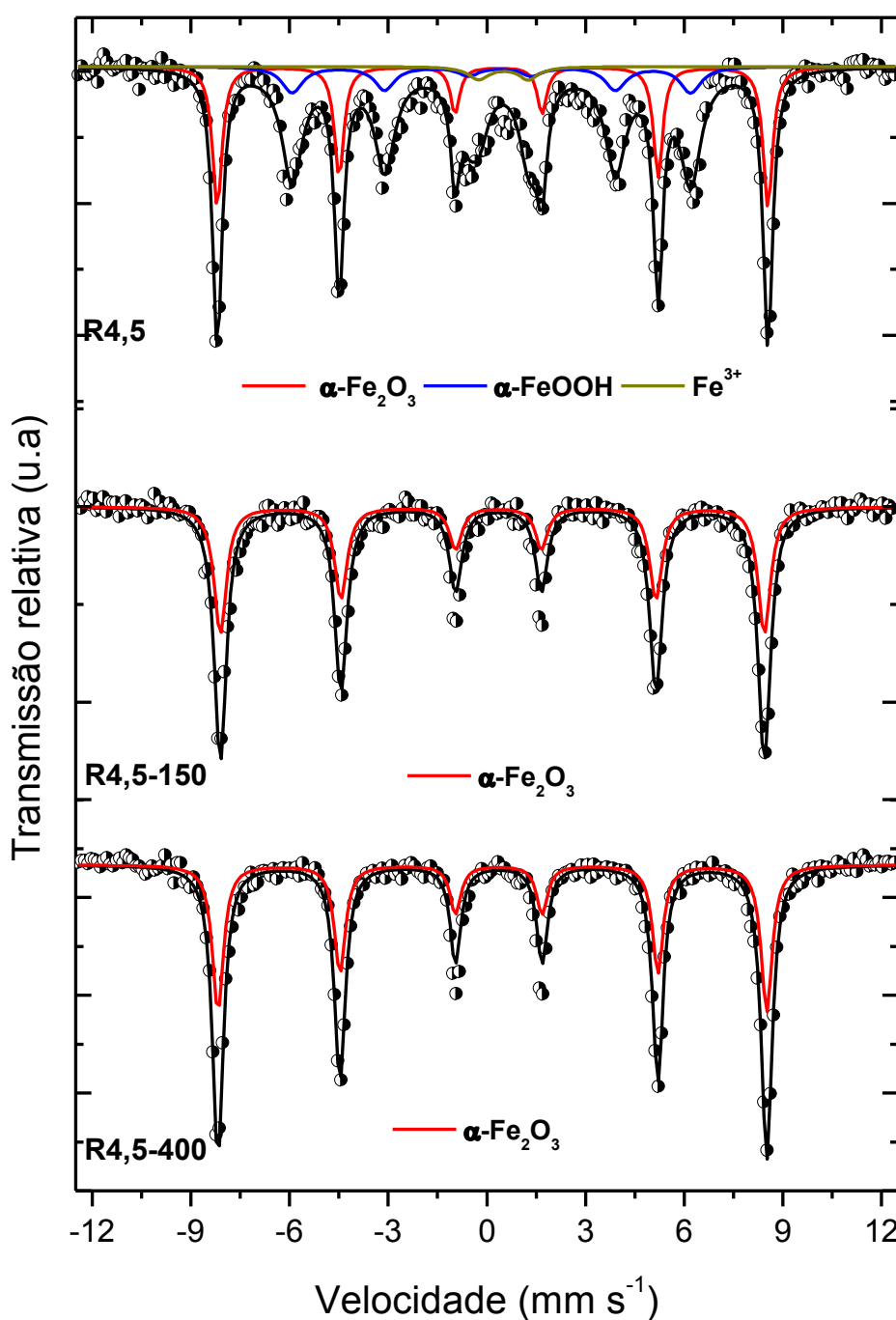


Figura 26: Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para as amostras tratadas com ácido 4,5% e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

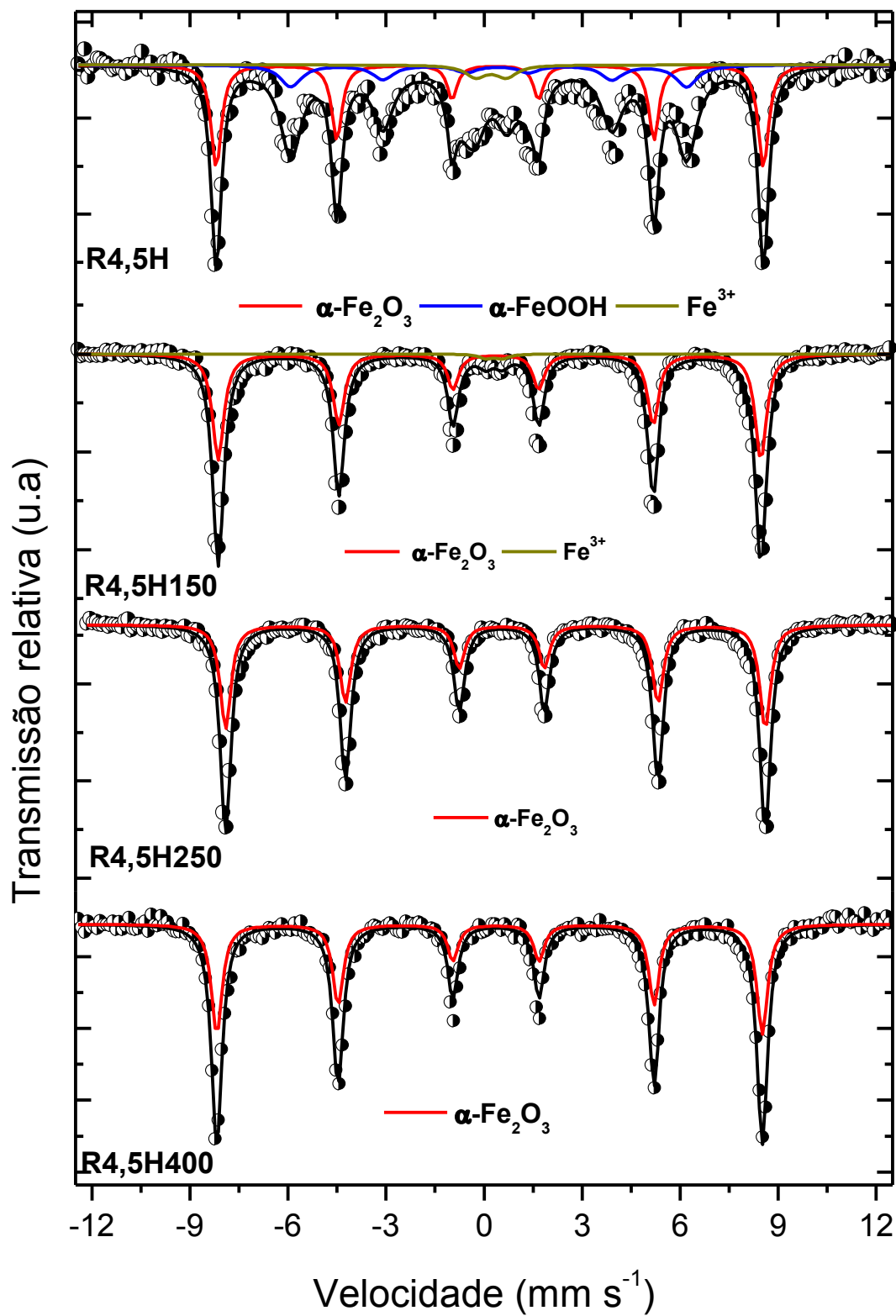


Figura 27: Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para as amostras tratadas com ácido 4,5%, reprecipitadas e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

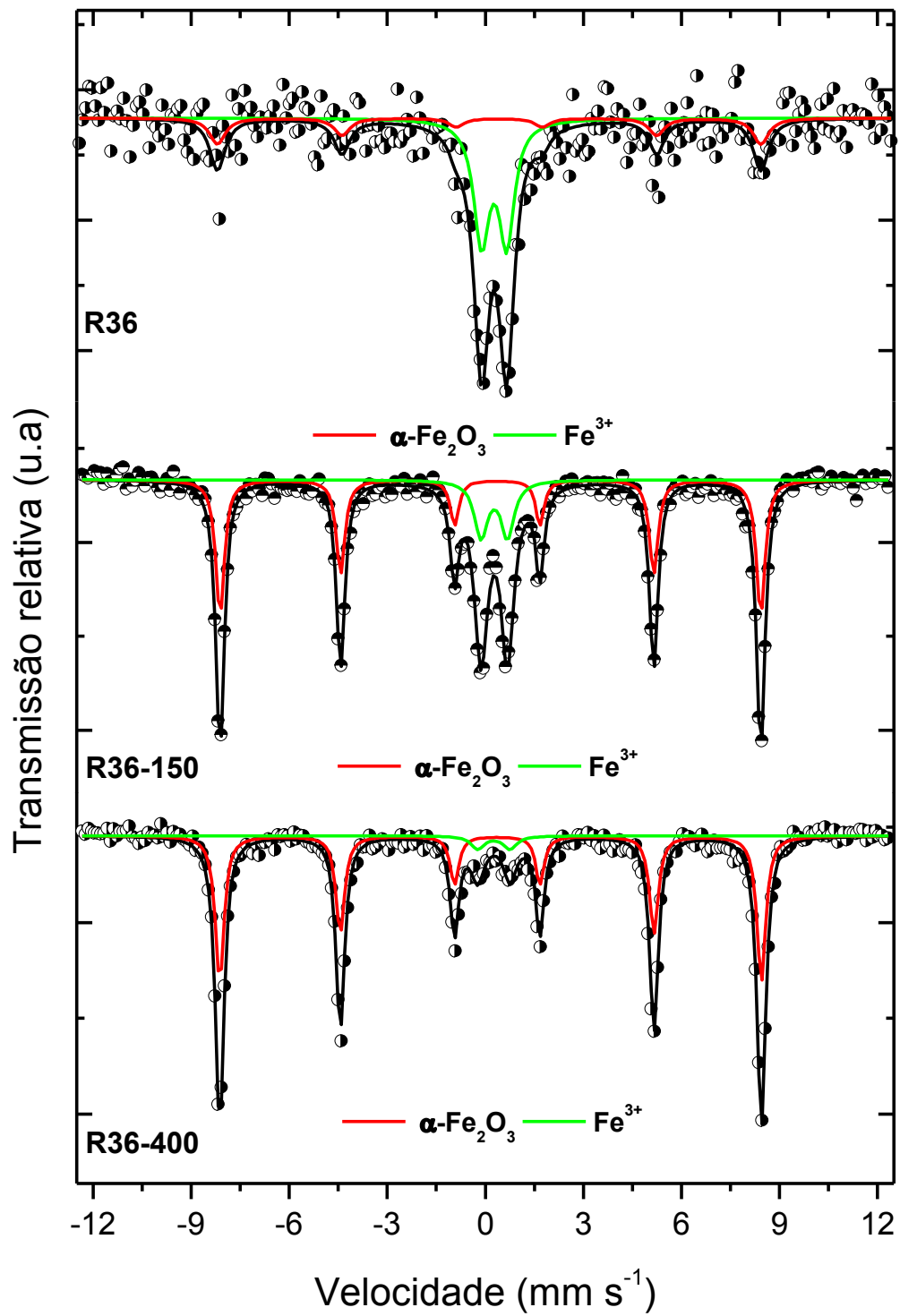


Figura 28: Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para as amostras tratadas com ácido 36% e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

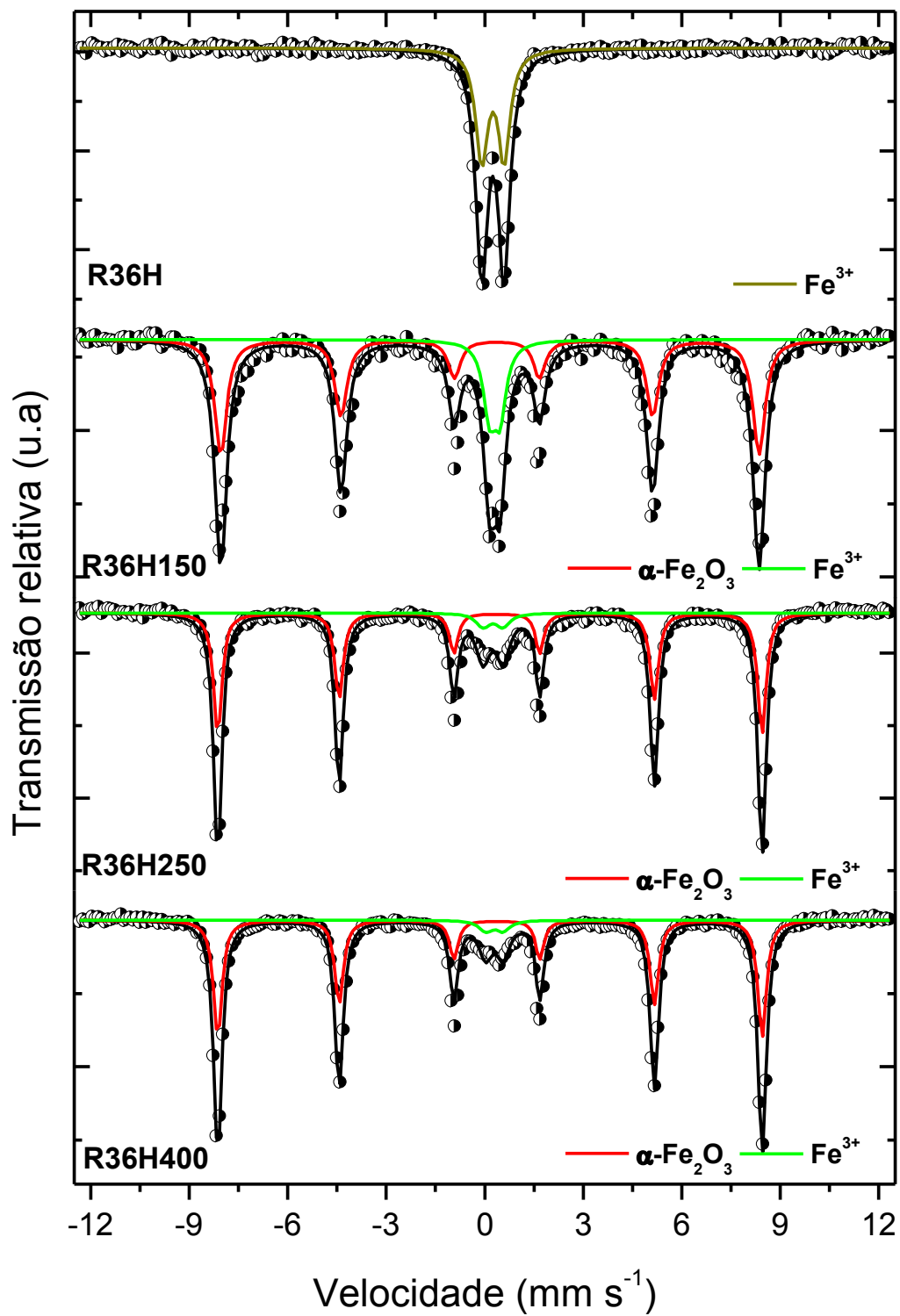


Figura 28: Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para as amostras tratadas com ácido 36%, reprecipitadas e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

Tabela 7: Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente para as amostras tratadas termicamente dos grupos R4,5 e R36.

