

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais (PPGE3M)**

**PRODUÇÃO HIDROMETALÚRGICA DE ÓXIDOS MAGNÉTICOS A
PARTIR DE CONCENTRADO DE PIRITA PROVENIENTE DE
REJEITOS DA MINERAÇÃO DE CARVÃO**

FABRÍCIO ABELLA LOPES

Porto Alegre, maio de 2017.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais (PPGE3M)

FABRICIO ABELLA LOPES

Mestre em Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial à obtenção do título de doutor em
Engenharia – Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da Escola de
Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M).

Porto Alegre, maio de 2017.

Este trabalho foi desenvolvido pelo doutorando FABRICIO ABELLA LOPES com o título de **PRODUÇÃO HIDROMETALÚRGICA DE ÓXIDOS MAGNÉTICOS A PARTIR DE CONCENTRADO DE PIRITA PROVENIENTE DE REJEITOS DA MINERAÇÃO DE CARVÃO**, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e Materiais, área de concentração em Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa, sendo analisado e julgado adequado para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e aprovado em sua forma final pelo orientador e pelo coordenador do Programa em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rodrigo de Almeida Silva - IMED

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi - UFRGS

Dra. Eunice Maria Vigânico - Consultora

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

"Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino da ciência, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer."

Albert Einstein

Dedico este trabalho a minha querida filha Rafaela, que veio ao mundo durante a execução dos estudos, trazendo enorme alegria e esperanças para o nosso mundo.

AGRADECIMENTOS

Às pessoas que sempre acreditaram em mim, minha esposa Danieli e meus pais Paulo Ernesto (*in memoriam*) e Cândida. Se eu cheguei até aqui foi por causa de vocês.

Às minhas queridas tias Maria Helena e Terezinha (*in memoriam*) pelo incentivo, atenção e carinho dedicados à minha educação durante toda a vida.

Ao meu orientador Professor Ivo André Schneider por mais essa oportunidade de aprendizado em minha vida. Obrigado pela porta sempre aberta, por me ajudar nas dúvidas, pela dedicação, respeito e profissionalismo, por acreditar em mim nos momentos difíceis da minha vida acadêmica/pessoal e pela amizade desenvolvida durante todo esse tempo.

Às bolsistas de iniciação científica Carolina Marques Rodrigues, Laura Franzen Ramos e Laís Helena Mazzali, pela inestimável disposição demonstrada durante a realização das análises e trabalhos na Planta Piloto.

À UFRGS em especial ao LTM, pela disponibilização de espaço físico, pela concessão do uso de equipamentos necessários à realização deste trabalho.

Aos parceiros LAPROM e LASID pelas análises de MEV e TGA realizadas com grande profissionalismo e dedicação.

Ao LAM do Instituto de Física pelas análises de magnetização e ao engenheiro Lucas do Laboratório de DRX do Instituto de Geologia pelas dicas e orientações a respeito dessa técnica tão elaborada.

À Carbonífera do Cambuí S/A pelo fornecimento da amostra de rejeitos de carvão e ao Eng. Nilo Schneider pela oportunidade de conhecer uma mina subterrânea.

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida, condição indispensável para a realização dos trabalhos aqui descritos.

A todos os amigos e colegas que conviveram diariamente comigo compartilhando minhas alegrias e tristezas e estimulando-me sempre nos momentos de fraqueza, e que por questões de diagramação, não foram aqui citados, mas com certeza têm o meu reconhecimento.

Muito Abrigado.

RESUMO

A presença da pirita (FeS_2) em depósitos de rejeitos de carvão mineral pode causar danos ambientais. A pirita oxida e proporciona a geração da drenagem ácida de minas (DAM). Uma possível maneira de se evitar tal problema é separando a pirita e empregando-a para algum fim. Assim, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver uma rota para sintetizar óxidos magnéticos a partir de um concentrado de pirita oriundo de rejeito de carvão. Experimentalmente, utilizou-se 300 kg de um concentrado com 73,2% de pirita em escala piloto. Realizou-se uma etapa de lixiviação aeróbica com água, em circuito fechado, com o intuito de se obter um extrato aquoso rico em íons férricos. A seguir, procederam-se mudanças no sistema de forma a estabelecer uma condição anaeróbia e redutora ao meio para obterem-se íons ferrosos. O lixiviado, rico em íons Fe^{2+} e SO_4^{2-} , foi misturado com etanol para a precipitação do ferro como melanterita. Duas rotas para a produção de óxidos ferromagnéticos foram avaliadas. Primeiro, para a síntese de ferritas, utilizou-se o direto ajuste de pH da solução lixiviada reduzida até 10,5 durante 4 dias e posterior precipitação do material magnético. Segundo, para a síntese da magnetita, os cristais de melanterita, obtidos pela precipitação com etanol, foram dissolvidos em água deionizada e procedeu-se o mesmo ajuste de pH e tempo reacional para a cristalização do ferro na forma de óxido. Os cristais foram separados por precipitação, lavados com água deionizada, secos e caracterizados em relação à composição elementar, cristalinidade, distribuição granulométrica, forma, termodecomposição e magnetização. Pode-se concluir que os procedimentos empregados resultaram na obtenção de ferritas e cristais de magnetita na faixa granulométrica entre 0,1 e 10,0 μm . As ferritas apresentaram medidas de magnetização de saturação e coercividade de 29 emu/g e 33,4 Oe e a magnetita de 86,6 emu/g e 75,2 Oe. Os rendimentos em relação ao Fe presentes no lixiviado reduzido (síntese da ferrita de zinco) e melanterita (síntese da magnetita) foram de 34,9% e 93,2%, respectivamente. A produção de reagentes e materiais com valor agregado a partir de concentrados de pirita, oriundo de um rejeito mineral é tecnologicamente viável. O custo estimado para a produção de nano e microgrãos de magnetita foi calculado em R\$ 136,29/kg. O processo reduz o desperdício de materiais, minimiza impactos de descarte de resíduos ao meio ambiente e pode tornar-se uma fonte de recursos alternativa dentro da cadeia de produção de carvão. Deve-se ressaltar que os óxidos magnéticos encontram aplicações como pigmentos, em suspensões de meio denso, suporte magnético, agente de contraste em medicina e como material adsorvente.

Palavras-Chave: Pirita; Lixiviação; Melanterita; Ferrita; Magnetita

ABSTRACT

The presence of pyrite (FeS_2) in coal tailings deposits can cause environmental damage. Pyrite oxidizes and generates acid mine drainage (AMD). One possible way to avoid such a problem is by separating the pyrite and employing it for some purpose. Thus, the aim of the present work was to develop a route to synthesize magnetic oxides from a pyrite concentrated from coal rejects. Experimentally, it was carried out in a pilot leaching unit with 300 kg of a pyrite concentrate with of 73.2% FeS_2 . A step of aerobic leaching with closed circuit water was carried out in order to obtain an aqueous extract rich in ferric ions. Next, changes were made in order to establish an anaerobic and reductive condition in the medium to obtain ferrous ions. The leachate, rich in Fe^{2+} and SO_4^{2-} ions, was mixed with different proportions of ethanol to precipitate the iron as melanterite. Two procedures to produce ferromagnetic oxides were investigated. First, for ferrite synthesis, the reduced leachate had the pH adjusted to 10.5 and this condition was kept for a period of 4 days for crystallization of the magnetic material. Second, for magnetite synthesis, melanterite crystals obtained by the precipitation with ethanol (A.P) were dissolved in deionized water and the same pH adjustment and reaction time for the crystallization of the iron as ferrites was carried out. The crystals were separated by precipitation, washed with deionized water, dried, and characterized in relation to elemental composition, crystallinity, particles size distribution, shape, thermo-decomposition, and magnetization. The procedures applied resulted in ferrites and magnetite particles in particle size between 0.1 and 10.0 μm . Ferrite particles presented magnetization saturation and magnetization coercivity of 29 emu/g and 33,4 Oe and magnetite particles of 86.6 emu/g e 75.2 Oe. The yields, from the reduced leachate, were 34.9% for ferrites and 93.2% for magnetite. The production of reagent and materials with aggregate values from pyrite concentrates is viable. The estimated cost for nano and micro particles of magnetite synthesis was estimated in R\$ 136.29/kg. The process reduces the waste of materials, minimize the discharge of wastes in the environment and could be source of resource in coal production chain. It should be noted that magnetic oxides find applications as pigments, in dense media suspensions, magnetic support, contrast agent in medicine, and as adsorbent material.

Keywords: Pyrite; Leaching; Melanterite; Ferrite; Magnetite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tipologia do carvão, distribuição no mundo e principais usos.....	18
Figura 2: Módulos de rejeitos de carvão e bacia de contenção da DAM, Município de Figueira (PR).....	20
Figura 3: Drenagem ácida de minas gerada na base do módulo de rejeitos da Carbonífera Criciúma LTDA, Município de Criciúma (SC)	21
Figura 4: Nódulo de pirita retirado do módulo de rejeitos da Carbonífera do Cambuí LTDA, Município de Figueira (PR).....	22
Figura 5: Orientações de dipolo magnéticos segundo o alinhamento dos "spins" dos elétrons: (a) diamagnético, (b) paramagnético, (c) antiferromagnético, (d) ferrimagnético e (e) ferromagnético.....	29
Figura 6: Curva de magnetização com histerese	31
Figura 7: Curvas de histerese para materiais magnéticos moles (curva interna) e duros (curva externa).....	33
Figura 8: Representação dos sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura cristalina cúbica de espinel invertido.....	36
Figura 9: Minérios de magnetita evidenciando sua estrutura.....	38
Figura 10: Célula unitária da magnetita indicando ligações iônicas. Sítio tetraédrico A e octaédrico B, dos quais a magnetita possui 8A e 16B ocupados por íons metálicos.....	39
Figura 11: Diagrama do plano experimental.....	49
Figura 12: (a) Representação esquemática de uma unidade piloto de lixiviação e (b) Instalações da Planta Piloto de lixiviação do Centro de Tecnologia da UFRGS.....	51
Figura 13: Concentrado de pirita.....	64
Figura 14: Difractograma do concentrado de pirita.....	65
Figura 15: Lixiviação aeróbica para oxidar concentrado de pirita.....	67
Figura 16: Concentrações de Fe^{+2} , Fe^{+3} e Fe^{Total} durante as 9 semanas de lixiviação aeróbica.....	68
Figura 17: Lixiviado após 9 semanas contínuas de processo oxidativo.....	69
Figura 18: Caixa superior lacrada propiciando um ambiente redutivo	70
Figura 19: Lixiviado rico em íons ferrosos após 6 semanas em contato com o concentrado de pirita.....	72
Figura 20: Diagrama de equilíbrio termodinâmico Eh-pH para o sistema Fe-H ₂ O a 25°C	72
Figura 21: Concentrações de Fe^{+2} , Fe^{+3} e Fe^{total} durante 6 semanas no reator sob condições anaeróbicas.....	73

Figura 22: Misturas de lixiviado reduzido e etanol P.A. com a concentração crescente de etanol da esquerda para a direita	76
Figura 23: Precipitação do sulfato ferroso heptahidratado na presença de etanol P.A. (99,5%).....	76
Figura 24: Cristais de melanterita precipitados com a proporção de 40% de etanol P.A. e 60% de lixiviado reduzido (condição C4).....	78
Figura 25: Difratoograma mostrando a fase cristalina melanterita para os cristais precipitados na proporção de 40% de etanol P.A. e 60% de lixiviado reduzido (condição C4)	79
Figura 26: Ferrita exposta a um campo magnético externo.	82
Figura 27: Difratoograma da amostra utilizando radiação de Cu K α em uma primeira abordagem	84
Figura 28: Difratoograma da amostra utilizando radiação de Co K α em uma segunda abordagem e utilizando fenda de recepção de 1,0 mm indicando as fases ZnFe ₂ O ₄ (ferrita de zinco) Fe ₃ O ₄ (magnetita).	85
Figura 29: Histograma da amostra de ferrita	87
Figura 30: Imagens obtidas por MEV da amostra de ferrita: a) 450 X e b) 15.500 X	87
Figura 31: Curva de histerese para a ferrita utilizando uma magnetômetro de amostra vibrante (VSM) a temperatura ambiente	88
Figura 32: Ampliação do gráfico da curva de histerese da ferrita para a verificação da coercividade ou campo coercivo (H _c).....	89
Figura 33: Cristais de magnetita sintetizados (amostra M2)	90
Figura 34: Difratoograma mostrando a fase cristalina magnetita (amostra M2) utilizando radiação de Cu K α	92
Figura 35: Imagens obtidas por MEV da amostra M2 de magnetita: a) 1.280 X e b) 14.000 X	94
Figura 36: Histograma de distribuição granulométrica da amostra M1 de magnetita.....	94
Figura 37: Histograma de distribuição granulométrica da amostra M2 de magnetita.....	95
Figura 38: Histograma de distribuição granulométrica da amostra M5 de magnetita.....	95
Figura 39: Histograma de distribuição granulométrica da amostra M10 de magnetita.....	96
Figura 40. Análise térmica diferencial da amostra M2 de magnetita.....	97
Figura 41: Curvas de histerese para as amostras M1, M2, M5 e M10 de magnetita e padrão	98
Figura 42: Coercividade para as amostras M1, M2, M5 e M10 de magnetita e padrão.....	100
Figura 43: Ilustração esquemática da relação entre a coercividade e o tamanho das partículas pequenas	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distribuição das reservas brasileiras de carvão mineral.....	19
Tabela 2: Classificação de algumas ferritas quanto ao arranjo cristalino.....	36
Tabela 3: Distribuição de momentos magnéticos de spin para os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} em uma célula unitária da magnetita (Fe_3O_4), onde cada seta representa a orientação do momento magnético para um dos cátions	40
Tabela 4: Comparação entre os métodos de síntese de nanopartículas mais conhecidos.....	41
Tabela 5: Algumas pesquisas relacionadas à produção de óxidos magnéticos	47
Tabela 6: Equipamentos que foram empregados no presente trabalho.	53
Tabela 7: Análise de fluorescência de Raios-X da amostra do concentrado de pirita.....	65
Tabela 8: Análise elementar da amostra do concentrado de pirita ICP-MS/OES	66
Tabela 9: Análise de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre da amostra do concentrado de pirita via analisador CHNS Elementar.....	66
Tabela 10: Parâmetros controlados durante o processo de lixiviação aeróbica..	67
Tabela 11: Análise elementar do lixiviado férrico obtido na etapa de oxidação aeróbica. ..	69
Tabela 12: Parâmetros controlados durante o processo de redução anaeróbica.....	71
Tabela 13: Análise elementar do lixiviado reduzido obtido na etapa de redução anaeróbica.....	74
Tabela 14: Resultados finais entre os estudos envolvendo três lotes de lixiviação/redução do mesmo concentrado de pirita.	75
Tabela 15: Massas de sulfato ferroso e rendimentos de cristalização em relação ao ferro para diferentes proporções entre etanol P.A. (99,5%) e lixiviado reduzido.....	77
Tabela 16: Massas de sulfato ferroso e rendimentos de cristalização em relação ao ferro para diferentes proporções entre etanol combustível (~95%) e lixiviado reduzido.	77
Tabela 17: Análise elementar via ICP-MS/OES do sulfato ferroso precipitado na proporção de 40% de etanol P.A. e 60% de lixiviado reduzido (condição C4).....	80
Tabela 18: Relação entre o elemento Fe e os metais indesejáveis de maior concentração para o concentrado de pirita, lixiviados e cristais de melanterita na condição C4... ..	81
Tabela 19: Resultados da análise elementar via ICP-MS/OES da amostra de ferrita.	83
Tabela 20: Distâncias interplanares (d), posições angular (2θ) e intensidades relativas (I) para as fases Fe_3O_4 , $ZnFe_2O_4$ e $AlFe_2$ para radiação $Co K\alpha$	86
Tabela 21: Frações acumuladas para a ferrita.	87
Tabela 22: Massas de magnetita, rendimentos e purezas para as cinco amostras estudadas.	90
Tabela 23: Análise elementar via ICP-MS/OES da amostra M2 da magnetita.....	91
Tabela 24: Distâncias interplanares (d), posições angulares (2θ) e intensidade (I) de cada pico para as amostras de magnetita sintetizada e sua respectiva referência	92

Tabela 25: Frações acumuladas para as magnetitas sintetizadas.....	93
Tabela 26: Valores de magnetização de saturação para as amostras de magnetita	99
Tabela 27: Valores de coersividade para as amostras de magnetita.....	101
Tabela 28: Dados gerais do processo de produção por 1 tonelada de concentrado de pirita (1000 kg de concentrado de pirita), por um ciclo inteiro de produção na unidade piloto (300 kg de concentrado de pirita) e um lote do processo (60 L de lixiviado férrico).....	102
Tabela 29: Custos dos reagentes envolvidos na produção de um lote de ferrita.....	104
Tabela 30: Custos dos reagentes envolvidos na produção de um lote de magnetita.	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica

APHA - *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*

ARIP - Aterro de resíduos industriais perigosos

ASTM - *American Society for Testing and Material*

BP - *British Petroleum*

CFC - Cúbico de face centrada

CGTRQ - Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos

CHNS - Carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre

DAM - Drenagem ácida de minas

DMAE - Departamento Municipal de Águas e Esgoto

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX - Difração de Raios-X

FRX - Fluorescência de Raios-X

ICDD - *International Centre for Diffraction Data*

ICP-MS - Espectroscopia de massas com plasma indutivamente acoplado

ICP-OES - Espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado

ISO - *International Organization for Standardization*

LAM - Laboratório de Magnetismo

LAPROM - Laboratório de Processamento Mineral

LASID - Laboratório de Siderurgia

LTDA - Limitada

LTM - Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

ND - Não detectado

NNP - Potencial de neutralização líquido

PA - Puro para análise

ROM - *Run of mine*

RPM - Rotação por minuto

SIECESC - Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do estado de Santa Catarina

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UFMS - Universidade Federal de Santa Maria

UMUS - *University of Minesota United States*

USEPA - *United States Environmental Protection Agency*

UV - Radiação ultravioleta

VSM - *Vibrating sample magnetometer*

WCI - *World Coal Institute*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. Carvão Mineral.....	17
2.2. Rejeitos de Carvão.....	19
2.3. Oxidação da Pirita	22
2.4. Cristalização do Sulfato Ferroso	24
2.5. Conceitos Fundamentais de Magnetismo.....	26
2.5.1. Propriedades Magnéticas.....	26
2.5.2. Comportamentos Magnéticos.....	28
2.5.3. Domínios Magnéticos.....	29
2.5.4. Curvas de Histerese e Magnetização.....	30
2.5.5. Materiais Magnéticos Moles e Duros.....	32
2.5.6. Superparamagnetismo	33
2.5.7. Influência do tamanho da Partícula na Magnetização.....	34
2.6. Ferritas.....	35
2.7. Magnetita.....	37
2.8. Síntese de Óxidos Magnéticos	40
3. MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1. Materiais.....	49
3.1.1. Coleta e Caracterização da Amostra do Concentrado de Pirita.....	49
3.1.2. Planta Piloto de Lixiviação.....	50
3.1.3. Água e Reagentes	51
3.1.4. Equipamentos	52
3.2. Métodos	53
3.2.1. Operações na Unidade Piloto	53
3.2.2. Produção de Sulfato Ferroso	55
3.2.3. Produção dos Óxidos Magnéticos	56
3.2.3.1. Produção de Ferritas - Precipitação Direta do Lixiviado Reduzido....	56
3.2.3.2. Produção de Magnetita - A partir da Dissolução da Melanterita	57
3.2.4. Técnicas Analíticas Empregadas.....	58
3.2.5. Avaliações Técnica e Econômica dos Processos	62
3.2.6. Destinação dos Resíduos e Limpeza da Área.....	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1. Caracterização do Concentrado de Pirita	64
4.2. Produção do Lixiviado Férrico.....	67
4.3. Redução do Lixiviado Férrico	70
4.4. Produção de Sulfato Ferroso	75
4.5. Produção de Óxidos Magnéticos.....	81
4.5.1. Síntese de Ferritas	81
4.5.2. Síntese da Magnetita	89

4.6. Desempenho dos Processos e Considerações Econômicas	101
5. CONCLUSÕES	106
6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	108
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

1. INTRODUÇÃO

As reservas brasileiras de carvão têm cerca de 32 bilhões de toneladas e estão concentradas, principalmente, nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, produzindo cerca de 13,5 milhões de toneladas do mineral no ano de 2014, sendo utilizado principalmente para uso energético (SIECESC, 2014). Embora apresente diferença entre cada jazida, de maneira geral, uma das características do carvão mineral brasileiro é sua associação com minerais indesejáveis, como óxidos, silicatos, carbonatos e sulfetos, estes últimos principalmente na forma de pirita (dissulfeto de ferro - FeS_2), reduzindo assim a qualidade do carvão.

Os carvões brasileiros apresentam geologicamente, do sul para o norte, um decréscimo no conteúdo de material mineral e um acréscimo no teor de enxofre. Por esse motivo, para a utilização do mesmo nas termoelétricas, é necessário que seja feito o beneficiamento do carvão bruto denominado ROM (*Run of Mine*). Contudo, no beneficiamento, são gerados rejeitos de carvão em grandes volumes, sendo disposto em áreas próximas ao local de mineração e considerados sem valor comercial. O teor de pirita pode ser alto, com teores variáveis em função da jazida e do beneficiamento, mas chegando a valores da ordem de 5 a 20% da massa de rejeitos (Amaral Filho et al., 2013).

A massa de rejeitos de carvão é atualmente estimada em 300 milhões de toneladas. Está presente em passivos ambientais nos estados da Região Sul do Brasil, mas principalmente na Bacia Carbonífera de Santa Catarina. Somando-se a estas áreas de passivos, os depósitos de rejeitos também estão presentes nos pátios operacionais das minas em atividade. Esses locais geram a drenagem ácida de minas (DAM), a qual, sem tratamento, acarreta na contaminação do solo e da água circunvizinha ao empreendimento mineiro (Amaral Filho et al., 2013).

Quimicamente, a pirita se oxida na presença de oxigênio e água. Muitas vezes, está integrada a microrganismos acidofílicos, que aumentam significativamente a taxa de oxidação da pirita. O resultado é um efluente com baixo pH, altas concentrações de ferro (nas formas Fe^{2+} e Fe^{3+}), sulfatos (SO_4^{2-}) e metais presentes na matéria mineral, como alumínio, manganês, zinco, entre outros. Esse fluxo aquoso é considerado um problema grave pela sua natureza, amplitude e dificuldade de resolução (Kontopoulos, 1998; Skousen et al., 1998; Monteiro, 2004; Akcil e Koldas, 2006). Esta é uma questão

que vem requerendo estudos no sentido de encontrar soluções, sendo necessário desenvolver novas tecnologias que visem o aproveitamento dos rejeitos ou de seus lixiviados ácidos (Simate e Ndlovu, 2014).

Estudos recentes mostram que podem ser produzidos sais e óxidos com valor agregado a partir de lixiviados ácidos da mineração como, por exemplo, o sulfato férrico (Menezes, 2009; Colling, 2014), sulfato ferroso (Vigânico et al., 2011; Vigânico 2014), partículas de óxido de ferro como goetita (Flores et al., 2012; Silva et al., 2017), hematita (Madeira, 2010) e magnetita (Wei e Viadeiro, 2007; Silva et al., 2012; Cibati et al., 2013).

A magnetita, por suas propriedades magnéticas, é de especial interesse, pois encontra aplicações na produção de ferrofluidos (Love et al., 2005), como suporte magnético para medicamentos (Kumarand e Mohammad, 2011), agente de contraste em medicina (Elias e Tsourkas, 2009) e como material adsorvente no tratamento de efluentes líquidos (Ahmed et al., 2013; Acisli et al., 2016). O método de síntese da magnetita mais utilizado é o da coprecipitação de sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} em pH alcalino devido à simplicidade e eficiência da técnica (Laurent et al., 2008). Contudo, na presença de outros metais, podem formar-se ferritas magnéticas, de modo que a síntese geralmente é conduzida a partir de materiais puros (Nikolic et al., 2014).

A síntese de cristais de magnetita geralmente é realizada a partir de produtos químicos puros, como por exemplo: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Petcharoen, 2012; Ahmed et al., 2013; Sutka et al., 2014). Alguns trabalhos reportaram o uso de resíduos da mineração de ferro (Wu et al., 2011; Kumar et al., 2016) e recuperação do ferro presente nos efluentes do processamento da jarosita, provenientes da indústria do zinco (Vu, 2009).

Neste contexto, uma rota sintética foi proposta por Vigânico (2014) para a obtenção de sulfato ferroso heptahidratado a partir de lixiviados provenientes de um concentrado de pirita. Neste processo utilizaram-se técnicas hidrometalúrgicas para a obtenção de uma solução concentrada de sulfato férrico a partir da lixiviação de um rejeito de carvão rico em pirita em escala piloto. Por um processo de redução anaeróbica, o ferro trivalente foi reduzido a ferro bivalente. Todavia, as impurezas associadas ao concentrado de pirita, acarretam na lixiviação de metais associados (como Al, Mn, Zn, As, Pb, entre outros), impossibilitando a produção de um reagente de maior

pureza em uma primeira abordagem. Posteriormente adicionando etanol à solução contendo o ferro bivalente, explorando assim os fatores que afetam a solubilidade dos sais, obtiveram-se cristais de melanterita com grau de pureza bastante elevado.

A hipótese levantada nesta investigação refere-se à possibilidade de síntese de óxidos magnéticos (ferritas e/ou magnetita) diretamente do lixiviado ácido de um concentrado de pirita, ou, de óxidos magnéticos de maior pureza a partir do sulfato ferroso heptahidratado cristalizado a partir do lixiviado ácido do concentrado de pirita. Acredita-se que o processo de precipitação da melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) é seletivo. Essa rota é inovadora e, no contexto da cadeia produtiva de carvão mineral, pode agregar valor à pirita descartada como rejeito na mineração de carvão nos três estados da região sul do Brasil.

Assim, o objetivo geral da presente tese é a produção de óxidos magnéticos a partir do processamento hidrometalúrgico de um concentrado de pirita oriundo de rejeitos da mineração de carvão.

Os objetivos específicos são:

- obtenção e caracterização de um concentrado de pirita obtido a partir do rejeito do beneficiamento gravimétrico de carvão mineral;
- operação de uma unidade piloto de lixiviação de concentrados de pirita, monitorando e aprimorando o processo de lixiviação, assim como os procedimentos de purificação dos cristais;
- estudo da cristalização do sulfato ferroso a partir do lixiviado ácido, envolvendo as variáveis pureza do etanol e relação etanol/lixiviado;
- estudo das propriedades dos óxidos magnéticos em virtude de duas possíveis rotas de síntese: (a) diretamente do lixiviado ácido; e (b) a partir do sulfato ferroso cristalizado a partir do lixiviado ácido;
- fazer uma avaliação técnica, econômica e ambiental das alternativas estudadas.

Salienta-se que a parte experimental desta pesquisa está limitada a um concentrado de pirita da região carbonífera do Paraná. Os resultados do estudo tem

validade para este material e na contextualização tecnológica atual. O presente trabalho de pesquisa procura entender os mecanismos envolvidos na cristalização do sulfato ferroso e na síntese de óxidos magnéticos bem como visa fornecer informações que podem auxiliar as mineradoras a implantar processos para o aproveitamento da pirita presente nos rejeitos do beneficiamento do carvão mineral. As principais contribuições esperadas são inovação em materiais, o aproveitamento econômico da pirita, a redução do volume e do potencial poluidor dos rejeitos de carvão dispostos no meio ambiente e a diversificação das atividades de mineração.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Carvão Mineral

O carvão mineral é definido como uma rocha sedimentar combustível, proveniente da matéria orgânica vegetal depositada em bacias sedimentares. O processo de transformação desta matéria orgânica em carvão é chamado de carbonificação. Devido à ação da pressão, temperatura e microrganismos, em ambientes sem contato com o ar, essa matéria orgânica, ao longo do tempo, solidifica-se perdendo oxigênio e hidrogênio e se enriquecendo em carbono, formando então o carvão mineral (Borba, 2001). É composto por átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio e enxofre, associados a outros elementos rochosos e minerais (ANEEL, 2008; Osório et al., 2008).

Os estágios da formação do carvão são divididos da seguinte maneira: turfa, com teor de carbono na ordem de 45%; linhito, apresentando de 60 a 75% de carbono; carvão betuminoso ou hulha, mais utilizado como combustível, apresentando cerca de 75 a 85% de teor carbonífero; e o antracito, considerado o mais puro dos carvões, apresentando índices de carbono superior a 90% (Osório et al., 2008).

As reservas mundiais de carvão mineral podem ser encontradas em diversos países, contudo 72,4% das mesmas estão concentradas em cinco países, sendo eles: Estados Unidos (26,6%), Rússia (17,6%), China (12,8%), Austrália (8,6%) e Índia (6,8%). O Brasil apresenta somente 0,7% do total das reservas mundiais comprovadas (BP, 2015). Segundo o *World Coal Institute* (WCI, 2005), 47% dessas reservas minerais mundiais são de carvão de baixa qualidade, ou baixo *rank*, formado por linhito e carvão sub-betuminoso, e 53% por carvão com alto teor de carbono (hulha), com maior valor agregado (Figura 1).

A grande maioria deste recurso natural é consumida para geração de energia. Apenas 15% das reservas de carvão no mundo são de carvões com propriedades coqueificantes, ou seja, capazes de produzir coque, insumo utilizado na produção de aço (WCI, 2005).

