

MATHEUS HENRIQUE PIMENTEL ARAÚJO

**MODIFICAÇÃO DE REJEITO DE MINERAÇÃO DE FERRO ATRAVÉS DA
REAÇÃO SUPERFICIAL COM CÁLCIO E MAGNÉSIO PARA PRODUÇÃO DE
ADSORVENTES DE FOSFATO**

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

Orientadora: Juliana Cristina Tristão

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Universidade Federal de Viçosa - Campus Florestal

T

A663m
2020 Araújo, Matheus Henrique Pimentel, 1993-
Modificação de rejeito de mineração de ferro através da reação superficial com cálcio e magnésio para produção de adsorventes de fosfato. / Matheus Henrique Pimentel Araújo. – Florestal, MG, 2020.

119 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Juliana Cristina Tristão.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.36-39.

1. Rejeitos (Metalurgia). 2. Minérios de ferro. 3. Adsorção. 4. Fosfatos. I. Universidade Federal de Viçosa. Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas (IEF). Mestrado Multicêntrico em Química de Minas Gerais. II. Título.

CDD 23 622.34

MATHEUS HENRIQUE PIMENTEL ARAÚJO

**MODIFICAÇÃO DE REJEITO DE MINERAÇÃO DE FERRO ATRAVÉS
DA REAÇÃO SUPERFICIAL COM CÁLCIO E MAGNÉSIO PARA
PRODUÇÃO DE ADSORVENTES DE FOSFATO**

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

APROVADA: 28 de fevereiro de 2020.

Assentimento:

Matheus Henrique Pimentel Araújo

Autor

Juliana Cristina Tristão

Orientadora

A minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Deus tem sido o meu grande alicerce em tudo que faço, mesmo com meus erros e dificuldades Sua ajuda tem me sustentado e fortalecido a cada dia, por isso primeiramente venho agradecer a Ele e por seu filho Jesus que me deu a salvação.

Aos meus pais e minha irmã pelo apoio e incentivo em começar a fazer o curso de mestrado que era um sonho desde o primeiro semestre da faculdade. Eles me ajudaram, incentivaram, não me deixaram desistir e nem desanimar. Agradeço pelo apoio sentimental, espiritual, pelos conselhos e puxões de orelha. Agradeço aos meus grandes amigos Iuri, Bernardo e Mário pelas conversas animadoras, por se alegrarem comigo em cada conquista, por compartilharem momentos de alegrias e tristezas. Agradeço a minha amiga Vivian, que esteve comigo nessa caminhada com seus conselhos, conversas da vida pessoal.

Sou grato ao Ministério Tô Ligado, por se alegrarem com minhas conquistas, me incentivarem sempre, em especial aos pastores Douglas e Raquel que são amigos incríveis e líderes que buscam seguir a Jesus. Agradeço à Vera, Abinael, Mariane, Marcelo, Marcela e a todos que me acolheram nesse último ano na casa deles em Florestal, obrigado pelas risadas e por cada ajuda nesse tempo. À Dyennie pela companhia no laboratório mesmo fazendo trabalhos diferentes.

Agradeço a professora Juliana, por aceitar me orientar durante todo o trabalho e por apoiar e me aconselhar quando precisei, pelo empenho em fazer com que vencêssemos o dia a dia do laboratório mesmo com as dificuldades estruturais. Ao professor Rochel pela coorientação e confiança em nós em desenvolver o trabalho no *campus* UFV – Florestal. À Tatiana e à Paula pelo apoio ao trabalho junto ao laboratório GRUTAM. À Universidade Federal de Viçosa – *campus* Florestal, pela oportunidade de fazer o curso.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

*“Porque o Senhor dá a sabedoria, da sua boa
procedem o conhecimento e o
entendimento”.*

Provérbios 2:6

RESUMO

ARAÚJO, Matheus Henrique Pimentel, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2020. **Modificação de rejeito de mineração de ferro através da reação superficial com cálcio e magnésio para produção de adsorventes de fosfato** Orientadora: Juliana Cristina Tristão.