<b>Amostras / Temperatura</b>	<b>Fases</b>	<b><math>\delta</math> (<math>\pm 0,05</math>) (mm/s)</b>	<b><math>\Delta/2\xi q</math> (<math>\pm 0,05</math>) (mm/s)</b>	<b><math>B_{hf}</math> (<math>\pm 0,2</math>) (T)</b>	<b>Área (<math>\pm 1</math>) (%)</b>
<b>RSNT</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,17	51,8	50
	$\alpha$ -FeOOH	0,37	-0,28	37,5	37
	Outro	0,42	1,43	-	5
	Fe <sub>3</sub> C	0,13	-0,01	19,5	8
<b>R4,5</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,18	51,9	51
	$\alpha$ -FeOOH	0,37	-0,27	37,8	48
	Fe <sup>3+</sup>	0,60	1,51	-	1
<b>R4,5-150</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	-0,19	51,3	100
<b>R4,5-400</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,20	51,7	100
<b>R4,5H</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,20	51,8	52
	$\alpha$ -FeOOH	0,31	0,90	-	46
	Fe <sup>3+</sup>	0,60	1,51	-	2
<b>R4,5H150</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,19	51,4	97
	Fe <sup>3+</sup>	0,40	0,5	-	3
<b>R4,5H250</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,19	51,2	100
<b>R4,5H400</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,20	51,7	100
<b>R36</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	-0,21	51,2	30
	Fe <sup>3+</sup>	0,36	0,76	-	70
<b>R36-150</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	-0,21	51,2	67
	Fe <sup>3+</sup>	0,31	0,81	-	33
<b>R36-400</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,20	51,4	90
	Fe <sup>3+</sup>	0,31	0,33	-	10
<b>R36H</b>	Fe <sup>3+</sup>	0,36	0,68	-	100
<b>R36H 150</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,21	50,1	77
	Fe <sup>3+</sup>	0,37	0,81	-	23
<b>R36H 250</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,20	51,4	87
	Fe <sup>3+</sup>	0,35	0,60	-	13
<b>R36H 400</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,20	51,4	90
	Fe <sup>3+</sup>	0,30	0,53	-	10

Os espectros Mössbauer e a Tabela 7 de parâmetros hiperfinos mostram que as fases predominantes nas amostras são  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeOOH e Fe<sup>3+</sup>. Após o tratamento térmico a fase predominante é a hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), como observado anteriormente com a difração de raios X. Para melhor visualização da área relativa de cada fase de ferro presente em cada amostra, gráficos de barra foram feitos e são mostrados nas Figuras 29 e 30.

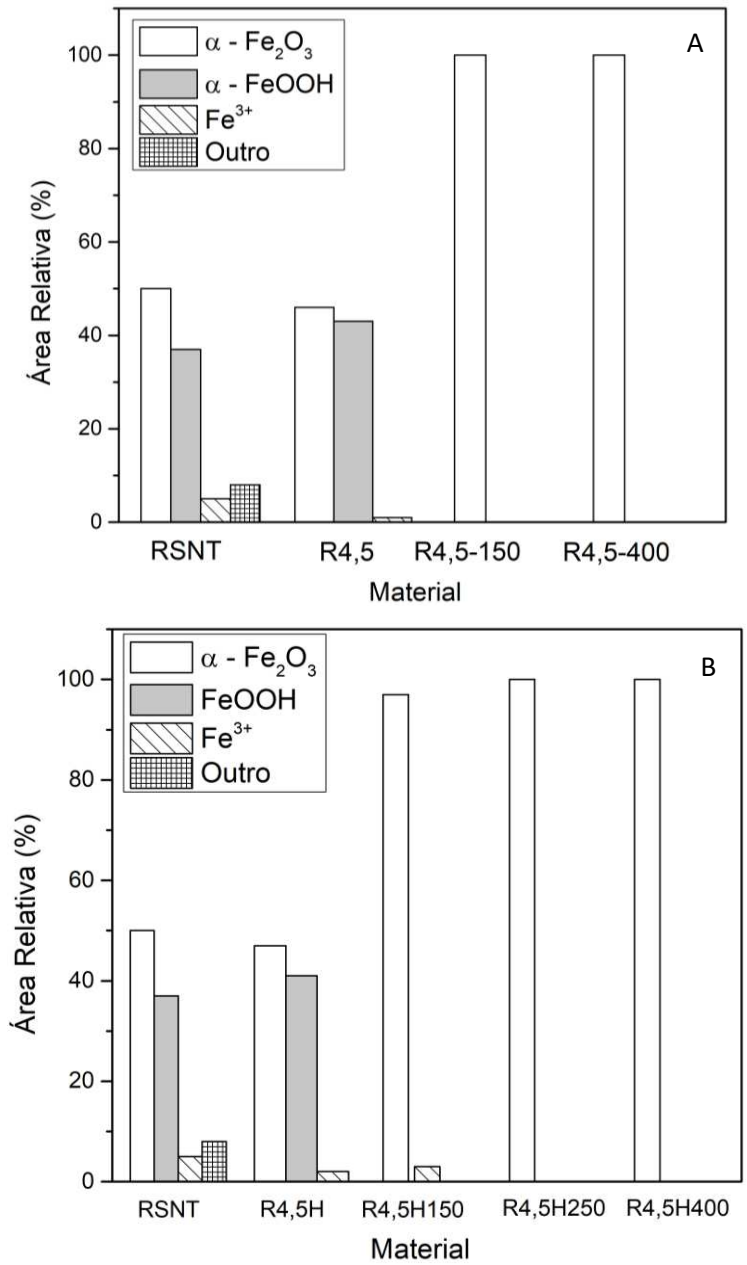


Figura 29: Área relativa espectral Mössbauer (%), à temperatura ambiente, de cada fase de ferro para o rejeito sem tratamento, para as amostras tratadas com 4,5% de ácido antes (A) e após reprecipitação (B) seguida de tratamento térmico.

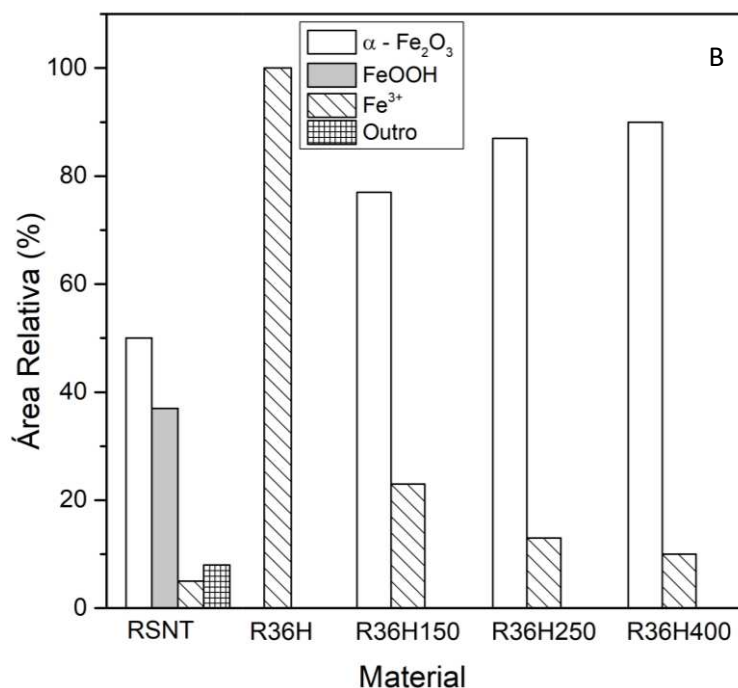
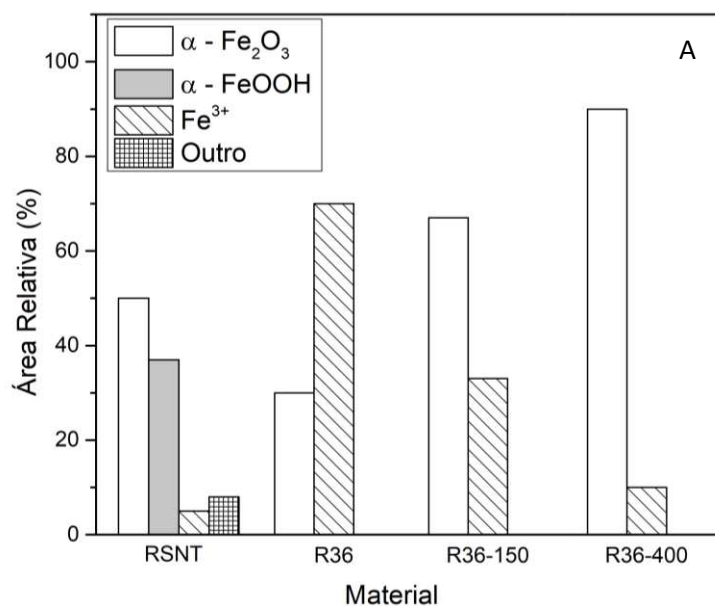


Figura 30: Área relativa espectral Mössbauer (%), à temperatura ambiente, de cada fase de ferro para o rejeito sem tratamento, para as amostras tratadas com 36% de ácido antes (A) e após reprecipitação (B) seguida de tratamento térmico.

Para as amostras tratadas com 4,5% de ácido (Figura 29) observa-se que o tratamento apenas com ácido leva a uma composição similar ao resíduo sem tratamento, hematita e goethita, mesmo após a reprecipitação. Toda a goethita é convertida em hematita após o tratamento térmico. Já para as amostras tratadas com 36% de ácido, observa-se somente a presença de hematita e de Fe<sup>3+</sup> em suas composições. Esse ferro

disperso diminui com o tratamento térmico, sendo convertido em hematita. As amostras tratadas com 9 e 18% de ácido possuem comportamentos semelhantes. Seus gráficos encontram-se no anexo.

### - Espectroscopia Raman

Os espectros Raman para as diferentes amostras a 4,5 e 36% são mostrados abaixo.

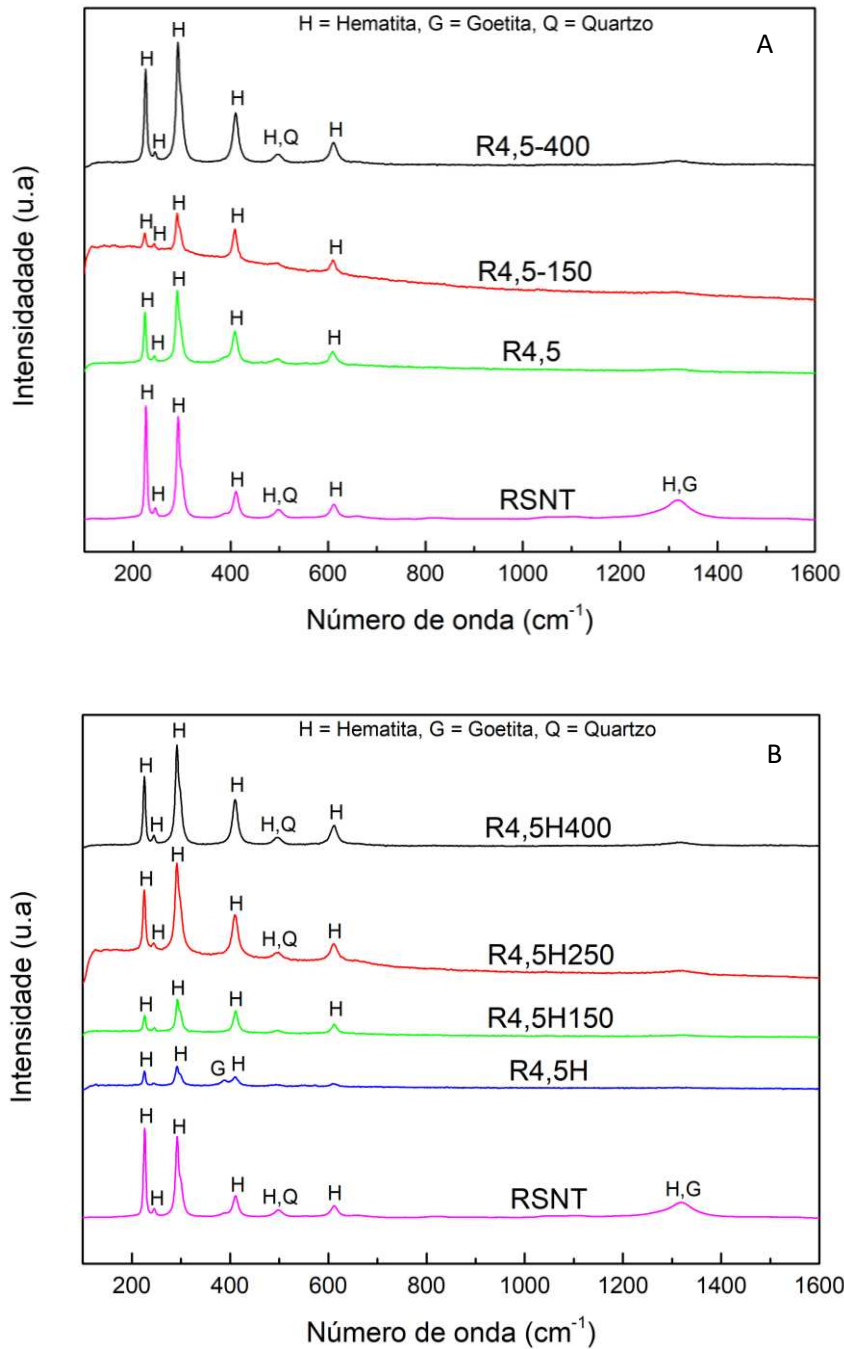


Figura 31: Espectros Raman obtidos para as amostras tratadas com ácido 4,5% (A) e reprecipitadas (B) e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

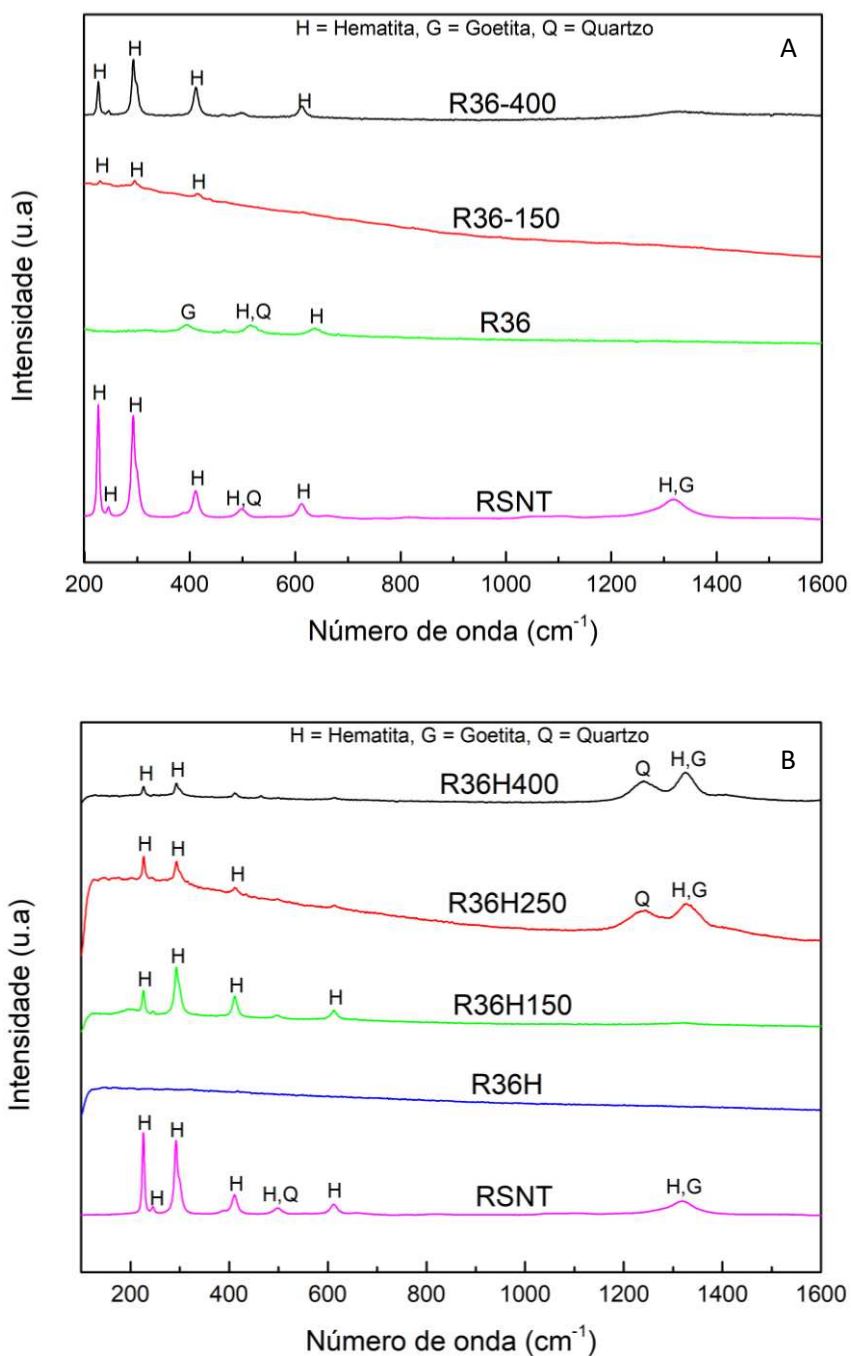


Figura 32: Espectros Raman obtidos para as amostras tratadas com ácido 36% (A) e reprecipitadas (B) e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

Foi identificada majoritariamente nos espectros Raman dos materiais a fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, já que ela foi formada com o tratamento térmico (226; 245; 292; 411; 497; 612 cm<sup>-1</sup>). Picos referentes a goethita e a quartzo foram identificados nas amostras antes do tratamento térmico. Mas, após este tratamento, esses picos não estão mais evidentes. Assim, a hematita também foi a fase mais encontrada nas amostras antes do tratamento

térmico, o que pode ser devido à instabilidade das amostras frente ao laser. As amostras tratadas com 9 e 18% de ácido possuem comportamento semelhante. Seus gráficos encontram-se no anexo.