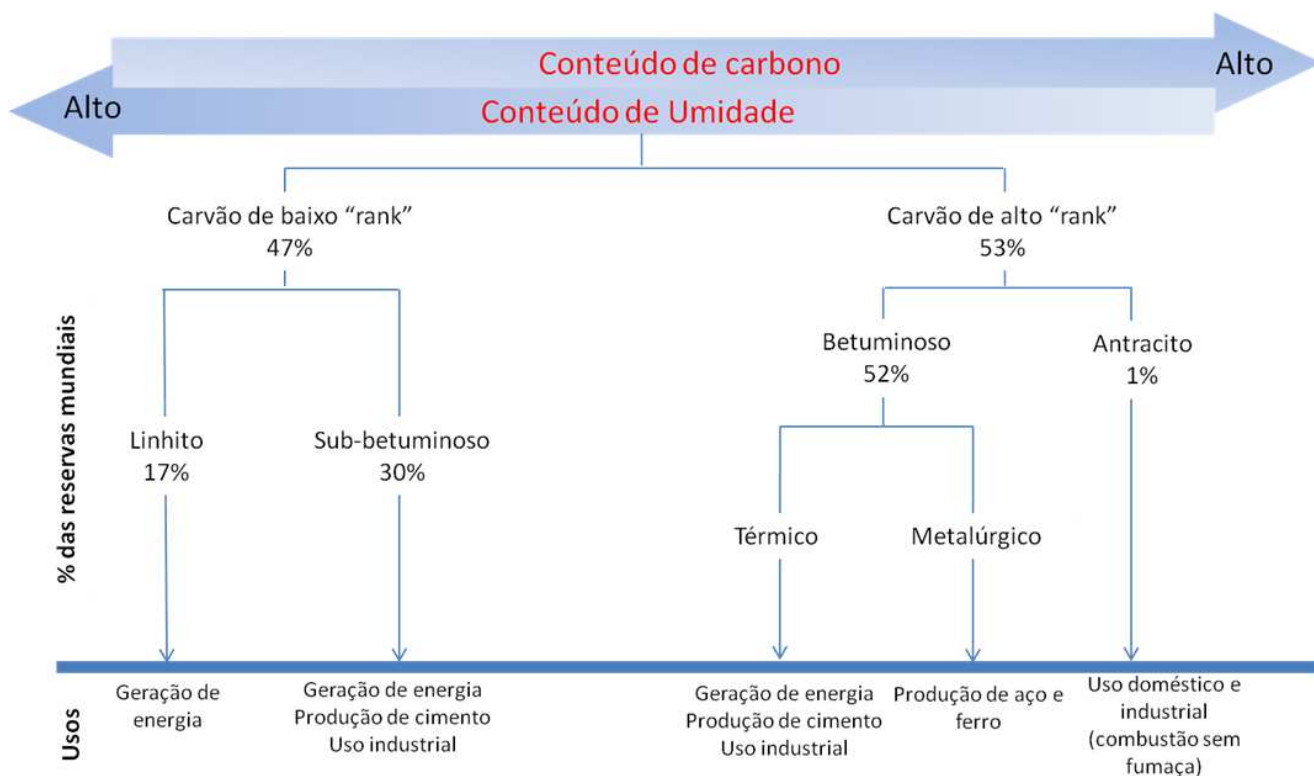


Figura 1: Tipologia do carvão, distribuição no mundo e principais usos (WCI, 2005).

No Brasil, a primeira descoberta de carvão mineral foi no ano de 1795, por soldados portugueses, na região de Minas do Leão, Rio Grande do Sul (RS). Em Santa Catarina (SC), na localidade de Guatá, município de Lauro Müller, a descoberta foi feita em 1827. Foi explorada primeiramente pelos ingleses quando, em 1876, construíram uma ferrovia para transportar o carvão das minas até o porto de Imbituba (Gomes et al., 2003).

As maiores jazidas de carvão mineral do país situam-se nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Ocorrências menores são encontradas nos estados do Paraná (PR) e São Paulo (SP). As reservas brasileiras totalizam 32 bilhões de toneladas de carvão "in situ". Deste total, o RS possui 89,25%, SC 10,41%, PR 0,32% e os outros estados 0,02%. Somente a Jazida de Candiota, situada no sudoeste gaúcho, possui 38% de todo o carvão nacional, distribuído sob a forma de 17 camadas de carvão. A mais importante destas é a camada Candiota, com 4,5 m de espessura, em média, composta por dois bancos de carvão (DNPM, 2010).

Em todos estes estados, as camadas exploradas acham-se associadas às litologias da Formação Rio Bonito, do Grupo Guatá, de idade permiana. Estas camadas recebem

diferentes denominações regionais em cada jazida, tais como: Camada Candiota; S2 e I na Mina do Leão; CL4 na jazida Chico Lomã, no Rio Grande do Sul. Em Santa Catarina são conhecidas a Camada Barro Branco, Camada Bonito e Camada Irapuá, enquanto no Paraná ocorre a Figueira/Sapopema.

A maioria do carvão gaúcho é do tipo betuminoso alto volátil C, enquanto os carvões catarinense e paranaense são do tipo betuminoso alto volátil A, considerados de melhor qualidade (DNPM, 2010).

Já foram encontradas reservas em outros estados como São Paulo (SP) e Maranhão (MA), contudo somente as jazidas do RS, SC e PR apresentam viabilidade econômica para a mineração (Tabela 1). Praticamente toda a produção brasileira de carvão mineral é para geração de energia elétrica em centrais térmicas (DNPM, 2010)

Tabela 1. Distribuição das reservas brasileiras de carvão mineral (DNMP, 2010).

Unidade da Federação	Reservas			
	Medida (t)	Indicada (t)	Inferida (t)	Lavrável (t)
MA	1.092.442	1.728.582	-	-
PR	3.444.748	-	-	2.744.744
RS	5.157.679.232	10.005.802.742	6.305.524.409	1.571.151.763
SC	1.387.655.114	598.349.580	221.594.980	913.435.067
SP	1.077.871	876.268	1.262.500	-
Total	6.550.849.407	10.606.757.172	6.528.381.889	2.487.331.574

As reservas brasileiras apresentam altos índices de cinzas e enxofre e, conseqüentemente, baixos poderes caloríficos. Os carvões da região sul do país apresentam um aumento no teor de enxofre e diminuição no conteúdo de materiais inorgânicos na direção sul para norte. Em média, o carvão gaúcho apresenta um teor de enxofre de 0,5% e matéria orgânica de 48%, enquanto que o carvão catarinense contém 3% de enxofre e 40% de matéria inorgânica e o carvão paranaense possui 10% de enxofre e 36% de matéria inorgânica (Osório et al., 2008).

2.2. Rejeitos de Carvão

Por possuírem um conteúdo de matéria mineral indesejável, principalmente os carvões provenientes dos estados de SC e PR, no processo industrial de geração de

energia, é necessário que o carvão mineral (ROM) passe por uma etapa de beneficiamento. Processos gravimétricos e/ou físico-químicos são empregados para a separação da matéria carbonosa da matéria mineral incombustível (Rubio, 1988). O resultado é o produto, um carvão com poder calorífico e um baixo teor de enxofre comercializado para geração de energia, e uma fração descartada, denominado de rejeito de carvão, rico em silicatos e em enxofre, este último predominantemente na forma de pirita. No ano de 2013, aproximadamente 43% do carvão ROM brasileiro se tornou rejeito, embora esse valor possa chegar até 70% do carvão ROM em determinadas situações (SIECESC, 2014). O destino desse material é o retorno à cava (geralmente na mineração a céu aberto) ou disposto em módulos de rejeitos (comumente na mineração subterrânea). Pode-se observar na Figura 2 os módulos de rejeitos em um empreendimento mineiro no Paraná.



Figura 2. Módulo de rejeitos de carvão e bacia de contenção da DAM, Município de Figueira (PR) (Carbonífera do Cambuí LTDA, 2008).

O principal impacto ambiental gerado pela etapa de beneficiamento é a geração de rejeitos constituídos de materiais carbonosos, silicatos e minerais sulfetados. Esse material, quando disposto em módulos de rejeito, entra em contato com o oxigênio atmosférico, água da chuva e a umidade relativa do ar, gerando a drenagem ácida de minas (DAM) (Figura 3).

A poluição hídrica causada pelas drenagens ácidas é decorrente da percolação da água de chuva através dos produtos das atividades de lavra e dos rejeitos do

beneficiamento, alcançando os corpos hídricos superficiais e/ou subterrâneos. Como o rejeito contém pirita (FeS_2) e a DAM é atribuída à oxidação deste mineral, os componentes majoritários da solução aquosa são Fe^{2+} e SO_4^{2-} . Contudo, a alta acidez solubiliza outros metais existentes na rocha. No caso da mineração de carvão, além do ferro, a DAM apresenta valores significativos de Al, Mn e Zn. Pode também apresentar traços de As, Cu, Ni, Cr, Pb e outros metais. O impacto da DAM em ecossistemas de rios e córregos se dá pelo aumento da acidez, pela precipitação de íons férricos, pela diminuição do oxigênio dissolvido e pelo aumento da concentração de metais pesados (Johnson e Hallberg, 2005).

Assim, fica evidenciada a importância de ações de recuperação ambiental dos rejeitos de beneficiamento. Esta recuperação é exigida porque as alterações verificadas, tanto na qualidade da água quanto no solo, prejudicam a integridade do ambiente, com reflexos sobre a fauna, flora e saúde humana (Johnson e Hallberg, 2005).



Figura 3. Drenagem ácida de minas gerada na base do módulo de rejeitos da Carbonífera Criciúma LTDA, Município de Criciúma (SC) (Foto: Rogério Giordani, 2009).

Os resíduos da mineração de carvão são classificados, conforme a NBR 10001 (ABNT, 2004), como resíduo não perigoso e não inerte, de classificação classe II-A. Apresentam um alto potencial de geração de acidez com valores de potencial de neutralização líquido (NNP) na ordem de -250 a -350 kg/CaCO_3 por tonelada de material (Redivo, 2004).

Existem diversos métodos para o controle da DAM, que podem ser divididos em três grupos: métodos preventivos, métodos de contenção e métodos de remediação. Uma possível técnica para reduzir a geração de DAM é através do isolamento/exclusão de sulfetos, um método preventivo. A pirita pode ser separada por processos gravimétricos ou físico-químicos (como a flotação), de forma que o rejeito apresente um menor potencial de geração de acidez (Kontopoulos, 1998). Contudo, a concentração e armazenamento da pirita pode acarretar um processo de combustão espontânea, de forma que é necessário encontrar um pronto uso para o material pirítico estocado (Finch, 1992).

2.3. Oxidação da Pirita

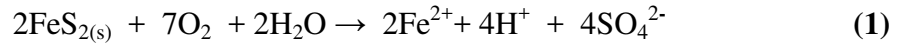
A pirita e a marcassita (ambos FeS_2 , porém em formas cristalinas distintas) são os principais sulfetos associados ao carvão mineral no Brasil. Um nódulo de pirita encontrado nos rejeitos de carvão da Carbonífera do Cambuí LTDA pode ser conferido na Figura 4.



Figura 4. Nódulo de pirita retirado do módulo de rejeitos da Carbonífera do Cambuí LTDA, Município de Figueira (PR) (Foto do autor, 2014).

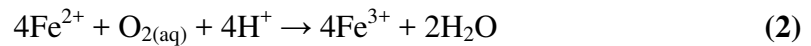
A oxidação da pirita se dá por uma série de reações, envolvendo processos químicos e biológicos. De uma forma simplificada, a oxidação da pirita ocorre por dois mecanismos, o mecanismo direto e o mecanismo indireto (Kontopoulos, 1998).

No mecanismo direto a oxidação inicial da pirita (FeS_2) ocorre pelo oxigênio (O_2) atmosférico, segundo a Reação (1):



Essa reação é responsável pela produção de acidez, Fe^{2+} e sulfato (SO_4^{2-}), sendo considerada uma reação de intemperismo químico, mas que também pode ocorrer através de reações bacterianas (Sasaki et al., 1998; Salomons, 1995).

Mantendo o potencial de oxidação do meio ocorrerá a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} , conforme a Reação (2):

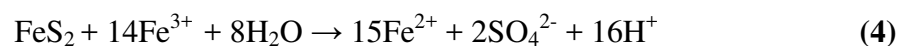


Como pode se observar nesta etapa haverá um consumo da acidez produzida na oxidação da pirita, pela Reação (1). Essa reação irá ocorrer abioticamente em pH acima de 4,5, diminuindo à medida que o pH decresce. Em pH abaixo de 3,5, a oxidação do íon Fe^{2+} pelo oxigênio se torna extremamente lenta.

O Fe^{3+} gerado pela Reação (2) pode seguir duas rotas diferentes, dependendo do pH do meio. Caso o mesmo for superior a 3, os íons de Fe^{3+} irão hidrolisar, precipitando na forma de hidróxido e gerando acidez, conforme a Reação (3):



Em pH inferior a 3, o Fe^{3+} gerado na Reação (2) pode reagir com a pirita (FeS_2) pela Reação (4), que representa o mecanismo indireto de oxidação da pirita:



A Reação (2) pode ser acelerada pela ação de bactérias quimiolitotróficas acidófilas dos gêneros *Thiobacillus* e *Leptospirillum* entre outras. O gênero *Thiobacillus* inclui a espécie *Acidithiobacillus ferrooxidans*, que é o microrganismo mais comumente envolvido na oxidação de sulfetos metálicos. É uma bactéria quimiolitotrófica acidofílica capaz de oxidar o Fe^{2+} , o S^0 (enxofre elementar) e os sulfetos metálicos. A espécie *Thiobacillus thiooxidans* também é encontrada neste meio. Ela é capaz de oxidar o S^0 a sulfato, ainda que não consiga oxidar o ferro. A espécie *Leptospirillum ferrooxidans* participa dos processos de oxidação associados ao *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Essas bactérias catalisam bioquimicamente a reação, que pode ser acelerada em até 10^6 vezes. Os gêneros citados são ativos em pH 1,4 a 4,0 e temperaturas entre 5 e 35 °C, sendo que as condições ótimas estão em pH 2,0 e temperatura entre 30 e 35 °C (Sasaki et al, 1998; Fungaro e Izidoro, 2006).

Assim, a oxidação da pirita através do Fe^{3+} irá gerar uma quantidade de Fe^{2+} , que será oxidado de acordo com a Reação (2), entrando em um ciclo crescente, chamado de autocatálise. A oxidação da pirita pela ação de íons Fe^{3+} , Reação (4), pode ocorrer até cem vezes mais rapidamente do que a oxidação via oxigênio, Reação (1). Esse ciclo irá permanecer até que toda pirita acessível seja consumida, tanto pelo oxigênio como pelos íons de Fe^{3+} (Evangelou e Zhang, 1995).

Os processos de oxidação da pirita oriundos de rejeitos de beneficiamento de carvão do Brasil foram estudados em trabalhos usando reatores de bancada (Menezes, 2009; Vigânico, 2009; Colling, 2010) e recentemente em plantas piloto de lixiviação (Colling, 2014; Vigânico, 2014). Tais estudos permitiram controlar variáveis e avaliar a reprodutividade do processo, como pH, Eh e concentrações das espécies de Fe. Verificou-se também que o ferro pode ser precipitado na forma de sulfato ferroso heptahidratado, um cristal que apresenta uma série de aplicações.

2.4. Cristalização do Sulfato Ferroso

O sulfato ferroso pode ser encontrado na natureza em formas sempre hidratadas. O grau de hidratação pode ser de 1, 4, 5 ou 7 moléculas de água, respectivamente chamados de mono, tetra, penta ou heptahidratados. Mineralogicamente o sulfato

ferroso tem o nome de zsolmolnokita (mono), siderotil (penta) e melanterita (heptahidratado). O sulfato ferroso na forma heptahidratada, por exemplo, possui massa molar 278,02 g/mol, densidade 1,895 g/cm³, ponto de fusão 300 °C, solubilidade em água 29,51 g/100 mL (25 °C) e estrutura monoclinica.

A partir do sulfato ferroso heptahidratado pode-se produzir o sulfato ferroso monohidratado e o sulfato anidro (sem água de hidratação). O sulfato ferroso no estado heptahidratado, estado de hidratação mais comumente encontrado, é um pó cristalino verde claro ou cristais verde azulados, inodoros, de sabor adstringente, eflorescentes ao ar seco. Oxida-se rapidamente em contato com ar úmido formando sulfato férrico básico de cor amarelo-amarronzado. É facilmente solúvel em água e insolúvel em etanol (Peterson, 2008).

O sulfato ferroso possui aplicações importantes nas áreas da saúde, alimentação, agropecuária, indústria entre outras (Peterson, 2008). Por exemplo, é empregado em unidades básica de saúde para o tratamento da carência de ferro (Torres et al., 1994), na adição em pães como fonte de ferro (Nabeshima et al., 2005), na alimentação animal (Bertechini et al., 2000) e na agricultura (Azevedo, 2006). Apresenta também aplicações no tratamento de águas de abastecimento público e residuárias, tanto como coagulante quanto como insumo na Reação de Fenton (Tchobanoglous, 2003).

O sulfato ferroso pode ser produzido através de três rotas clássicas. A primeira seria a partir do ataque ácido à sucata de ferro (Fe⁰), ao óxido de ferro (FeO) ou à hematita (Fe₂O₃) (Cardoso, 2012). A segunda seria através de processo pirometalúrgico da pirita (Ferrow et al., 2005). No entanto, atualmente, o sulfato ferroso é produzido comercialmente principalmente a partir do processo de produção do dióxido de titânio (TiO₂). O ataque por ácido sulfúrico ao mineral ilmenita (FeTiO₂) produz um licor concentrado em sulfato ferroso, que, após o resfriamento, cristaliza na forma de sulfato ferroso heptahidratado (Peterson, 2008).

Vigânico (2009) em escala de laboratório e Colling (2014) e Vigânico (2014) em escala piloto verificaram que é possível também produzir sulfato ferroso a partir do processo hidrometalúrgico utilizando a pirita. Basicamente, promoveram a oxidação da

pirita em ambiente aeróbico produzindo uma lixívia rica em Fe^{3+} . Após, modificaram a configuração do sistema, criando um ambiente redutor, que permitiu a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} . Adicionaram à lixívia, rica em Fe^{2+} , etanol (na proporção etanol:lixiviado de 1:1), que permitiu a precipitação do Fe^{2+} na forma de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Através de processos de cristalização e recristalização, Vigânico (2014) conseguiu cristais bastante puros, com níveis farmacêuticos. Contudo, a relação ótima entre etanol e lixiviado não foi otimizada.

Outra variante foi desenvolvida por Vigânico e Silva (2011). Por um processo fotoquímico utilizando radiação ultravioleta (UV), o ferro trivalente presente na lixívia foi reduzido a bivalente. A solução concentrada em ferro bivalente foi evaporada para a cristalização do sulfato ferroso, na forma heptahidratada.

As rotas hidrometalúrgicas acima citadas não necessitaram de processos térmicos e apresentaram um nível de conversão da pirita em sulfato ferroso heptahidratado superior ao do processo pirometalúrgico. O sulfato ferroso também pode ser empregado como insumo na produção de sais e óxidos de ferro. No presente trabalho foi empregado na síntese de óxidos magnéticos, assunto que será detalhado a seguir.

2.5. Conceitos Fundamentais de Magnetismo

2.5.1. Propriedades Magnéticas

Alguns materiais apresentam a capacidade de atração entre eles, podendo isso estar relacionado às propriedades magnéticas. As forças magnéticas são geradas pelo movimento de partículas carregadas eletricamente, essas forças magnéticas são aditivas a quaisquer forças eletrostáticas que possam extrair. Pode-se explicar tais propriedades nos materiais pela existência de um dipolo magnético. O magnetismo é uma propriedade básica de qualquer substância, seja ela sólida, líquida ou gasosa, em qualquer temperatura.

O magnetismo, cuja natureza tem origem elétrica, está relacionado diretamente com uma carga em movimento. Assim, o magnetismo dos materiais tem sua origem na estrutura eletrônica dos átomos. Têm-se dois tipos de movimentos angulares associados

ao elétron que podem explicar os momentos magnéticos: orbital (l) e "spin" (s). Uma vez que os elétrons carregam carga elétrica e , devido ao seu movimento nas órbitas quânticas, também contribuem para o momento magnético (Goya et al., 2008).

Quase todos os átomos são dipolos magnéticos naturais e podem ser considerados como pequenos ímãs, com polos norte e sul. Isto advém de uma somatória de dipolos magnéticos intrínsecos devido ao "spin" do elétron, gerando um dipolo magnético próprio. Sabe-se que apenas os elétrons desemparelhados contribuem para a formação do magnetismo em um material, já que dois dipolos próximos e com igual intensidade anulam seus efeitos se estiverem alinhados antiparalelamente e somam seus efeitos se estiverem alinhados paralelamente (Cullity e Graham, 2008).

Quando um material magnético é colocado em um campo magnético externo de intensidade H , os momentos atômicos individuais no material contribuem para a sua resposta a esse campo magnético M , a indução magnética B , que é descrita pela Equação (1):

$$B = \mu_0(H + M) \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde μ_0 é a permeabilidade no vácuo. O campo magnético externo tende a alinhar os momentos magnéticos, tanto induzidos como permanentes, dentro do material. Nesta situação, o material é magnetizado.

Descreve-se um material magnetizado pela magnetização M , definida como a soma de todos os momentos magnéticos elementares, por unidade de volume. Para materiais do tipo paramagnéticos e ferromagnéticos, M está na mesma direção de H e para materiais diamagnéticos, M é contrário a H .

A resposta do material a um campo magnético aplicado, caracterizada pelo comportamento da magnetização, é representada pela susceptibilidade magnética χ , definida pela Equação (2) (Jiles, 2015):

$$\chi = M/H \quad \text{Eq. (2)}$$

2.5.2. Comportamentos Magnéticos

Os materiais apresentam diferentes tipos de comportamentos magnéticos e são classificados de acordo com a resposta que apresentam diante da aplicação de um campo magnético externo. Os principais tipos de magnetismo são o diamagnetismo, o paramagnetismo, o ferromagnetismo, antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo. As diferentes orientações de dipolos magnéticos são mostrados esquematicamente na Figura 5.

O diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo, sendo observada somente na presença de um campo magnético externo. Os átomos de materiais diamagnéticos apresentam subníveis eletrônicos completos nos quais os momentos estão emparelhados e se cancelam, portanto não possuem magnetização. Quando materiais diamagnéticos são submetidos a um campo, os momentos de dipolo magnético dos átomos alinham-se no sentido contrário ao do campo aplicado o que faz com que valores de susceptibilidade magnética sejam negativos e pequenos (Jiles, 2015).

Os materiais paramagnéticos são constituídos de átomos que possuem momentos magnéticos intrínsecos que não interagem entre si. Os momentos magnéticos encontram-se orientados aleatoriamente, não havendo uma magnetização macroscópica líquida ou global. Porém, a aplicação de um campo magnético externo provoca o alinhamento dos dipolos na direção do campo. Como consequência, o campo de indução é somado ao campo aplicado fazendo com que esses materiais apresentem valores de susceptibilidade magnética positivos, pequenos e dependentes da temperatura (Jiles, 2015).

Materiais ferromagnéticos apresentam momentos atômicos magnéticos alinhados e sua estrutura cristalina permite interações de acoplamento entre os momentos. Na presença de campo externo os dipolos magnéticos alinham na direção do campo aplicado, exibindo altos valores positivos de susceptibilidade magnética. A magnetização em materiais ferromagnéticos varia com a temperatura entre um valor máximo a $T = 0K$ até o valor zero na temperatura denominada T_c , temperatura de Curie ferromagnética. Acima desta temperatura os materiais ferromagnéticos tornam-se paramagnéticos. Outra importante característica de materiais ferromagnéticos é a presença de domínios magnéticos, que são pequenas regiões orientadas ao acaso umas

em relação às outras, nas quais os momentos de dipolo encontram-se alinhado em uma mesma direção (Jiles, 2015).

O ferrimagnetismo é exibido por materiais que tem momentos magnéticos alinhados antiparalelamente e com diferentes magnitudes. Apresentam altos valores positivos de susceptibilidade magnética na presença de um campo magnético externo. O antiferromagnetismo ocorre quando os materiais têm momentos magnéticos alinhados em direções opostas, levando a uma magnetização nula. Quando expostos a um campo magnético externo os momentos alinham-se na direção do campo apresentando valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética. Porém acima da temperatura de Néel, o alinhamento antiparalelo desaparece e o material passa a exibir um comportamento paramagnético (Cullity e Graham, 2008).

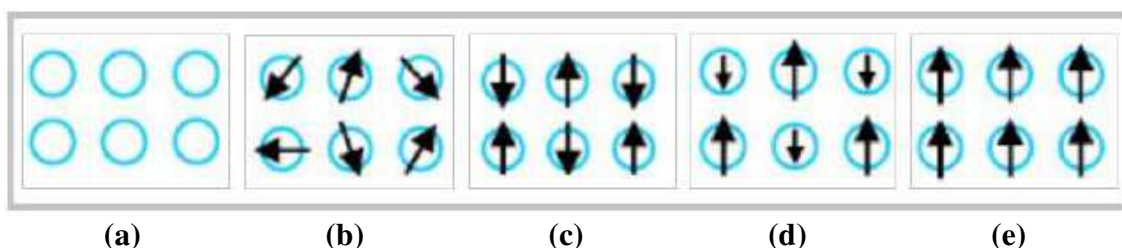


Figura 5. Orientações de dipolo magnéticos segundo o alinhamento dos "spins" dos elétrons: (a) diamagnético, (b) paramagnético, (c) antiferromagnético, (d) ferrimagnético e (e) ferromagnético (Adaptado de Cullity e Graham, 2008).

2.5.3. Domínios Magnéticos

As partículas magnéticas muito pequenas apresentam diminutas regiões de magnetização uniformes que minimizam a energia magnetostática do material, denominadas domínios magnéticos. Os materiais podem ter multidomínios ou monodomínios. Para partículas multidomínios, existem regiões de fronteira entre os domínios, nas quais a orientação destes varia gradualmente, diminuindo a energia mínima necessária para manter esta configuração. Estas regiões são chamadas de paredes do domínio (Guimarães, 2000).

Quando as partículas têm dimensões na faixa de 10 a 100 nm a existência de somente um domínio é favorecida, pois a energia para produzir paredes de domínios torna-se maior que a redução da energia magnetostática. Para estes materiais, a

magnetização de saturação é alcançada com menores campos magnéticos que para materiais macroscópicos análogos. A reversão da magnetização é dependente da rotação coerente dos momentos magnéticos, o que resulta em uma grande coercividade. Os materiais monodomínios têm grande coercividade devido às anisotropias magnetocristalinas, de forma para as partículas não esféricas, e também devido ao tamanho das mesmas. O processo de magnetização pode ocorrer pelo deslocamento das paredes de domínios ou por rotação dos momentos magnéticos dentro de cada domínio (Guimarães, 2000).

2.5.4. Curvas de Histerese e Magnetização

A curva de histerese é uma espécie de resumo das propriedades magnéticas dos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, ordenado abaixo de suas temperaturas críticas, e é a que melhor caracteriza os materiais magnéticos. Os materiais são avaliados analisando a magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H). Estes materiais, quando submetidos a um forte campo magnético externo, aproximam-se de um limite chamado magnetização de saturação (M_s), cujo valor indica a máxima orientação dos domínios perante o campo magnético (Guimarães, 2000).

Existem dois mecanismos que atuam para compensar o efeito do campo magnético externo: o movimento das paredes que separam os domínios e a rotação dos momentos. O primeiro atua aumentando as regiões com as direções de magnetização mais alinhadas com o campo aplicado. Este processo acaba suprimindo as demais paredes de domínios. Quando este mecanismo não é mais possível, ocorre então o segundo mecanismo que é a rotação dos momentos magnéticos que tendem ao alinhamento com o campo magnético externo. Esses processos são dissipativos, resultando na curva de histerese magnética $B \times H$. A área interna do ciclo de histerese representa a energia dissipada para realizar um ciclo de histerese. Na Figura 6, a curva em preto é o modelo de magnetização e desmagnetização, já conforme o caminho da curva em vermelho o modelo de magnetização sem ocorrência de histerese (Guimarães, 2000).

Podem-se extrair alguns parâmetros importantes da curva de magnetização e desmagnetização, tais como: energia dissipada para realizar o ciclo de histerese, magnetização remanente (M_r) ou simplesmente remanência, magnetização de saturação (M_s), permeabilidade B/H e campo coercivo (H_c) ou coercividade. Inicialmente, a magnetização (M) é nula a campo nulo. A magnetização inicial é representada pela curva interna, começando com uma inclinação que define a suscetibilidade inicial (χ_0) e atingindo a magnetização de saturação (M_s)₀. A partir deste ponto, observa-se a irreversibilidade da curva $M \times H$, com as demais variáveis completando o "loop" de histerese. Quando o campo magnético é removido e a magnetização não retorna ao seu valor original, há histerese e a M_r é obtida representando assim capacidade de um material magnético exibir magnetização espontânea.

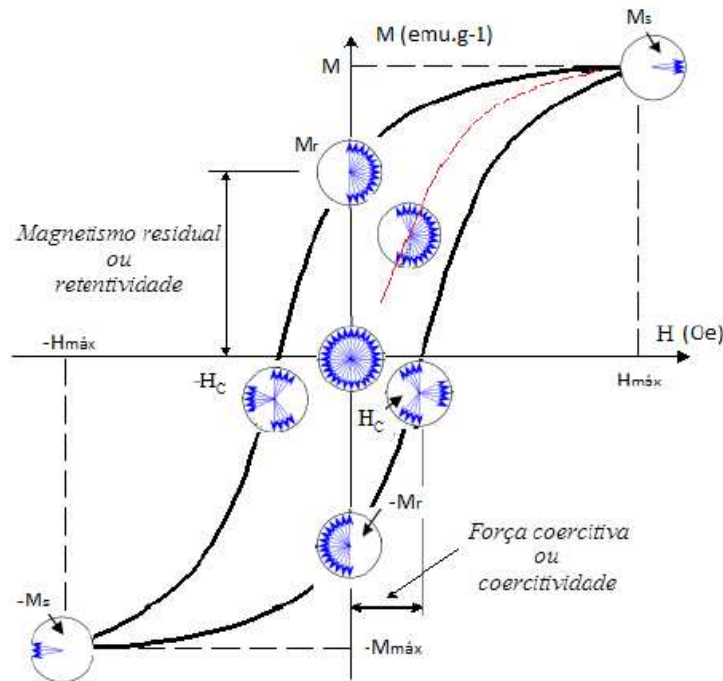


Figura 6. Curva de magnetização com histerese (Camilo, 2016).