Neste trabalho, o rejeito da mineração de ferro foi modificado através da reação superficial com cálcio e magnésio para a produção de adsorventes de fosfato a base de ferritas de cálcio e magnésio. Foram preparados materiais impregnando Ca^{2+} e Mg^{2+} nas proporções 5, 10 e 15% m/m e calcinados a 300, 700 e 900 °C/1h. Os materiais foram caracterizados por Difração de raios X (DRX), Espectroscopia Mössbauer, Área superficial BET, Espectroscopia na região do infravermelho (IV), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e absorção atômica (AA). Resultados de DRX, Espectroscopia Mössbauer e IV indicam que as fases de sílica e hematita estão presentes para todas as amostras e a fase goethita apenas para os materiais não calcinados. A fase ferrita de cálcio e de magnésio foi formada após calcinação a 900 °C/1h para as amostras R10Ca900, R15Ca900 e R10Mg900, onde R significa a utilização de rejeito, o número seguido dos símbolos Ca e Mg indicam o teor de metal adicionado e o número final a temperatura de calcinação. Durante os testes de adsorção de fosfato o meio se manteve ácido (pH=5) e a quantidade de Ca e Mg lixiviados diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação. Baixos valores de área superficial foram encontrados para as amostras R10Ca900 e R15Ca900 que também apresentaram as melhores capacidades de adsorção com valores de 40 mgg^{-1} e 30 mgg^{-1} , respectivamente. Isso indica que a presença da ferrita de cálcio nesses materiais representa uma importante contribuição na adsorção de fosfato. O estudo da isoterma de adsorção mostrou que a amostra R10Ca900 alcança saturação com 170 mgL^{-1} de fosfato em solução. Com relação às amostras de rejeito com magnésio, os melhores resultados de adsorção foram apresentados após calcinação a 300 °C/1h, com máximo de adsorção de fosfato de 10 mgg^{-1} . Observou-se de forma geral que teores mais elevados de Ca^{2+} e Mg^{2+} levam a uma maior

capacidade de adsorção de fosfato quando calcinados a uma mesma temperatura. Conclui-se que a incorporação de metais como Ca^{2+} e Mg^{2+} ao rejeito leva a uma melhora na capacidade de adsorção de fosfato e que a presença de ferrita de cálcio parece exercer uma promissora contribuição nesse processo de adsorção de fosfato em solução aquosa.

Palavras-chave: Rejeito de mineração. Ferrita. Adsorção. Fosfato.

ABSTRACT

ARAÚJO, Matheus Henrique Pimentel M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2020. **Modification of iron mining reject through surface reaction with calcium and magnesium for production of phosphate adsorbents.** Adviser: Juliana Cristina Tristão

In this work the iron mining tailings was modified through surface reaction with calcium and magnesium for the production of phosphate adsorbents. Material were prepared by impregnating Ca and Mg in the proportions 5, 10, 15% w/w calcined to 300, 700 e 900 °C/1h. Material were characterized by X-ray diffraction (XRD), Mössbauer spectroscopy, BET surface area, infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and atomic absorption (AA). XRD, Mössbauer and IV results indicate that the silica and hematite phases are present for all samples and the goethite phase only for non-calcined materials. The calcium and magnesium ferrite phase was formed after calcination at 900 °C/1h for samples R10Ca900, R15Ca900 and R10Mg900. During the phosphate adsorption tests, the pH of the sample remained acid (pH=5) and the amount of Ca^{2+} and Mg^{2+} leached decreased with increasing calcination temperature. Low surface areas values were found for the samples R10Mg900 e R15Mg900 that also the best adsorption capacities with values of 40 mgg^{-1} e 30 mgg^{-1} respectively. This indicates that the presence of calcium ferrite in these materials represents an important contribution to phosphate adsorption. The study of the adsorption isotherm showed that the sample R10Ca900 reaches saturation with 170 mgL^{-1} of phosphate in solution. Regarding the magnesium tailing samples, the best adsorption results were presented after calcination at 300 °C/1h, with a maximum phosphate adsorption of 10 mgg^{-1} . It was generally observed that higher levels of Ca and Mg lead to a higher phosphate adsorption capacity when calcined at the same temperature. It is concluded that the incorporation of metals such as Ca^{2+} and Mg^{2+} to the tailings leads to an improvement in the phosphate adsorption capacity and that the presence of calcium ferrite seems to have a promising contribution in this phosphate adsorption process in aqueous solution.