#### **- Espectrometria na Região do Infravermelho**

Os espectros na região do Infravermelho para as diferentes amostras tratadas com ácido 4,5 e 36% são mostrados nas Figuras 33 e 34.

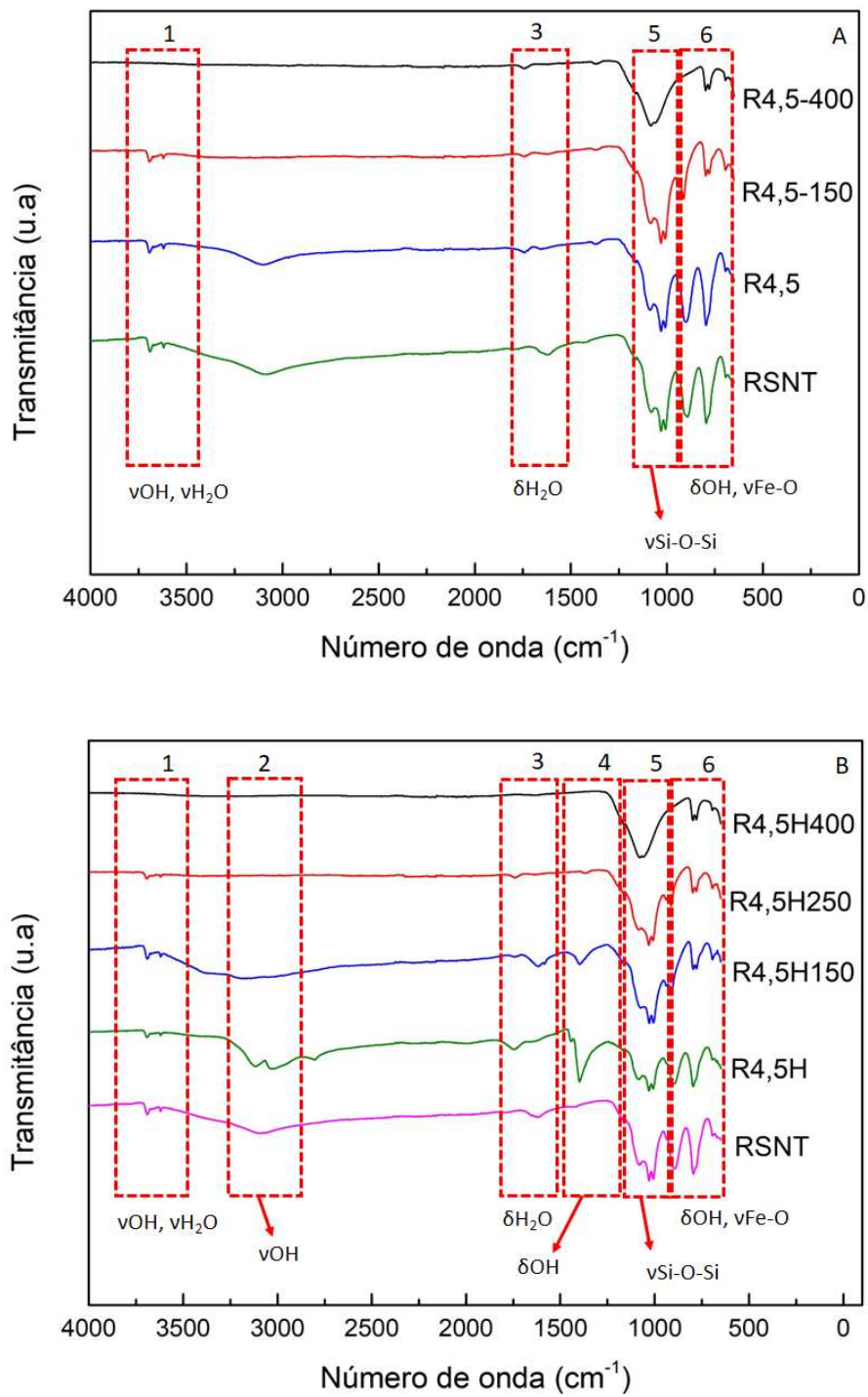


Figura 33: Espectros na região do infravermelho obtidos para as amostras tratadas com ácido 4,5% (A) e reprecipitadas (B) seguido de tratamento térmico em diferentes temperaturas.

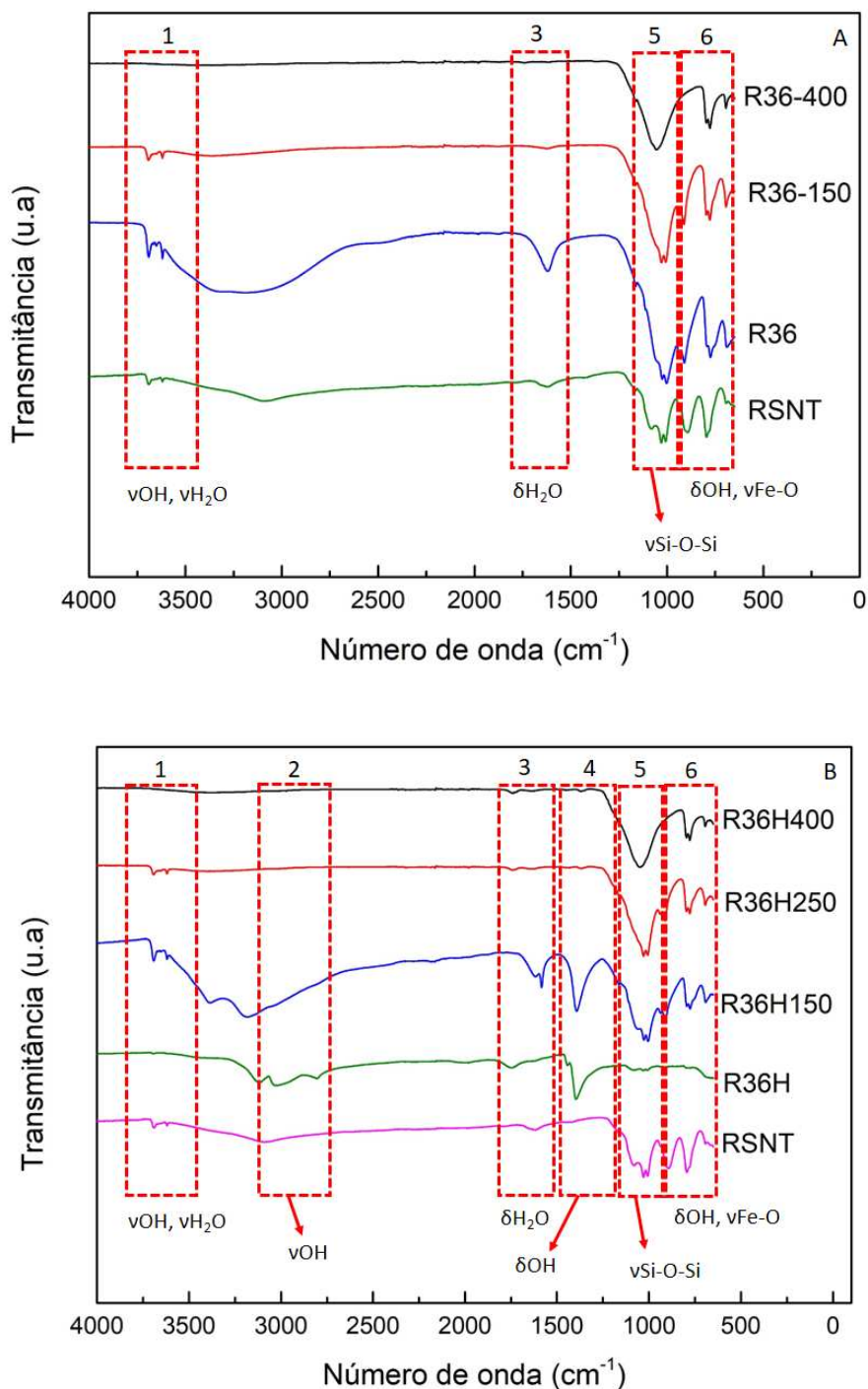


Figura 34: Espectros na região do infravermelho obtidos para as amostras tratadas com ácido 36% (A) e reprecipitadas (B) seguido de tratamento térmico em diferentes temperaturas.

É possível observar que as bandas das regiões 1 ( $3700, 3622 \text{ cm}^{-1}$ ), 3 ( $1650 \text{ e } 1619 \text{ cm}^{-1}$ ) e 4 ( $1400 \text{ cm}^{-1}$ ), referentes à água presente nas amostras, desaparecem com o aumento da temperatura. Já a região 2 ( $3131 \text{ e } 3033 \text{ cm}^{-1}$ ), característica do estiramento de grupos OH de superfícies da lepidocrocita, é observada somente nas amostras reprecipitadas. Estas bandas apresentam alguns deslocamentos, o que pode estar

relacionado com a cristalinidade desse óxido-hidróxido de ferro. As regiões 5 ( $1195$  e  $1106\text{ cm}^{-1}$ ) e 6 ( $795$  e  $892\text{ cm}^{-1}$ ), que são características de estiramentos de ligações O-Si-O e de estiramento de grupos OH da goethita, respectivamente, são observadas em todas as amostras, exceto a região 6 que não é observada na amostra R36H. As amostras tratadas com 9 e 18% de ácido possuem comportamento semelhante. Seus gráficos encontram-se no anexo.

#### 4.3 Testes de Adsorção de Fosfato nas Amostras R4.5H, R9H, R18H e R36H

Antes da realização dos testes de adsorção foi feita uma avaliação da possível lixiviação do ferro. As amostras foram lavadas com água sob agitação durante três horas. A água utilizada foi analisada por Absorção Atômica. Para todas as amostras um máximo de  $0,0035\%$  de ferro lixiviado foi encontrado mostrando, portanto, que não há perda significativa de ferro na solução.

Após a lavagem das amostras, testes de adsorção de fosfato foram realizados utilizando os materiais R4.5H, R9H, R18H e R36H. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 35.

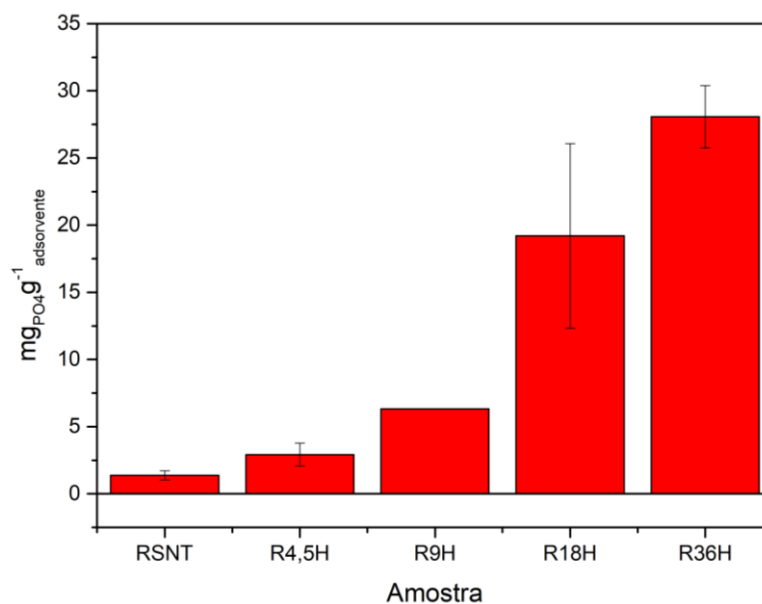


Figura 35: Quantidade de fosfato adsorvido, em mg, por grama de material, para as amostras tratadas com ácido em diferentes concentrações e reprecipitadas.

Observa-se que o rejeito original RSNT mostrou adsorção de fosfato baixa, ca.  $2\text{ mg g}^{-1}$ . Quando o rejeito foi tratado com HCl 4,5 e 9 e reprecipitado a adsorção de fosfato aumentou levemente até ca.  $6\text{ mg g}^{-1}$ . Por outro lado, o tratamento com HCl 18 e 36% e reprecipitação levou a um aumento para ca.  $20$  e  $27\text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente.

Devido a melhores esses resultados para os grupos R18 e R36, e em especial para os materiais que foram reprecipitados, decidiu-se focar a condução dos testes de adsorção nesse grupo.

Para entender melhor as características desse grupo de adsorventes e justificar os resultados encontrados foram feitas análises acerca da área superficial (BET), análise elementar (CHN) e análise térmica. Os resultados são mostrados a seguir.

A Figura 36 ilustra as isotermas de adsorção de  $N_2$  para as amostras reprecipitadas. O tipo de isoterma de cada amostra é efeito do tamanho dos poros no processo de adsorção.

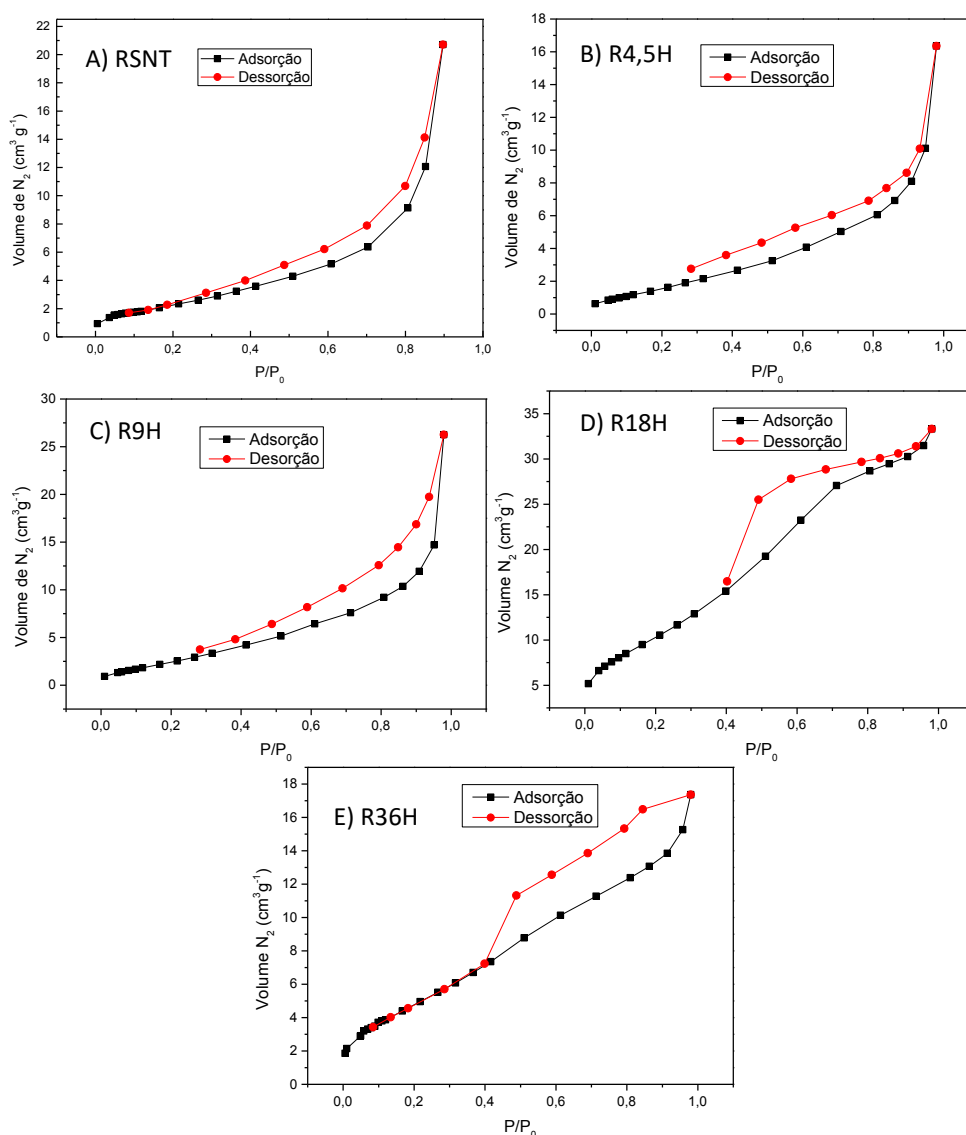


Figura 36: Isotermas de adsorção / dessorção de  $N_2$  para as amostras reprecipitadas com hidróxido.