Uma grandeza importante no magnetismo é a coercividade, que pode ser usada para caracterizar os diferentes regimes magnéticos. O campo coercivo (H_c) ou coecividade é a capacidade que apresenta um material magnético de manter seus ímãs elementares presos numa determinada posição e varia em função do tamanho das partículas. Esta posição pode ser modificada colocando o material magnetizado num campo magnético externo. Um material de alta coercividade significa dizer que os

seus ímãs elementares resistem bastante a mudança de posição, exigindo para a sua desmagnetização um campo magnético externo mais forte. Portanto, em ciência dos materiais, a coercividade de um material ferromagnético é a intensidade do campo magnético necessária para reduzir a magnetização deste material a zero, após a magnetização da amostra alcançar a saturação (estado na qual o material não pode absorver mais campo magnético, de tal maneira que um aumento na magnetização não provoca mudança significativa na densidade do fluxo magnético). Às vezes é conveniente relacionar a dureza relativa de um material magnético ao produto da remanência (M_r) e coercividade (H_c), que é grosseiramente o dobro da energia requerida para desmagnetizar uma unidade de volume de material. Assim, quanto maior o produto $M_r \times H_c$, tanto mais duro é o material em termos de suas características magnéticas (Callister e Rethwisch, 2016).

2.5.5. Materiais Magnéticos Moles e Duros

Materiais magnéticos moles são usados em dispositivos submetidos a campos magnéticos alternantes e nos quais as perdas de energia devem ser baixas. Um exemplo familiar consiste de núcleos de um transformador. Por esta razão, a área relativa dentro do ciclo de histerese deve ser pequena, sendo caracteristicamente fina e estreita. Conseqüentemente, um material magnético mole deve ter uma alta permeabilidade inicial e uma baixa coercividade. Um material possuindo estas propriedades deve atingir sua magnetização de saturação com um campo relativamente baixo aplicado (isto é, é facilmente magnetizado e desmagnetizado) e ainda ter baixas perdas de energia por histerese. As ferritas de estrutura cristalina cúbica, com exceção da ferrita de cobalto, são classificadas como magneticamente moles.

Materiais magnéticos duros são utilizados em ímãs permanentes, que devem ter uma alta resistência à magnetização. Em termos de comportamento de histerese, um material magnético duro apresenta altas remanência e coercividade, bem como baixa permeabilidade magnética inicial e grandes perdas de energia por histerese. Por exemplo, as ferritas com estrutura cristalina hexagonal são classificadas como magneticamente duras. As características de histerese para materiais magnéticos duros e moles são comparados na Figura 7 (Nokagomi, 2008; Callister e Rethwisch, 2016).

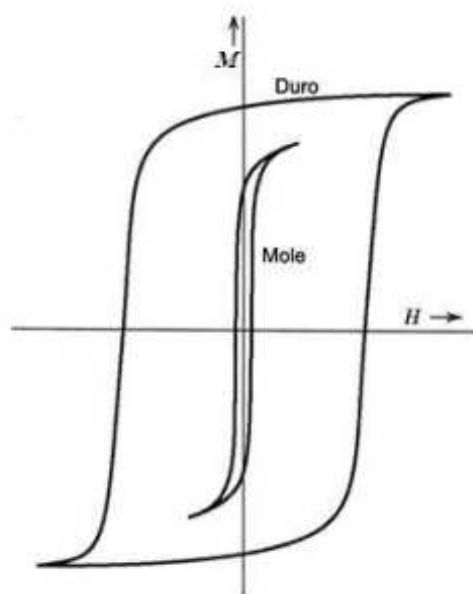


Figura 7. Curvas de histerese para materiais magnéticos moles (curva interna) e duros (curva externa) (Adaptado de Callister e Rethwisch, 2016).

2.5.6. Superparamagnetismo

As nanopartículas magnéticas apresentam uma propriedade exclusiva, o superparamagnetismo. Este termo refere-se à influência das flutuações térmicas sobre o momento magnético quando as nanopartículas monodomínio têm um diâmetro menor que o chamado diâmetro crítico (d_{cr}). Nesta faixa de tamanho a energia associada à anisotropia diminui até que a energia térmica seja suficiente para superar a orientação preferencial do momento da partícula. Uma partícula superparamagnética alcança o equilíbrio de magnetização a temperaturas experimentais em um período de tempo relativamente curto.

A competição entre as energias térmica e magnética determina o estado no qual o material se encontra que pode ser o estado superparamagnético ou o estado bloqueado. Abaixo da temperatura de bloqueio (T_b) os momentos magnéticos encontram-se bloqueados. Acima da T_b , o material sai do estado bloqueado e pode comportar-se como um paramagneto devido ao alinhamento do momento em uma direção cristalográfica.

Nas partículas superparamagnéticas os momentos magnéticos atômicos estão alinhados paralelamente numa só direção e não há histerese, assim a magnetização remanente e o campo coercivo são nulos. Estes materiais têm susceptibilidade

magnética entre a dos materiais ferromagnéticos e paramagnéticos e seu comportamento pode ser afetado por fatores anisotrópicos (Cullity e Graham, 2008; Pankhurst et al., 2003).

2.5.7. Influência do Tamanho da Partícula na Magnetização

Vários estudos permitem verificar que a magnetização, em materiais nanoparticulados, é menor que aquela obtida para os respectivos materiais macroscópicos. Foram propostos alguns modelos para explicar a relação entre o comportamento das nanopartículas que consideram a dependência da magnetização com a região superficial das partículas, onde os "spins" estão ordenados aleatoriamente (Ferreira, 2009).

De acordo com estudos de Kodama et al. (1996), a superfície das partículas é desordenada devido à presença de vacâncias, ligações rompidas e à anisotropia com intensidade e direção definida para cada sítio. Em materiais macroscópicos este efeito não é tão pronunciado, porém com a redução do tamanho das partículas, a relação área/volume aumenta significativamente, tornando os momentos magnéticos das camadas superficiais tão importantes quanto os momentos ordenados do interior da partícula.

Morales et al. (1999) realizaram estudos sobre as propriedades magnéticas das nanopartículas de óxido de ferro obtidas por diferentes métodos de síntese por meio de medidas de difração de Raios-X, microscopia de transmissão eletrônica e magnetometria de amostra vibrante. Os resultados obtidos sugerem que a relação entre a magnetização de saturação e o tamanho da partícula é linear e os desvios dessa linearidade são observados para partículas de natureza amorfa. Neste estudo, os defeitos na superfície das partículas e a ordem-desordem estrutural também são considerados como responsáveis pelas alterações observadas nas propriedades magnéticas.

Outra teoria proposta por Kodama et al. (1996) é a existência de fronteiras não magnéticas entre os cristalitos. A redução da magnetização pode ser provocada pela presença de camadas magneticamente mortas com espessura de aproximadamente 1nm, que apresentam menor constante de anisotropia magnetocristalina devido à superfície assimétrica dos átomos. Os autores observaram uma relação linear entre a redução do

tamanho e da magnetização, e também explicam este fato pela presença das fronteiras não magnéticas entre os cristalitos. No entanto, existem várias teorias e interpretações experimentais sobre as causas da redução da magnetização com a redução do tamanho das partículas, porém elas são ainda contestáveis exigindo estudos mais aprofundados.

2.6. Ferritas

As ferritas são óxidos de ferro ferrimagnéticos que exibem magnetização espontânea a temperatura ambiente, porém com resposta magnética menor que a dos materiais ferromagnéticos. Esta magnetização desaparece quando o composto é submetido a uma determinada temperatura (temperatura de Curie), fazendo com que este material adquira propriedades paramagnéticas. Elas são formadas a partir de óxidos duplos de ferro com outro metal apresentando fórmula molecular XFe_2O_4 , onde X é um cátion metálico bivalente. As ferritas são divididas cristalograficamente em quatro subgrupos: espinélio, magnetoplumbita, granadas e perovskita podendo apresentar estrutura cristalina cúbica ou hexagonal (Camilo, 2006).

O campo de saturação ou de magnetização é determinado apenas pela composição do material. Por exemplo, nas ferritas cúbicas, a substituição de íon metálico bivalente, tal como o Ni^{2+} pelo Fe^{2+} no sistema $FeO-Fe_2O_3$, mudará a magnetização de saturação. Entretanto a suscetibilidade e a coercividade, que também influenciam a forma da curva de histerese, são sensíveis a variáveis estruturais, em lugar da composição. Por exemplo, baixo valor de coercividade corresponde ao movimento fácil das paredes dos domínios conforme o campo magnético muda de magnitude e/ou direção. Os defeitos estruturais, tais como partículas de uma fase não magnética ou vazios no material magnético, tendem a restringir o movimento das paredes do domínio e, dessa forma, aumentar a coercividade. Consequentemente um material magnético mole deve estar isento de tais defeitos estruturais (Camilo, 2006).

Segundo Callister e Rethwisch (2016) as ferritas com estrutura de espinélio fazem parte de uma classe de materiais inorgânicos com extraordinárias propriedades magnéticas, ópticas e elétricas. As ferritas cúbicas apresentam estrutura tipo espinélio.

Nesta estrutura, cada célula unitária possui arranjos de oito moléculas de XFe_2O_4 , ou seja, $8(XFe_2O_4)$, resultando na célula unitária um total de 56 íons, sendo que os íons de oxigênio formam uma estrutura cúbica de face centrada com os cátion bivalentes, por exemplo, (Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}), preenchem os espaços entre eles. Estes espaços, compreendidos entre os átomos de oxigênio, podem se apresentar de duas formas, o primeiro, chamado de sítio tetraédrico ou sítio A (espinélio inverso), onde o cátion está no centro do tetraedro cujos vértices são ocupados pelos átomos de oxigênio e o segundo, chamado de sítio octaédrico ou sítio B, em que o cátion fica no centro de um octaedro (espinélio normal) onde os vértices são preenchidos por átomos de oxigênio conforme a Figura 8.

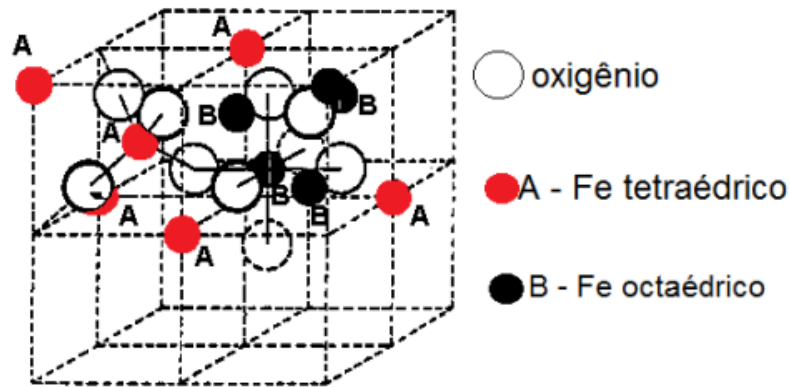


Figura 8. Representação dos sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura cristalina cúbica de espinélio invertido (Adaptado de UMUS, 1991).

Conforme a Tabela 2 é possível ver a classificação de algumas ferritas quanto ao tipo de arranjo cristalino (espinélio normal ou inverso).

Tabela 2. Classificação de algumas ferritas quanto ao arranjo cristalino (Ribeiro, 2008).

Fórmula geral	Tipo de espinélio
$MnFe_2O_4$	Normal
$ZnFe_2O_4$	Normal
$FeFe_2O_4$	Inverso
$CoFe_2O_4$	Inverso

As propriedades características das ferritas (permeabilidade, coercividade e perdas por histerese) sofrem consideráveis variações com a mudança do tipo de microestrutura, em outras palavras, a variação do tamanho das partículas e suas formas (aproximadamente esféricas ou não) podem alterar as características magnéticas de determinados tipos de ferritas. A magnetização de saturação para esses materiais ferrimagnéticos não são tão elevadas quanto para os ferromagnéticos. Por outro lado, as ferritas, sendo materiais cerâmicos, são bons isolantes elétricos. Para algumas aplicações magnéticas, tais como transformadores de alta frequência, é mais desejável uma baixa condutividade elétrica (Ribeiro, 2008).

As ferritas despertam um grande interesse para a aplicação em diversas áreas do conhecimento, inclusive nas áreas biológica e biomédica que exigem maior estabilidade e menor toxidez do material, características estas exibidas por grande parte das ferritas (Pankhurst et al., 2003; Valenzuela, 1994).

2.7. Magnetita

A magnetita, também conhecida como ferrita de ferro, foi o primeiro material magnético conhecido pelo homem, o primeiro ímã permanente. A existência desta propriedade foi utilizada para a fabricação de bússolas. O nome magnetita vem da região onde a mesma era antigamente encontrada, a Magnésia (região da Grécia), e magnésia significa "lugar das pedras mágicas", pois estes fragmentos de rocha "magicamente" atraíam-se! A propriedade de atrair materiais ferrosos denominou-se magnetismo. Foi este material que deu início a história do magnetismo. A magnetita é a fonte mais valiosa entre os minérios de ferro. É encontrada como pequenos grãos disseminada nas rochas ígneas (região de pegmatitos), metamórficas e também é encontrada nos meteoritos (Figuras 9a e 9b) (Klein, 2001).

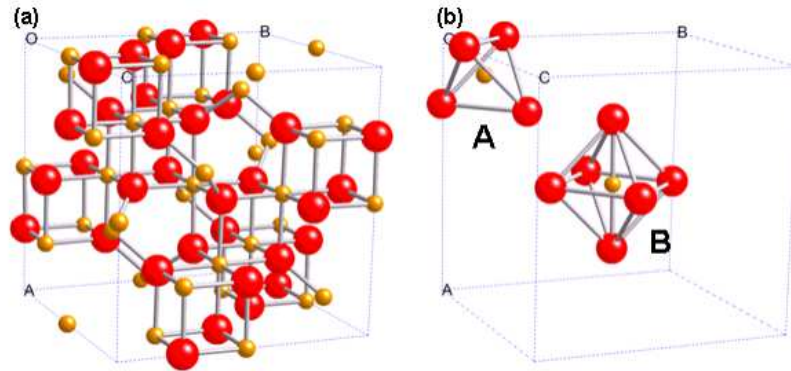


Figuras 9a e 9b. Minérios de magnetita evidenciando sua estrutura (Klein, 2001).

A magnetita é um mineral magnético formado pelos óxidos de ferro II e III (FeO. Fe₂O₃), cuja fórmula química é Fe₃O₄. A magnetita apresenta na sua composição, aproximadamente, 69% de Fe₂O₃ e 31% de FeO ou 72,4% de ferro e 27,6% de oxigênio. O mineral apresenta forma cristalina isométrica, geralmente na forma octaédrica. É um material de dureza 6,0, quebradiço, fortemente magnético, de cor preta, de brilho metálico, com peso específico de 5,18 g/cm³. É um mineral que se dissolve lentamente em ácido clorídrico (Klein, 2001).

A magnetita é um mineral do grupo das espinelas, mais precisamente espinélio invertido, pertencente a um grupo de minerais que cristalizam no sistema cúbico, com hábito octaédrico. Sua estrutura magnética é conhecida do tipo Néel A-B (Néel, 1948), caracterizada pelo empacotamento de íons de oxigênio em um arranjo cúbico de face centrada (CFC), com parâmetro de rede da ordem de 0,839 nm, com íons metálicos ocupando os sítios entre os íons oxigênio (Cornell e Schwertmann, 1996). Estes sítios são de dois tipos: tetraédrico (sítio A) e octaédrico (sítio B). No sítio tetraédrico o íon metálico está localizado no centro de um tetraedro cujos vértices estão ocupados por íons de oxigênio. No sítio octaédrico o íon metálico se encontra no centro de um octaedro cujos vértices estão preenchidos por átomos de oxigênio. Na Figura 10a é mostrada a célula da magnetita, na Figura 10b são mostrados os sítios tetraédricos e octaédricos. Estruturalmente, tem fórmula geral dada por (A)(B)₂O₄ e sua célula unitária contém 8 unidades moleculares resultando na fórmula A₈B₁₆O₃₂, a qual pode ser imaginada como tendo sido gerada pelo empilhamento de planos compactos de íons O²⁻

ao longo do eixo. Possui 64 sítios tetraédricos (A) e 32 sítios octaédricos (B) dos quais são ocupados 1/8 dos sítios A e 1/2 dos sítios B. Desta forma, a célula unitária contém 8 íons Fe^{3+} e sítios tetraédricos, 8 íons Fe^{3+} em sítios octaédricos, 8 íons Fe^{2+} em sítios octaédricos e 32 oxigênios (Mathew e Juang, 2007).



Figuras 10a e 10b. Célula unitária da magnetita indicando ligações iônicas. Sítios tetraédrico A octaédrico B, a magnetita possui 8A e 16B ocupados por íons metálicos (Mathew e Juang, 2007).

Resumidamente, observando fórmula geral $(A)(B)_2O_4$, onde: A representa cátions que ocupam posições tetraédricas e B cátions que ocupam posições octaédricas, os cátions bivalentes podem ocupar a posição A e cátions trivalentes podem ocupar a posição B, formando assim o que se denominou anteriormente de ferrita (Lima, 1999).

A magnetização espontânea é devido à sua estrutura de espinélio inverso como visto em algumas ferritas. Existe uma forte interação de intercâmbio entre os cátions tetraédricos e octaédricos devido à geometria dos orbitais envolvidos, que podem ser interações do tipo A-O-B ou interações B-O-B. Interações do tipo A-O-B com ângulos próximos de 135° são dominantes na estrutura de espinélio inverso, levando a uma magnetização de saturação, na temperatura 0K. Esta magnetização depende somente dos íons Fe^{2+} , já que os spins dos cátions Fe^{3+} coordenados octaedricamente se cancelam com os spins do Fe^{3+} do sítio tetraédrico por serem antiparalelos. Cada elétron desemparelhado dos íons Fe^{2+} produz um momento magnético. O fator crítico é o arranjo dos momentos de spin de todos os íons Fe, como representado na Tabela 3 (Harris, 2002).

Tabela 3. Distribuição de momentos magnéticos de spin para os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} em uma célula unitária da magnetita (Fe_3O_4) (Callister e Rethwisch, 2016).

Cátion	Sítio octaédrico da rede (B)	Sítio tetraédrico da rede (A)	Momento magnético resultante
Fe^{3+}	↑↑↑↑ ↑↑↑↑	↓↓↓↓ ↓↓↓↓	Cancelamento completo
Fe^{2+}	↑↑↑↑ ↑↑↑↑	-	↑↑↑↑ ↑↑↑↑

A superfície da magnetita tem átomos de ferro que não estão ligados aos átomos de oxigênio e podem agir como ácidos de Lewis, coordenando as moléculas que podem doar par de elétrons (bases de Lewis). Em sistemas aquosos, os átomos de ferro coordenam-se com moléculas de água, que se dissociam deixando a superfície do óxido de ferro funcionalizada com grupos hidroxila, que podem reagir com ácidos ou bases devido seu caráter anfótero. A superfície da magnetita pode ser positiva ou negativa em dispersões aquosas dependendo do pH da solução. O pH no qual a superfície tem o mesmo número de cargas positivas e negativas é o chamado ponto isoelétrico, com valor de 6,8 para a magnetita. A magnetita nanoparticulada pode ser estabilizada por estabilização estérica ou por modificação do ponto isoelétrico com revestimentos diversos como, por exemplo, a sílica. A estabilização é necessária para a obtenção de ferrofluidos estáveis contra agregação na presença de campo magnético (Harris, 2002).

2.8. Síntese de Óxidos Magnéticos

A síntese de nanopartículas com propriedades magnéticas, tamanho, formas e estabilidade físico-química controladas em um determinado meio tem sido um desafio científico e tecnológico. Encontra-se na literatura uma vasta gama de trabalhos referentes à síntese de nanopartículas magnéticas por diversos métodos. Entre as rotas sintéticas mais conhecidas estão os métodos de coprecipitação, decomposição térmica, microemulsão, síntese hidrotérmica e procedimentos mais elaborados como métodos sol-gel, *gas-condensation* e *aerosol reduction*. No entanto esses três últimos não permitem um controle das propriedades morfológicas tão boas quanto às rotas sintéticas

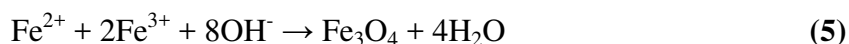
úmidas mais conhecidas (Tabela 4) (Laurent et al., 2008).

Tabela 4. Comparação entre os métodos de síntese de nanopartículas mais conhecidos.

Método	Síntese	T (°C)	Tempo	Solvente	Distribuição de tamanho	Controle de forma
Coprecipitação	Muito simples: condição ambiente	20-90	Minutos	Água	Relativamente estreita	Moderado
Decomposição térmica	Complicado: atmosfera inerte	100-320	Horas/Dias	Orgânico	Muito estreita	Muito bom
Microemulsão	Complicado: condições ambientes	20-50	Horas	Orgânico/água	Relativamente estreita	Bom
Síntese hidrotérmica	Simple: Altas pressões	220	Horas/Dias	Água-etanol	Muito estreita	Bom

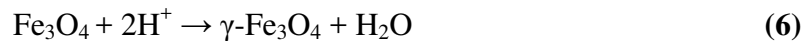
Importantes propriedades magnéticas das partículas, que influenciam bastante no seu comportamento e definem sua aplicação, são diretamente afetadas por alguns parâmetros como o tamanho, a morfologia e a uniformidade dos grãos e devem ser controlados durante a síntese. A determinação de condições experimentais que levem a obtenção de partículas com um controle dos parâmetros citados não é simples e tem sido um desafio para a pesquisa de partículas magnéticas (Gupta e Gupta, 2005).

O método de síntese da magnetita mais utilizado é o da coprecipitação de sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} com uma proporção estequiométrica de 2:1 na presença de base forte, devido à simplicidade e eficiência da técnica, pois desta forma é possível controlar o tamanho e morfologia dos cristais. É um método bastante simples e eficiente para obter partículas com largo espectro de tamanho (5-180 nm). A formação da magnetita pode ser descrita pela Reação (5) (Laurent et al., 2008):



A precipitação completa ocorre em pH entre 8 e 14, com razão molar Fe^{2+}/Fe^{3+} igual 0,5, em ambiente não oxidante. Em presença de oxigênio a magnetita pode sofrer

oxidação sendo transformada em maghemita ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$). Além da oxidação em meio oxidante, mecanismos associados à transferência de íons ou elétrons dependentes do pH da suspensão podem ser responsáveis pela transformação de magnetita em maghemita. Por exemplo, em meios ácidos e anaeróbicos, os íons Fe^{2+} da superfície das partículas são desorvidos, formando complexos hexa-água em solução, conforme a Reação (6). Em meio básico a oxidação da magnetita envolve a oxidação-redução da superfície (Gupta e Gupta, 2005).



O processo de coprecipitação apresenta um grande número de vantagens como homogeneidade química, baixas temperaturas de reação e sinterização, obtenção de partículas finas, produtos com boa reatividade e uniformidade, pouca aglomeração, tempo de reação relativamente pequeno, baixo custo, possibilidade de processamento em grande escala, além da possibilidade de obtenção de uma grande quantidade de partículas (Gupta e Gupta, 2005; Tarat et al., 2005).

O crescimento dos cristais é determinado por fatores cinéticos que dificultam o controle da distribuição de tamanho. O processo ocorre em duas etapas: a nucleação e o subsequente crescimento das partículas. A nucleação é um processo rápido que ocorre quando a concentração dos íons alcança uma supersaturação crítica. Posteriormente, ocorre o crescimento lento dos núcleos por difusão na superfície dos cristais. As taxas relativas de nucleação e crescimento das partículas controlam o tamanho e a polidispersão das partículas. Quando o processo de nucleação predomina são obtidas partículas pequenas em grande quantidade, porém, se o processo de crescimento for predominante, será obtido um pequeno número de partículas com grande tamanho. As propriedades como natureza, homogeneidade, tamanho, comportamento magnético e energia superficial das partículas são afetadas pelas condições nas quais as partículas são formadas, sendo necessário o controle de alguns parâmetros da síntese, tais como pH final da solução de precipitação, ordem de adição dos reagentes, concentração e razão molar dos íons, temperaturas de precipitação e velocidade de agitação (Gupta e Gupta, 2005; Laurent et al., 2008).

Jolivet et al. (1992) reportaram que a obtenção de magnetita com alto grau de pureza é diretamente influenciada pela razão estequiométrica dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . A fórmula da magnetita $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ mostra que são necessários dois mols de íons Fe^{3+} para cada mol de íon Fe^{2+} , porém a alta instabilidade dos íons Fe^{2+} diminui a concentração deste durante o processo de síntese. Os autores estudaram a influência da razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e obtiveram magnetita estequiométrica com partículas homogêneas em tamanho e composição quando esta razão foi igual a 0,5. Quando esta razão foi em torno de 0,3 obtiveram-se duas fases distintas, uma de oxi-hidróxido e outra constituída de magnetita não estequiométrica. Já pequenos valores da razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ levaram a formação de goetita. Já Harris (2002) sugere o uso de uma quantidade maior de Fe^{2+} para manter a estequiometria final, quando síntese é realizada em meio livre de oxigênio.

A velocidade de agitação e a ordem de adição dos reagentes também influenciam as propriedades do produto obtido. Estudos mostram que a base deve ser adicionada a uma solução que contém os íons férrico e ferroso até que a solução atinja pH entre 9 e 14. A taxa de adição deve ser rápida, entre 1 e 2 segundos, para impedir que sejam criadas regiões não homogêneas e de espécies de óxido de ferro hidratadas, levando à obtenção de óxidos de ferro não magnéticos. A relação do produto obtido com a concentração dos íons na solução inicial ainda não é muito bem definida, porém alguns estudos mostram que uma concentração muito alta dos reagentes impede que a água participe da hidrólise, limitando a mobilidade dos íons ferro e, como consequência, limitando também a policondensação das partículas (Babes et al., 1999).

As propriedades magnéticas e cristalinas do produto da síntese são influenciadas pela natureza da base utilizada, óxidos de ferro magnéticos são formados quando bases muito fortes são utilizadas, como hidróxido de potássio e hidróxido de sódio. A magnetização de saturação é maior quando é utilizado o hidróxido de amônio se comparada com a magnetização de saturação das magnetitas obtidas em sínteses com hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio (Laurent et al., 2008).

A faixa de pH ideal para produzir óxidos de ferro magnéticos está entre 8,5 e 12, no entanto é necessário observar os valores, pois bases fortes podem levar, no processo

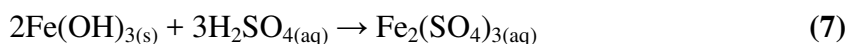
de adição a mistura, a um pH próximo a 14, criando complexos de ferro hidratados que não são capazes de formar magnetita (Gribanov et al., 1999).

O efeito da temperatura sobre a formação da magnetita está fundamentado na teoria da nucleação e crescimento das partículas. Alguns trabalhos investigam a influência da temperatura no tempo de formação das partículas e mostram que altas temperaturas levam à formação mais rápida das espécies magnéticas. A temperatura usada na síntese não pode ser maior que 70°C, uma vez que acima desta temperatura a formação de magnetita fica prejudicada, obtendo-se produtos com menor grau de pureza (Sun e Zeng, 2002; Laurent et al., 2008).

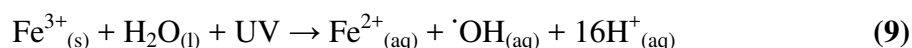
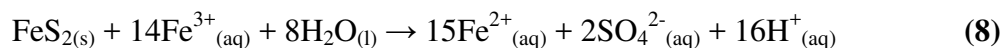
Alguns métodos alternativos de coprecipitação também têm sido explorados na busca de melhorias das propriedades das nanopartículas. Um dos métodos consiste da preparação de solução aquosa de íons ferrosos que são parcialmente oxidados por diferentes tipos de agentes oxidantes. Usando este método foram obtidas partículas esféricas com diâmetro entre 30 e 100 nm a partir de íons Fe^{2+} , hidróxido e íons nitrato como agente oxidante (Laurent et al., 2008).

Outra variação do método de coprecipitação é obtida utilizando soluções de íons Fe^{3+} e agentes redutores. Partículas com tamanho médio de 10 nm puderam ser preparadas através deste método, utilizando soluções de cloreto férrico e sulfito de sódio em meio básico (Sun e Zeng, 2002).

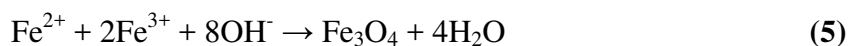
Estudos de Silva (2010) demonstraram a preparação da magnetita através de uma solução de sulfato férrico-ferrosa preparada através do sólido formado após a precipitação seletiva dos íons presentes na DAM. A solução de sulfato férrico obtida a partir da dissolução do lodo férrico purificado com ácido sulfúrico foi percolada em um leito de pirita, sob radiação ultravioleta (UV), até que o teor de íons ferrosos atingisse uma concentração aproximadamente de 80% com posterior alcalinização até a formação dos primeiros cristais de magnetita. A solução precursora da magnetita pode ser preparada pela dissolução do lodo férrico com ácido sulfúrico, formando sulfato férrico segundo a Reação (7):



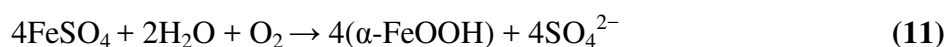
A partir da solução de sulfato férrico, deve-se converter parte do Fe^{3+} em Fe^{2+} . A redução do ferro pode ser realizada pela reação do Fe^{3+} em solução aquosa com a pirita (FeS_2) Reação (8), Fe metálico (Fe^0) ou pela incidência de radiação UV conforme a Reação (9) (Gammons, 2008; Vigânico et al., 2009).