Keywords: Iron mining tailings. Ferrite. Adsorption. Phosphate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do processo produtivo de pelotas de ferro da Samarco (SAMARCO, 2020).	22
Figura 2: Representação da estrutura cristalina da ferrita cúbica.	27
Figura 3: Imagens MEV para o rejeito antes e após calcinação a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h), magnificação de 10.000x.	42
Figura 4: Espectro EDS e mapeamento químico obtidos para a amostra R700.	43
Figura 5: Difratogramas de raios X das amostras de rejeito antes e após calcinação a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h).	44
Figura 6: Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente para o rejeito antes e após calcinação a 300,700 e 900 °C/1h.	46
Figura 7: Espectros de absorção na região do Infravermelho para as amostras de rejeito de mineração antes e após calcinação a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h).....	48
Figura 8: Imagens MEV para o rejeito de mineração com diferentes proporções Ca/rej 5, 10 e 15% m/m e calcinados a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h) em magnificação de 10.000x.....	51
Figura 9: Imagem MEV da amostra R15Ca700 com magnificação de 20.000x e histograma do tamanho das estruturas pontiagudas na superfície do material.	52
Figura 10: Espectros de EDS e mapeamento químico obtidos para a amostra R15Ca700.....	53
Figura 11: Difratogramas de raios X das amostras de rejeito com 5% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	54
Figura 12: Difratogramas de raios X das amostras de rejeito com 10% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	55
Figura 13: Difratogramas de raios X das amostras de rejeito com 15% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	56
Figura 14: Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente para o rejeito com 15% m/m de Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.....	58

Figura 15: Espectros na região do Infravermelho para as amostras de rejeito com 5% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	61
Figura 16: Espectros na região do Infravermelho para as amostras de rejeito com 10% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.....	62
Figura 17: Espectros na região do Infravermelho para as amostras de rejeito com 15% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.....	62
Figura 18: Difratogramas de raios X das amostras de rejeito com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej após calcinação a 900 °C/1h.....	65
Figura 19: Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente para rejeito com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej após calcinação a 900 °C/1h.	67
Figura 20: Imagens MEV para o rejeito com 5, 10 e 15% m/m Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h em magnificação de 10.000x.	78
Figura 21: Espectros de EDS e mapeamento químico obtidos para a amostra R15Mg900.	79
Figura 22: Difratogramas de raios X das amostras de rejeito com 5% m/m Mg/rej antes e após calcinação 300, 700 e 900 °C/1h.....	80
Figura 23: Difratogramas de raios X das amostras de rejeito com 10% m/m Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.....	80
Figura 24: Difratogramas de raios X das amostras de rejeito com 15% m/m Mg/ antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.....	81
Figura 25: Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente para o rejeito com 15% m/m Mg/rej antes e após calcinação 300,700 e 900 °C/1h.	83
Figura 26: Espectros na região do Infravermelho para as amostras de rejeito com 15% m/m Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.....	85
Figura 27: Difratogramas de raios X das amostras de rejeito com 5, 10 e 15% m/m Mg/rej antes e após calcinação a 900 °C/1h.....	86
Figura 28: Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente para o rejeito sem e com 5, 10 e 15% m/m Mg/rej e calcinado a 900 °C/1h.....	87

Figura 29: Modelo de adsorção de fosfato para os materiais R10Mg900 e R15Mg900 a partir dos testes e caracterizações realizadas baseado em Bacelo (2020).....	97
Figura 30: Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente das amostras R10Ca, R10Ca300 e R10Ca700.....	108
Figura 31: Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente das amostras R5Ca, R5Ca300 e R5Ca700.....	109
Figura 32: Espectros na região do Infravermelho para as amostras de rejeito com 5% m/m Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	110
Figura 33: Espectros na região do Infravermelho para as amostras de rejeito com 10% m/m Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.....	110