De acordo com a classificação IUPAC de isotermas, os materiais R4,5H e R9H apresentam isotermas do tipo V, que caracterizam sistemas com interações fracas que podem conter meso (diâmetro na faixa de 2-50 nm) e macroporos (diâmetro > 50nm). Já os materiais R18H e R36H apresentam isotermas do tipo IV, que indica a presença de mesoporos (diâmetro > 2nm) associados a mesoporos. Além disso, adsorção/dessorção em baixas pressões relativas indicam a presença de mesoporos.

Em relação à distribuição de tamanho de poros, ilustrada na Figura 37, é possível observar um ligeiro aumento dos diâmetros dos poros com o aumento do tratamento ácido seguido da reprecipitação. Para o resíduo sem tratamento é possível dizer que o maior volume dos poros têm um diâmetro entre 1 e 4 nm. Já para as outras amostras os poros têm diâmetro entre 1 e 6 nm.

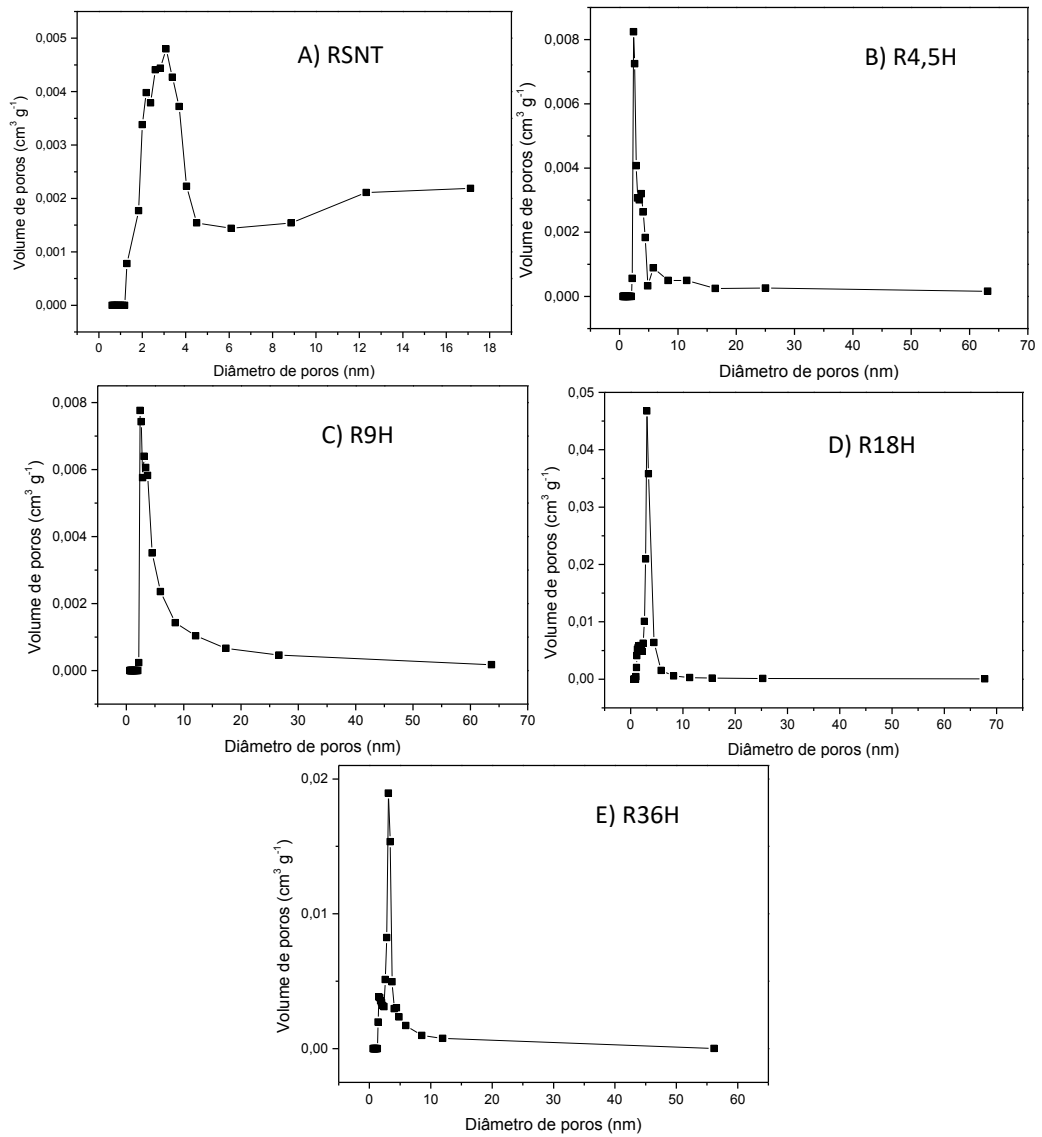


Figura 37: Distribuição de tamanho de poros, obtida pelo método BJH e DFT, para as amostras reprecipitadas com hidróxido.

As áreas superficiais e os volumes de poros obtidos são mostrados na Figura 38 e na Tabela 8.

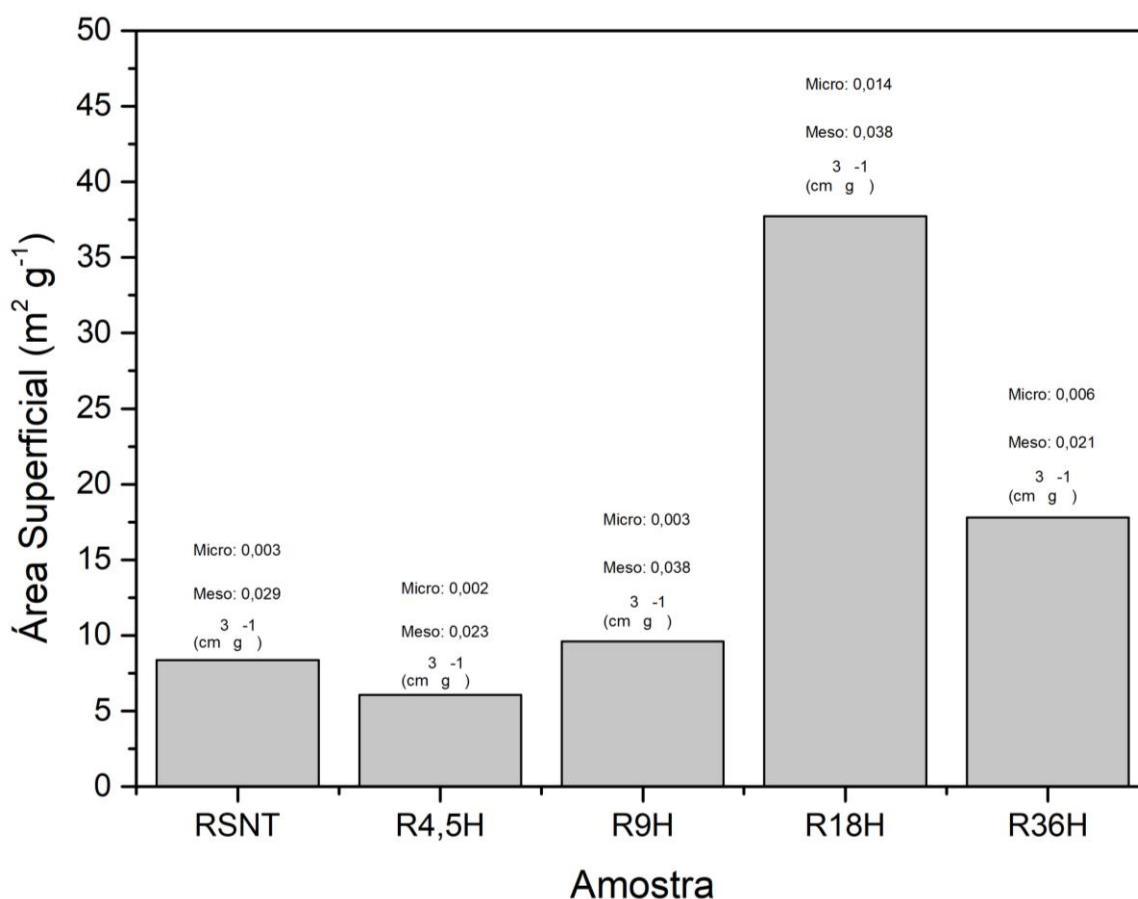


Figura 38: Área superficial e volume de mesoporos para as amostras reprecipitadas.

Tabela 8: Área superficial e volume de poros para as amostras reprecipitadas.

Amostra	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )		
		Micro	Meso	Total
<b>RSNT</b>	8	0,003	0,029	0,032
<b>R4,5H</b>	6	0,002	0,023	0,025
<b>R9H</b>	10	0,003	0,038	0,041
<b>R18H</b>	38	0,014	0,038	0,052
<b>R36H</b>	18	0,006	0,021	0,027

É possível observar um aumento da área superficial com o aumento do tratamento ácido seguido da reprecipitação até o tratamento com 18% de ácido e um decréscimo da área do material tratado com 36% de ácido e reprecipitado (área de 17,79 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Percebe-se que a reprecipitação permite uma distribuição mais porosa das espécies de ferro pelo material em comparação como RSNT. O aumento observado nos valores de área superficial são acompanhados pelo aumento de volume de mesoporos e

em especial de microporos para a amostra R18H que foi a que apresentou o maior valor de área ( $37,72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). É interessante notar que essa amostra tem área maior que a amostra R9H ( $9,61 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), mas possuem o mesmo volume de mesoporos. Essa diferença no valor da área pode ser explicada pelo volume de microporos, já que a amostra possui um maior volume de microporos ( $R9H = 0,003 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $R18H = 0,014 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

É importante observar a diferença no volume de poros entre as amostras RSNT e R4,5H. O resíduo sem nenhum tratamento possui maior área superficial, maior volume de micro e mesoporos e adsorveu menos ( $1,38 \text{ mg g}^{-1}$  de adsorvente) que a amostra tratada com 4,5% de ácido e reprecipitada (R4,5H,  $2,92 \text{ mg g}^{-1}$  de adsorvente). Isso mostra que o material que tem maior área não necessariamente adsorve mais. Outros fatores precisam ser levados em consideração, como a quantidade de grupos OH.

Através da análise elementar (CHN) o teor médio de hidrogênio para cada amostra reprecipitada foi encontrado com a finalidade de relacioná-lo com a quantidade de grupos OH em cada amostra. Os resultados são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: Teor médio de hidrogênio encontrado por análise elementar, para as amostras reprecipitadas.

<b>Amostra</b>	<b>% H</b>
<b>RSNT</b>	0,15
<b>R4,5H</b>	1,86
<b>R9H</b>	1,88
<b>R18H</b>	3,84
<b>R36H</b>	4,67

Observa-se que com o aumento da concentração do ácido maior a quantidade de hidrogênio em cada amostra. Isso porque passa a ser necessário mais  $\text{NH}_4\text{OH}$  para reprecipitar. Espera-se que, quanto maior a quantidade de H, maior a quantidade de grupos OH, que são os responsáveis pela capacidade de adsorção dos óxidos de ferro. Observou-se com os resultados de adsorção um aumento na quantidade de fosfato adsorvido com o aumento do teor médio de hidrogênio.

Para melhor caracterizar os adsorventes a Análise Térmica também foi feita. A Figura 39 mostra as curvas TG, DTG e DTA obtidas para os materiais reprecipitados.

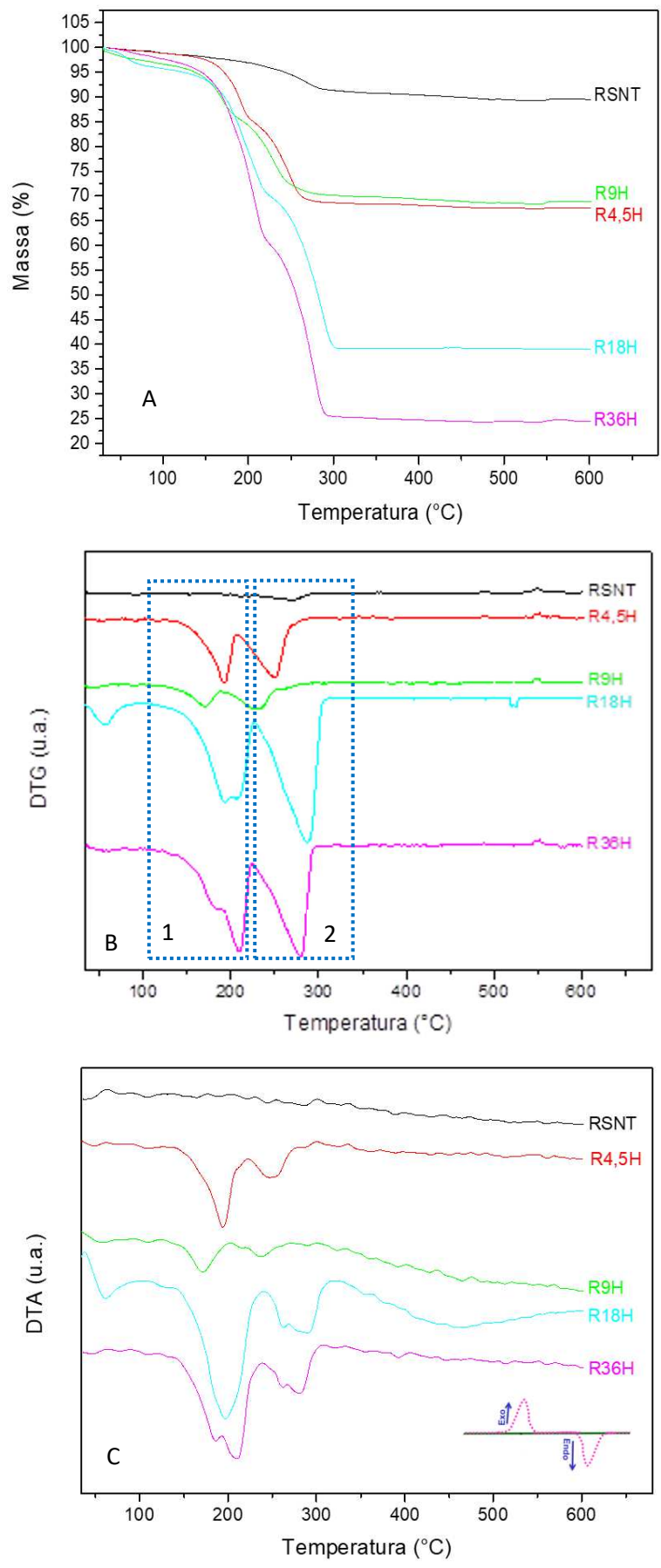


Figura 39: Curvas TG (A), DTG (B) e DTA (C) em ar obtidas para as amostras reprecipitadas.

O resíduo sem tratamento não apresentou nenhuma perda de massa importante no intervalo de temperatura analisada. Nota-se que as amostras tratadas tiveram duas perdas de massa importantes, iniciadas em aproximadamente 140 e 220°C, sendo todas endotérmicas. A perda de massa das diferentes amostras finaliza próximo a 300°C. O resíduo perde aproximadamente 10% de sua massa. As amostras R4,5H, R9H perdem aproximadamente 30% de suas massas. Já as amostras R18H e R36H perdem aproximadamente 60 e 75% de massa, respectivamente.

A primeira perda de massa pode ser relacionada com a perda de água de hidratação. Já segunda perda de água está relacionada ao processo de desidroxilação das amostras. Com a reprecipitação tem-se basicamente lepidocrocita, e um pouco de hematita e goethita nas amostras. Com o aquecimento toda lepidocrocita e goethita são transformadas em hematita. Assim, em 300° C tem-se nas amostras somente hematita e quartzo. Todos esses processos são endotérmicos, como mostra o gráfico da DTA.

A amostra que mais adsorveu foi a R36H. Essa maior adsorção pode ser explicada por essa amostra conter uma maior quantidade de grupos OH (relacionados com a quantidade de H encontrado por análise elementar) que atuam diretamente no processo de adsorção. Além disso, essas amostras mostraram bandas de perdas de massa mais evidentes relacionadas também ao grupo OH, o que pode indicar maior presença dos grupos OH. Ainda, embora a área superficial e o volume de poros sejam importantes, existem outros fatores que precisam ser levados em consideração para explicar a adsorção, como por exemplo a fase de ferro predominante em cada material. Pode-se concluir que a lepidocrocita é a fase presente nos materiais que mais adsorve.

De todas as amostras usadas nos testes de adsorção as que mais adsorveram foram as do grupo R36, mas, pensando na quantidade de ácido que é gasta para a viabilidade e economia na produção da amostra, decidiu-se usar as amostras R18 para continuação do estudo da adsorção de fosfato. A Figura 40 a seguir ilustra os resultados para os testes de adsorção das amostras do grupo R18.