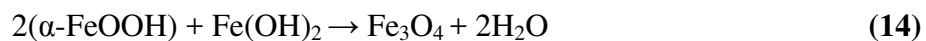


Atingida a relação estequiométrica $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ igual a 2:1 adiciona-se hidróxido de sódio para que ocorra a formação dos cristais de magnetita por coprecipitação dos íons férricos e ferrosos conforme a Reação (5) anteriormente descrita (Wei et al., 2007; Cornell e Schwertmann, 2000).



Suppiah e Hamid (2016) estudaram o mecanismo do crescimento dos cristais de magnetita controlando as alterações físico-químicas da solução por meio de uma análise da curva de titulação do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ com uma solução padrão de 0,45 M de NaOH. Dois pontos de inflexão foram observados (em pH 4 e outro em pH 10), sugerindo que a hidrólise do sulfato ferroso heptahidratado forme nanopartículas de magnetita e que ocorra via controle cinético. Existe um aumento acentuado de pH imediatamente após a adição de NaOH, o que sugere uma primeira mudança de equilíbrio de fase. Este primeiro ponto de inflexão representado na curva de titulação ocorre a partir da hidrólise parcial do sulfato ferroso heptahidratado formando a goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), o FeSO_4 promove o crescimento das partículas de goetita em pH 4 conforme a Reação (11) (Cornell e Schwertmann, 1996; Tabokova, 1992). Os mecanismos de formação de magnetita, a partir da melanterita, foram determinados como segue.





O FeSO_4 desprotona continuamente fornecendo Fe^{2+} e com a adição de íons hidroxila (OH^-) provenientes do NaOH forma-se hidróxido de ferro II ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), como é mostrado na Reação (13). A goetita formada anteriormente serve como um modelo de crescimento de cristal. O processo continua com a adição de íons hidróxido até a proporção de $[\text{FeSO}_4]/[\text{NaOH}]$ atingir 0,5 formado assim as nanopartículas de magnetita até a curva de titulação atingir pH 10. As partículas de magnetita continuarão agregando-se, com excesso da oferta de íons hidroxila, até a finalização em pH 12. (Tabokova, 1992; Olowe, 1994).

Na Tabela 5 são mostrados alguns trabalhos nestas últimas duas décadas encontrados na literatura focados na síntese de óxidos magnéticos.

Tabela 5. Algumas pesquisas relacionadas à produção de óxidos magnéticos.

Autores	Pesquisa	Fonte de Fe
Schneider et al., 2017	Síntese de nanopartículas com auxílio de micro-ondas com processamento mínimo de amostra	Fe(C ₅ H ₇ O ₂) ₃ ou Tris(acetilacetionato) de ferro(III)
Nguyen e Kyo-Seon, 2016	Síntese de nanopartículas de magnetita monodispersas para tratamentos com hipertermia.	FeCl ₃ .6H ₂ O
Zawar et al., 2016	Correlação entre o tamanho de partícula e as características da ferrita ZnFe ₂ O ₄ substituída por Mn.	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O e Zn(NO ₃) ₃ .6H ₂ O
Rekhila, 2016	Síntese e caracterização do espinélio ZnFe ₂ O ₄ e aplicação à redução do íon cromato sob luz visível.	Fe(NO ₃) ₃
Rajput, 2016	Síntese de nanopartículas de magnetita aplicada à remoção de Pb ²⁺ e Cr ⁶⁺ de águas residuais.	FeCl ₃ .6H ₂ O
Khalil, 2015	Coprecipitação em solução aquosa e síntese de nanopartículas de magnetita usando sais de ferro (III) como precursores	FeCl ₃ .6H ₂ O e Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O
Sutka et al., 2014	Precipitação e síntese de nanotubos de magnetita.	FeCl ₃ .6H ₂ O
Morel et al., 2013	Síntese e caracterização de nanopartículas de magnetita usando o mineral magnetita.	Minério de magnetita
Ahmed et al., 2013	Magnetita e hematita nanoparticuladas preparadas através de métodos verdes para remoção de metais pesados.	Fe(NO ₃) ₃ e FeSO ₄
Petcharoen e Sirivat, 2012	Síntese e caracterização de nanopartículas de magnetita via método de coprecipitação química.	FeCl ₂ .4H ₂ O
Almeida et al., 2012	Precipitação seletiva do lodo e produção de partículas de magnetita obtidas pela recuperação de Fe.	DAM
Wu et al., 2011	Síntese de nanopartículas de magnetita através da coprecipitação química assistida por ultrassom.	Rejeitos de minério de ferro
Herrera et al., 2007	Síntese de ferritas juntamente com o tratamento da drenagem ácida e caracterização do lodo formado.	DAM
Jolivet et al., 2004	Modelagem do tamanho de nanopartículas de óxidos precipitados em meio aquoso.	Fe(NO ₃) ₃ e FeCl ₂
Rabelo et al., 2001	Preparação de magnetita nanoparticulada sobre um suporte polimérico.	FeSO ₄

Pode-se observar que alguns trabalhos na literatura demonstram que é possível utilizar como fonte geradora a DAM para produzir óxidos magnéticos com valor agregado (Wei et al., 2005; Almeida et al., 2012; Kefeni et al., 2015). No entanto, esses estudos foram realizados diretamente com a drenagem ácida. Neste estudo, o foco está na produção de óxidos magnéticos de maior pureza. A concepção já inicia com o uso de um concentrado de pirita proveniente de rejeitos da mineração do carvão, material teoricamente com um menor teor de impurezas que o rejeito bruto. Ainda, o processo de purificação através da cristalização do ferro na forma de sulfato ferroso heptahidratado foi investigado como forma de purificação para se chegar a óxidos ferromagnéticos de boa qualidade. Assim o trabalho experimental deste estudo tem como foco justamente o aproveitamento de rejeitos com teor elevado de pirita, que podem ser lixiviados de forma controlada, para serem convertidos em óxidos magnéticos com uma relativa facilidade e com rendimentos consideráveis.

A importância dessa linha de pesquisa mundial é que a magnetita nanoparticulada, por suas propriedades magnéticas, encontra aplicações na produção de ferrofluidos (Love et al., 2005), como suporte magnético (Chakraborty, 1999), agente de contraste em medicina (Kim et al., 2003), armazenamento de dados (Jian-Gang, 2003), hipertermia magnética (Tartaj et al., 2003), transporte de fármacos (Sun, 2008) e como material adsorvente para tratamento de efluentes líquidos (Kumari, 2015).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais empregados no presente trabalho descrevendo informações sobre a matéria prima, amostragem, equipamentos e reagentes utilizados. Também descreve a metodologia experimental para a produção e caracterização do concentrado de pirita, precipitação de sulfato ferroso e síntese dos óxidos magnéticos. Um diagrama geral com o plano experimental desde a caracterização da matéria prima até a avaliação técnica e econômica do processo é apresentado na Figura 11.

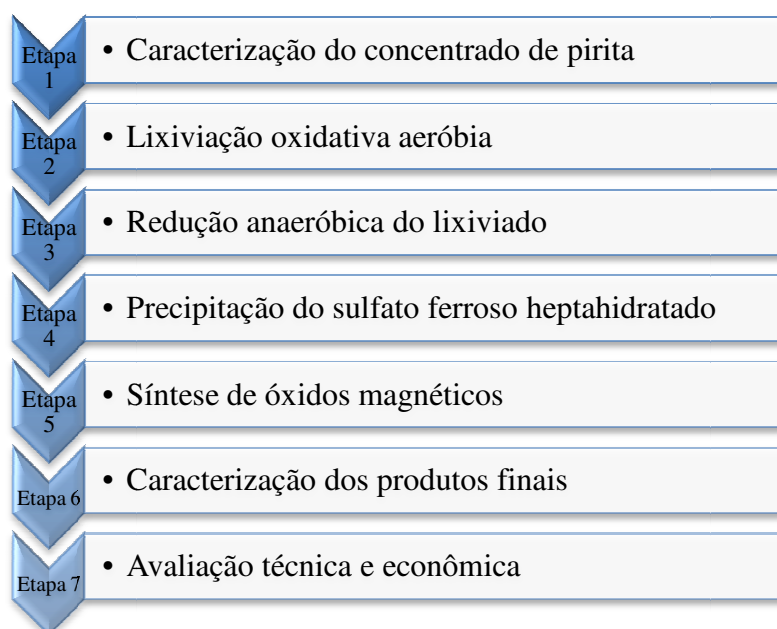


Figura 11. Diagrama do plano experimental.

3.1. Materiais

3.1.1. Coleta e Caracterização da Amostra do Concentrado de Pirita

A matéria-prima utilizada para o desenvolvimento deste trabalho foi uma amostra de concentrado de pirita fornecida pela empresa Carbonífera do Cambuí LTDA, situada no município de Figueira, nordeste do Estado do Paraná, no domínio da Bacia Sedimentar do Paraná.

Dentre as unidades geológicas que ocorrem na área de Figueira, a Formação Rio Bonito destaca-se por conter camadas de carvão. A estratigrafia desta unidade constitui-se de uma porção basal arenosa; uma intermediária, que compreende siltitos e folhelhos intercalados com camadas de arenitos e leitos de rochas calcárias; e uma camada superior, constituída por arenitos intercalados com leitos de argila e folhelhos carbonosos, onde estão localizados leitos de carvão, que são explorados economicamente (Schneider et al., 1974).

A pirita foi concentrada a partir do refugo do beneficiamento gravimétrico de carvão por jigagem com granulometria grosseira (100% abaixo de 50 mm) e com especificação de no mínimo 50%, de FeS₂. O material foi quarteado e utilizado no processo de lixiviação, na mesma granulometria em que foi fornecido. A amostra passou por um processo de cominuição somente para os estudos de caracterização. A amostragem foi efetuada seguindo os procedimentos preconizados pela NBR 248 (ABNT, 2004).

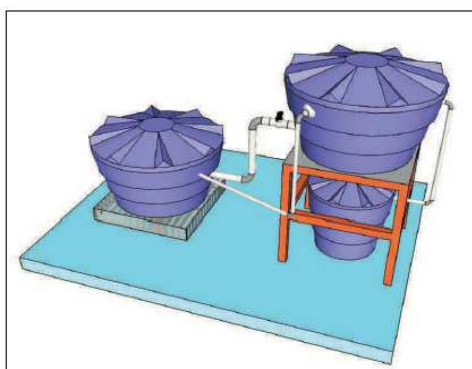
As técnicas para a caracterização química e mineralógica incluíram análise imediata (teor de cinzas, matéria volátil e carbono fixo), formas de enxofre (total, pirítico, sulfático e orgânico), difração de Raios-X (DRX), fluorescência de Raios-X (FRX) e abertura de amostra por digestão ácida em forno de micro-ondas seguido de análise química elementar por espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e espectroscopia de emissão ótica (ICP-OES).

3.1.2. Planta Piloto de Lixiviação

Utilizou-se o modelo de lixiviação em reator de leito empacotado com recirculação do lixiviado proposto por Vigânico (2014) e Colling (2014). A Planta Piloto estava localizada no Centro de Tecnologia da UFRGS. A mesma era composta por dois reservatórios de polietileno de capacidade de 500 L cada um, denominados de reservatório superior e inferior. O reservatório superior foi devidamente preenchido com a amostra do concentrado de pirita. O reservatório inferior armazenava o lixiviado, o qual era bombeado novamente para o reservatório superior, mantendo o circuito fechado. Utilizaram-se 300 kg de concentrado de pirita e 300 L de água de

abastecimento público. Um terceiro reservatório, com 150 L de capacidade, situado abaixo do reservatório superior, foi mantido para fins de segurança, caso o lixiviado extravasasse indevidamente em decorrência de algum tipo de entupimento no leito do concentrado de pirita.

O funcionamento da unidade piloto foi promovido por meio da recirculação direta da solução do reservatório inferior (sempre lacrado) para o reservatório superior (aberto apenas na operação de oxidação). Empregou-se, para a recirculação, no reservatório inferior, uma moto bomba submersa resistente à acidez. Esta solução, denominada lixiviado ou lixívia, foi conduzida pelo leito do reservatório superior de forma a proporcionar a oxidação da pirita, retornando ao reservatório inferior. Acoplou-se uma tela de polietileno na saída do reservatório superior para a retenção de partículas. As configurações de montagem da planta piloto estão representadas nas Figuras 12a e 12b respectivamente.



(a)



(b)

Figuras 12a e 12b. (a) Representação esquemática da unidade piloto de lixiviação (Adaptado de Vigânico, 2014; e Colling 2014) e (b) Instalações da Planta Piloto de lixiviação do Centro de Tecnologia da UFRGS (Foto do autor, 2015).

3.1.3. Água e Reagentes

A água utilizada no processo de lixiviação foi de abastecimento público provida pelo Departamento Municipal de Água e Esgotos (DMAE) do município de Porto Alegre, RS. A água empregada no preparo das soluções e nos processos de coprecipitação foi obtida do purificador por osmose reversa no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da UFRGS.

Os reagentes de grau analítico (P.A.) utilizados durante este estudo foram:

- Agente redutor: Cloreto Estanho II (marca Dinâmica);
- Agente alcalinizante: Hidróxido de Sódio (marca Nuclear);
- Agentes acidificantes: Ácido Sulfúrico (marca Dinâmica), Ácido Clorídrico (marca Anidrol) e Ácido Fosfórico (marca Neon);
- Solvente: etanol (marca Anidrol);
- Reagentes com elevado grau de pureza: Magnetita (óxido de ferro II e III) (marca Aldrich), Sulfato Ferroso Heptahidratado (marca Merck);
- Demais reagentes: Bicromato de Potássio (marca Nuclear), Cloreto de Mercúrio II (marca Qhemis), Clorato de Sódio (marca Qhemis) e Difenilaminosulfonato de Sódio (marca Neon)

Além dos reagentes mencionados, também foi utilizado etanol de posto de combustíveis adquirido no Bairro Agronomia, município de Porto Alegre (RS).

3.1.4. Equipamentos

Os equipamentos utilizados para a preparação e caracterização da matéria prima e dos produtos finais neste estudo estão listados na Tabela 6.

Tabela 6. Equipamentos que foram empregados no presente trabalho.

Equipamento	Marca	Modelo
pH-metro	Digimed	DMPH-2
Espectrofotômetro de absorção atômica	Varian	AA240 FS
Cromatógrafo iônico	Metrohm	Modular IC System
Chapa de aquecimento	Jung	400
Balança analítica	Bioscale	-
Agitador magnético	Tecnal	E085
Centrífuga	Fanen	Baby I206BL
Estufa	De Leo	009
Forno Mufla	Quimis	-
Bomba a vácuo	Daa-Bumb	914
Bomba submersa	SarloBetter	SB 2000
Osiose reversa	Mac Clean	90APGE BUBE
Microscópio eletrônico de varredura	Tescan	Vega 3
Analisador de enxofre	Leco	S-144DR
Analisador CHNS	Elementar	Vario Macro
Granulômetro a laser	Cilas	1190
Moinho planetário	Fritsc	Pulverisette5
Termobalança	Netzsch	SAT 409
Difratômetro de Raios-X	Siemens	D5000
Espectrômetro de fluorescência de Raios-X	Panalytical	Mini Pal4
ICP-MS	Perkin Elmer Sciex	Elan DRC 1006 II
ICP-OES	Perkin Elmer Sciex	Optima 4300 DV

3.2. Métodos

3.2.1. Operações nas Unidades Piloto

As operações de oxidação aeróbia e posterior redução anaeróbia na unidade piloto de lixiviação ocorreram de formas contínuas e em circuito fechado. Semanalmente os lixiviados foram analisados em relação aos seguintes parâmetros: pH, Eh, temperatura, concentração de ferro nas formas Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{Total} . Ao final dos processos, além dos parâmetros de rotina já mencionados, os lixiviados foram analisados em relação às concentrações de: Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Zn, sulfatos e acidez.

Lixiviação oxidativa aeróbica

A lixiviação oxidativa aeróbica foi realizada com o reservatório superior aberto, pois a presença de oxigênio é fundamental no processo de oxidação da pirita. Após o bombeamento, o lixiviado foi gotejado sobre o concentrado de pirita através de um sistema de chuveiro quadrangular e, logo depois de percolar sobre o material, o mesmo escoava por um cano à caixa inferior. Bombeou-se o lixiviado continuamente para a caixa superior, mantendo o sistema em circuito fechado. A vazão de recirculação foi de aproximadamente 900 L/h. Quando a lixívia atingiu a concentração de aproximadamente 55 g/L de ferro total, denotando uma condição de equilíbrio após 9 semanas, o processo foi encerrado com um total de 152 L de lixiviado no tanque inferior. Não houve reposição de água de abastecimento no sistema, mesmo após a constatação de perdas de volume devido à evaporação natural, pois a concentração da lixívia é benéfica para a operação de oxidação.

Redução anaeróbica do lixiviado

A redução do ferro presente no lixiviado foi iniciada logo após o término da operação de lixiviação em ambiente oxidante. Bombeou-se 60 L de lixiviado para o tanque superior fazendo com que os espaços vazios do concentrado de pirita fossem preenchidos pelo líquido. Depois o sistema foi fechado fazendo com que não ocorresse circulação entre os tanques superior e inferior. O tanque foi lacrado evitando assim a entrada de ar, condição necessária ao meio para o processo de redução dos íons férricos a ferrosos descrito pela Reação (2). O objetivo foi inibir a Reação (3), reduzindo o consumo de oxigênio, propiciada pela ação bacteriana. Quando o lixiviado atingiu a concentração de aproximadamente 77 g/L de ferro total e uma condição de equilíbrio após 6 semanas, o processo foi encerrado com um total de 55 L de lixiviado extraídos do tanque superior.

3.2.2. Produção de Sulfato Ferroso Heptahidratado

A produção de sulfato ferroso heptahidratado seguiu os procedimentos desenvolvidos por Vigânico (2014). Após o lixiviado passar pelo processo de redução durante 6 semanas em ambiente anaeróbico, foi possível precipitar o sulfato ferroso que se formou nesse processo através da adição de etanol absoluto, explorando a baixa solubilidade do sulfato ferroso na mistura água-etanol (Ohlweiler, 1980). Esta operação é seletiva e os cristais de melanterita serviram como precursores na síntese da magnetita.

Para verificar a proporção em que se obtém a melhor produção de sulfato ferroso, foram feitas 9 diferentes dosagens de lixiviado e etanol. Empregou-se etanol absoluto P.A (99,5%) e etanol de posto de combustível (~95%). As dosagens utilizadas, em termos de relação volumétrica lixiviado:etanol, para os dois tipos de solventes foram: 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 (1:1), 4:6, 3:7, 2:8 e 1:9. O intuito foi verificar a melhor relação para a recuperação do ferro na forma de sulfato ferroso. A mistura foi agitada manualmente para aumentar a velocidade de precipitação do sulfato ferroso. Após a precipitação, os cristais do sal foram filtrados com o auxílio de funil de Büchner, lavados duas vezes com os respectivos solventes, secos à temperatura ambiente e posteriormente pesados. Cada condição foi realizada em triplicata. O etanol residual foi separado para posterior reciclagem junto ao Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos (CGTRQ) da UFRGS.

O cálculo da recuperação de ferro foi feito analisando a massa de sulfato ferroso que foi precipitada em cada proporção. Pela fórmula química do mineral melanterita, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sabe-se que a quantidade teórica de ferro, em massa, é 20,1 % do cristal. Pelo balanço de massa e a estequiometria, foi possível saber também a quantidade de ferro que precipitou. A partir da melhor relação entre o lixiviado e o etanol, levando em conta a recuperação de ferro na forma de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e a cor dos cristais nos dois tipos de solventes, foi escolhido a melhor proporção e etanol a ser adotada durante este trabalho.

Os procedimentos realizados para avaliar a qualidade do sulfato ferroso cristalizado foram: análise mineralógica por difração de Raios-X (DRX) bem como análise elementar por fluorescência de Raios-X (FRX), espectroscopia de massas com

plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e por espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), quantificando os seguintes elementos: Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Si e Zn.

3.2.3. Produção dos Óxidos Magnéticos

Os cristais dos óxidos magnéticos foram sintetizados de duas maneiras diferentes. O intuito foi averiguar as propriedades granulométricas, químicas e magnéticas do sólido obtido em cada situação. As rotas partiram de uma amostra de lixiviado reduzido rico em íons ferrosos obtido diretamente da unidade piloto de lixiviação do concentrado de pirita.

A primeira rota foi pela precipitação direta do lixiviado reduzido pelo simples ajuste do pH do meio para a faixa alcalina. A segunda rota fez-se o uso da dissolução dos cristais de sulfato ferroso heptahidratado em água deionizada para a síntese dos óxidos magnéticos também em meio alcalino. As condições empregadas na síntese foram adaptadas dos métodos descritos por Wei et al. (2007), Cornell e Schwertmann (1996) e Tabokova (1992), descartando o uso de radiação ultravioleta (UV), pois o lixiviado já se encontrava em uma concentração quase total na forma reduzida após a etapa anaeróbica (predominância dos íons Fe^{2+} em relação aos íons Fe^{3+}).

3.2.3.1. Produção de Ferritas - Precipitação Direta do Lixiviado Reduzido

Um volume de 300 mL do lixiviado reduzido rico em íons ferrosos foi ajustado para pH 10,5 pela adição de 150 mL de NaOH 4,0 M. O procedimento foi realizado gota a gota com o auxílio de um agitador magnético. O processo de cristalização levou 4 dias, sob controle diário de pH. Depois de transcorrido o tempo reacional preconizado, foi realizada a separação em centrífuga a 200 RPM durante 3 minutos. Seguiram-se três ciclos de lavagem, com 100 mL de água deionizada no mesmo pH da solução final (ajustado com NaOH), para retirada dos contaminantes que por ventura estivessem sido inseridos no produto final, provenientes do lixiviado reduzido. O sólido obtido foi seco

à temperatura ambiente, pesado, acondicionado em frasco âmbar e encaminhado à caracterização.

Os seguintes ensaios de caracterização física e química foram realizados: análise granulométrica por difração de raios laser, análise mineralógica por DRX, análise elementar via ICP-MS e ICP-OES, análise morfológica e elementar por microscopia eletrônica de varredura e microsonda (MEV-EDS) e análise das propriedades magnéticas (magnetômetro de amostra vibrante - VSM).

3.2.3.2. Produção de Magnetita - A partir da Dissolução da Melanterita

Foram solubilizadas diferentes quantidades $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (melanterita), obtida através da precipitação do sulfato ferroso com etanol (P.A.), em volumes proporcionais de água deionizada. Após a dissolução da melanterita, adicionou-se NaOH 4,0 M até pH 10,5. O procedimento foi realizado também gota a gota, sob agitação mecânica a 370 RPM. O processo de cristalização levou 4 dias com controle diário de pH. Os estudos foram conduzidos com massas de 70, 140, 350 e 700 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; dissolvidas em 1, 2, 5 e 10 L de água deionizada; e depois ajustados os pHs com 125, 250, 625 e 1250 mL de agente alcalinizante, respectivamente. O objetivo foi averiguar a produção em função do volume do sistema. Depois de transcorrido o tempo reacional, as partículas de magnetita formadas foram separadas dos sobrenadantes em funil Büchner e passaram pelo mesmo procedimento de lavagem efetuado na síntese das ferritas.

Os cristais de magnetita obtidos, depois de secos à temperatura ambiente, foram acondicionados e posteriormente encaminhados para ensaios de caracterização química e física que incluíram: análise granulométrica por difração de raios laser, análise mineralógica por DRX, análise elementar e via ICP-MS e ICP-OES, análise morfológica e elementar por microscopia eletrônica de varredura e microsonda (MEV-EDS) e análise das propriedades magnéticas (magnetômetro de amostra vibrante - VSM).

3.2.4. Técnicas Analíticas Empregadas

As técnicas analíticas empregadas no presente trabalho foram:

Análise Granulométrica por Peneiramento

A análise granulométrica do concentrado de pirita foi realizada no LTM da UFRGS por peneiramento de acordo com a norma NBR 248 (ABNT, 2003). Para a execução dos ensaios, empregou-se um conjunto de peneiras (50,8 mm, 19,0 mm e 2,0 mm) em uma mesa vibratória marca Bertel. Dessa maneira, foram obtidas as massas retidas e acumuladas e, respectivamente, as porcentagens retidas e passantes em cada peneira.

Análise Imediata e de Umidade

A análise imediata tem o objetivo quantificar o teor de cinzas, matéria volátil e carbono fixo contidos na amostra de carvão e/ou rejeitos. Queimou-se 1,0 g de amostra, durante 1 h, a 800 °C conforme NBR 8289 (ABNT, 1983a). A análise do teor de matéria volátil foi realizada pela exposição de 1,0 g de amostra, durante 7 minutos, a 950 °C, conforme a norma NBR 8290 (ABNT, 1983b). O teor de carbono fixo foi calculado, subtraindo-se de cem a soma das porcentagens de cinzas e materiais voláteis em base seca de acordo com a NBR 8293 (ABNT, 1983d). As análises dos teores de cinzas e matéria volátil do concentrado de pirita foram realizadas em um forno mufla marca Jung modelo 2310 no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) da UFRGS.

Os valores dos teores de cinzas, matéria volátil e carbono fixo foram corrigidos pela análise do teor de umidade. A análise do teor de umidade da amostra do concentrado de pirita foi realizada em um forno marca De Leo modelo 2310 no LTM da UFRGS. O procedimento consistiu na secagem de 1,0 g de amostra a 110°C em estufa por 1 h, conforme a NBR 8293 (ABNT, 1983c).

Formas de Enxofre

A determinação do enxofre total (S_{total}) do concentrado de pirita foi efetuada pela

combustão da amostra com detecção por infravermelho no equipamento Elementar Vario Macro, seguindo a metodologia D 5373 (ASTM, 2002) no LAPROM da UFRGS. As formas de enxofre sulfático ($S_{\text{sulfático}}$) e pirítico ($S_{\text{pirítico}}$) foram determinadas por procedimentos titulométricos (ISO 157, 1996). O teor de enxofre sulfático da amostra foi obtido pela extração em solução diluída de ácido clorídrico, uma vez que a forma orgânica e pirítica são insolúveis, não reagindo com o diluente. Posteriormente, o enxofre pirítico foi determinado pela sua extração em solução de ácido nítrico diluído. As análises das formas de enxofre sulfático e pirítico foram realizadas no LTM da UFRGS. A forma orgânica do enxofre foi determinada por diferença, entre os teores $S_{\text{sulfático}}$ e $S_{\text{pirítico}}$ do teor de S_{total} .

Análise por Via Úmida de Fe^{Total} , Fe^{3+} e Fe^{+2}

A análises por via úmida dos teores de Fe^{Total} , Fe^{3+} e Fe^{+2} nos lixiviados oxidado e reduzido, ferrita e magnetita foram realizadas conforme Vogel (1981) nas dependências do LTM da UFRGS. Utilizou-se HCl concentrado e uma solução ácida de SnCl_2 15% a quente para abrir as amostras, depois as leituras das concentrações foram executadas por titulometria conforme a literatura.

Cromatografia Iônica

As análises de sulfatos nas amostras finais dos lixiviados oxidado e reduzido foram realizadas em um cromatógrafo iônico marca Metrohn modelo Modular IC System, seguindo os procedimentos descritos em (APHA, 2005), na Empresa Econsulting LTDA, no município de Viamão, RS.

Espectroscopia de Absorção Atômica

As análises dos metais nas concentrações finais dos lixiviados oxidado e reduzido foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica marca Varian modelo AA240FS, seguindo os procedimentos descritos em (APHA, 2005), na Empresa Econsulting LTDA no município de Viamão, RS.

Difração de Raios-X

Amostras de concentrado de pirita, sulfato ferroso heptahidratado, ferrita e de magnetita foram encaminhadas ao Laboratório de Difractometria de Raios-X do Instituto de Geologia da UFRGS, onde as análises foram efetuadas em um difratômetro marca SIEMENS modelo D5000. Foram utilizadas duas configurações: (a) tubo de ânodo fixo de Cu operando a 40 kV e 35 mA com monocromador curvado no feixe secundário em intervalo de 5 a 100° 2 θ em passo de 0,05°/0,4s utilizando fendas programáveis de divergência e anti-espalhamento de 1° e fenda fixa de recepção de 0,2 mm; e (b) tubo de ânodo fixo de Co operando a 40 kV e 30 mA sem monocromador em intervalo de 5 a 120° 2 θ em passo de 0,05°/0,4s utilizando fendas programáveis de divergência e anti-espalhamento de 1° e fendas fixas de recepção de 0,2; 0,6 e 1,0 mm.

Fluorescência de Raios-X

A amostra do concentrado de pirita foi analisada no espectrômetro de fluorescência de Raios-X marca Panalytical modelo Mini Pal4 do LTM da UFRGS.

Abertura de Amostra por Digestão Ácida com Auxílio de Micro-ondas

A abertura de amostras para análises elementares do concentrado de pirita, sulfato ferroso heptahidratado, ferrita e magnetita foram conduzidas por digestão ácida com o auxílio de forno de micro-ondas marca Ethos 1 modelo Milestone. A extração dos metais foi realizada pelo Método 3052 (USEPA, 1996). Cerca de 1,0 g de amostra foi transferido para os frascos de decomposição. Foram adicionados 6 mL de HNO₃ 14 mol/L e 1 mL de HF 40% (m/v). Após a etapa de decomposição as amostras foram avolumadas a 25 mL com água ultrapura (Milli-Q) em frascos de polipropileno. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas e Ambientais da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

Espectroscopia de massas com plasma indutivamente acoplado

As determinações elementares do sulfato ferroso heptahidratado, ferrita e magnetita via ICP-MS foram feitas em um equipamento marca Perkin Elmer Sciex modelo Elan DRC 106 II equipado com nebulizador concêntrico Meinhard Associates,

câmara de nebulização ciclônica Glass Expansion, e tocha de quartzo com injetor de quartzo (2mmi.d.) no Laboratório de Análises Químicas e Ambientais da UFSM.

Espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado

As determinações elementares do concentrado de pirita, sulfato ferroso heptahidratado, ferrita e magnetita via ICP-OES foram feitas em um equipamento marca Perkin Elmer Sciex Optima modelo 4300 DV com vista axial, injetor de alumina, nebulizador do tipo *cross flow* e câmara de nebulização de duplo passo, resistente a HF, no Laboratório de Análises Químicas e Ambientais da UFSM.

Granulometria por Difração de Raios Laser

As determinações de granulometria das amostras de ferrita e magnetita foram feitas sem a utilização de dispersante em um granulômetro marca Cilas modelo 1190 no LAPROM da UFRGS.

Análise Termogravimétrica

Uma amostra de magnetita foi enviada ao Laboratório de Siderurgia (LASID) da UFRGS para caracterizar a estabilidade térmica através da perda de massa, resultante de possíveis mudanças de fase em função da temperatura. O equipamento empregado foi uma termobalança marca Nietsch modelo STA409. O ensaio foi executado em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 15 °C/min até 600 °C.

Campo Magnético

As medidas de magnetização das amostras ferrita e magnetitas foram realizadas em um *vibrating sample magnetometer* (VSM) marca Micro Sense modelo EZ9, sistema multitarefa utilizado para caracterização magnética de materiais submetidos a campos magnéticos médios, de até 2 T (i.e., 20 kOe) e a variações de temperatura na faixa de 77 a 1000 K situado nas instalações do Laboratório de Magnetismo (LAM) do Instituto de Física da UFRGS.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens utilizando o MEV das amostras de ferrita e magnetita foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura marca Tescan modelo Vega 3 no LAPROM da UFRGS.

3.2.5. Avaliações Técnica e Econômica dos Processos

O desempenho de operação da unidade piloto foi avaliado a partir de um lote de produção de sulfato ferroso e posterior síntese de cristais de óxidos, monitorando os seguintes parâmetros de processo:

- a) massa de material produzido por batelada de cristalização;
- b) tempo de lixiviação, redução e cristalização para os materiais;
- c) consumo de insumos.

Os volumes finais de lixiviado férrico (etapa de oxidação aeróbica) e de lixiviado ferroso (etapa de redução anaeróbica), massa de sulfato ferroso precipitado e a massa de óxidos magnéticos sintetizados, foram contabilizados para analisar a viabilidade dos processos envolvidos. Os valores de energia e preços de insumos foram os de mercado.

O processo foi pensado para ser executado com fácil operação e com o mínimo de restrições e avaliado em termos custos e retorno financeiro. A partir dos resultados obtidos nos testes de operação da planta piloto foi possível avaliar se o processo é confiável e passível de implantação em grande escala

3.2.6. Destinação de Resíduos e Limpeza da Área

Os resíduos laboratoriais gerados durante a condução do trabalho foram destinados ao Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos (CGTRQ) do Instituto de Química da UFRGS e os resíduos sólidos remanescentes do processo de lixiviação foram destinados a um aterro de resíduos industriais perigosos (ARIP).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo são apresentados os resultados obtidos nas análises do concentrado de pirita, na produção de lixiviados férrico e ferroso produzidos na Planta Piloto, na cristalização de sulfato ferroso heptahidratado e na síntese de óxidos magnéticos.

4.1. Caracterização do Concentrado de Pirita

Utilizou-se na Planta Piloto um concentrado de pirita, em sua granulometria natural, o material não foi britado. A classificação granulométrica da amostra do concentrado piritoso revelou um material grosseiro, com 30,1% da massa na fração entre 50,8 e 19,0 mm, 69,3% entre 19,0 e 2,0 mm e apenas 0,6% do material com inferior a 2,0 mm (Figura 13).



Figura 13. Concentrado de pirita (Foto do autor, 2014).

A composição do concentrado de pirita via análise imediata apresentou 66,4% de cinzas, 25,1% de matéria volátil e 8,5% de carbono fixo. O teor de S_{total} foi de 39,9%, sendo que 39,1% são de $S_{pirítico}$ e 0,8% $S_{sulfático}$, denotando assim um teor de pirita de 73,2%. O concentrado de pirita possui aproximadamente 34,1% de $Fe_{pirítico}$ e, com base estequiométrica, o potencial teórico de geração de sulfato ferroso heptahidratado, matéria precursora para a síntese de óxidos magnéticos, é de aproximadamente 1,8 kg de sal por cada quilograma de rejeito de pirita na planta piloto.

A análise mineralógica realizada por difração de Raios-X mostrou a presença predominante das fases cristalinas pirita (FeS_2) (majoritária), quartzo (SiO_2) e calcita (CaCO_3) (Figura 14).

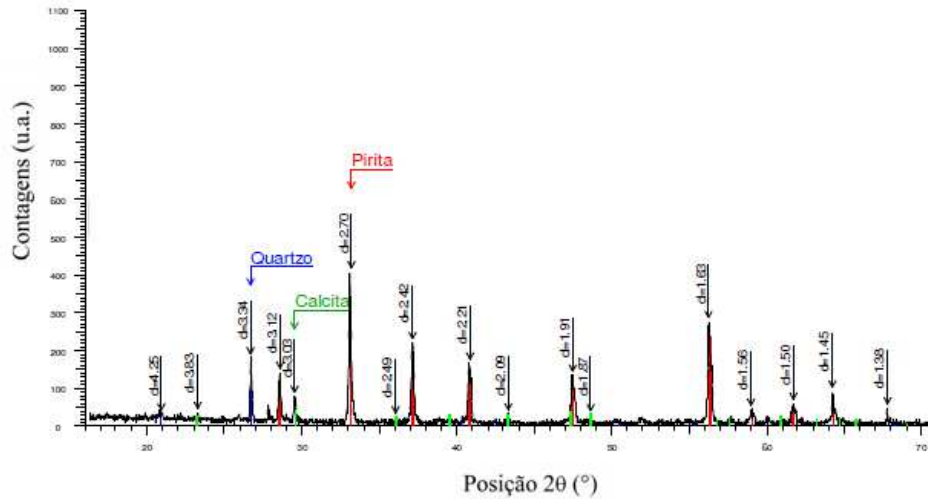


Figura 14. Difratograma do concentrado de pirita.

Os resultados da análise elementar semiquantitativa realizada por fluorescência de Raios-X demonstrados na Tabela 7 confirmam a presença de pirita, quartzo e calcita. Há um predomínio majoritário dos elementos Fe e S, concentrações substanciais de Si e Ca e concentrações menores dos elementos Al, As, Zn, K, P e Mn.

Tabela 7. Análise de fluorescência de Raios-X da amostra do concentrado de pirita.

Elemento	Concentração (%)
Fe	43,0
S	37,6
Si	8,1
Ca	7,3
Al	1,3
As	0,6
Zn	0,6
K	0,4
P	0,4
Mn	0,3

Os resultados das análises elementares quantitativa via ICP-MS/OES estão apresentados na Tabela 8 e os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre via analisador CHNS Elementar aparecem na Tabela 9. Os mesmos comprovam a

concentração majoritária dos elementos Fe e S. Observou-se também quantidades significativas de Si e Ca, confirmando a presença de quartzo (SiO₂) e calcita (CaCO₃) encontrados na análise mineralógica por difração de Raios-X.

Os elementos Sn, Zn e As que aparecem em concentrações substanciais, são característicos dos carvões extraídos da jazida do Cambuí, principalmente o As. Tais dados são confirmados pelos estudos de Flues et al. (2008).

Tabela 8. Análise elementar da amostra do concentrado de pirita via ICP-MS/OES.

Elemento	Concentração (%)
Fe	31,80
Si	9,18
Sn	3,70
Ca	1,95
Al	0,68
As	0,43
Zn	0,40
K	0,17
Mn	0,13
Na	0,13
Pb	0,07
Mg	0,04
Ba	0,03
P	0,02
Ni	0,004
Cd	0,002
Co	0,002
Cu	0,002
Cr	0,001
Hg	Traços
Se	Não detectado

Tabela 9. Análise de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre da amostra do concentrado de pirita via analisador CHNS Elementar.

Elemento	Concentração (%)
C	6,75
H	0,21
N	0,11
S	39,95

De acordo com os resultados obtidos na caracterização do concentrado de pirita fornecido, foi possível verificar que o material possui uma fração significativa de pirita, sendo apropriado para o processo de oxidação da mesma em meio aquoso.

4.2. Produção do Lixiviado Férrico

O processo de oxidação da pirita em uma unidade piloto de lixiviação aconteceu com efetividade devido à presença de oxigênio, pois o meio era aeróbio. Uma vez atingida a condição de equilíbrio na concentração de ferro, a lixívia férrica configurou-se a matéria prima utilizada para a produção do sulfato ferroso, precursor na síntese dos óxidos magnéticos posteriormente (Figura 15).



Figura 15. Lixiviação aeróbica para oxidar concentrado de pirita (Foto do Autor, 2014).

Na Tabela 10 podem ser vistas as condições operacionais monitoradas em termos das variações do pH, Eh, Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{Total} , volume e temperatura durante as 9 semanas em que o processo de lixiviação aeróbica ocorreu, com início em 29 de abril de 2014 e término em 1º de julho de 2014.

Tabela 10. Parâmetros controlados durante o processo de lixiviação aeróbica.

Parâmetros	Semanas									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	6,8	2,7	2,4	2,3	2,2	2,1	1,8	1,9	1,8	1,9
Eh (mV)	-	570	581	591	610	618	624	630	633	635
Fe^{Total} (g/L)	-	26,3	38,5	39,9	40,8	43,2	47,7	54,7	55,9	56,1
Fe^{2+} (g/L)	-	8,9	13,4	17,6	14,9	12,3	14,2	15,0	15,2	16,0
Fe^{3+} (g/L)	-	17,7	25,1	23,3	25,9	30,9	33,5	39,7	40,7	40,2
Volume (L)	300	291	285	267	225	219	206	175	163	152
T (°C)	16	22	22	21	17	16	17	18	21	23

O lixiviado apresentou valores de pH que decresceram de 2,7 a 1,9 do início ao fim do processo. Os valores de Eh do meio variam de 570 mV no início a 635 mV no final. Essas condições propiciaram a oxidação da pirita, resultando assim em acréscimo significativo na concentração de ferro dissolvido no meio. Observou-se que, depois da sétima semana, a concentração de ferro total começou a apresentar pequena variação, indicando uma situação de equilíbrio em torno de 55 g/L de Fe^{Total} , 15 g/L de Fe^{2+} e 40 g/L de Fe^{3+} . Assim, após a nona semana, decidiu-se encerrar o ciclo de lixiviação aeróbica. Notou-se também que o lixiviado evaporou com o passar das semanas e o seu volume diminuiu quase à metade, contribuindo para o processo de concentração dos metais dissolvido na lixívia. A massa final de Fe dissolvida no processo foi de 8,5 kg. No gráfico da Figura 16 é possível observar a evolução do processo.

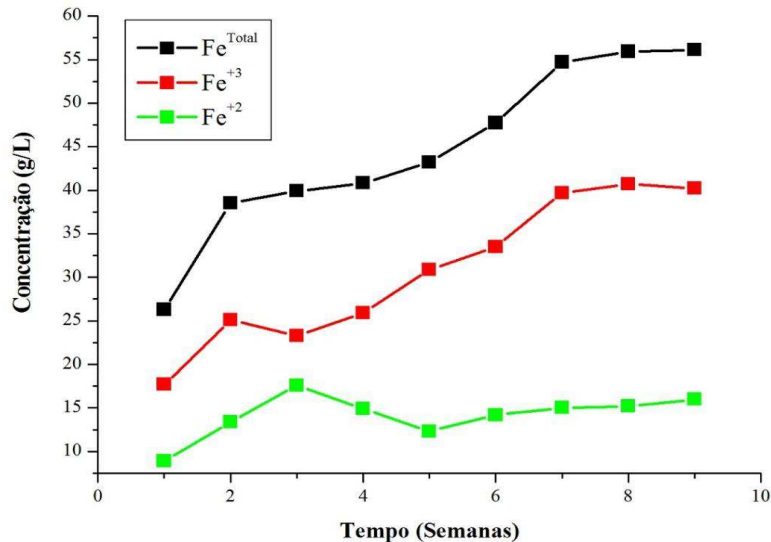


Figura 16. Concentrações de Fe^{+2} , Fe^{+3} e Fe^{Total} durante as 9 semanas de lixiviação aeróbica.

Podem ser vistas na Tabela 11 as concentrações dos diferentes elementos metálicos presentes nos 152 L do lixiviado férrico obtido após as 9 semanas de lixiviação. Verificou-se que a concentração de Fe^{Total} na lixívia foi de 56,1 g/L, bem superior a dos outros elementos analisados. Os demais metais são provenientes da matéria mineral que está associada ao concentrado de pirita e foram dissolvidos em função da acidez do meio. Em ordem decrescente de concentração, os principais contaminantes foram: Ca, Al, Mg, As, Mn, Zn, Si e Co.

Também foram analisados os teores de sulfatos, acidez e sólidos totais ao final do processo de lixiviação. Os valores encontrados foram 21.900 mg/L, 15.681,1 mg CaCO₃/L e 27.444,0 mg/L respectivamente, denotando assim valores bastante elevados para tais parâmetros

Tabela 11. Análise elementar do lixiviado férrico obtido na etapa de oxidação aeróbica.

Elementos	Lixiviado Férrico (mg/L)
Fe	56.150,5
Ca	718,4
Al	620,2
Mg	504,7
As	435,2
Mn	130,5
Zn	106,0
Si	99,7
Co	81,4
Ni	6,2
Pb	0,7
Cr	0,3
Cu	0,2
Cd	0,2
Hg	< 0,001

O aspecto final do lixiviado oxidado, com a cor característica dos íons férricos, pode ser verificado na Figura 17.



Figura 17. Lixiviado após 9 semanas contínuas de processo oxidativo (Foto do autor, 2014)

4.3. Redução do Lixiviado Férrico

Nesta etapa os íons férricos presentes no lixiviado foram reduzidos a íons ferrosos e produziu-se uma solução rica em cátions Fe^{2+} e SO_4^{2-} (sulfato), precursores da melanterita (sulfato ferroso heptahidratado). Assim, 60 L do extrato lixiviado (aproximadamente 40% do total) foram bombeados para o tanque superior e mantidos em contato com o concentrado de pirita, cobertos com sacos de areia e com a tampa fechada (condição anaeróbica necessária). Cabe salientar que não foi possível transferir o volume total de lixiviado oxidado para o tanque superior, pois a melhor condição de redução é com o volume de líquido no mesmo nível dos rejeitos, isto é, não pode-se "afogar" completamente o concentrado de pirita. O fluxo de recirculação foi interrompido e manteve-se o lixiviado no ambiente poroso do concentrado de pirita nessas condições por 6 semanas contínuas (Figura 18).



Figura 18. Caixa superior lacrada propiciando um ambiente redutivo (Foto do autor, 2014).

Após esse período foram removidos 55 L de lixiviado reduzido e 99% dos íons férricos presentes converteram-se a Fe^{2+} . Ao todo, considerando as 9 semanas prévias de lixiviação aeróbica e as 6 semanas de redução anaeróbica, o processo completo (oxidação e redução) contabilizou 15 semanas contínuas de monitoramento (Figura 19).



Figura 19. Lixiviado rico em íons ferrosos após 6 semanas em contato com o concentrado de pirita (Foto do autor, 2014).

Os parâmetros monitorados durante as 6 semanas são mostrados na Tabela 12 em termos de variações do pH, Eh, ferro nas formas Fe^{2+} , Fe^{3+} e de Fe^{Total} , volume, temperatura e conversão respectivamente durante o processo de redução. Percebe-se que não foi possível remover o volume total do lixiviado inserido no tanque (houve um perda de aproximadamente 8%), pois parte do mesmo ficou abaixo do nível do encanamento de recirculação do tanque e outra pequena fração ficou absorvida no concentrado de pirita.

Tabela 12. Parâmetros controlados durante o processo de redução anaeróbica.

Parâmetros	Semanas						
	0	1	2	3	4	5	6
pH	1,9	1,2	0,5	0,9	1,4	1,6	1,7
Eh (mV)	635	612	601	596	591	585	584
Fe^{Total} (g/L)	56,2	73,1	75,6	75,8	76,1	76,8	76,9
Fe²⁺ (g/L)	16,0	67,5	71,5	68,1	71,2	75,1	76,6
Fe³⁺ (g/L)	40,2	5,6	4,1	7,7	4,9	1,7	0,3
Temperatura (°C)	23	18	20	17	20	21	20
Volume (L)	60	60	60	60	60	60	55
Conversão (%)	71,2	92,3	94,5	89,8	93,5	97,8	99,6

O lixiviado reduzido apresentou baixos valores de pH. Houve uma pequena diminuição de 1,9 (inicial) para 1,7 (final). Tal variação pode-se atribuir à margem de erro do pHmetro. Os valores de Eh do meio diminuíram substancialmente, variando de 635 mV (inicial) a 584 mV (final), indicando que o meio passou a ser menos oxidante,

propiciando ao lixiviado reações de redução. Com o passar das semanas a concentração de Fe^{2+} no lixiviado aumentou e o ambiente não favoreceu a atividade metabólica dos microrganismos presentes. Termodinamicamente os valores de Eh tornaram-se favoráveis aos íons ferrosos. O processo teve início em 1º de julho de 2014 e terminou em 12 de agosto de 2014.

Pode-se verificar que os valores de Eh e pH obtidos nesta etapa encontram-se no campo de estabilidade do Fe^{2+} , onde esse é predominante conforme o diagrama Eh-pH da Figura 20.

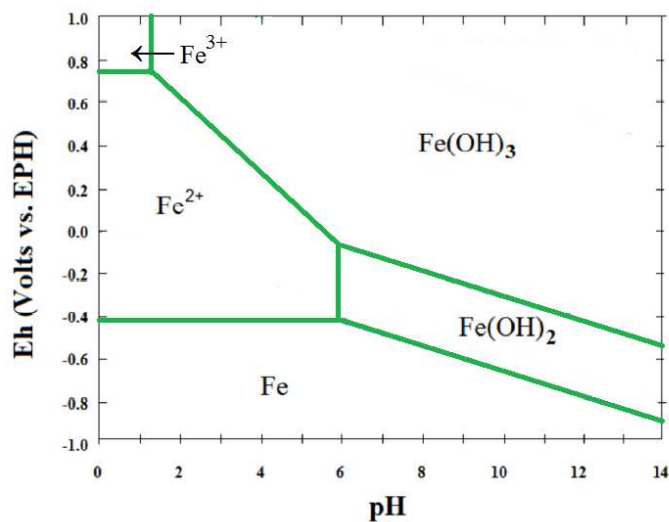


Figura 20. Diagrama de equilíbrio termodinâmico Eh-pH para o sistema Fe-H₂O a 25°C (Adaptado de Peixoto et al., 2010).

Observou-se que depois da quinta semana a concentração de Fe^{+2} começou a apresentar uma menor variação em relação à concentração de Fe^{Total} . Já na sexta semana o processo denotou uma situação de equilíbrio e conversão de 99,6% dos íons presentes na lixívia para a forma reduzida, com uma concentração de Fe^{Total} igual a 76,6 g/L (Figura 21).

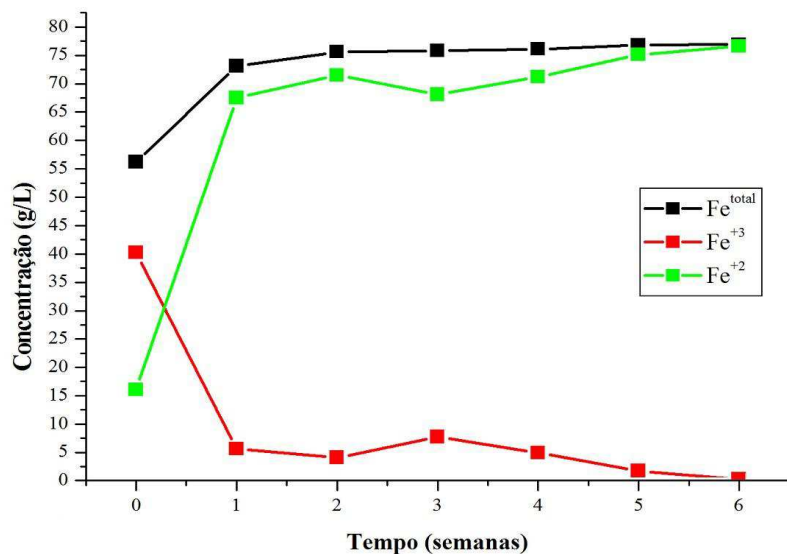


Figura 21. Concentrações de Fe⁺², Fe⁺³ e Fe^{total} durante 6 semanas no reator sob condições anaeróbicas.

Conforme a Tabela 13, pode-se observar as concentrações dos diferentes elementos metálicos presentes no lixiviado reduzido, rico em íons ferrosos, obtido após as 6 semanas de redução no reator sob condições anaeróbicas. Verificou-se que a concentração de Fe^{Total} na lixívia foi de 76.952,0 mg/L, bem superior a dos outros elementos analisados. Os demais metais são provenientes da matéria mineral que está associada ao concentrado de pirita e foram dissolvidos em função da acidez do meio. Em ordem crescente de concentração, os principais contaminantes foram: Zn, Si, As, Al, Mn, Mg e Ca.

Tabela 13. Análise elementar do lixiviado reduzido obtido na etapa de redução anaeróbica.

Elementos	Lixiviado Reduzido (mg/L)
Fe	76.952,0
Zn	5.097,0
Si	3.600,0
As	1.274,0
Al	1.257,0
Mn	760,4
Mg	431,1
Ca	289,3
Cd	63,4
Ni	22,0
Co	16,0
Cr	7,35
Cu	0,04
Pb	5,66
Hg	< 0,001

Assim como na amostra de lixiviado oxidado, também foram analisados os teores de sulfatos, acidez e sólidos totais ao final do processo de redução anaeróbica. Os valores encontrados foram 14.716,4 mg/L, 14.765,1 mg CaCO₃/L e 29.335,8 mg/L respectivamente. Denotando assim valores bastante elevados para tais parâmetros.

Conforme a Tabela 14 os resultados obtidos nos processo de oxidação aeróbica e redução anaeróbica empregados neste trabalho validam os estudos descritos por Vigânico (2014). Os valores do Lote 1, e principalmente o do Lote 2, daquele trabalho são bastante parecidos com os descritos no presente estudo, denotando assim uma reprodutibilidade dos lotes de lixiviação do concentrado de pirita.

Notou-se que o concentrado de pirita apresentou um aspecto mais quebradiço e fragmentado após os trabalhos de Vigânico (2014), resultando assim em uma melhor percolação da lixívia pelo leito mineral. Pode também ter facilitado a entrada de ar, proporcionando um ambiente ideal para que a oxidação da pirita ocorresse com maior eficiência e rapidez que nos ciclos anteriores. Essa condição se repetirá e será cada vez mais intensa no futuro caso novos estudos explorem a mesma unidade piloto, até que a contínua degradação do rejeito venha a impedir a circulação dos líquidos dentro do tanque, inviabilizando assim o processo de lixiviação.

Tabela 14. Resultados finais entre os estudos envolvendo três lotes de lixiviação/redução do mesmo concentrado de pirita.

Parâmetros Finais	Vigânico (2014)		Presente trabalho
	Lote 1	Lote 2	Lote 3
Oxidação aeróbica			
Fe^{Total} (g/L)	50,2	69,5	56,1
Fe⁺³ (g/L)	20,2	41,6	40,2
Fe⁺² (g/L)	30,0	27,9	16,0
pH	1,9	1,6	1,9
Eh (mV)	775,8	657,7	635,0
Redução anaeróbica			
Fe^{Total} (g/L)	63,1	82,3	76,9
Fe⁺³ (g/L)	2,5	1,7	0,3
Fe⁺² (g/L)	60,6	80,6	76,6
pH	3,0	1,7	1,7
Eh (mV)	595,7	566,7	584,0

4.4. Produção de Sulfato Ferroso

A produção de sulfato ferroso foi realizada explorando as propriedades de solubilidade entre os íons ferrosos dissolvidos no lixiviado reduzido na presença de etanol descrito nos estudos de Vigânico (2014), pois o sulfato ferroso é praticamente insolúvel no sistema água-etanol (Ohlweiler, 1980). Foram utilizados etanol absoluto 99,5% (P.A.) e etanol combustível (aproximadamente 95%). Assim primeiramente realizaram-se testes de solubilidade em triplicata para os dois tipos de etanol a fim de escolher a melhor proporção lixiviado-etanol entre os solventes estudados (Figura 22).

O sulfato ferroso precipitou na forma heptahidratada, ou seja, um sólido cristalino regular de superfície lisa, cor verde clara e dimensões de aproximadamente 1 mm. O processo de cristalização mostrou-se rápido e eficiente para os experimentos C4, C5 e C6. Os precipitados de sulfato ferroso foram filtrados, lavados duas vezes com etanol 99,5% e secos à temperatura ambiente durante 5 dias.

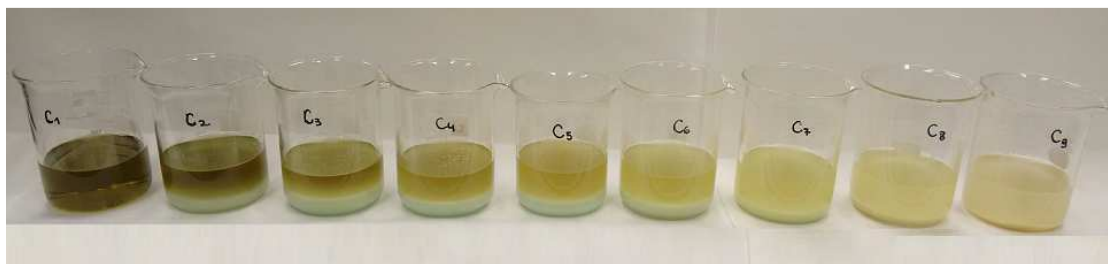


Figura 22. Misturas de lixiviado reduzido e etanol P.A. com a concentração crescente de etanol da esquerda para a direita (Foto do autor, 2014).

Na Figura 23 podem ser vistos os precipitados formados, após filtração, com concentrações de etanol crescente da esquerda para a direita, sequência de C1 até C9. Observou-se que os precipitados das amostras com maior proporção de etanol apresentaram uma coloração amarelada, indicando que o excesso de etanol P.A. levou à oxidação do sulfato ferroso produzido.



Figura 23 - Precipitação do sulfato ferroso heptahidratado na presença de etanol P.A. (99,5%) (Foto do autor, 2014).

A massa média de sulfato ferroso produzido e o rendimento médio em relação ao Fe para as precipitações realizadas podem ser conferidos na Tabela 15. Os experimentos foram realizados em triplicata para cada proporção de lixiviado-etanol P.A.

Tabela 15. Massas de sulfato ferroso e rendimentos de cristalização em relação ao ferro para diferentes proporções entre etanol P.A. (99,5%) e lixiviado reduzido.

Proporção	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Etanol (P.A.) (%)	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Lixiviado (%)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Massa média de sulfato ferroso (g)	12,5	15,9	17,4	17,5	14,5	11,9	9,4	6,3	2,8
Rendimento médio em relação ao Fe (%)	36,8	52,7	65,9	77,2	77,0	63,4	83,1	83,3	75,6

A maior massa média foi obtida para a proporção de 40% de etanol e 60% de lixiviado (C4) com 17,5 g. Nesta condição, o rendimento em relação ao Fe foi de 77,2%, resultando em cristais esverdeados de sulfato ferroso de aproximadamente 1mm. As condições C7 e C8 apresentaram rendimentos consideráveis, no entanto obtiveram menor massa e o aspecto dos cristais não demonstravam a pureza desejada, denotando oxidação dos mesmos.

Para fins de comparação também foi realizado os mesmos testes de precipitação do sulfato ferroso heptahidratado com etanol combustível (aproximadamente 95% de pureza), de um posto de abastecimento de combustíveis para automóveis de Porto Alegre, RS. Os resultados estão descritos na Tabela 16.

Tabela 16. Massas de sulfato ferroso e rendimentos de cristalização em relação ao ferro para diferentes proporções entre etanol combustível. (~95%) e lixiviado reduzido.

Proporção	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
Etanol (%)	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Lixiviado (%)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Massa média de sulfato ferroso (g)	3,4	9,9	14,9	15,6	14,1	11,3	8,6	6,2	3,1
Rendimento médio em relação ao Fe (%)	10,7	32,7	56,5	68,9	75,1	59,9	76,2	82,2	83,2

A maior massa média também foi obtida para a proporção de 40% de etanol e 60% de lixiviado (D4), correspondendo a 15,6 g. O rendimento em relação ao Fe na produção do sulfato ferroso precipitado foi de 68,9%, apresentando precipitados de

granulometria similar aos obtidos com etanol de pureza analítica. As condições D7, D8 e D9 apresentaram rendimentos consideráveis, no entanto obtiveram menor massa e o aspecto dos cristais não demonstrou a pureza desejada, denotando uma oxidação dos mesmos assim como nos testes com etanol P.A.

As massas médias e os rendimentos em relação ao Fe com etanol combustível foram inferiores aos obtidos com o etanol P.A. A maior proporção de água presente no etanol combustível levou a menor precipitação e a oxidação mais acentuada dos cristais. Também se percebeu um cheiro residual nos cristais não condizente com o característico de etanol, certamente associado às impurezas desse combustível presentes nas alíquotas utilizadas.