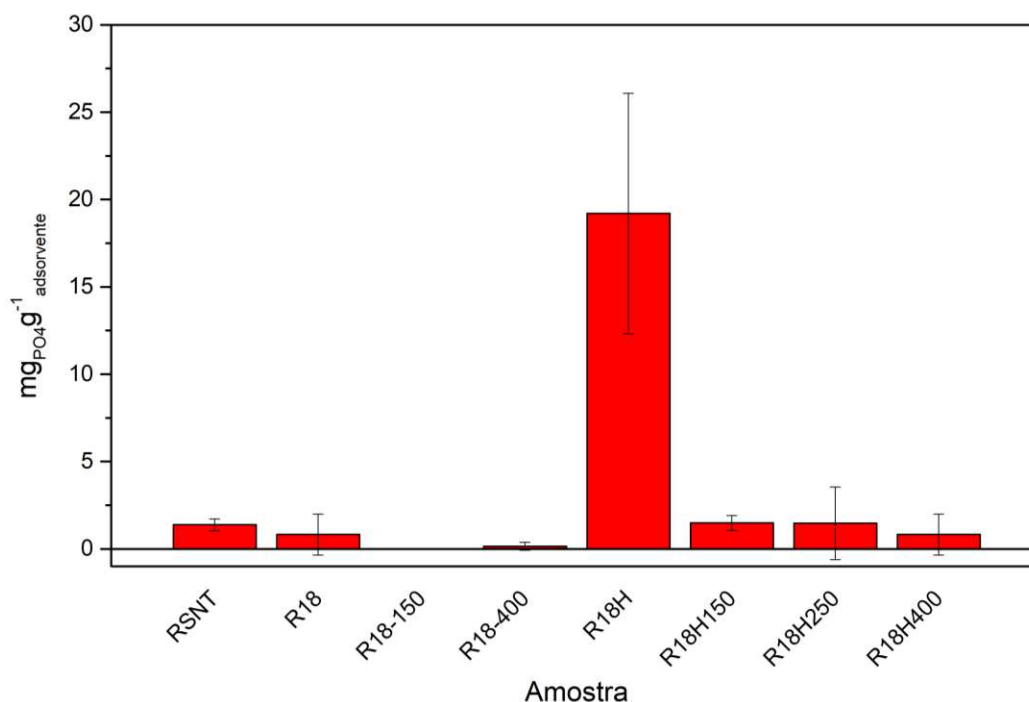


Figura 40: Quantidade de fosfato adsorvido, em mg por grama de material, para as amostras tratadas com 18% de ácido, reprecipitadas e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

Nos testes de adsorção das amostras do grupo R18 observa-se que a amostra tratada apenas com ácido e reprecipitada (R18H) foi a que mais adsorveu (19,20 mg g<sup>-1</sup> de adsorbente). Novamente observa-se a importância da fase de ferro no processo de adsorção. Conclui-se que a fase hematita não é um bom adsorbente, pois com a sua formação a quantidade de fosfato adsorvido diminui, e que a Lepidocrocita, fase de ferro presente majoritariamente no material R18H, é a fase de ferro mais importante no processo de adsorção.

Como a amostra R18H foi a que mais adsorveu, ela foi usada para o estudo da cinética e da isoterma de adsorção. Para investigar o tempo necessário para a adsorção atingir o equilíbrio foi realizada a leitura da solução de fosfato após contato com o adsorbente em diferentes tempos. Foram usadas as mesmas condições dos testes de adsorção. O resultado está ilustrado na Figura 41.

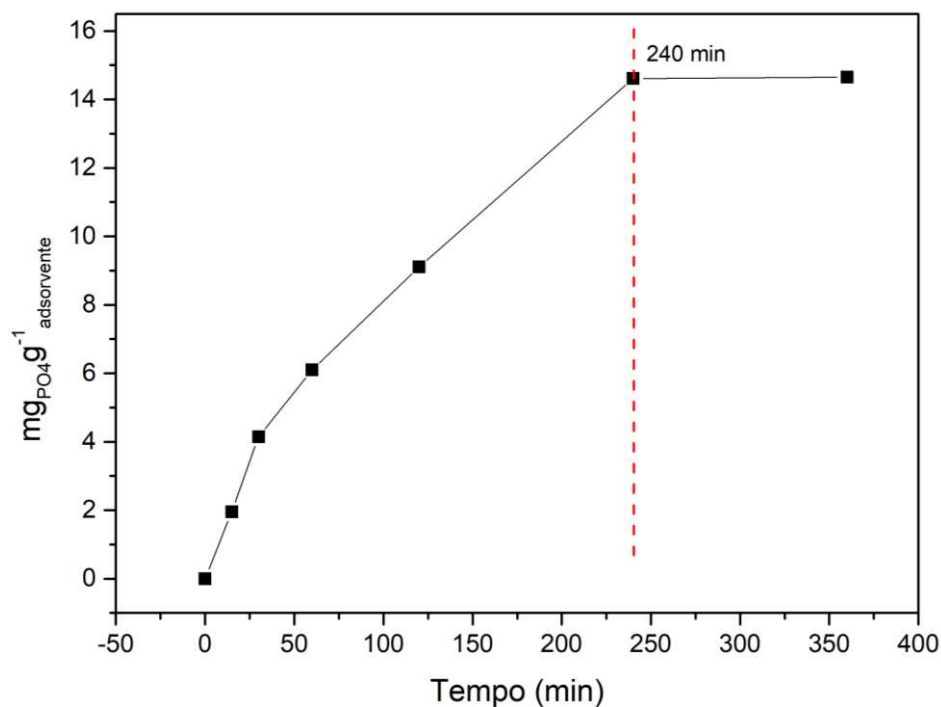


Figura 41: Quantidade de fosfato adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$  de adsorvente) em função do tempo de reação.

É possível concluir que o equilíbrio se dá a partir de 240 minutos (4 horas) de reação, atingindo uma adsorção máxima de  $14,65 \text{ mg g}^{-1}$  de adsorvente.

A isoterma de adsorção também foi feita com a amostra R18H. A Figura 42 a seguir ilustra os resultados obtidos.

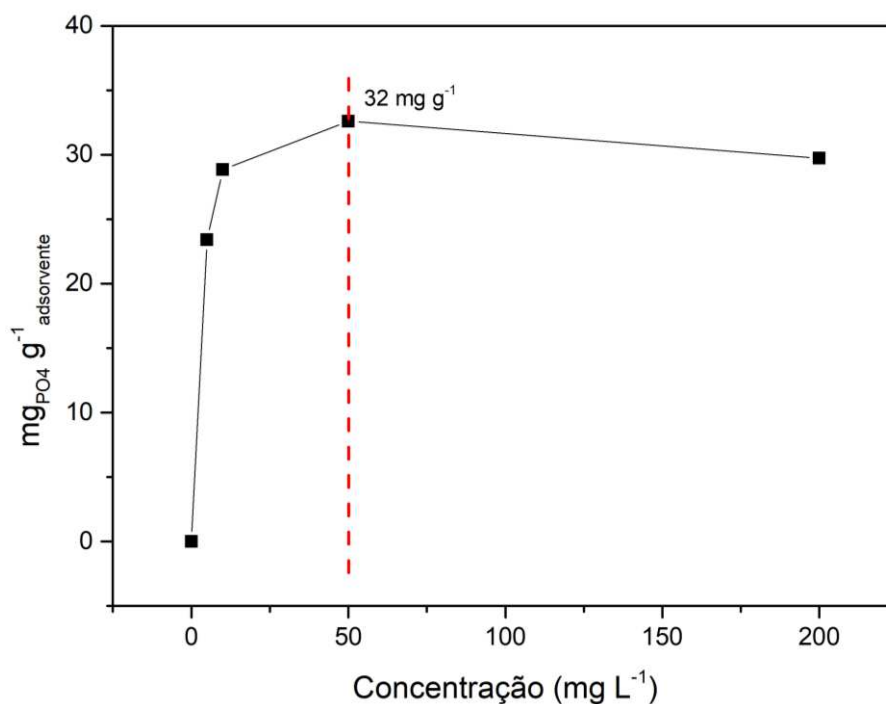


Figura 42: Isoterma de adsorção de fosfato no material R18H.

Através da isoterma de adsorção foi possível determinar que a partir de aproximadamente  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de fosfato há a saturação da quantidade de fosfato adsorvido no material R18H. Isso significa que qualquer concentração de fosfato acima deste valor não altera a quantidade que será adsorvida. O valor máximo de fosfato adsorvido foi de  $32 \text{ mg L}^{-1}$ .

Para analisar novamente o teor de ferro lixiviado durante os testes de adsorção das amostras, a fase líquida foi analisada novamente por Absorção Atômica. É possível observar que pouco ferro é lixiviado (um máximo de 0,033%), o que não influencia na leitura das soluções no UV.

Os resultados obtidos nesse trabalho permitem a suposição do mecanismo ilustrado na figura 43 a seguir. Nesse mecanismo as ligações dos grupos OH lábeis dos óxidos de ferro são quebradas e novas ligações entre os óxidos de ferro e o fosfato são formadas, mecanismo também já proposto por outros trabalhos. Pode-se concluir que a fase de ferro hematita não é um bom adsorvente, provavelmente por não conter os grupos OH que auxiliam no processo de adsorção de fosfato. Com tratamento ácido, os óxidos de ferro são solubilizados, diminuindo assim sua disponibilidade para o processo. Com a reprecipitação dos óxidos de ferro esses grupos são novamente disponibilizados com a formação da lepidocrocita, o que faz com que a adsorção aumente. Com o tratamento térmico os óxidos de ferro são convertidos em hematita, o que diminui a adsorção.

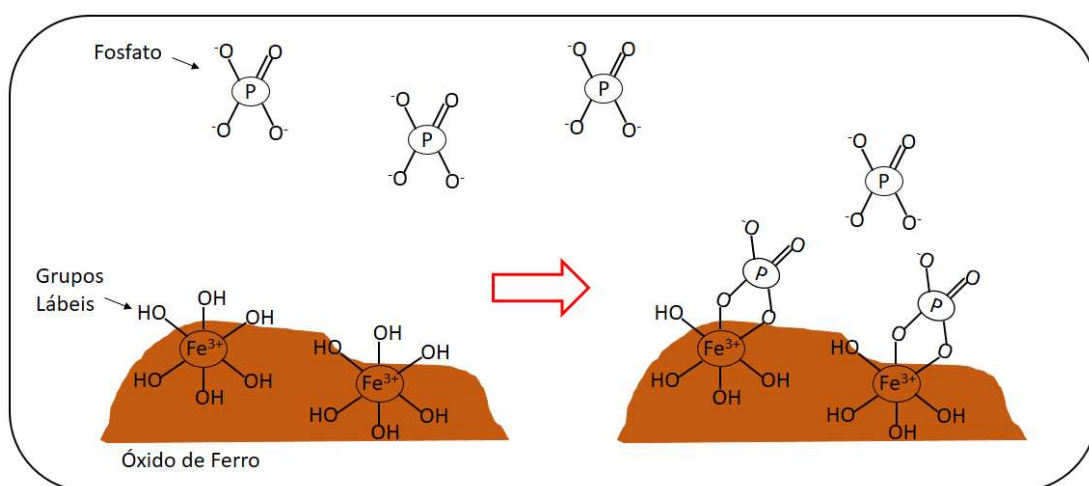


Figura 43: Esquema de possível mecanismo de adsorção de fosfato nos adsorventes produzidos.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho o rejeito proveniente da mineração do ferro foi tratado em diferentes condições e testado para a adsorção de fosfato.

Em uma primeira etapa do estudo, avaliou-se o efeito da concentração do ácido usado na dissolução dos óxidos de ferro presentes no rejeito e a reprecipitação desses óxidos na estrutura dos adsorventes. Os materiais foram caracterizados por várias técnicas. A difração de raios X mostrou que os materiais eram compostos basicamente por quartzo, hematita e goethita. Estas fases também foram identificadas por Espectroscopias Mössbauer, Raman e na região do Infra Vermelho. Com o aumento da concentração do ácido, mais marcante se torna a presença da quartzo. E, com a reprecipitação, uma nova fase de ferro é formada, a lepidocrocita. A fase líquida dessa etapa foi analisada por Absorção atômica. Observou-se que quanto maior a concentração do ácido mais ferro é lixiviado para a solução (valores entre 2,4 e 44% de ferro) e que com a reprecipitação pouco ferro é lixiviado (valores entre  $1,0 \times 10^{-4}$  e  $2,3 \times 10^{-4}$ % de ferro).

Durante a segunda etapa do estudo foi feito o tratamento térmico dos materiais. A partir da difração de raios X observou-se que quanto maior a temperatura, maior a quantidade de hematita formada no processo. Esse mesmo resultado foi observado para Espectroscopia Mössbauer, Raman e na região do Infra Vermelho.

Os melhores adsorventes foram observados para as amostras reprecipitadas com  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Esses foram utilizados como modelos para a realização dos testes de adsorção, cinética e isoterma de adsorção. Dessas amostras, a que mais adsorveu foi a R36H (28,06  $\text{mg g}^{-1}$  de adsorvente), provavelmente por possuir uma maior quantidade da fase lepidocrocita. O estudo da área superficial também foi feito. O rejeito sem nenhum tratamento apresentou área de  $8,36 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , enquanto que as amostras R36H e R18H, que mais adsorveram, apresentaram áreas de 17,79 e  $37,72 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , respectivamente. Análises térmicas e elementar também foram feitas. Essas caracterizações mostraram que a reprecipitação faz aumentar os grupos OH, aumentando a adsorção. Com isso conclui-se que a fase de ferro presente no material e as quantidades de grupos OH são fatores importantes que devem ser levados em consideração no processo de adsorção. Pensando na quantidade de ácido que é gasta para a viabilidade e economia na produção da amostra, decidiu-se usar o grupo das amostras R18 para os testes seguintes. A amostra

R18H foi a que mais adsorveu (19,20 mg g<sup>-1</sup> de adsorvente). As amostras tratadas termicamente adsorveram aproximadamente a mesma quantidade ou menos do que o resíduo sem tratamento, o que indica que a fase hematita não é um bom adsorvente, pois com a sua formação a quantidade de fosfato adsorvido diminuiu.

Foi feito um estudo da cinética de adsorção, em que é possível concluir que o equilíbrio se dá a partir de 240 minutos (4 horas) de reação, com uma adsorção máxima de 14,65 mg g<sup>-1</sup> de adsorvente. Com a isoterma de adsorção, foi possível determinar que a partir de 50 mg L<sup>-1</sup> de fosfato há a saturação da quantidade de fosfato adsorvido no material R18H.

Com os resultados obtidos foi possível sugerir um mecanismo do processo de adsorção em que as ligações dos grupos OH lábeis dos óxidos de ferro são quebradas e novas ligações entre os óxidos de ferro e o fosfato são formadas. Pode-se concluir que a fase de ferro hematita não é um bom adsorvente, provavelmente por não conter os grupos OH importantes para o processo de adsorção de fosfato. Com o tratamento ácido, os óxidos de ferro são solubilizados, diminuindo assim sua disponibilidade para o processo. Com a reprecipitação dos óxidos de ferro esses grupos são novamente disponibilizados, o que faz com que a adsorção aumente. Com o tratamento térmico os óxidos de ferro são convertidos em hematita, o que diminui a adsorção.

Com os estudos realizados conclui-se que o resíduo gerado da mineração do ferro pode ser utilizado como adsorvente do íon fosfato, como forma de aplicação desse rejeito que é gerado em grandes quantidades. Estudos mais profundos ainda precisam ser feitos para melhor detalhar o processo de adsorção. Ainda, pode-se pensar na possibilidade de outros adsorvatos que possam ser usados.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEGOKE, H. I.; ADEKOLA, F. A.; FATOKI, O. S.; XIMBA, B. J. **Sorptive Interaction of Oxyanions with Iron Oxides: A Review**. Polish Journal of Environmental Studies, v. 22, n. 1, p. 7-24, 2013.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. 2. Ed. John Wiley & Sons, 2003. 664 p.

DO NASCIMENTO, R. F.; de Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; de Quadros Melo, D.; Raulino, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 256 p, 2014.

EDIXHOVEN, J. D.; GUPTA, J.; SAVENIJE, H. H. G. **Recent revisions of phosphate rock reserves and resources: a critique**. Earth System Dynamics, v. 5, n. 2, p. 491, 2014.

FALERO, E. E. T. **Comportamento do Fósforo em Escórias Sintéticas e no Pellet Feed para a Redução Direta**. 2011. 239 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos) Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2011.

GUIMARÃES, L. R. **Utilização de Óxidos de Ferro Naturais e Sintéticos para a Oxidação de Compostos Orgânicos**. 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2007.

GUPTA, V. K.; AGARWAL, S.; SALEH, T. A. **Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes**. Water research, v. 45, n. 6, p. 2207-2212, 2011.

**Ibama.** 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: 11 de julho 2017.

JEONG, Y.; FAN, M.; SINGH, S.; CHUANG, C. L.; SAHA, B.; Van Leeuwen, J. H. **Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic (V) adsorbents**. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 46, n. 10, p. 1030-1039, 2007.

KIM, J.; LI, W., PHILIPS, B. L.; GREY, C. P. **Phosphate adsorption on the iron oxyhydroxides goethite ( $\alpha$ -FeOOH), akaganeite ( $\beta$ -FeOOH), and lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH): a  $^{31}\text{P}$  NMR Study**. *Energy & Environmental Science*, v. 4, n. 10, p. 4298-4305, 2011.

MAPA, P. S. **Rota de processo para o *underflow* da deslamagem de minério de ferro do concentrador da Samarco Mineração S.A.** 2006. 190 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2006.

MONTEIRO, A. P. M. **Influência do método de preparação nas propriedades do óxido de ferro suportado**. 2005. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2005.

NASSOR, E. C.; TRISTÃO, J. C.; OLIVEIRA, H. S.; MOURA, F. C.; DOS SANTOS; E. N., LAGO, R. M.; ARAUJO, M. H. **Magnetic Carbon Nanofiber Networks as Support for Ionic Liquid Based Catalyst**. *Catalysis Letters*, v. 145, n. 2, p. 505-510, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004/2004:** Resíduos sólidos, classificação de resíduos. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

OLIVEIRA, L. C.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C., **Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão**. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

PANTANO, G.; GROSSELI, G. M.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. **Sustentabilidade no uso do fósforo: uma questão de segurança hídrica e alimentar**. *Química Nova*, v. 39, n. 6, p. 732-740, 2016.

PINTO, A. R. et al. **Manual de normalização de trabalhos acadêmicos**. Viçosa, MG, 2011. 70 p. Disponível em: <<http://www.bbt.ufv.br/>>. Acesso em: 11 de julho 2017.

PINTO, P. S. **Adsorventes à base de sítios específicos [FeO<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>]<sub>superficial</sub> para a remoção de antibióticos em água**. 2015. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Química) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2015.

PIRES, J. M. M.; LENA, J. C. D.; MACHADO, C. C.; PEREIRA, R. S. **Potencial poluidor de resíduo sólido da Samarco Mineração: estudo de caso da barragem do Germano**. *Árvore*, v.27, n.3, p. 393-397, 2003.

RIVERA, E. A. C. **Modelo sistêmico para compreender o processo de eutrofização em um reservatório de água**. 2003. 152 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2003.

SALVIANO, A. B. **Modificação dos mesoporos da sílica MCM-41 com oxidróxido de ferro e cálcio para aplicação em processos de adsorção**. 2017. 148 f. Tese (Doutorado em Ciências - Química) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2017.

**Samarco**. Disponível em: <<http://www.samarco.com>>. Acesso em: 11 de julho 2017.a

**Samarco**. Disponível em: <<http://www.samarco.com/produto/>>. Acesso em: 11 de julho 2017.b

**Samarco**. Disponível em: <<http://www.samarco.com/plano-de-recuperacao-macro/>>. Acesso em: 11 de julho 2017.c

**Samarco**. Disponível em: <https://www.samarco.com/wp-content/uploads/2018/06/FOLDER-LOC.pdf>. Acesso em: 17 de dezembro de 2018.c

TRISTÃO, J. C. **Materiais Nanoestruturados Magnéticos à Base de Ferro Recobertos por Carbono: Síntese, Caracterização e Aplicações**. 2010. 197 f. Tese (Doutorado em Ciências - Química) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2010.

US GEOLOGICAL SURVEY & ORIENTEERING (Ed.). **Mineral Commodity Summaries, 2014**. Government Printing Office, 2014.

WAYCHUNAS, G. A.; KIM, C. S.; BANFIELD, J. F. **Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms**. Journal of nanoparticle research, v. 7, n. 4, p. 409-433, 2005.

YOON, S. Y.; LEE, C. G.; PARK, J. A.; KIM, J. H.; KIM, S. B.; LEE, S. H.; CHOI, J. W. **Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles**. Chemical engineering journal, v. 236, p. 341-347, 2014.

ZENG, L. **A method for preparing silica-containing iron (III) oxide adsorbents for arsenic removal**. Water research, v. 37, n. 18, p. 4351-4358, 2003.

ZENG, L.; LI, X.; LIU, J. **Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings**. Water research, v. 38, n. 5, p. 1318-1326, 2004.

ZHANG, Q. L.; Lin, Y. C.; Chen, X.; Gao, N. Y. **A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water**. Journal of Hazardous Materials, v. 148, n. 3, p. 671-678, 2007.

## 7 ANEXOS

### - Difração de raios X

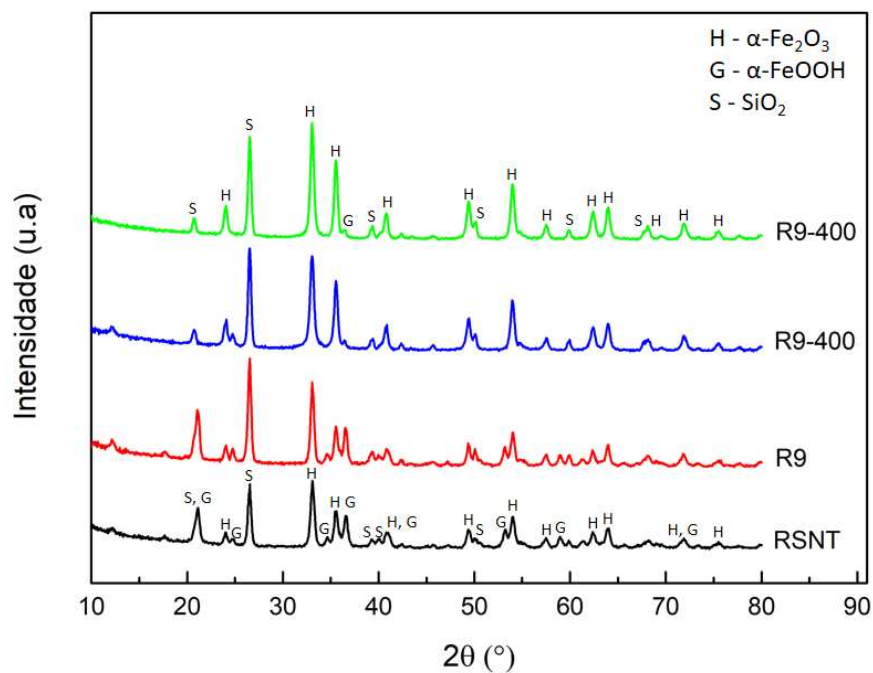


Figura 44: Difratoogramas de raios x das amostras tratadas com ácido clorídrico 9% e tratadas em diferentes temperaturas.

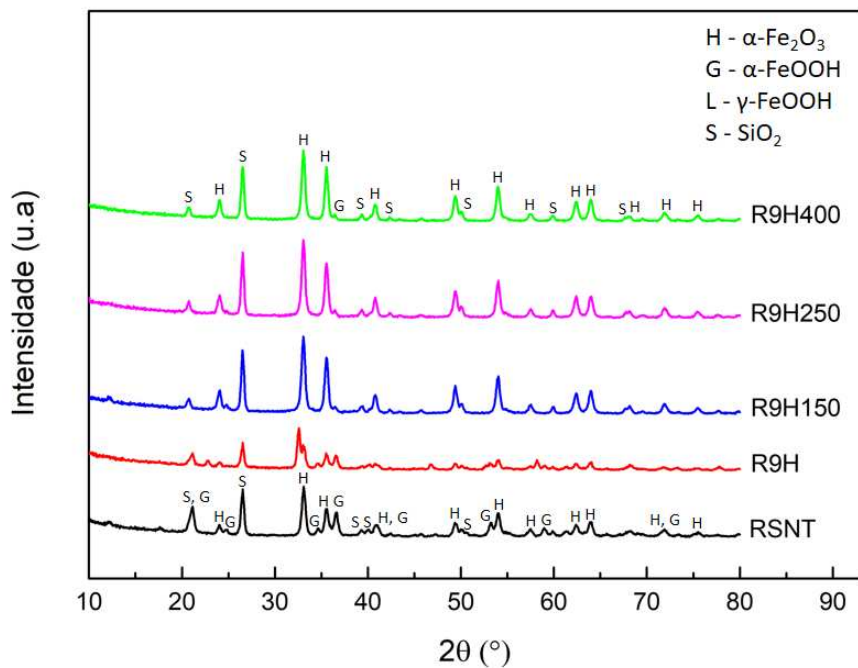


Figura 45: Difratoogramas de raios x das amostras tratadas com ácido clorídrico 9%, reprecipitadas e tratadas em diferentes temperaturas.

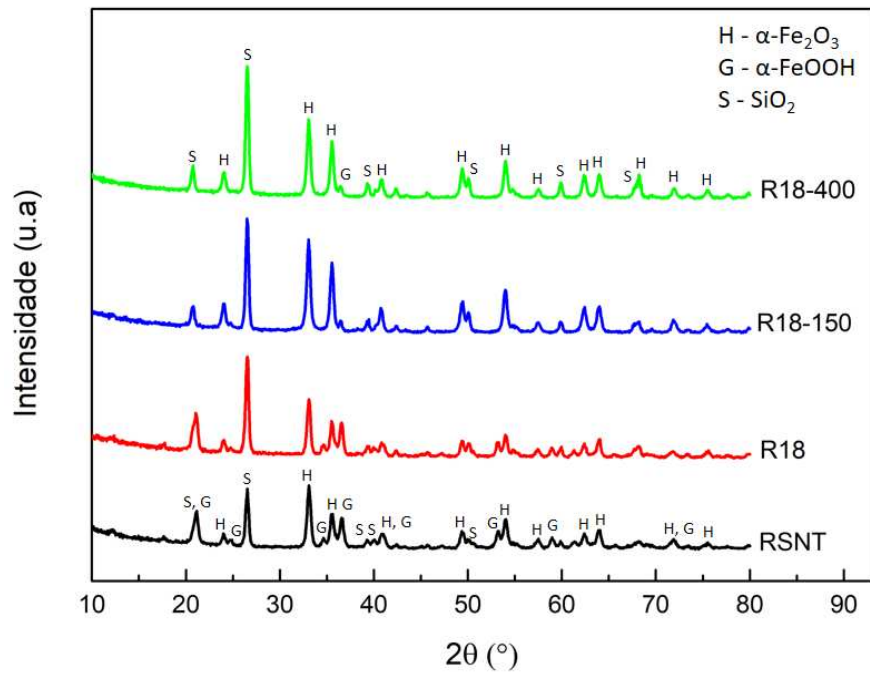


Figura 46: Difratogramas de raios x das amostras tratadas com ácido clorídrico 18% e tratadas em diferentes temperaturas.

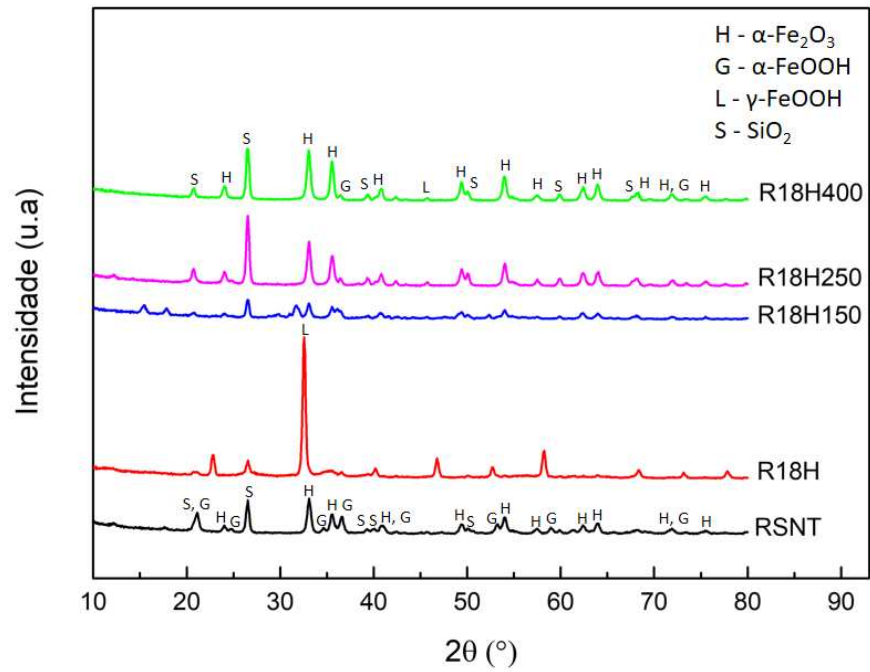


Figura 47: Difratogramas de raios x das amostras tratadas com ácido clorídrico 18%, reprecipitadas e tratadas em diferentes temperaturas.

## - Tamanho de cristalito

Tabela 10: Tamanho de cristalito calculado usando a equação de Scherrer para as amostras do grupo R9 e R18.

<b>Amostra</b>	<b>Tamanho de cristalito Fase <math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / nm</b>	<b>Tamanho de cristalito Fase <math>\gamma</math>-FeOOH / nm</b>	<b>Tamanho de cristalito Fase SiO<sub>2</sub> / nm</b>
<b>RSNT</b>	17	-	20
<b>R9</b>	20	-	21
<b>R9-150</b>	18	-	22
<b>R9-400</b>	19	-	22
<b>R9H</b>	-	2	22
<b>R9H150</b>	19	-	22
<b>R9H250</b>	19	-	22
<b>R9H400</b>	19	-	21
<b>R18</b>	19	-	21
<b>R18-150</b>	19	-	22
<b>R18-400</b>	19	-	21
<b>R18H</b>	-	1	20
<b>R18H150</b>	19	-	22
<b>R18H250</b>	19	-	21
<b>R18H400</b>	18	-	21

- Espectroscopia Mössbauer

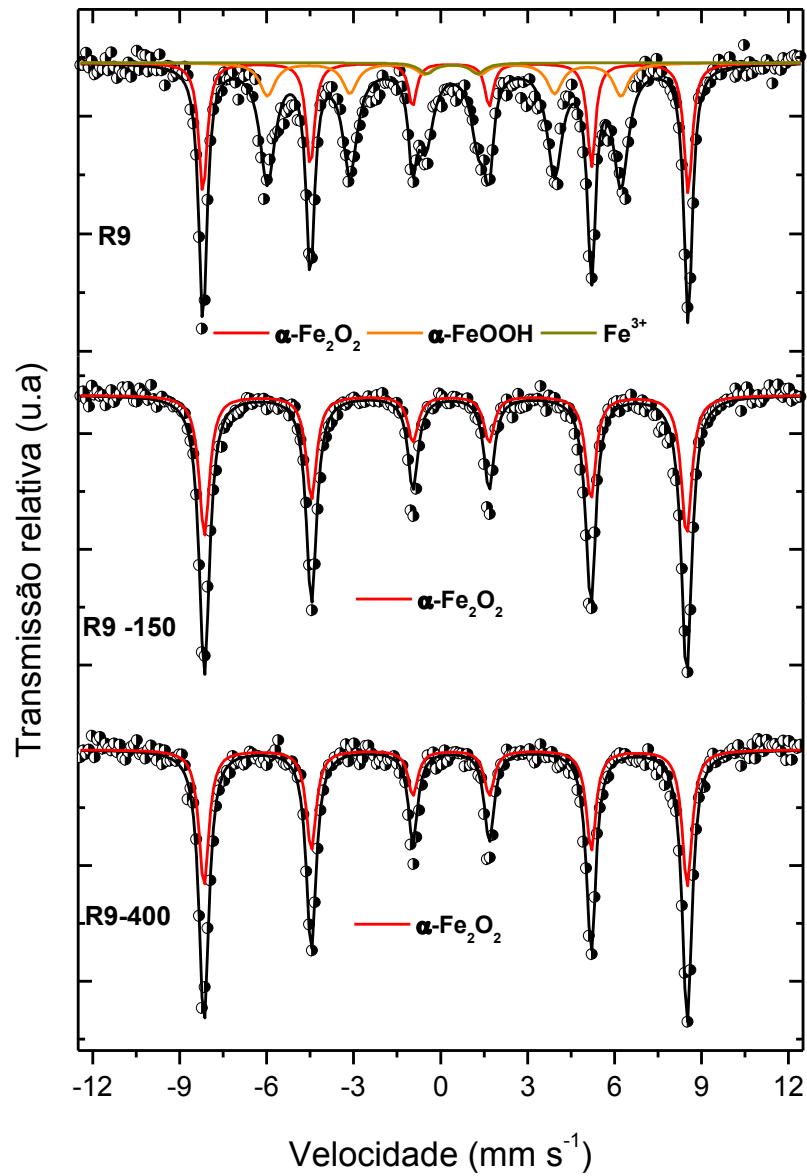


Figura 48: Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para as amostras tratadas com ácido 9% e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