Então, definidos o melhor solvente, etanol (P.A.) 99,5%, e a melhor relação etanol/lixiviado (40:60), aplicou-se essa condição aos 55 L de lixiviado reduzido, precipitando assim, 16,0 kg de sulfato ferroso heptahidratado após a adição de 44 L de etanol P.A. O processo apresentou rendimento de 77,2% em relação ao Fe presente na etapa de redução e o aspecto dos cristais pode ser visto na Figura 24.



Figura 24. Cristais de melanterita precipitados com a proporção de 40% de etanol P.A.e 60% de lixiviado reduzido (condição C4) (Foto do autor, 2014).

Com a finalidade de caracterizar e identificar o grau de hidratação do sulfato ferroso, realizou-se uma análise de difração de Raios-X. O difratograma do sulfato ferroso precipitado é mostrado na Figura 25. Observa-se que o composto cristalino obtido foi a melanterita, sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

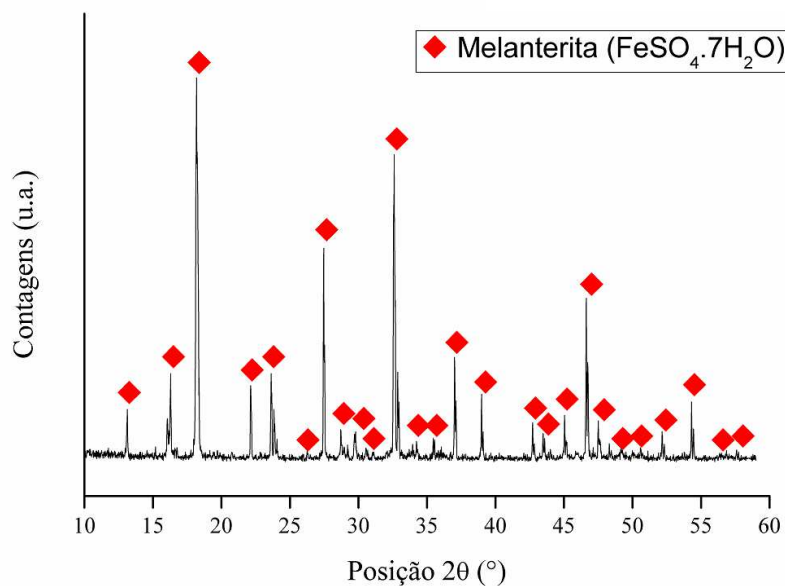


Figura 25. Difratograma mostrando a fase cristalina melanterita para os cristais precipitados na proporção de 40% de etanol P.A. e 60% de lixiviado reduzido (condição C4).

Também foi realizada a análise elementar do sulfato ferroso heptahidratado precipitado apresentado na Tabela 17. A concentração elementar de ferro no sulfato ferroso heptahidratado precipitado foi aferida em 20,3%, muito próxima à porcentagem estequiométrica (20,1%). A concentração excedente a estequiometria pode ser explicada pela presença de formas menos hidratadas de sulfato ferroso na superfície dos cristais. A concentração de enxofre na amostra foi medida no analisador de enxofre Leco e apresentou um valor de 12,3%, muito próxima à porcentagem estequiométrica (12,0%).

Tabela 17. Análise elementar via ICP-MS/OES do sulfato ferroso precipitado na proporção de 40% de etanol P.A. e 60% de lixiviado reduzido (condição C4).

Elemento	Concentração (%)
Fe	20,3
Zn	0,96
Mn	0,06
Ca	0,02
As	0,01
Co	0,01
Al	0,009
Na	0,003
Cd	0,001
Cu	0,002
Ni	0,002
Ba	0,001
Pb	0,001
Hg	<0,001
Cr	ND*
Se	ND*
Si	ND*
Sn	ND*

*ND = Não detectado

As concentrações de elementos que não compõem a molécula do sulfato ferroso heptahidratado ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (aqui considerados como contaminantes) tiveram, em sua maioria, uma significativa redução se comparadas às concentrações encontradas no lixiviados, aeróbico e anaeróbico. Assim, mostrou-se a seletividade do processo de cristalização com etanol P.A. (99,5%).

O principal contaminante é o zinco, provavelmente na forma de sulfato de zinco heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Esse elemento precipita juntamente com o sulfato ferroso heptahidratado na etapa de purificação, apesar de não ter sido identificada na análise de DRX, devido a baixa concentração para a detecção por essa técnica analítica.

Conforme a Tabela 18 podem ser analisadas as relações Fe/metal contaminante no concentrado de pirita, no lixiviado aeróbico, no lixiviado anaeróbico e nos cristais de melanterita precipitados. O propósito de estabelecer uma relação Fe/metal foi de avaliar a cada etapa do processo, se existiu ou não a eliminação das impurezas. Nota-se que quanto maior a relação Fe/metal, maior a pureza do produto obtido. Pode-se observar

que em quase todas as relações aumentaram substancialmente após a precipitação da melanterita, apenas os elementos Zn e Cu diminuíram.

Tabela 18. Relação entre o elemento Fe e os metais indesejáveis de maior concentração para o concentrado de pirita, lixiviados e cristais de melanterita na condição C4.

Relação	Concentrado de pirita	Lixiviado aeróbico	Lixiviado anaeróbico	Cristais de melanterita
Fe/Zn	79	531	15	21
Fe/Al	46	90	61	2255
Fe/Mn	244	432	102	338
Fe/Ca	16	78	272	1015
Fe/As	74	129	60	2030
Fe/Cu	15900	315433	2244700	10150

4.5. Produção de Óxidos Magnéticos

A produção de óxidos magnéticos neste trabalho foi dividida em duas rotas:

- a) síntese de ferritas pelo ajuste direto do pH do lixiviado reduzido até 10,5;
- b) síntese de magnetita através da redissolução do sulfato ferroso heptahidratado obtido na precipitação do lixiviado reduzido com etanol, elevando ao mesmo pH 10,5.

Cada rota foi avaliada em termos de rendimento e concentração de contaminantes após as técnicas de caracterização.

4.5.1. Síntese de Ferritas

A síntese de ferritas a partir do direto ajuste do pH até 10,5 do lixiviado reduzido foi realizada com 300 mL de lixívia durante 4 dias sob agitação constante. Essa reação se deu, bem como os processos de filtragem, lavagem e secagem, à temperatura e pressão atmosférica ambiente. Depois de seco, obtiveram-se 15,8 g de um óxido magnético, com um rendimento em relação ao Fe-Zn de 36,3% e em relação ao Fe de

34,9% presentes no lixiviado reduzido. A coloração final do material foi marrom, denotando a oxidação do mesmo durante os processos (Figura 26).



Figura 26. Ferrita exposta a um campo magnético externo (Foto do autor, 2015).

A composição elementar da amostra de ferrita realizada com o auxílio de um equipamento ICP-MS/OES pode ser conferida na Tabela 19.

Tabela 19. Resultados da análise elementar via ICP-MS/OES da amostra de ferrita.

Elementos	Concentração (%)
Fe	50,9
Zn	3,51
As	0,05
Na	1,74
Mn	1,00
Al	0,70
Mg	0,43
Ca	0,15
Si	0,057
Pb	0,021
Ni	0,058
Co	0,060
Cd	0,010
K	0,005
Cr	0,005
Ba	0,001
Se	0,0002
Sn	0,0002
Cu	0,0002
Hg	<0,0001

A concentração do elemento Fe foi de 50,9 %, tornando-o assim o elemento majoritário na amostra. Em concentrações menores apareceram os elementos Zn com 3,51 %, Na com 1,74 % (advinda do agente alcalinizante NaOH), Mn com 1,00 %, Al com 0,70 %, Mg com 0,43 % e Ca com 0,15 %. Os outros elementos apresentaram concentrações bastante baixas se comparadas aos demais.

Na análise por difração de Raios-X, considerando o elevado teor de Fe presente na amostra, que acarreta em grande fluorescência, foi necessário o estudo de diversas configurações para a obtenção de um difratograma compatível para a realização de uma análise qualitativa.

Primeiramente a amostra foi analisada utilizando-se tubo de ânodo fixo de Cu operando a 40 kV e 35 mA com monocromador curvado no feixe secundário em intervalo de 5 a 100° 2 θ em passo de 0,05°/0,4s, utilizando-se fendas programáveis de divergência e anti-espalhamento de 1° e fenda fixa de recepção de 0,2 mm. O difratograma gerado pode ser visto na Figura 27.

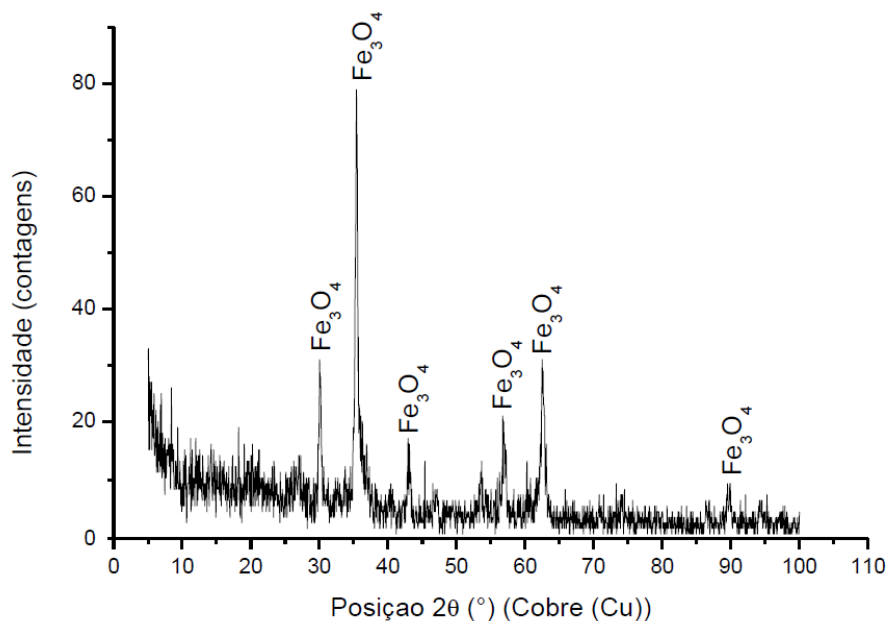


Figura 27. Difratograma da amostra utilizando radiação de Cu K α em uma primeira abordagem.

A elevada fluorescência (ruído junto ao *background*) apresentada no difratograma da Figura 27 não permitiu identificar outra fase além da magnetita (Fe_3O_4). Neste sentido, propôs-se a utilização de radiação de Co K α , mais indicada para compostos ferrosos. O cobalto, por possuir comprimento de onda maior que o cobre, em torno de 1,7890 Å, desloca os picos de difração para ângulos mais altos

Nesta segunda abordagem, a radiação exigiu a reconfiguração óptica do difratômetro, bem como nova calibração. Para a amostra em estudo foram necessárias três tentativas até a obtenção de um difratograma compatível para a realização de uma análise qualitativa. A amostra foi analisada utilizando-se tubo de ânodo fixo de Co operando a 40 kV e 30 mA sem monocromador em intervalo de 5 a 120° 2 θ em passo de 0,05°/0,4s utilizando-se fendas programáveis de divergência e anti-espalhamento de 1° e fendas fixas de recepção de 0,2; 0,6 e 1,0 mm.

Na primeira tentativa a mudança do porta amostra mostrou-se eficaz delimitando a região de *background*. Também houve um leve aumento das contagens com fenda fixa de recepção de 0,2mm.

Na segunda tentativa a mudança na abertura da fenda de recepção de 0,2 para 0,6 mm permitiu que os picos de baixa intensidade (próximos ao *background*) fossem melhor visualizados. Também houve um aumento significativo das contagens.

Já na terceira tentativa a mudança na abertura da fenda de recepção de 0,6 para 1,0 mm apresentou melhoras significativas em relação às outras duas tentativas. Os picos de baixa intensidade foram melhor observados, assim como um aumento das contagens. Considerando que a abertura excessiva das fendas de recepção pode ocasionar na perda de resolução do difratograma, este conjunto óptico foi escolhido como a configuração para realizar a análise final do material. Com o intuito de melhorar ainda mais a visualização dos picos do difratograma, a análise final foi realizada mais lentamente e em amplo espectro, até o ângulo final do difratômetro (Figura 28)

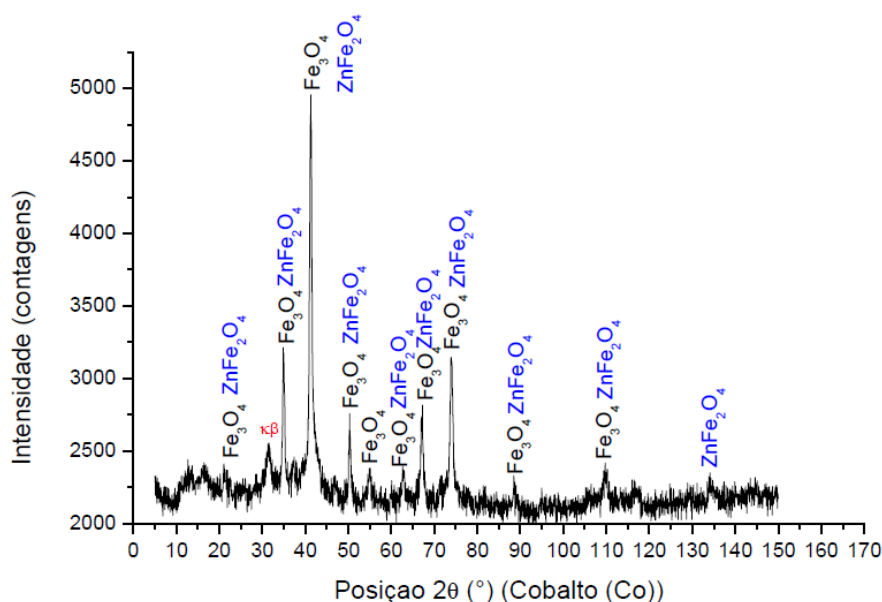


Figura 28. Difratograma da amostra utilizando radiação de Co K α em uma segunda abordagem e utilizando fenda de recepção de 1,0 mm indicando as fases ZnFe₂O₄ (ferrita de zinco) Fe₃O₄ (magnetita).

A interpretação do difratograma apresentado na Figura 28 levou em consideração a análise química elementar via ICP-MS/OES fornecida pela Tabela 19. Uma vez que os resultados mostraram uma concentração considerável de Zn na amostra em relação aos demais metais, a fase ZnFe₂O₄ mostrou-se compatível com os picos observados. Deve-se observar, também, que os picos da fase ZnFe₂O₄ se sobrepõem aos da Fe₃O₄ (magnetita). Também se observou em 31,450° 2 θ um pico não indexado, possivelmente relacionado a um pico K β (devido a ausência de monocromador na configuração adotada para a radiação de Co K α). Diante dessas informações, a análise do difratograma sugere que as fases presentes sejam Fe₃O₄ (magnetita) e ZnFe₂O₄ (ferrita de zinco).

No entanto, outra fase pode estar sobreposta aos picos de difração observados. Neste sentido como pode ser visto na Tabela a posição dos picos das fases Fe_3O_4 e ZnFe_2O_4 juntamente com outra fase (AlFe_2O_4 - ferrita de alumínio) considerada pela concentração elementar, como possível fase presente na amostra. Utilizaram-se como base as fichas cristalográficas do ICDD (*Internacional Centre for Diffraction Data*) (Hamilton, 1958).

Tabela 20. Distâncias interplanares (d), posições angular (2θ) e intensidades relativas (I) para as fases Fe_3O_4 , ZnFe_2O_4 e AlFe_2O_4 para radiação $\text{Co K}\alpha$.

Fe_3O_4			ZnFe_2O_4			AlFe_2O_4		
d (Å)	2θ (°)	I (%)	d (Å)	2θ (°)	I (%)	d (Å)	2θ (°)	I (%)
4,849	21,257	9,5	4,84	21,301	20	4,776	21,588	81,7
2,969	35,059	29,5	2,96	35,179	60	2,924	35,615	12,8
2,532	41,364	100	2,52	41,582	100	2,494	42,029	100
2,424	43,294	7,6	2,41	43,575	10	2,388	43,993	13,5
2,100	50,422	20,4	2,10	50,422	50	2,068	51,252	50,8
1,927	55,314	0,7	1,71	63,081	50	1,897	56,237	5,4
1,714	62,891	8,1	1,61	67,503	70	1,688	63,970	3,3
1,616	67,192	25,6	1,48	74,371	90	1,592	68,364	30,1
1,484	74,083	34	1,41	78,751	40	1,462	75,416	41,8
1,419	78,100	0,8	1,33	84,530	30	1,398	79,534	6,0
1,400	79,424	0,1	1,28	88,667	50	1,378	80,894	0,1
1,328	84,674	2,5	1,26	90,458	50	1,308	86,287	1,0
1,280	88,580	6,1	1,21	95,337	60	1,261	90,309	6,4
1,266	89,88	2,5	1,17	99,731	50	1,247	91,649	4,6
1,212	95,084	2,0	1,12	106,006	50	1,194	97,026	4,7

A amostra sintetizada foi submetida à análises granulométrica por difração de raios laser a fim de verificar a distribuição do tamanho das partículas. O histograma da distribuição dos tamanhos das mesmas está representado no gráfico da Figura 29. Pode-se observar que os grãos estão distribuídos em duas ou mais populações com tamanhos distintos.

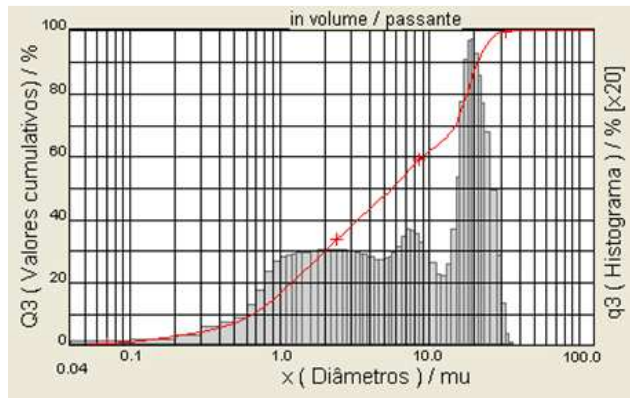


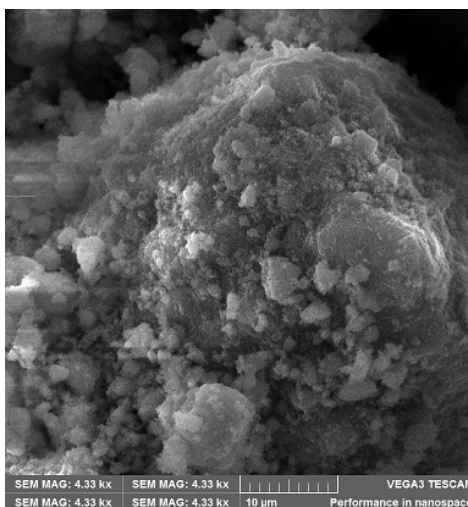
Figura 29. Histograma da amostra de ferrita.

As partículas da ferrita apresentaram diâmetros a D 10, D 50, D 90 e D médio iguais a 0,67 μm , 5,66 μm , 20,98 e 8,66 μm , respectivamente (Tabela 21).

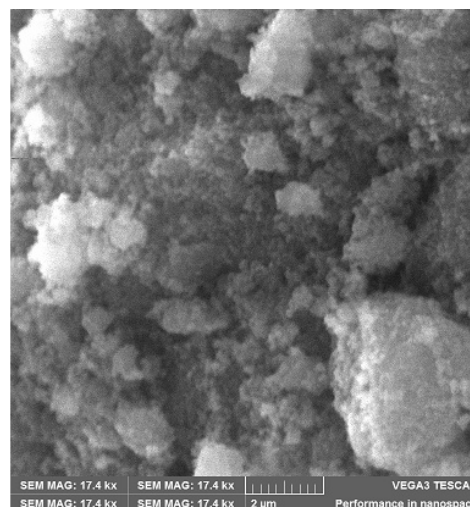
Tabela 21. Frações acumuladas para a ferrita zinco.

Diâmetro	Tamanho (μm)
D 10	0,67
D 50	5,66
D 90	20,98
D médio	8,86

Os grãos estão distribuídos em duas ou mais populações com tamanhos distintos. Essa distribuição desuniforme pode ser comprovada pelas imagens da análise por MEV da amostra de ferrita (Figuras 30a e 30b).



(a)



(b)

Figuras 30a e 30b. Imagens obtidas por MEV da amostra de ferrita: a) 450 X e b) 15.500 X.

A fim de avaliar a magnetização em função do campo magnético aplicado na amostra de ferrita, obteve-se uma curva de histerese com o auxílio de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) a temperatura ambiente. A magnetização de saturação (M_s) foi obtida em emu (*eletromagnetic unit*), dividindo-se pela massa da amostra para obter a magnetização por gramas (emu/g) (Figura 31).

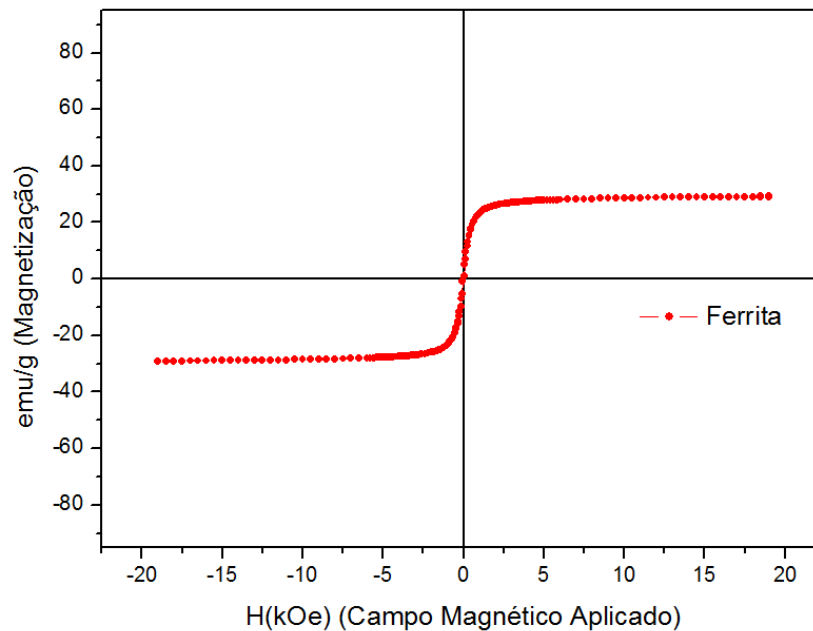


Figura 31. Curva de histerese para a ferrita de zinco utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) a temperatura ambiente.

Pode-se verificar que a ferrita de zinco obtida por reação de coprecipitação apresentou um ciclo de histerese estreito, sendo portanto, característica de um material magnético mole.

A magnetização de saturação (M_s) foi de 29,2 emu/g, valor bastante próximo ao reportado na literatura (29,8 emu/g) para a ferrita $ZnFe_2O_4$ (Jia et al., 2015) e o campo coercivo (H_c) foi de 33,4 Oe (Figura 32). A curva de histerese apresentou um comportamento diferenciado em relação à magnetita maciça, que possuiu um valor tradicional de 92 emu/g. Esse fato já era esperado, pois um dos fatores que influenciam a magnetização de saturação é a concentração de metais não ferrosos presentes no material (Cornell e Schwertmann, 1996).

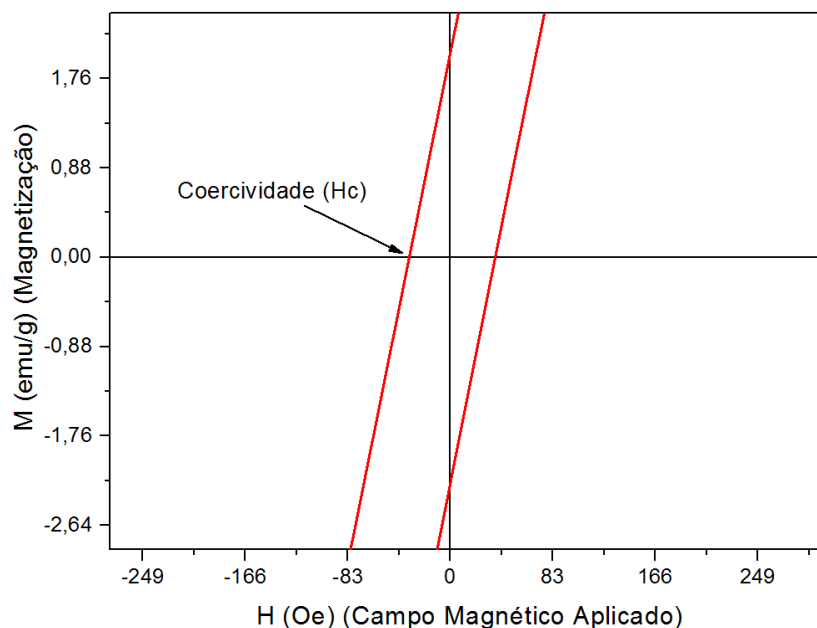


Figura 32. Ampliação do gráfico da curva de histerese da ferrita de zinco para a verificação da coercividade ou campo coercivo (H_c).

Na presença de elementos que não sejam Fe, há uma alteração dos momentos magnéticos no material sintetizado. Isso se dá devido a ocupação do Zn (e outros íons como Mn^{2+} e Al^{3+} , por exemplo) no sítio tetraédrico no lugar do ferro. Este comportamento está de acordo com a literatura e pode ser justificado. Considerando-se a existência de uma camada magneticamente desordenada na superfície das partículas, onde os spins estão aleatoriamente orientados. A origem desta desordem é ainda controversa, porém alguns autores têm associado este comportamento à presença de vacâncias, ligações rompidas e a anisotropia com intensidade e direção definida para cada sítio na superfície das partículas. Geralmente as partículas sintetizadas por coprecipitação exibem estes defeitos devido às baixas temperaturas empregadas durante o processo de síntese (Yafet, 1952; Kodama et al., 1996).

4.5.2. Síntese da Magnetita

A síntese a partir da redissolução da melanterita foi testada para diferentes massas de sulfato ferroso heptahidratado (70, 140, 350 e 700 g). Essas massas foram diluídas em 1, 2, 5 e 10 L, respectivamente, com o mesmo tempo reacional de 4 dias e

com o auxílio de um agitador mecânico a 370 RPM. Para fins de simplificação e entendimento as amostras foram denominadas M1, M2, M5 e M10.

Os resultados para os cinco volumes reacionais testados podem ser conferidos na Tabela 22. Os rendimentos foram calculados em relação às massas de ferro presentes no sulfato ferroso heptahidratado adicionado e as purezas foram mensuradas através da seguinte relação: $Pureza = (\%Fe^{total} / 72,4\%) \times 100$. Onde 72,4% é a concentração teórica de ferro presente na magnetita pura (Wu et al., 2011).

Tabela 22. Massas de magnetita, rendimentos e purezas para as cinco amostras estudadas.

Amostras Volume (L)	Melanterita (g)	Fe* (g)	Magnetita (g)	Fe ^{total} (%)	Fe** (g)	Rendi- mento (%)	Pureza (%)
M1 (1,0)	70	14,2	19,7	61,4	12,1	86,4	84,8
M2 (2,0)	140	28,4	43,1	62,1	26,8	94,3	85,8
M5 (5,0)	350	71,0	103,0	61,7	47,6	67,9	85,2
M10 (10,0)	700	142,	253,1	55,1	139,4	99,6	76,1

*Fe presente na melanterita; **Fe presente na magnetita.

Todas as soluções estudadas produziram cristais de magnetita, um sólido de cor preta e forte magnetização na presença de um campo magnético (Figura 33). No entanto o volume reacional com as maiores concentração de ferro total e pureza, embora com o segundo maior rendimento foi o experimento realizado com 2 L de água destilada e 140g de sulfato heptahidratado, denominada amostra M2. A partir desta condição procederam-se os ensaios de caracterização.



Figura 33. Cristais de magnetita sintetizados (amostra M2) (Fotos do autor, 2015).

A análise elementar via ICP-MS/OES da amostra de magnetita denominada M2, que apresentou melhor rendimento e pureza em relação ao Fe nos testes de volume reacional, pode-se verificar na Tabela 23.

Tabela 23. Análise elementar via ICP-MS/OES da amostra M2 de magnetita.

Elementos	Concentração (%)
Fe	62,1
Zn	2,75
As	0,64
Na	0,55
Mn	0,49
Al	0,21
Mg	0,18
Ca	0,098
Si	0,039
Pb	0,033
Ni	0,027
Co	0,025
Cd	0,014
K	0,003
Cr	0,002
Ba	0,0007
Se	0,0002
Sn	0,0002
Cu	0,0002
Hg	<0,0001

A concentração do elemento Fe foi de 62,1%, sendo majoritário. Em concentrações menores apareceram os elementos Zn com 2,75 %, As com 0,64%, Na com uma concentração de 0,55 %, Mn com 0,49 % e Al com 0,21 %. Os outros elementos apresentaram concentrações bastante baixas se comparadas com as demais. Cabe salientar que a concentração de Na sobrevém do agente alcalinizante NaOH utilizado no processo. A concentração de As é proveniente do concentrado de pirita que apresentou uma quantidade considerável desse elemento. Estudos de Flues et al. (2008) apontaram valores consideráveis de As nas cinzas dos carvões da jazida Cambuí, utilizados na Usina Termelétrica de Figueira.

A amostra M2 foi submetida à análise de difração de Raios-X para comprovar sua cristalinidade. No difratograma da Figura 34 é possível ver nitidamente a fase magnetita, denotando a presença do referido óxido de magnético.