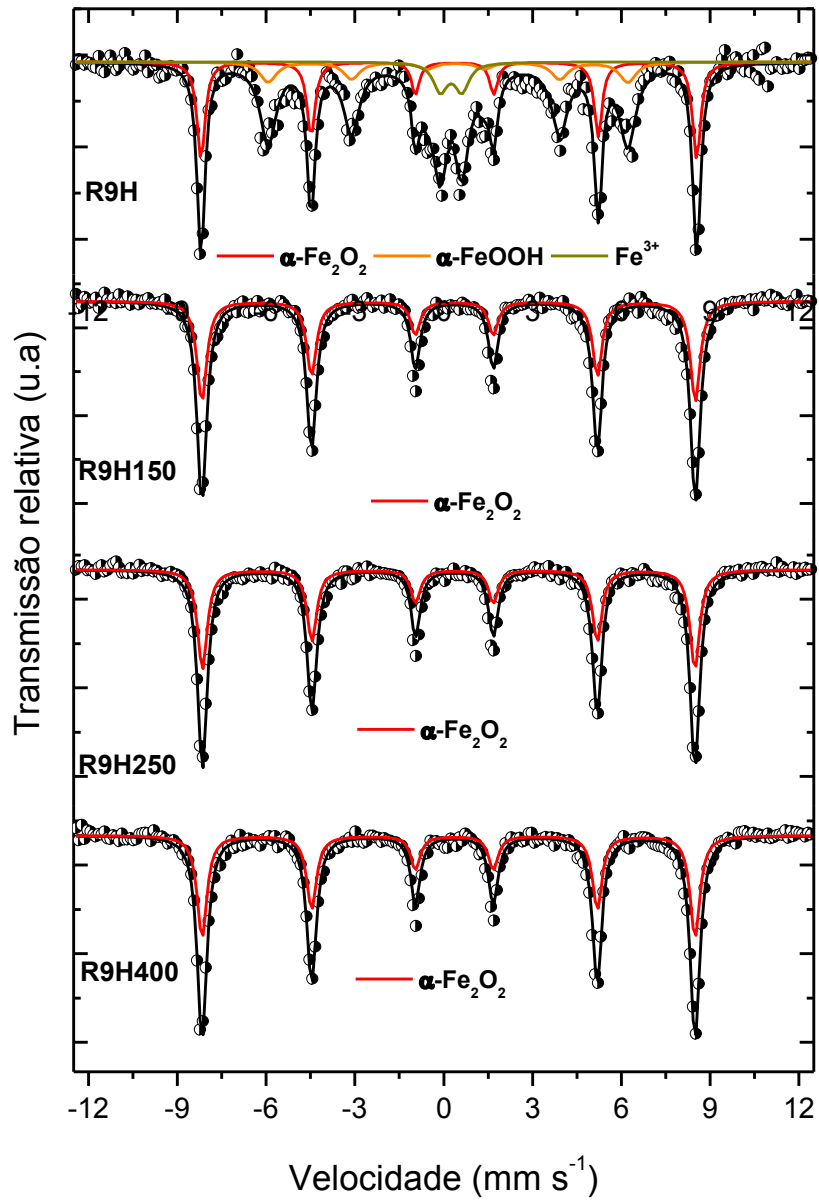


Figura 49: Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para as amostras tratadas com ácido 9%, reprecipitadas e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

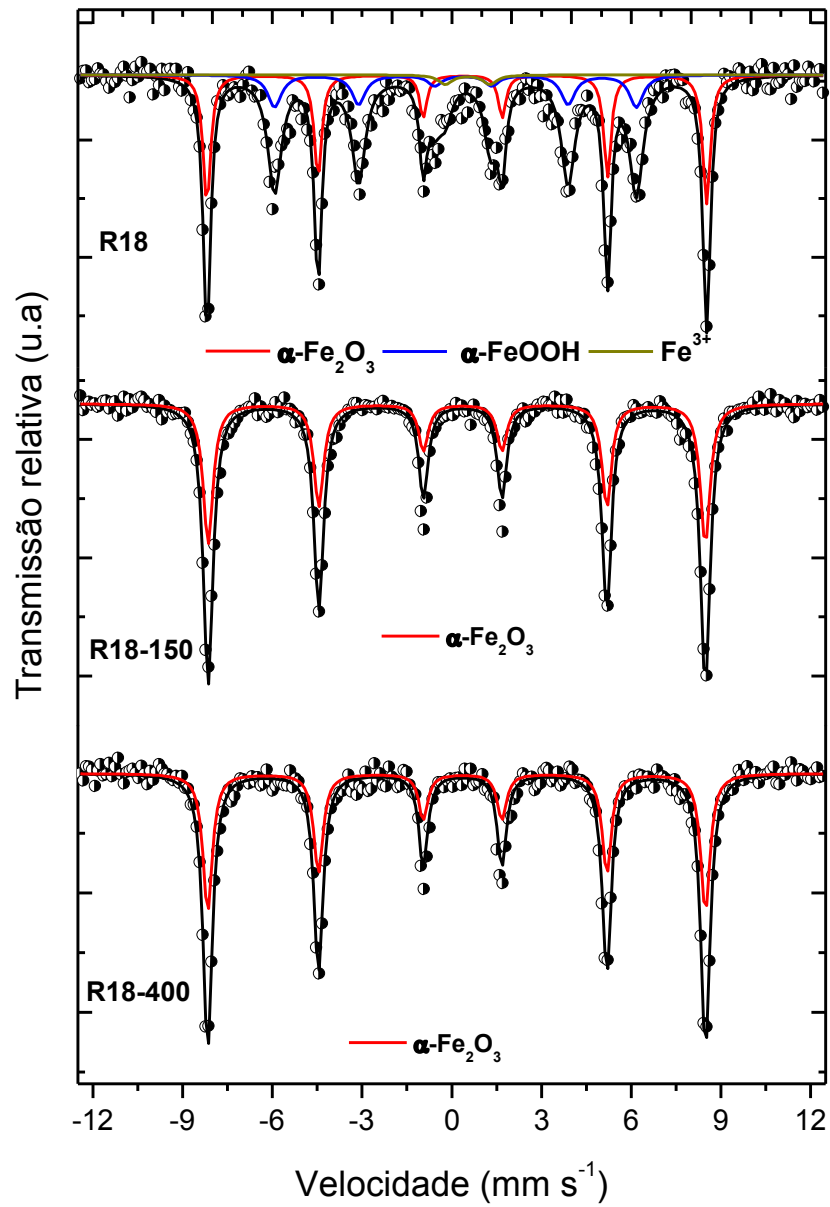


Figura 50: Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para as amostras tratadas com ácido 18% e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

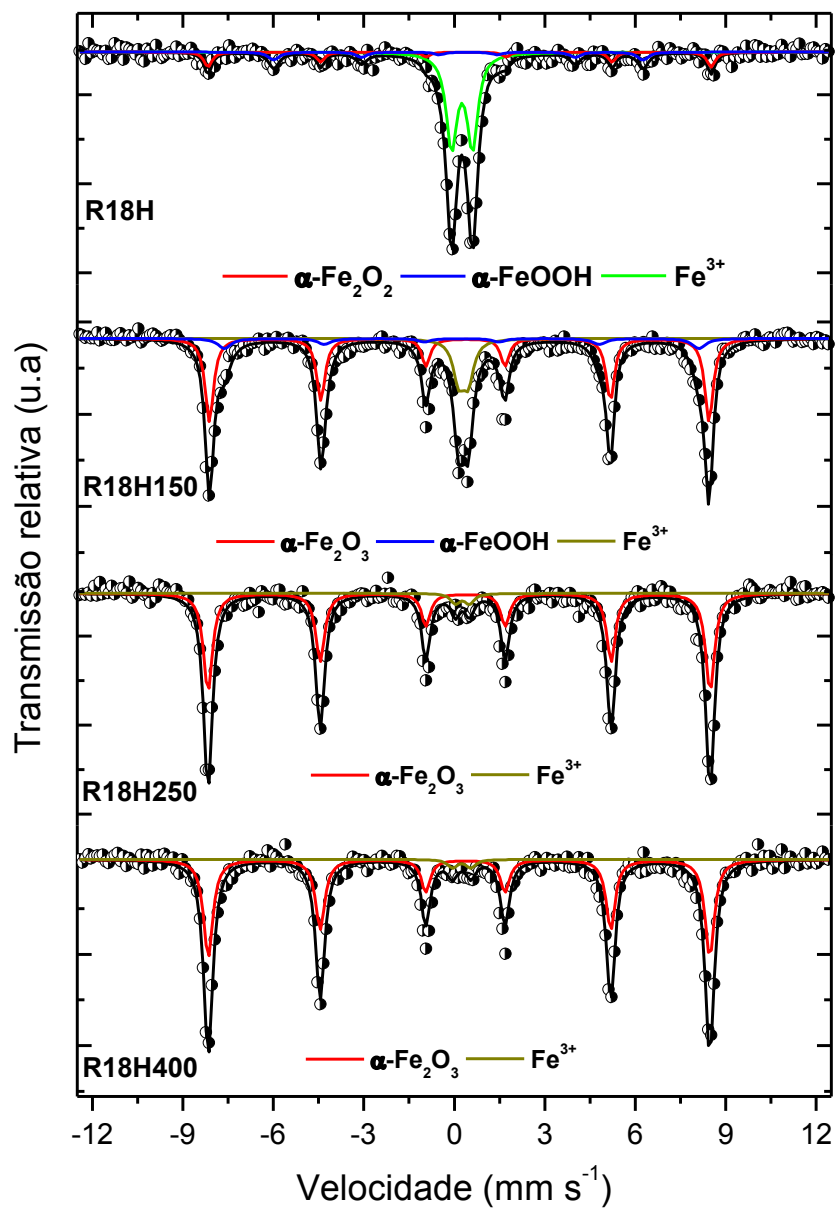


Figura 51: Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para as amostras tratadas com ácido 18%, reprecipitadas e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

**- Parâmetros hiperfinos:**

Tabela 11: Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente para as amostras tratadas termicamente do grupo R9 e R18.

<b>Amostras / Temperatura</b>	<b>Fases</b>	<b><math>\delta</math> (<math>\pm 0,05</math>) (mm/s)</b>	<b><math>\Delta/2\xi q</math> (<math>\pm 0,05</math>) (mm/s)</b>	<b><math>B_{hf}</math> (<math>\pm 0,2</math>) (T)</b>	<b>Área (<math>\pm 1</math>) (%)</b>
<b>RSNT</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,17	51,8	50
	$\alpha$ -FeOOH	0,37	-0,28	37,5	37
	Fe <sup>3+</sup>	0,42	1,43	-	5
	Outro	0,13	-0,01	19,5	8
<b>R9</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,19	51,9	50
	$\alpha$ -FeOOH	0,36	-0,26	37,8	43
	Fe <sup>3+</sup>	0,50	1,74	-	7
<b>R9-150</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,19	51,6	100
<b>R9-400</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,20	51,7	100
<b>R9H</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	-0,19	51,6	38
	$\alpha$ -FeOOH	0,36	0,90	-	44
	Fe <sup>3+</sup>	0,34	0,72	-	18
<b>R9H150</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,19	51,7	100
<b>R9H250</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,20	51,6	100
<b>R9H400</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,20	51,5	100
<b>R18</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	-0,20	51,8	51
	$\alpha$ -FeOOH	0,35	-0,26	37,8	44
	Fe <sup>3+</sup>	0,63	1,49	-	5
<b>R18-150</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,20	51,5	100
<b>R18-400</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,20	51,6	100
<b>R18H</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38	-0,22	51,7	13
	$\alpha$ -FeOOH	0,39	-0,33	37,9	13
	Fe <sup>3+</sup>	0,35	0,69	-	74
<b>R18H150</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,21	51,7	60
	$\alpha$ -FeOOH	0,34	-0,03	37,9	17
	Fe <sup>3+</sup>	0,40	0,30	-	23
<b>R18H250</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,22	51,7	95
	Fe <sup>3+</sup>	0,36	0,56	-	5
<b>R18H400</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,21	51,6	96
	Fe <sup>3+</sup>	0,34	0,56	-	4

**- Áreas relativas (Espectroscopia Mössbauer)**

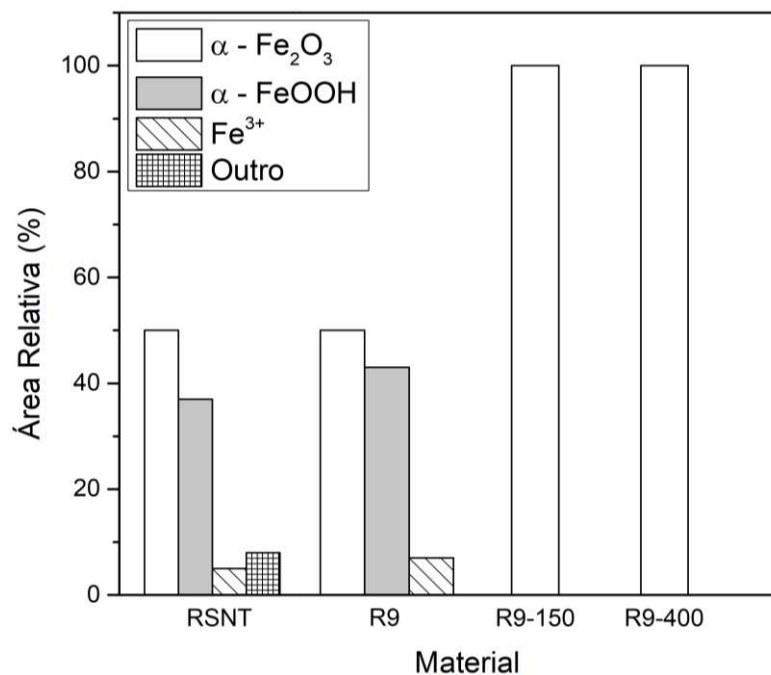


Figura 52: Área relativa espectral Mössbauer (%), à temperatura ambiente, de cada fase de ferro para o rejeito sem tratamento e para as amostras tratadas com 9% de ácido seguido de tratamento térmico.

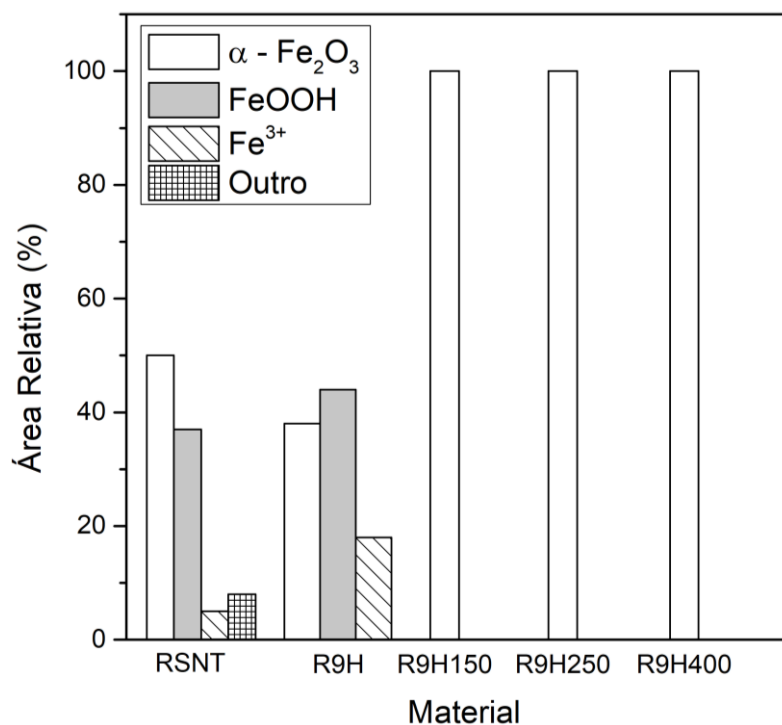


Figura 53: Área relativa espectral Mössbauer (%), à temperatura ambiente, de cada fase de ferro para o rejeito sem tratamento e para as amostras tratadas com 9% de ácido, reprecipitadas e tratadas termicamente.

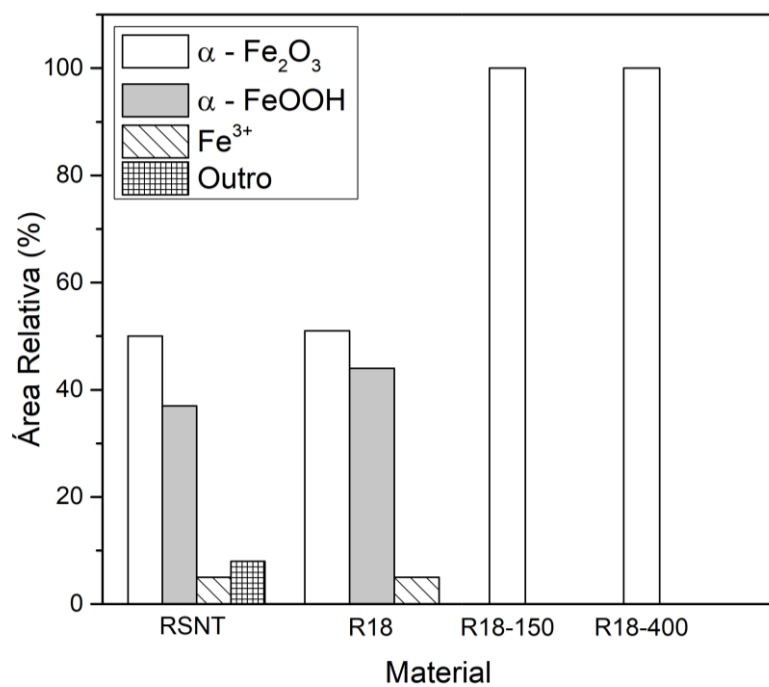


Figura 54: Área relativa espectral Mössbauer (%), à tem18% de ácido seguido de tratamento térmico.

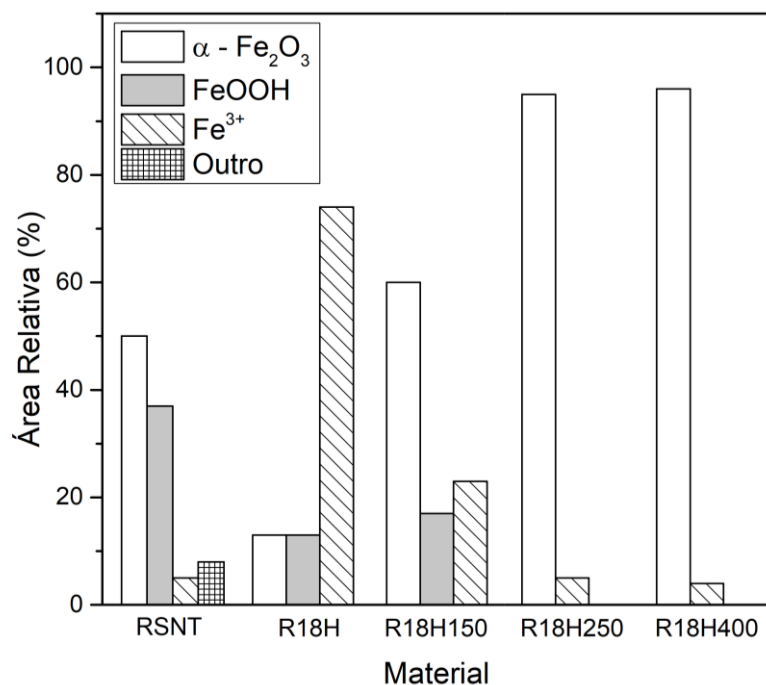


Figura 55: Área relativa espectral Mössbauer (%), à temperatura ambiente, de cada fase de ferro para o rejeito sem tratamento e para as amostras tratadas com 18% de ácido, reprecipitadas e tratadas termicamente.

## - Espectroscopia Raman

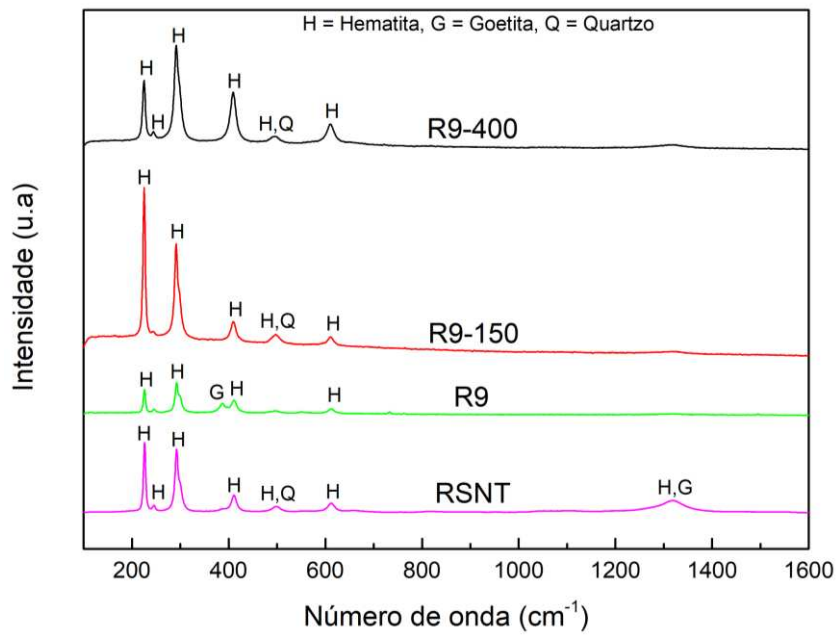


Figura 56: Espectros Raman obtidos para as amostras tratadas com ácido 9% e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

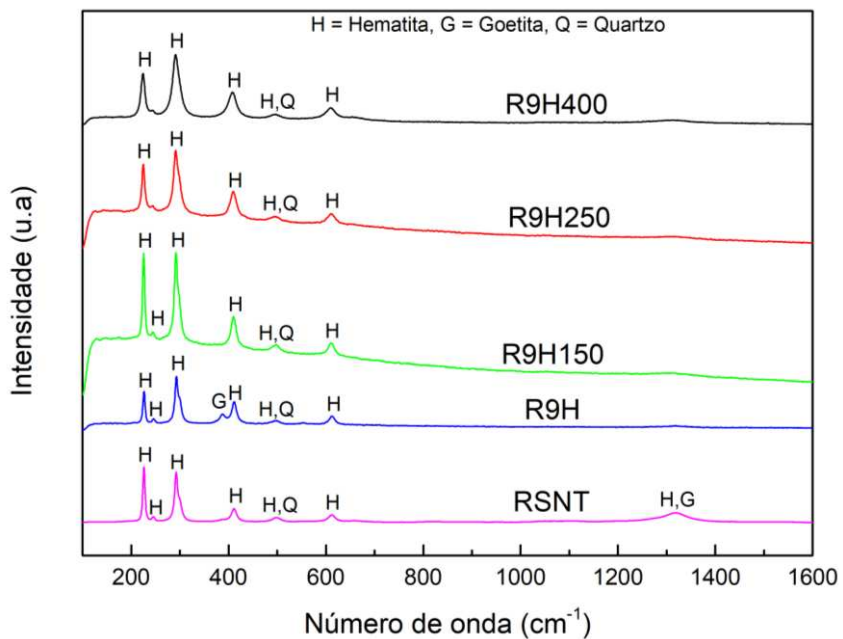


Figura 57: Espectros Raman obtidos para as amostras tratadas com ácido 9%, reprecipitadas e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

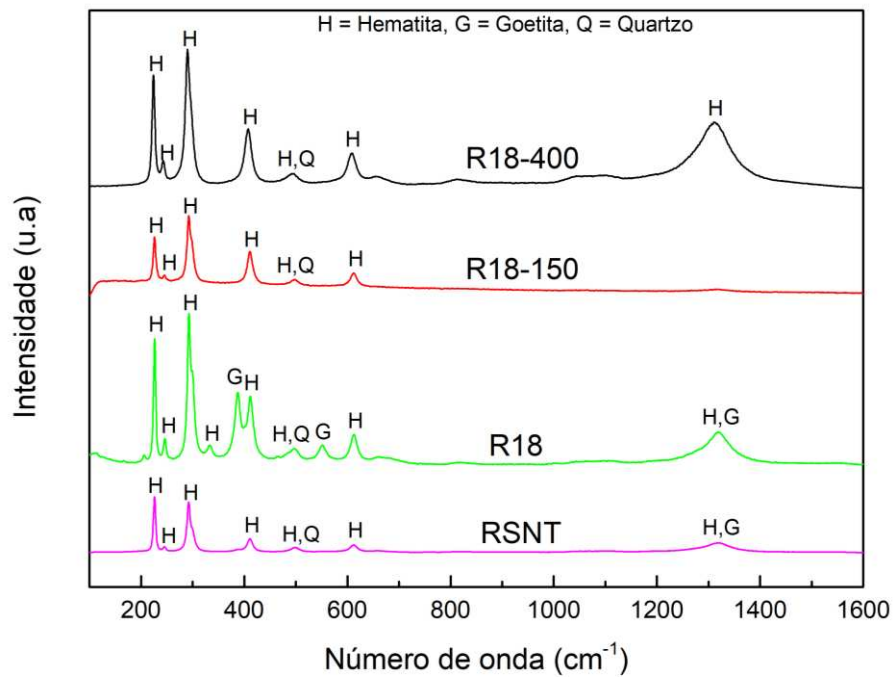


Figura 58: Espectros Raman obtidos para as amostras tratadas com ácido 18% e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

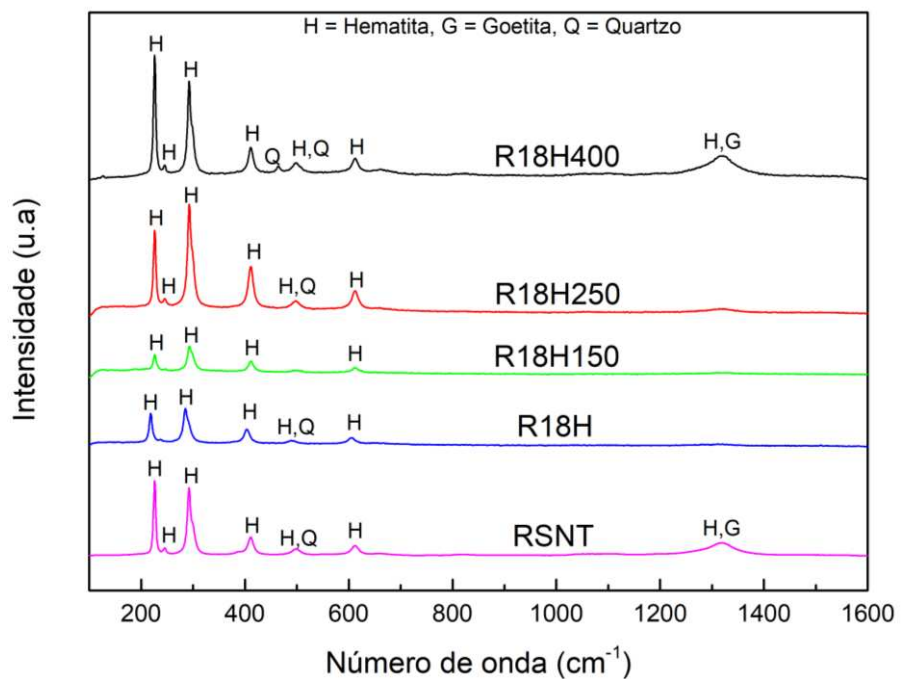


Figura 59: Espectros Raman obtidos para as amostras tratadas com ácido 18%, reprecipitadas e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

## - Espectroscopia na Região do Infra vermelho

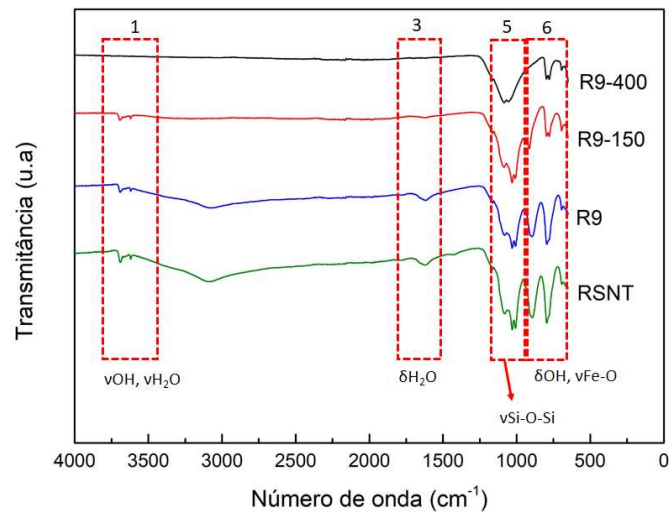


Figura 60: Espectros na região infravermelho obtidos para as amostras tratadas com ácido 9% e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

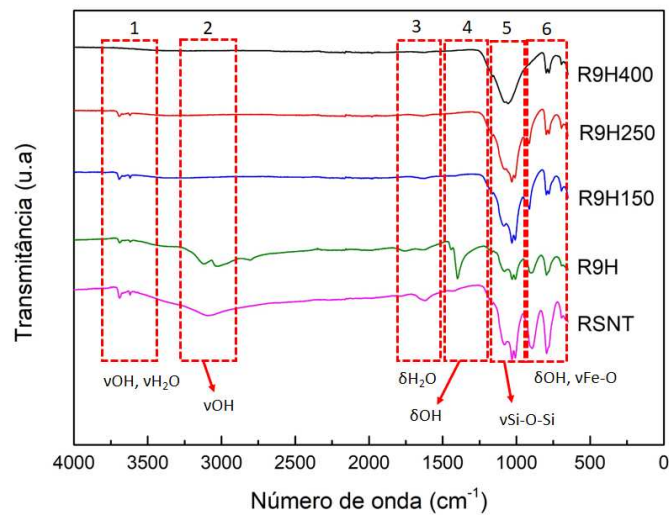


Figura 61: Espectros na região infravermelho obtidos para as amostras tratadas com ácido 9%, reprecipitadas e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

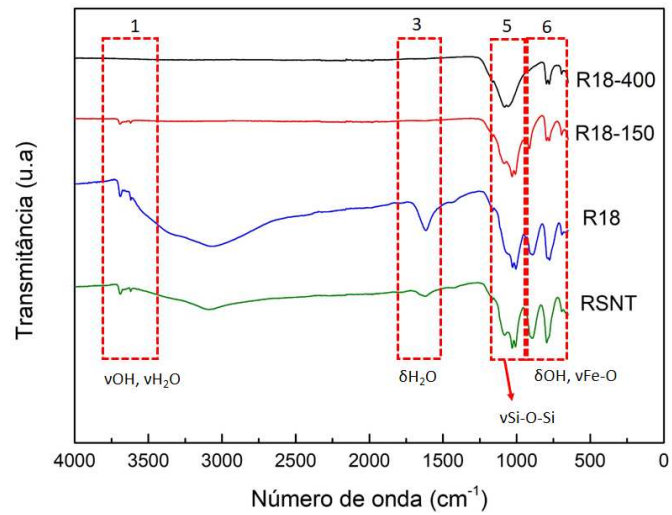


Figura 62: Espectros na região infravermelho obtidos para as amostras tratadas com ácido 18% e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

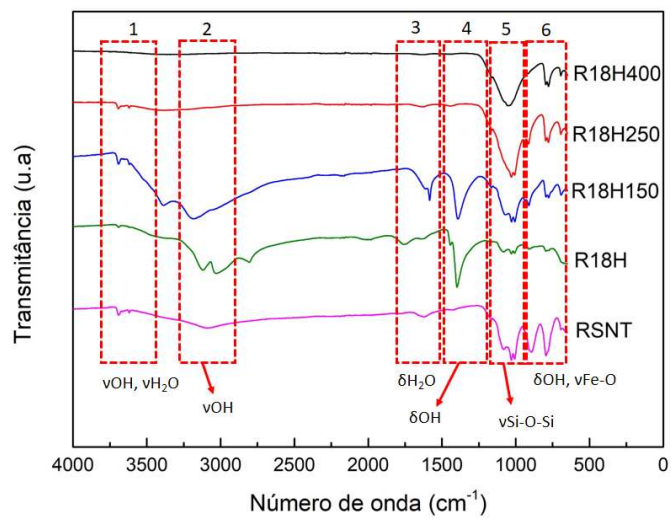


Figura 63: Espectros na região infravermelho obtidos para as amostras tratadas com ácido 9%, reprecipitadas e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.