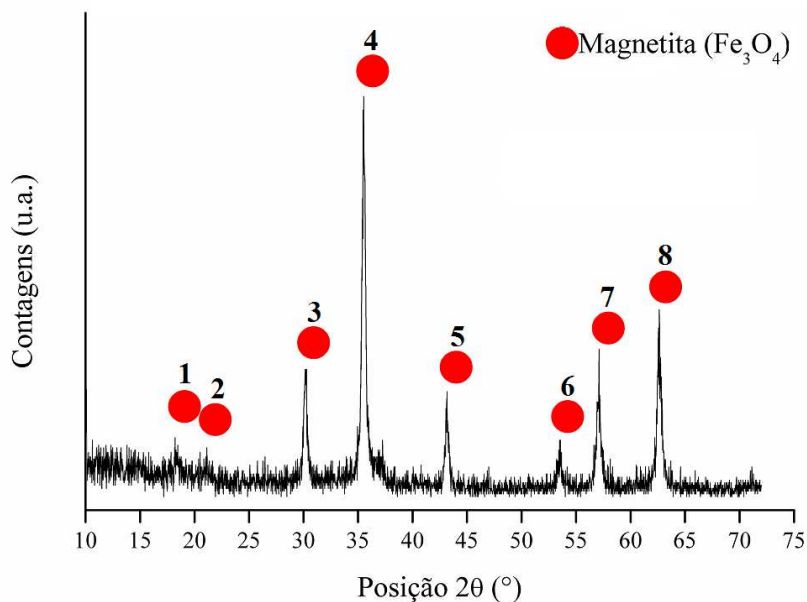


Figura 34. Difratograma mostrando a fase cristalina magnetita (amostra M2) utilizando radiação Cu K α .

Os valores obtidos de 2 Θ para a amostra com a maior concentração de Fe (M2) são apresentados na Tabela 24, juntamente com os valores dos padrões tabelados para a magnetita obtidos das fichas cristalográficas (Hamilton, 1958).

Tabela 24. Distâncias interplanares (d), posições angulares (2 Θ) e intensidade (I) de cada pico para as amostras de magnetita sintetizada e sua respectiva referência.

Pico	Magnetita			Referência		
	d(Å)	2 Θ (°)	I(%)	d(Å)	2 Θ (°)	I(%)
1	4,843	18,313	11,9	4,850	18,276	12,8
2	4,214	21,072	0,1	4,194	21,167	0,1
3	2,957	30,201	23,0	2,956	30,201	23,7
4	2,524	35,535	100	2,524	35,537	100
5	2,095	43,136	27,5	2,096	43,124	27,3
6	1,711	53,522	6,1	1,708	53,603	6,0
7	1,612	57,068	21,1	1,611	57,095	21,3
8	1,483	62,574	9,7	1,486	62,434	9,6

Pode-se ver que as distâncias interplanares e as posições 2θ dos picos de difração de Raios-X da magnetita sintetizada estão bastante próximos aos valores de referência, destacando o pico 4 que possui a maior intensidade e o pico 3 que apresentou valores iguais à literatura consultada.

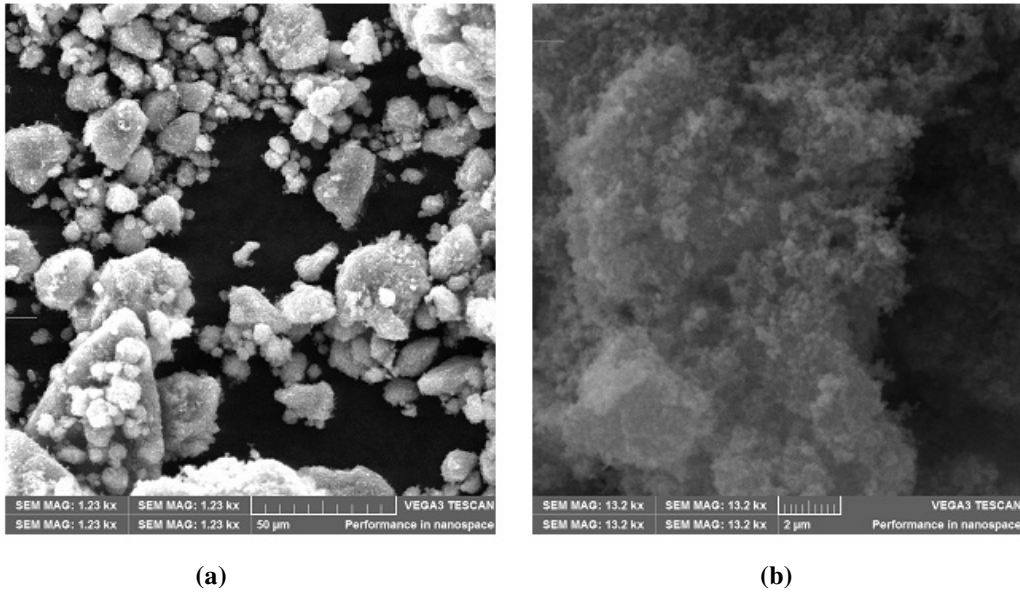
As magnetitas sintetizadas nos cinco volumes reacionais estudados e definidas como amostras M1, M2, M5 e M10 foram submetidas à análise granulométrica por difração de raios laser. O diâmetro das partículas para as frações mássicas passantes em D 10, D 50, D 90 e D médio são mostras na Tabela 25.

Tabela 25. Frações acumuladas para as magnetitas sintetizadas.

Amostra	Diâmetro 10% (μm)	Diâmetro 50% (μm)	Diâmetro 90% (μm)	Diâmetro Médio (μm)
M1	0,86	5,11	11,52	5,78
M2	0,26	4,78	12,84	5,64
M5	0,19	2,60	12,60	4,73
M10	0,42	8,94	21,74	10,22

Segundo as frações acumuladas, todos os volumes estudados produziram nano e micro cristais de magnetita. Pode-se observar que as partículas de magnetita sintetizadas na amostra M5 apresentaram o menor diâmetro a 10%, 50%, 90% e médio com os tamanhos de 0,19 μm , 2,60 μm , 12,60 μm e 4,73 μm .

Os grãos estão distribuídos em duas ou mais populações com tamanhos distintos em todos os meios reacionais estudados. Essa distribuição desuniforme pode ser comprovada pelas imagens da análise por MEV da amostra M2 (Figuras 35a e 35b).



Figuras 35a e 35b. Imagens obtidas por MEV da amostra M2 de magnetita: a) 1.280 X e b) 14.000 X.

Esse fato pode ser explicado pela aglomeração das partículas durante o processo de análise após a síntese. Conforme os gráficos das Figuras 36, 37, 38 e 39 podem ser vistos os resultados das análises granulométricas por difração de raios laser das amostras de magnetita sintetizadas.

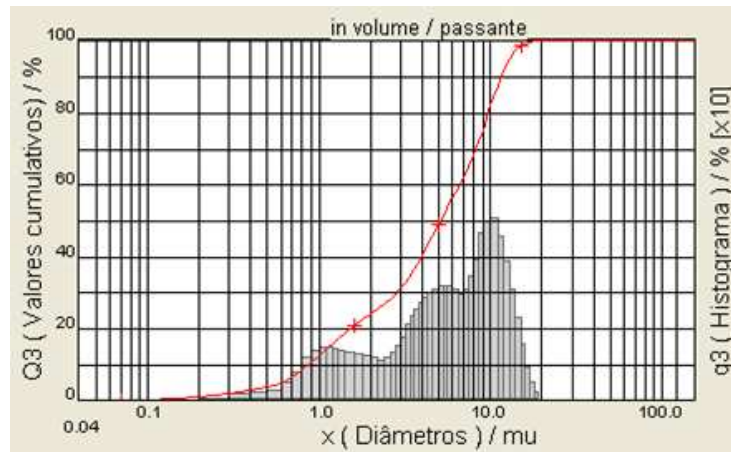


Figura 36. Histograma de distribuição granulométrica da amostra M1 de magnetita.

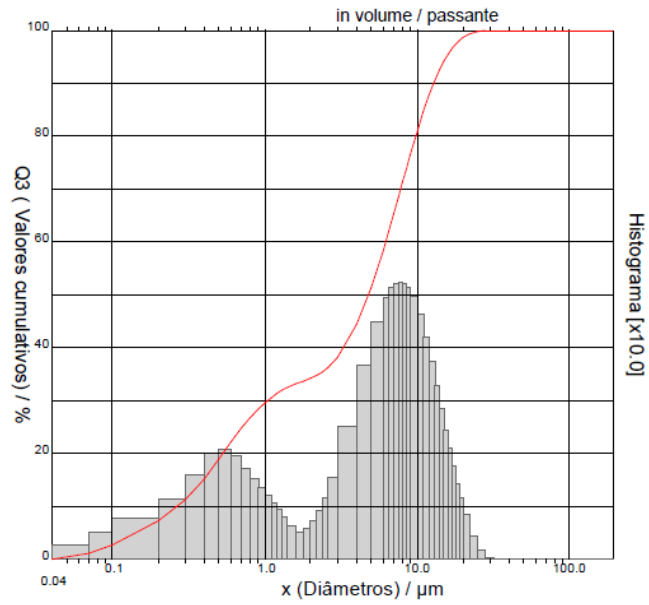


Figura 37. Histograma de distribuição granulométrica da amostra M2 de magnetita.

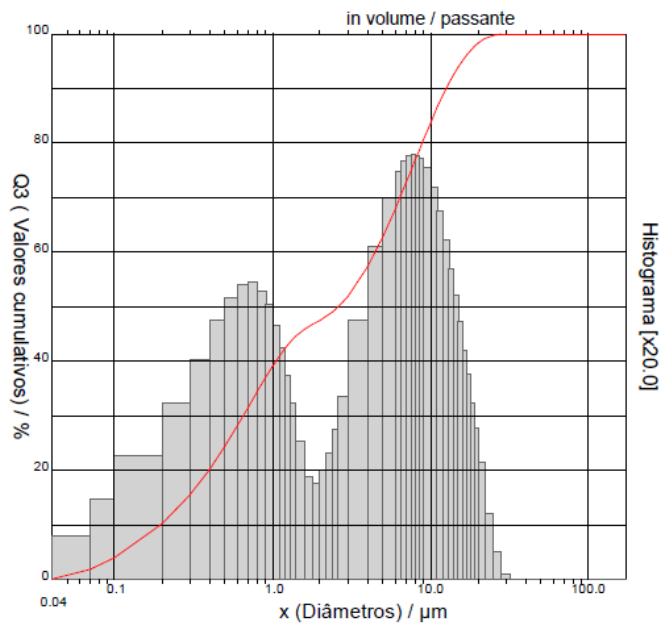


Figura 38. Histograma de distribuição granulométrica da amostra M5 de magnetita.

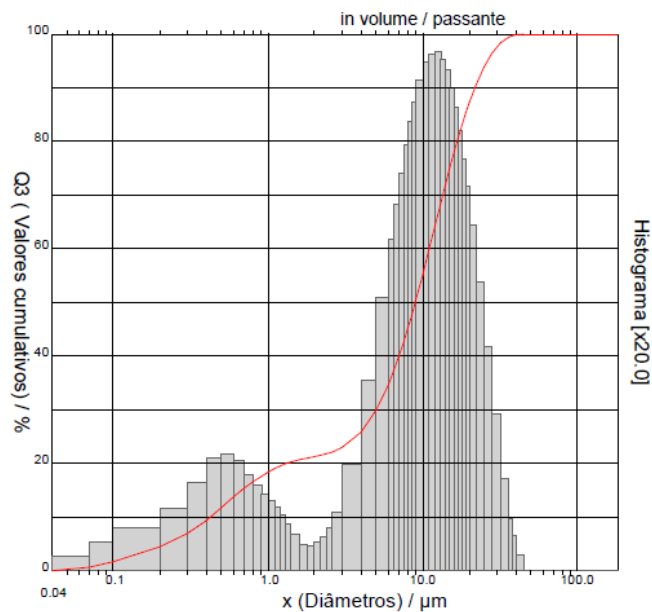


Figura 39. Histograma de distribuição granulométrica da amostra M10 de magnetita.

Pela análise térmica gravimétrica da magnetita procurou-se observar o comportamento da amostra durante o aquecimento. Buscou-se verificar se ocorreria alguma perda de massa, visto que as amostras deveriam se manter sem variações, devido a sua composição ser exclusivamente óxido de ferro (Fe_3O_4), pelo menos em tese (Figura 40).

A perda de massa foi pequena e que ocorreu em duas etapas. Na primeira etapa, 3,5% da perda de massa ocorreu no intervalo de temperatura de 50°C a 350°C. Tal redução da massa pode ser atribuída à perda de moléculas de água adsorvida na superfície da magnetita.

A segunda etapa, com uma perda de massa de 1%, ocorreu no intervalo de temperatura entre 450°C e 600°C. Esse fato pode estar associado à combustão de material orgânico residual (Ishikawa et al., 1998).

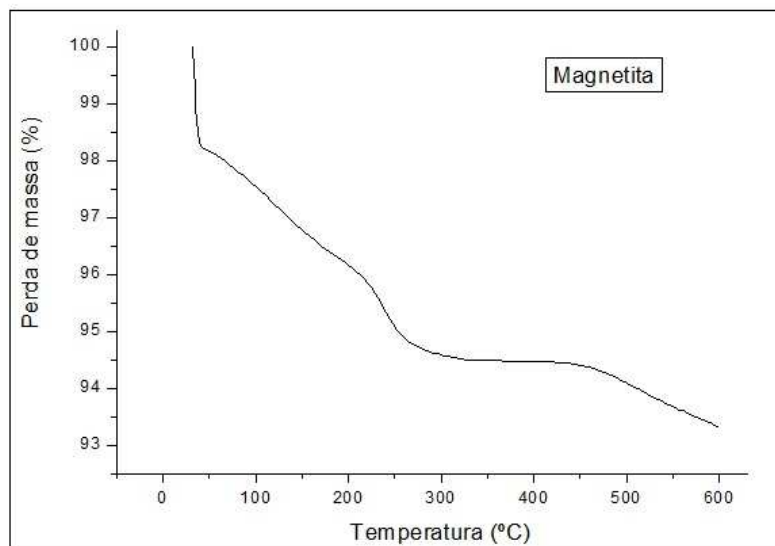


Figura 40. Análise térmica diferencial da amostra M2 de magnetita.

No que diz respeito à caracterização das propriedades magnéticas, foram efetuadas medidas de magnetização para o conjunto de amostras M1, M2, M5, M10 e em um padrão comercial para fins de comparação. A análise foi a medida da magnetização em função do campo magnético aplicado com o auxílio de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) a temperatura ambiente.

As curvas de histerese que mostram as medidas de magnetização de saturação (M_s) resultantes deste ensaio estão representadas na Figura 41. As amostras foram pesadas e colocadas em um porta amostra de vidro e inseridas no VSM, assim como foi feito para a amostra de ferrita anteriormente.

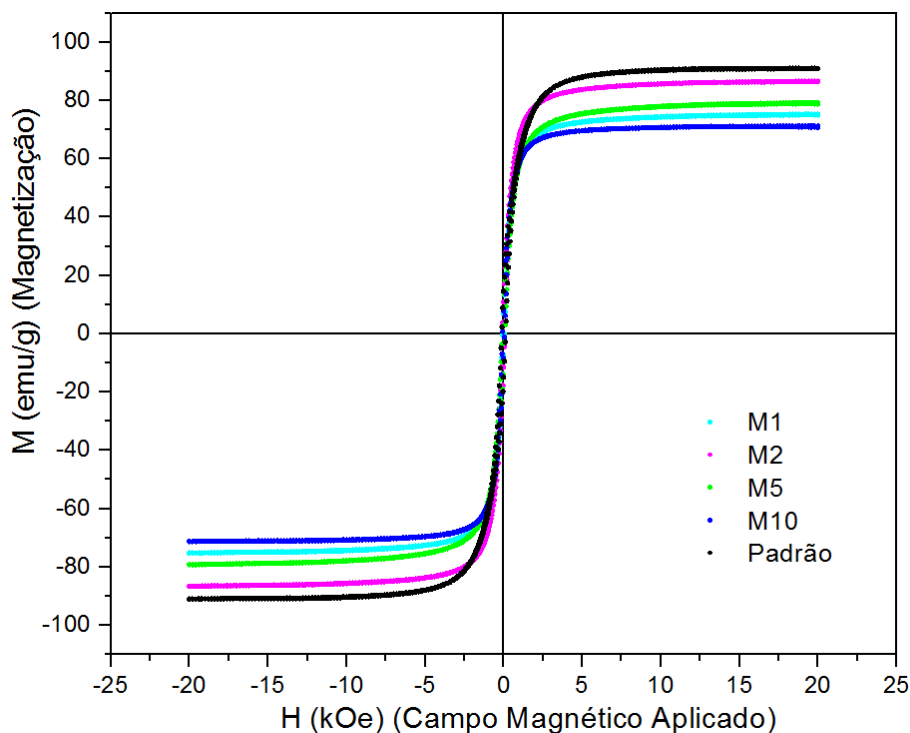


Figura 41. Curvas de histerese para as amostras M1, M2, M5 e M10 de magnetita e padrão.

As curvas de histerese mostram a magnetização versus o campo magnético das partículas, indicando o desenvolvimento de um circuito saturado que confirma a natureza magnética das partículas sintetizadas. Pode-se verificar que as amostras de magnetita obtidas por reação de coprecipitação apresentaram um ciclo de histerese estreito, sendo portanto, característica de um material magnético mole.

A oxidação de alguns íons Fe^{2+} para Fe^{3+} , durante a síntese de partículas magnéticas, é inevitável à atmosfera ambiente. A variação dos valores de magnetização de saturação encontrados pode ser devida à formação de fases de óxidos de ferro, que embora também sejam magnéticos, possuem magnetizações muito abaixo da magnetita. Cabe ressaltar que os processos de lavagem e secagem à atmosfera ambiente ao final na síntese oxidam o material e assim os valores da magnetização de saturação podem também ser reduzidos (Gubin, 2009).

Tabela 26. Valores de magnetização de saturação para as amostras de magnetita.

Amostras de magnetita	Magnetização de saturação (Ms) (emu/g)
M1	75,2
M2	86,6
M5	79,2
M10	71,2
padrão	90,8

De acordo com a Tabela 26, pode-se constatar que a magnetização de saturação obtida para a amostra M2 foi de 86,2 emu/g, maior valor entre as amostras. Este valor de Ms é aproximadamente 93,7% do valor da magnetização de saturação da magnetita sob a forma de material maciço (*bulk*) (92 emu/g) (Cornell e Schwertmann, 2003). Nota-se que até o padrão comercial de magnetita utilizado nos ensaios ficou com um valor abaixo do esperado, mas mesmo assim foi o maior, com 90,8 emu/g (98% do valor da magnetita maciça).

Estas variações nos valores de magnetização de saturação das nano e micropartículas em relação ao material maciço também podem decorrer por efeitos de superfície. No caso das nanopartículas, estas apresentam um maior número de átomos na superfície relativamente ao número total de átomos. Os momentos magnéticos dos átomos à superfície encontram-se mais desalinhados do que os dos átomos do maciço. Esta disposição aleatória dos momentos na superfície provoca uma diminuição da magnetização (Gubin, 2009).

Também se pode analisar o campo coercivo para esse conjunto de amostras com a ampliação do gráfico da Figura 41 nas proximidades do centro do mesmo (Figura 42).

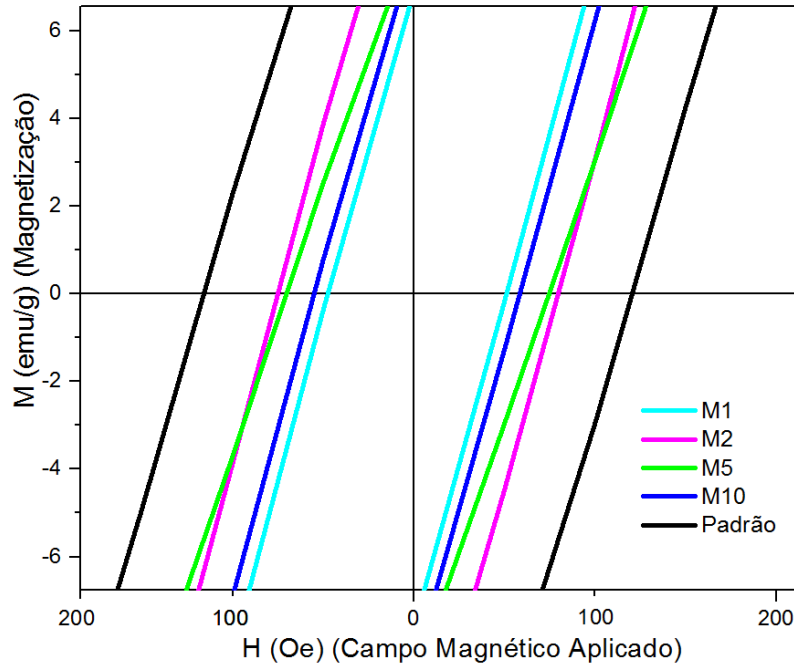


Figura 42. Coercividade para as amostras de M1, M2, M5 e M10 de magnetita e padrão.

Quando se trabalha com partículas pequenas, a coercividade ou campo coercivo (H_c) torna-se um parâmetro muito importante, porque este é fortemente dependente do tamanho das partículas. Observando-se o gráfico esquemático da Figura 43, da direita para a esquerda, inicialmente a coercividade aumenta com a diminuição do raio das partículas até certo valor máximo. Logo após ocorre uma queda rápida e progressiva até o tamanho das partículas se reduzirem a um valor crítico de diâmetro (d_{cr}), correspondendo a 20 nm para o metal Fe, tornando-se um sistema monodomínio, expondo assim um comportamento superparamagnético (Kumar et al, 2015).

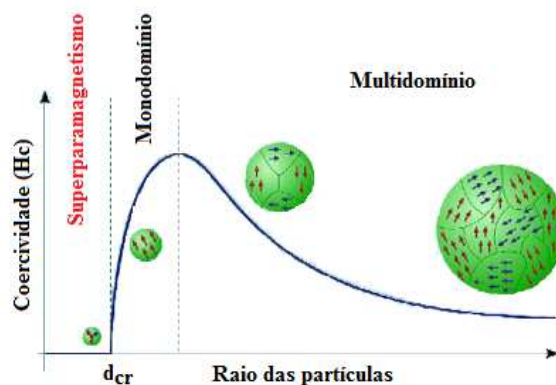


Figura 43. Ilustração esquemática da relação entre a coercividade e o tamanho das partículas pequenas (Adaptado de Akbarzadeh et al., 2012).

Oss valores de magnetização de saturação e coercividade para as cinco amostras de magnetita sintetizadas podem ser vistos na Tabela 27.

Tabela 27. Valores de coersividade para as amostras de magnetita.

Amostras de magnetita	Coercividade (Hc) (Oe)
M1	47,7
M2	75,2
M5	70,6
M10	54,6
padrão	116,5

As amostras M2 e M5 apresentaram os maiores valores de coercividade entre as magnetitas sintetizadas, com valores de 75,2 Oe e 70,6 Oe, seguidas pelas amostras M10 e M1 com valores de coercividade de 47,7 Oe e 54 Oe, respectivamente. A amostra padrão, como esperado, obteve o maior valor de Hc, com 116,5 Oe.

Assim pode-se relacionar o campo coercivo ou coercividade com o tamanhos das partículas. Os maiores valores de coercividade denotam os menores diâmetros das partículas, visto que não foram constatados nenhum valor extremamente baixo ou nulo para os campos coercivos aproximando-se do diâmetro crítico para as partículas de magnetita.

Neste caso os maiores valores de coercividade apresentados para amostras sintetizadas M2 e M5 validam, em parte, a análise de difração de Raios Laser, que mostrou o menor tamanho médio de partículas para essas amostras.

4.6. Desempenho dos Processos e Considerações Econômicas

O desempenho de operação da unidade piloto foi avaliado a partir das produções de um ciclo e lote de produção de magnetita, monitorando os seguintes parâmetros de processo:

- a) volume final de lixiviado férrico obtido na etapa de oxidação aeróbica;
- b) volume final de lixiviado ferroso obtido na etapa de redução anaeróbica;
- c) massa de sulfato ferroso heptahidratado precipitado;
- d) valores de recuperação de ferro pirítico;
- e) massa de magnetita sintetizada;
- f) consumo de insumos e energia na operação.

Conforme a Tabela 28, podem ser conferidos os dados gerais envolvidos na obtenção do sulfato ferroso (na presença de etanol P.A.) e posterior síntese da magnetita correspondente as produções de um ciclo inteiro de produção e um lote do processo.

Tabela 28. Dados gerais do processo de produção por 1 tonelada de concentrado de pirita (1000 kg de concentrado de pirita), por um ciclo inteiro de produção na unidade piloto (300 kg de concentrado de pirita) e um lote do processo (60 L de lixiviado férrico).

Dados Gerais	Tonelada	Ciclo	Lote
Massa de rejeito (massa de concentrado de pirita)	1000 kg	300 kg	-
Volume de água (água de abastecimento no início do processo)	1000 L	300 L	-
Volume final de lixiviado férrico (etapa de oxidação aeróbica)	506,6 L	152 L	60 L
Volume final de lixiviado ferroso (etapa de redução anaeróbica)	464,4 L	139,3 L	55 L
Volume de etanol P.A 99,5% (etapa de precipitação do sulfato ferroso)	371,5 L	111,4 L	44 L
Massa de sulfato ferroso heptahidratado (Precipitado com etanol P.A.)	135,1 kg	40,5 kg	16,0 kg
Fe melanterita / Fe²⁺ extraído (recuperação de sulfato ferroso na precipitação)		77,2%	
Fe melanterita / Fe pirítico (recuperação de sulfato ferroso na lixiviação precipitação)	8,6 %	8,6 %	3,4 %
Massa de magnetita (sintetizada por coprecipitação em bancada)	41,4 kg	12,5 kg	4,9 kg
Fe magnetita / Fe melanterita (recuperação do Fe da melanterita na síntese da magnetita)		94,3 %	
Fe magnetita / Fe pirítico (recuperação de Fe em um ciclo de batelada)	8,1 %	8,1 %	3,2 %

Em um ciclo de produção (300 kg de concentrado de pirita) os volumes recolhidos de lixiviados férrico e ferroso foram de 152 L e 139,3 L. Isso resultou em 40,5 kg de sulfato ferroso heptahidratado, representando assim a recuperação de ferro igual a 77,2% na forma de melanterita a partir do lixiviado ferroso. A partir desta massa de sulfato ferroso, obteve-se 12,5 kg de magnetita. Desta forma, a recuperação de ferro na forma de magnetita a partir da melanterita foi de 94,3%, o que significou, neste ciclo, uma recuperação de 8,1% de ferro na forma de magnetita a partir do concentrado de pirita.

Projetando-se para 1 tonelada de pirita, pode-se obter 506,6 L de lixiviado férrico durante a etapa aeróbica contendo 28,41 kg de Fe dissolvido. O volume de lixiviado ferroso a ser retirado da caixa chegará a 371,5 L, que na presença de 111,4 L de etanol P.A. precipitará 135,1 kg de melanterita. Essa massa tem um potencial para sintetizar 41,4 kg de magnetita por tonelada de rejeitos de carvão.

Como o processo leva em torno de 4 meses incluindo as etapas de lixiviação, cristalização do sulfato ferroso e síntese da magnetita, pode-se estimar uma taxa de produção de melanterita de aproximadamente 405 kg por tonelada de concentrado de pirita por ano (405 kg/t.ano) e uma taxa de produção de magnetita de 124 kg por tonelada de concentrado de pirita por ano (124 kg/t.ano).

Cabe lembrar que o concentrado de pirita apresenta potencial para a realização de outros ciclos de lixiviação com uma produção continuada de sulfato ferroso e posterior síntese de óxidos magnéticos, até o esgotamento da pirita. Calcula-se que, se os mesmos índices de produtividade forem mantidos, possam ser realizados aproximadamente mais 8 ciclos de lixiviação/redução. Assim, ao total, poderão ser precipitados 1215,9 kg de melanterita por tonelada de concentrado de pirita (de um valor teórico seria de 1800 kg/t) 372,6 kg de magnetita por tonelada de concentrado de pirita (de um valor teórico de 600 kg/t).

Um balanço aproximado dos custos dos reagentes para a produção de um lote de ferrita e um lote de magnetita são apresentados nas Tabelas 29 e 30 considerando reagentes comerciais e de qualidade analítica respectivamente.

Não houve custos de materiais e mão de obra para a montagem da unidade piloto neste trabalho, pois a estrutura já encontrava-se pronta e não foi preciso nenhum

evento de manutenção. Durante os processos de lixiviação não foi usado nenhum insumo químico, somente a água do DMAE e energia elétrica disponibilizada pela UFRGS.

Tabela 29. Custos dos reagentes envolvidos na produção de um lote de ferrita.

Custos	Reagentes Comerciais		Reagentes Analíticos	
	Valor unitário (R\$)	Valor Lote (R\$)/kg ferrita	Valor unitário (R\$)	Valor Lote (R\$)/kg ferrita
Hidróxido de sódio comercial	18,55/kg	23,32	-	-
Hidróxido de sódio P.A.	-	-	44,08/kg	48,32
Custo total	-	67,53	-	139,95
Valor total do kg de ferrita produzida	-	23,32	-	48,32

Desta maneira, levando-se em conta os custos dos reagentes utilizados no processo de produção em uma unidade piloto para a síntese da ferrita, o valor do quilograma produzido com reagentes comerciais ficou em R\$ 66,01 e com reagentes analíticos em R\$ 48,32.

Tabela 30. Custos dos reagentes envolvidos na produção de um lote de magnetita.

Custos	Reagentes Comerciais		Reagentes Analíticos	
	Valor unitário (R\$)	Valor Lote (R\$)/kg magnetita	Valor unitário (R\$)	Valor Lote (R\$)/kg magnetita
Etanol de posto de combustível (~95%)	3,49/L	37,98	3,49/L	-
Etanol P.A. (99,5%)	-	-	10,00/L	89,79
Hidróxido de sódio comercial	18,55/kg	28,03	-	-
Hidróxido de sódio P.A.	-	-	44,08/kg	46,50
Custo total	-	231,03	-	667,82
Valor total do kg de magnetita produzida	-	66,01	-	136,29

Assim, contabilizando-se também os custos dos reagentes empregados no processo de produção em uma unidade piloto e os trabalhos de cristalização e síntese, o valor do quilograma da magnetita produzido com reagentes comerciais ficou em

R\$ 66,01 e com reagentes analíticos em R\$ 136,29. Dados comerciais apontam um valor bastante alto para a magnetita pura (com mais de 99% de pureza), para se ter uma ideia apenas 10 gramas do produto valem R\$ 810,00.

Ainda, os valores estimados neste trabalho para o quilograma da magnetita podem ser reduzidos, Vigânico (2014) descreveu que é possível reaproveitar o etanol P.A. através da destilação simples do solvente por até 2 ou 3 vezes. Também é possível adotar processos de recristalização do sulfato ferroso, que certamente irão agregar valor posteriormente à magnetita, produto final desejado, pois minimizará mais ainda a incidência de impurezas no óxido.

5. CONCLUSÕES

O concentrado de pirita utilizado nos experimentos deste estudo apresentou um teor de pirita de 73,2%. Os principais minerais de ganga são o quartzo e a calcita. Esse material apresenta aproximadamente 34,1% de ferro pirítico, com potencial teórico de gerar até 1,8 kg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (melanterita) e 0,6 kg de Fe_3O_4 (magnetita) por kg de concentrado de pirita.

O protótipo em escala piloto montado para a realização dos experimentos permitiu resultados satisfatórios para as duas etapas do processo. Os principais parâmetros controlados no processo foram: pH, Eh, Fe^{Total} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , temperatura e volume. Na etapa de oxidação aeróbica, durante 9 semanas, conseguiu-se 152 L de uma lixívia com 40,2 g/L de Fe^{3+} , 16,0 g/L de Fe^{2+} e 56,1 g/L de Fe^{Total} , pH 1,9 e Eh 635 mV. Já na etapa de redução aeróbica, após 6 semanas de contato da lixívia oxidada com a pirita, obteve-se 55 L de solução a concentração de 0,3 g/L de Fe^{3+} , 76,6 g/L de Fe^{2+} e 76,9 g/L de Fe^{Total} . Houve a conversão de 99,6% do Fe^{3+} presente na lixívia oxidada para a forma Fe^{2+} e os valores finais de pH e Eh foram 1,7 e 548 mV.

A precipitação do sulfato ferroso na forma heptahidratada com etanol P.A. (99,5%) e etanol de posto de combustível (aproximadamente 95%) ocorreu de forma mais efetiva na proporção 40% solvente e 60% lixiviado reduzido. O álcool P.A. apresentou um rendimento de 77,2% e o álcool vendido como combustível um rendimento 68,9% em relação à precipitação de ferro na forma de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Os cristais apresentaram-se com granulometria de aproximadamente 1 mm e coloração azul esverdeada. O principal contaminante foi o Zn, que coprecipita com a melanterita como $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

A síntese dos óxidos magnéticos a partir do lixiviado reduzido foi eficaz. O processo se deu pelo ajuste do pH a 10,5 com NaOH, a temperatura ambiente e sob agitação mecânica. O resultado foram ferritas (MFe_2O_4), onde M pode ser (Fe, Zn ou Al) de coloração marrom e tamanho médio das partículas de 8,86 μm . O óxido mostrou-se magnético ao ser exposto a um ímã e suas medidas de magnetização de saturação e coercividade foram 29 emu/g e 33,4 Oe. O rendimento em relação ao Fe presente no lixiviado reduzido foi de 34,95%.

A síntese de óxido magnético a partir da dissolução de sulfato ferroso heptahidratado em água também teve êxito. O processo se deu pelo ajuste do pH a 10,5 com NaOH, a temperatura ambiente e sob agitação mecânica. O resultado foi uma magnetita (Fe_3O_4) de coloração preta e tamanho médio das partículas de 5,64 μm . A caracterização elementar da magnetita apresentou uma concentração majoritária de Fe (62,1%). Os demais metais com concentrações relevantes foram Zn (2,75%) e As (0,64%). O óxido mostrou-se magnético ao ser exposto a um ímã e suas medidas de magnetização de saturação e coercividade foram 86,6 emu/g e 75,2 Oe. O rendimento em relação ao Fe presente no lixiviado reduzido foi 94,3%.

Pelos processos de lixiviação controlada e cristalização do sulfato ferroso com etanol foi possível reutilizar massas de rejeitos de carvão obtendo-se materiais com valor econômico. Neste trabalho, sintetizaram-se óxidos magnéticos. Controlando-se a distribuição granulométrica das partículas e minimizando o teor de impurezas, a magnetita poderá ser empregada em diferentes usos. Com base nos dados da planta piloto, a taxas de produção de melanterita e magnetita foram de 405 kg/t.ano e 124 kg/t.ano (kg de produto por tonelada de concentrado de pirita por ano).

A produção de reagentes e materiais com valor agregado a partir de concentrados de pirita, oriundo de um rejeito mineral, é tecnologicamente viável, podendo até tornar a gestão de resíduos sólidos da mineração superavitário. O custo estimado para a produção de um lote de nano e microgrãos de magnetita e ferrita foram calculados em R\$ 136,29/kg e R\$ 48,32/kg. O processo reduz o desperdício de materiais, minimiza impactos de descarte de resíduos ao meio ambiente e pode tornar-se uma fonte de recursos alternativa dentro da cadeia de produção de carvão em nosso país.

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, sugerem-se os seguintes trabalhos futuros:

- Investigar maneiras de controlar o tamanho dos grãos das ferritas e magnetitas, bem como procedimentos especiais de secagem (*spray drying*).

- Estudar maneiras de separar alguns contaminantes durante o processo de cristalização do sulfato ferroso ou dos óxidos de ferro, como o zinco e o arsênio.

- Investigar a aplicação dos óxidos ferromagnéticos como meio denso para processos de separação gravimétrica e adsorventes para a remoção de poluentes em meio aquoso.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACISLI, O.; KHATAEE, A.; KARACA, S.; KARIMI, A.; DOGAN, E. Combination of ultrasonic and Fenton processes in the presence of magnetite nanostructures prepared by high energy planetary ball mill. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 754-762, 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Carvão Mineral. In: **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 2ª Edição, Brasília: ANEEL, 2005. Cap. 8. 119-126 p. 2005.

AHMED, M. A.; ALI, S. M.; EL-DEKA, S. I.; GALALB, A. Magnetite-hematite nanoparticles prepared by green methods for heavy metal ions removal from water. **Materials Science and Engineering B**, v. 178, p. 744-751, 2013.

AKBARZADEH, A.; SAMIEL, M.; DAVARAN, S. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. **Nanoscale Research Letters**, v. 144, n. 7, p. 1-13, 2012.

AKCIL, A; KOLDAS, S. Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal Cleaner Production**, v. 14, p. 1139-1145, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 248**: agregados: determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003. 65 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8289**: determinação do teor de cinzas. Rio de Janeiro, 1983a.6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8290**: determinação do teor de matérias voláteis. Rio de Janeiro, 1983b. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8299**: carvão mineral: determinação do carbono fixo. Rio de Janeiro, 1983c. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8293**: carvão mineral: determinação de umidade. Rio de Janeiro, 1983d. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10.004**: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004. 77 p.

ALMEIDA, R. S. **Recuperação Hidrometalúrgica de Metais por Precipitação Seletiva da Drenagem Ácida de Minas**. 2010. 130 f. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPG3M). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2010.

ALMEIDA, R. S.; MENEZES, J. C. S. S.; LOPES, F. A.; KIRCHHEIM, A. P.; SCHNEIDER, I. A. H. Synthesis of a Goethite Pigment by Selective Precipitation of Iron from Acidic Coal Mine Drainage. **Mine Water Environmental**, DOI 10.1007/s10230-017-0448-2. 2017.

ALMEIDA, R. S.; CASTRO, C. D.; VIGÂNICO, E.M.; PETTER, C. O.; SCHNEIDER, I.A.H. Selective precipitation/UV production of magnetite particles obtained from the iron recovered from acid mine drainage. **Minerals Engineering**, v. 29, p. 22-27, 2012.

AMARAL FILHO, J. R.; SCHNEIDER, I. A. H.; BRUM, I. A. S.; SAMPIO, C. H.; MILTZAREK, G.; SCHNEIDER, C. H. Caracterização de um depósito de rejeitos para o gerenciamento integrado dos resíduos de mineração na Região Carbonífera de Santa Catarina, Brasil. **Revista Escola de Minas**, v. 66, p. 347-353, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 5373**: test method for carbon and hydrogen in the analysis sample of coal and coke. Philadelphia, 2002.3 p.

APHA, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Edited by EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W.; GREENBERG, A. E. 21th Edition. Washington: American Public Health Association. 2005. 541 p.

AZEVEDO, T. L. F.; BERTONHA, A.; FREITAS, P. S. L. Retenção de Soluções de Sulfatos por Hidrogel de Policrilamida. **Acta Scientiarum Agronomy Maringá**, v. 28, n. 2, p. 287-290, 2006.

BABES, L.; DENIZOT, B.; TANGUY, G.; LE JEUNE, J. J.; JALLET, P. Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents: a parametric study. **Journal of Colloid Interface and Science**, v. 212, 474-482, 1999.

BERTECHINI, A. G.; FASSANI, E. G.; FIALHO, E. T. Suplementação de Ferro para Poedeiras Comerciais do Segundo Ciclo de Produção. **Revista Brasileira de Ciência Avícola**, v. 2, n. 3, p. 267-272, 2000.

BORBA, R. F. Carvão Mineral. In: DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Balanco Mineral Brasileiro 2001**. Brasília: DNPM, 2001. p. 102-120.

BP. Coal. In: **Statistical Review of World Energy**. 64. ed. British Petroleum. BP, 2015. p. 29-34.

BRANDL, H. **Microbial Leaching of Metals in Microbial Diversity in Bioleaching Environments**. New York, Chapter 8, 2001. p. 192-206.

CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução**, 9ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2016. 881 p.

CAMILO, R. L. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferrita de Cobalto recobertas por 3-Amiopropiltrióxido para uso como material híbrido em nanotecnologia**. 2006. 98 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação IPEN. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo, 2006.

CARBONÍFERA DO CAMBUÍ. **Vista da área de beneficiamento em abril de 2008**. Disponível em: <<http://www.carboniferadocambui.com.br/modules/>>. Acesso em: 28 out. 2016.

CARDOSO, K. A. **Produção de sulfato ferroso a partir do resíduo proveniente da mineração do ferro.** 2012. 81f. Dissertação (Mestrado) - Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2012.

CHAKRABORTY, A. Kinetics of the reduction of hematite to magnetite near its Curie transition. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 204, p. 57-60, 1999.

CIBATI, A.; CHENG, K. Y.; MORRIS, C.; GINIGE, M. P.; SAHINKAYA, E.; PAGNANELLI, F.; KAKSONEN, A. H. Selective precipitation of metals from synthetic spent refinery catalyst leach liquor with biogenic H₂S produced in a lactate-fed anaerobic baffled reactor. **Hydrometallurgy**, v. 139, p. 154-161, 2013.

COLLING, A. V. **Oxidação da Pirita por Via Bacteriana em Rejeitos de Carvão para a Produção de Sulfato Férrico.** 2010. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2010.

COLLING, A. V. **Biolixiviação para o Aproveitamento da Pirita Presente em Rejeitos de Carvão Mineral.** 2014. 190 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2014.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides – Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses.** Weinheim: Verlagsgesellschaft VHC, 1996. 187 p.

CULLITY, B. D; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials.** 2nd Edition. New York: Wiley-IEEE Press, 2008. 568 p.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Anuário Mineral Brasileiro.** Brasília: DNPM, 2010. 27 p.

ELIAS, A.; TSOURKAS, A. Imaging circulating cells and lymphoid tissues with iron oxide nanoparticles. **American Society of Hematology**, v. 1, p. 720-726, 2009.

EVANGELOU, V. P.; ZHANG, Y. L. A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. Critical reviews. **Environmental Science and Technology**, vol. 25/2, p. 141-199, 1995.

FERREIRA, R. V. **Síntese e caracterização de nanopartículas funcionalizadas com núcleo magnético de magnetita,** 2009. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, 2009.

FERROW, E. A.; MANESTRAND, M.; SJÖBERG, B. Reaction kinetics and oxidation mechanisms of the conversion of pyrite to ferrous sulphate: A Mössbauer spectroscopy study. **Hyperfine Interactions**, v. 163, p. 109-119, 2005.

FINCH, J. A.; RAO, S. R.; GEHR, R.; RIENDEAU, U. M.; LU, D. Acid mine drainage as a coagulant. **Mining Engineering**, v. 5, n. 9, p. 1011-1020, 1992.

FLORES, R. G.; ANDERSEN, S. L. F.; MAIA, L. K. K.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Recovery of iron oxides from acid mine drainage and their application as adsorbent or catalyst. **Journal of Environmental Management**, v. 111, p. 53-60, 2012.

FLUES, M.; SATO, I. M.; COTRIM, M. B.; FIGUEIREDO, F. P. M.; CARNEIRO, I. M. Avaliação da influência da operação da termoelétrica a carvão na concentração dos metais e As no solo de Figueira, PR - Brasil. **Química Nova**, v. 31, n.1, p. 25-30, 2008.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas. **Química Nova**, vol. 29, n. 4, p. 735-740, 2006.

GAMMONS, C. H.; NIMICK, D. A.; PARKER, S. R.; SNYDER, D. M.; McCLESKEY, R. B.; Amils, R.; Poulson, S. R. Photoreduction fuels biogeochemical cycling of Iron in Spain's acid rivers. **Chemical Geology**, v. 252, p. 202-213, 2008.

GUIMARÃES, A. P. Propriedades magnéticas de sistemas granulares. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, 382-386, 2000.

GOYA, G. F.; GRAZU, M. R.; IBARRA. Magnetic nanoparticles for cancer therapy. **Current Nanoscience**, v. 4, p. 1-16, 2008.

GOMES, A. J. P.; CRUZ, P. R.; BORGES, L. P. Recursos Minerais Energéticos: Carvão e Urânio. In: BIZZI, L. A.; SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, J. H. **Geologia, Tectônica e Recursos Naturais do Brasil**. Brasília: DNPM, 2003. Cap. 11. 2013. p. 577-629.

GOMES, C. J. **Projeto para Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense: Relatório de Atividades**. 2003. Disponível em: <www.siecesc.com.br/meio_ambiente>. Acesso em: 3 fev. 2016.

GRIBANOV, N. M.; BIBIK, E. E.; BUZUNOV, O. V.; NAUMOV, V. N. Physicochemical regularities of obtaining highly dispersed magnetite by the method of chemical condensation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 85, p. 7-10, 1999.

GUBIN, S. P. **Magnetic Nanoparticles**, Wiley-VCH: Weinheim, 2009. 216p.

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, p. 3995-4021, 2005.

HAMILTON, W. C. Neutron diffraction investigation of the 119 °K transition in magnetite. **Physical Review**, v. 110, p. 1050, 1958.

HARRIS, A. L. **Polymer stabilized magnetite nanoparticles and poly(propyleneoxide) modified styrene-dimethacrylate networks**. 2002. 152 p. Thesis (PhD) - Chemistry Institute, Polytechnic Institute and State University, Faculty of the Virginia, Blacksburg, Virginia, 2002.

HERRERA, P. S.; UCHIYAMA, H.; IGARASHI, T.; ASAKURA, K.; OCHI, Y.; ISHIZUKA, F.; KAWADA, S. Acid mine drainage treatment through a two-step neutralization ferrite-formation process in northern Japan: Physical and chemical characterization of the sludge. **Minerals Engineering**, v. 20, n. 14, p. 1309-1314, 2007.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 157**: coal determination of forms of sulfur. Geneva, 1996. 15 p.

ISHIKAWA, T., NAKAZAKI, H., YASUKAWA, A., KANDORI, K., SETO, M., Structure and properties of magnetite formed in the presence of nickel(II) ions. **Material Research Bulletin**, v. 33, p. 1609-1619, 1998.

JIA, Z.; QIN, Q.; LIU, J.; SHI, H.; ZHANG, X.; HU, R.; LI, S.; ZHU, R. **Superlattices Microstructures**, v. 82, p. 174-187, 2015.

JIAN-GANG, Z. **New Heights for Hard Disk Drives**. Study Material, July and August. University of California, UC, Berkeley. p. 22, 2003.

JILES, D. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**, 3rd Edition. London: Chapman & CRC Hall Press, 2015. 588 p.

JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. Acid mine drainage remediation options: A review. **Science of Total Environment**, v. 338, p. 3-14, 2005.

JOLIVET, J. P.; BELLEVILLE, P.; LIVAGE, J. Influence of Fe(II) on the formation of the spinel iron oxide in alkaline medium. **Clays and Clay Minerals**, v. 40, p. 531- 539, 1992.

JOLIVET, J. P.; FROIDEFOUND, C.; POTTIER, A.; CHANÉAC, C.; CASSAIGON, S.; TRONC, E.; EUZEN, P. Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 3281-3288, 2004.

KHALIL, M. I. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron (III) salts as precursors. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, p. 279-284, 2015.

KEFENI, K. K.; MSAGATI, T. M.; MANBA, B. B. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles and study their removal capacity of metals from acid mine drainage. **Chemical Engineering journal**, v. 27, p. 222-231, 2015.

KIM, D. K.; MIKHAYLOVA, M.; WANG, F. H.; KEHR, J.; BJELKE, B.; ZHANG, Y.; TSAKALAKOS, T.; MUHAMMED, M. Starch-coated superparamagnetic nanoparticles as MR contrast agents. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 4343-4351, 2003.

KLEIN, C., **Mineral Science**, 2nd Edition: New York, 2001. p. 380-382.

KODAMA, R. H.; BERKOWITZ, A. E.; MCNIFF, E. J.; FONER, S., Surface spin disorder in NiFe₂O₄ nanoparticles. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 394-397, 1996.

KONTOPOULOS, A. Acid Mine Drainage Control. In: Castro, S. H.; Vergara, F.; Sánchez, M.A (Ed.). **Effluent Treatment in the Mining Industry**. Concepción: University of Concepción, 1998. p. 57-118.

KUMAR, C. S. S. R.; MOHAMMAD, F. Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery, **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 63, p. 789-808, 2011.

KUMAR, R.; SAKTHIVEL, R.; BEHURA, R.; MISHRA, B. K.; DAS, D. Synthesis of magnetite nanoparticles from mineral wast. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 645, p. 398-404, 2015.

KUMARI, M.; PITTMAN JR, C. U.; MOHAN, D. Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe₃O₄) nanospheres. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 442, p. 120-132, 2015.

LAURENT, S.; FORGE, D; PORT, M; ROCH, A.; ROBIC, C.; ELST, L. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chemical Review**, v. 108, p. 2010-2064, 2008.

LIMA, R. F. S. **Effect of chemical composition on the electrokinetic properties and floatability of chromite**. 1999. 114 p. Thesis (PhD) - Chemical engineering, Tohoku University, Sendai, 1999.

LOVE, L. J.; JANSEN, J. F.; MCKNIGHT, T. E.; ROH, Y.; PHELPS, T. J.; YEARY, L.W.; CUNNINGHAM, G. T. Ferrofluid field induced flow for microfluidic applications. **Transactions on Mechatronics**, v.10, n.1, p. 68-76, 2005.

MADEIRA, V. S. **Aproveitamento de Resíduos da Mineração de Carvão para a Fabricação de Produtos com Elevado Valor Agregado**. 2010. 105f. Tese (Doutorado) - Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2010.

MATHEW, D. S.; JUANG, R. S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. **Chemical Engineering Journal**, n. 129, v. 51, p. 23-29, 2007.

MONTEIRO, K. V. **Carvão: O Combustível de Ontem**. Porto Alegre: Núcleo Amigos da Terra, 2004. 82 p.

MORALES, M. P.; ANDRES-VERGES, M.; VEINTEMILLAS-VENDAGUER, S.; MONTERO, M. I.; SERNA, C. J. Structural effects on the magnetic properties of γ -Fe₂O₃. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 203, p. 146-152, 1999.

MOREL, M.; MARTÍNEZ, F.; MOSQUERA, E. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles from mineral magnetite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.343, p. 76-81, 2013.

NABESHIMA, E. H; ORMENESE, R. C. S. C; MONTENEGRO, F. M.; TODA E.;SADHIRA, M. S. Propriedades Tecnológicas e sensoriais de pães fortificados com ferro. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 12, n. 3, p. 506-511, 2005.

NÉEL, M. L. Propriétés magnétiques des ferrites, ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. **Annales de Physique**, v. 12, n. 3, p. 10-195, 1948.

NGUYEN, D. T.; KIM, K. S. Controlled synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles for hyperthermia-based treatments. **Powder Technology**, v. 301, p. 1112-1118, 2016.

NIKOLIC, A. S.; BOSKOVIC, M; SPASOJEVIC, V; JANCAR, B.; ANTIC, B. Magnetite/Mn-ferrite nanocomposite with improved magnetic properties. **Materials Letters**, v. 120, p. 86-89, 2014.

NOKAGOMI, F. **Efeitos da distribuição da população de cobalto e magnésio nas propriedades estruturais de $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ e $Mg_xFe_{(3-x)}O_x$** . 2008. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade de Brasília, UnB, Brasília, 2008.

OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa**, 2ª Edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos Científicos LTC, 1980. 365 p.

OWE, A. A. Mechanism of formation of delta FeOOH in a basic aqueous medium. **Hyperfine Interact**, v. 93, n. 1, p. 1789-1788, 1994.

OSÓRIO, E.; VILELA, A.C. F.; SAMPAIO, C. H. **Nota Técnica: Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico: Carvão e Coque**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2008. 55 p.

PANKHURST, Q. A.; CONNOLLY, J.; JONES, S. K.; DOBSON, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, p. 167-181, 2003.

PEIXOTO, G. H. C.; Biolixiviação de concentrado piritoso visando a produção de pigmento a base de óxidos de ferro. **XVIII Jornada de Iniciação Científica**, 2010, Rio de Janeiro, *Anais...* Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/MCT, 2010, p. 156-160.

PETCHAROEN, K.; SIRIVAT, A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. **Materials Science and Engineering B**, v. 177, p. 421-427, 2012.

PETERSON, M. **Produção de Sulfato Ferroso a Partir da Pirita: Desenvolvimento Sustentável**. 2008. 127 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2008.

RABELO, D. C. D.; LIMA, A. C.; REIS, W. C.; NUNES, M. A.; NOVAK, V. K.; GARG, A. C.; MORAIS, P. C. Preparation of magnetite nanoparticles in mesoporous copolymer template. **Nano Letters**, v. 1, p. 105-108., 2001.

RAJPUT, S.; PITTMAN JR, C. U.; MOHAN, D. Magnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb^{2+}) and chromium (Cr^{6+}) removal from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 468, p. 334-346, 2016.

REDIVO, R. V. Análise do potencial de acidificação e de neutralização em rejeitos de beneficiamento do carvão mineral da Região Carbonífera. **Relatório Técnico**, Empresas Rio Deserto. Criciúma, Santa Catarina, 2004.

REKHILA, G. Y.; BESSEKHOUD, Y.; TRARI, M. Synthesis and characterization of the spinel ZnFe_2O_4 , application to the chromate reduction under visible light. **Environmental Technology & Innovation**, v. 5, p. 127-135, 2016.

RIBEIRO, T. G. D. **Síntese e Caracterização de nano partículas magnéticas de óxidos mistos de MnFe_2O_4 recobertas com quitosana, estudo da influência da dopagem com Ga^{3+} nas propriedades estruturais e magnéticas**. 2008. 142 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação IPEN. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo, 2008.

RUBIO, J. **Carvão Mineral: Caracterização e Beneficiamento**, v. 1. Porto Alegre: Nova Linha Artes Gráficas, 1988. 240p.

SALOMONS, W. Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 52, p. 5-23, 1995.

SASAKI, T.; KURANO, N.; MIYACHI, S. Cloning and characterization of high- CO_2 -Specific cDNAs from a marine microalga, chlorococculittorale, and effect of CO_2 concentration and iron deficiency on the gene expression. **Plant Cell Physiology**, v. 39, n. 2, p. 131-138, 1998.

SCHNEIDER, R. L.; MÜHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R. A.; DAEMON, R. F.; NOGUEIRA, A. A.; **XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia**, 1974, Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre, Brasil: CBG, 1974.

SCHNEIDER, T.; LÖWA, A.; KARAGIOZOV, S.; SPRENGER, L.; GUTIÉRREZ, L.; ESPOSITO, T.; MARTEN, G.; SAATCHI, K.; HÄFELI, U. O. Facile microwave synthesis of uniform magnetic nanoparticles with minimal sample processing. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 421, p. 283-291, 2017.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron Oxides in the Laboratory – Preparation and Characterization**. 2nd Edition. Weinheim: Verlagsgesellschaft VHC, 2000. 188 p.

SINDICATO DA INDÚSTRIA DE EXTRAÇÃO DE CARVÃO DO ESTADO DE SANTA CATARINA. SIECESC. **Carvão Mineral 2014: Dados Estatísticos**. 2014. Disponível em: <http://www.siecesc.com.br/dados_estatisticos>. Acesso em: 9 out. 2015.

SIMATE, G. S; NDLOVU, S. Acid mine drainage: challenges and opportunities. **Journal of Environment Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1785-1803, 2014.

SKOUSEN, J.; ROSE, A.; GEIDERL, G.; FOREMAN, J.; EVANS, R.; HELLIER, W.A. **Handbook of Technologies for Avoidance and Reclamation of Acid Mine Drainage**. Morgantown, WV: National Mine Land Reclamation Center, West Virginia University, 1998. 216 p.

SUN, C.; LEE, J. S. H.; ZHANG, M. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. **Advanced Drug Delively Reviews**, v. 60, p. 1252-1265, 2008.

SUN, S.; ZENG, H. Size-Controlled synthesis of magnetite nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p. 8204-8205, 2002.

SUPPIAH, D. D.; HAMID, S. B. A. One step facile synthesis of ferromagnetic magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 414, p. 204-208, 2016

SUTKA, A.; LAGZDINA, S.; JUHNEVICA, I.; JAKOVLEVS, D.; MAIOROV, M. Precipitation synthesis of magnetite Fe_3O_4 nanoflakes. **Ceramics International**, v. 40, p. 11437-11440, 2014.

TABAKOVA, T. Mechanism of oxidative hydrolysis of iron (II) sulphate. **Journal Material Science**, v.3, n. 4, p. 201-205, 1992.

TARAT, P.; MORALES, M. P.; GONZÁLEZ-CARRENO, T.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; SERNA, C. J. Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290, p. 28-34, 2005.

TARTAJ, P.; MORALES, M. P.; VEINTEMILLA-VERDAGUER, S.; GONZALES-CARREÑO, T.; SERNA, J. C. The preparation of magnetite nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal Physics D: Applied Physics**, v. 36.p. 182-185, 2003.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON F.; STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering Treatment and Reuse**: Metcalf & Eddy. Boston: McGraw Hill, 2003. 1819p.

TORRES, M. A. A.; SATO, K.; JULIANO, Y.; QUEIROZ, S. S. Terapêuticas com Doses Profiláticas de Sulfato Ferroso como Medida de Intervenção no Combate à Carência de Ferro em Crianças Atendidas em Unidades Básicas de Saúde. **Revista de Saúde Pública**, v. 28, n. 6, p. 410-415, 2004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA Method 3052**. Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Biomatrices. USEPA. 2005. Disponível em. <<http://www.epa.gov/epaoswer/haz/3052.pdf>>. Acesso em: 19 de nov. de 2005.

UNIVERSITY OF MINESOTA U.S.. **Magneticmaterials**. Minesota, 1991. UMUS. Disponível em: <http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m_b/hg2m_b.html>. Acesso em: 15 out. 2016.

VALENZUELA, R. **Magnetic Ceramics**, London: Cambridge University Press, 325p. 1994.

VIGÂNICO, E. M. **Produção de Sulfato Ferroso a Partir de Rejeitos de Carvão**. 2009. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPG3M). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2009.

VIGÂNICO, E. M. **Protótipo em Escala Piloto para Produção de Sulfato Ferroso a Partir de Concentrado de Pirita da Mineração de Carvão**. 2014. 121 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPG3M). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. UFRGS, Porto Alegre, 2014.

VIGÂNICO, E. M.; COLLING, A. V.; SILVA, R. A.; SCHNEIDER, I. A. H. Biohydrometallurgical/UV Production of ferrous sulphate heptahydrate crystals from pyrite present in coal tailings. **Minerals Engineering**, v. 24, p. 1146-1148, 2011.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Quantitativa**. 5ª Edição. São Paulo: Editora Mestre, 1981. 216 p.

VU, H.; JANDOVÁ, J.; HRON, T. Recovery of pigment-quality magnetite from jarosite precipitates. **Hydrometallurgy**, v. 101, p. 1-6, 2010.

WEI, X.; VIADERO, R. C. Synthesis of magnetite nanoparticles with Ferric Iron recovered from acid mine drainage: Implications for environmental engineering colloids and surfaces. **Physicochemical Engineering Aspects**, v. 294, p. 280-286, 2007.

WORLD COAL INSTITUTE. WCI. **The Coal Resource: A Comprehensive Overview of Coal**. World Coal Institute, London, 2005. 44p.

WU, S.; SUN, A.; ZHAI, F.; WANG, J.; XU, W.; ZHANG, Q.; VOLINSKY, A. A. Fe₃O₄ magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation. **Materials Letters**, v. 65, p. 1882-1884, 2011.

YAFET, Y.; KITTEL, C. Antiferromagnetic arrangements in ferrites. **Physical Review**, v.87, p. 290-294, 1952

ZAWAR, S; ATIQ, S; RIAZ, S; NASEEM, S. Correlation between particle size and magnetic characteristics of Mn-substituted ZnFe₂O₄ ferrites. **Superlattices and Microstructures**, v. 93, p. 50-56, 2016.