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Produção de minério de ferro, em milhões de toneladas, dos cinco maiores produtores mundiais no período de 2015 a 2018.	21
Gráfico 2: Curva analítica para a determinação da concentração de fosfato.	40
Gráfico 3: Teores das fases de ferro definidos pela área espectral relativa Mössbauer para as amostras de rejeito antes e após calcinação 300, 700 e 900 °C/1h.	48
Gráfico 4: Teores das fases de ferro definidos pela área espectral relativa Mössbauer para o rejeito com 5% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	60
Gráfico 5: Teores das fases de ferro definidos pela área espectral relativa Mössbauer para o rejeito com 10% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	60
Gráfico 6: Teores das fases de ferro definidos pela área espectral relativa Mössbauer para o rejeito com 15% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	61
Gráfico 7: Teores das fases de ferro definidos pela área espectral relativa Mössbauer para o rejeito com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej após calcinação a 900 °C/1h.	68
Gráfico 8: Quantidade de fosfato adsorvido por grama de material para as amostras de rejeito antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	69
Gráfico 9: Quantidade de fosfato adsorvido por grama de material para as amostras de rejeito com 5% m/m de Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	70
Gráfico 10: Quantidade de fosfato adsorvido por grama de material para as amostras de rejeito com 10% m/m de Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	71
Gráfico 11: Quantidade de fosfato adsorvido por grama de material para as amostras de rejeito com 15% m/m de Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	71

Gráfico 12: Quantidade de fosfato adsorvido por grama de material para as amostras de rejeito de mineração sem e com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej e calcinado a 900 °C/1h.....	72
Gráfico 13: Isoterma de adsorção para a amostra R10Ca900.	73
Gráfico 14: Isoterma de adsorção para a amostra R15Ca700.	74
Gráfico 15: Teores de cálcio e ferro lixiviados para a amostra de rejeito com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej, antes e após calcinação a 300, 700, e 900 °C/1h.....	75
Gráfico 16: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para as amostras de rejeito sem e com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej e calcinados a 900 °C/1h.	77
Gráfico 17: Teores das fases de ferro definidos por área espectral relativa Mössbauer para o rejeito com 15% m/m Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	84
Gráfico 18: Teores das fases de ferro definidos por área espectral relativa Mössbauer para o rejeito sem e com 5, 10 e 15% m/m Mg/rej calcinado a 900 °C/1h.....	88
Gráfico 19: Quantidade de fosfato adsorvido por grama de material para as amostras de rejeito com 5% m/m de Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	89
Gráfico 20: Quantidade de fosfato adsorvido por grama de material para as amostras de rejeito com 10% m/m de Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	90
Gráfico 21: Quantidade de fosfato adsorvido por grama de material para as amostras de rejeito com 15% m/m de Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	90
Gráfico 22: Quantidade de fosfato adsorvido por grama de material para as amostras de rejeito sem e com 5, 10 e 15% m/m Mg/rej e calcinado a 300 °C/1h.....	91
Gráfico 23: Teores de magnésio e ferro lixiviados para a amostra de rejeito com 5, 10 e 15% m/m Mg/rej, antes e após calcinação a 300, 700, e 900 °C/1h.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Códigos das amostras de rejeito obtidas após secagem e calcinadas a 300, 700 e 900 °C/1h.	35
Tabela 2: Códigos das amostras de rejeito após adição 5, 10 e 15% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	36
Tabela 3: Códigos das amostras de rejeito após adição 5, 10 e 15% m/m Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	36
Tabela 4: Tamanho de cristalito calculado usando a equação de Scherrer para o rejeito antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	45
Tabela 5: Parâmetros hiperfinos para o rejeito antes e após calcinação a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h).	47
Tabela 6: Principais bandas e respectivas atribuições, para os espectros na região do Infravermelho para o rejeito antes e após calcinação 300, 700 e 900 °C/1h.	49
Tabela 7: Tamanho de cristalito calculado usando a equação de Scherrer para o rejeito com 5% m/m de Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	54
Tabela 8: Tamanho de cristalito calculado usando a equação de Scherrer para o rejeito com 10% m/m de Ca/rej antes e após calcinação 300, 700 e 900 °C/1h.	56
Tabela 9: Tamanho de cristalito calculado usando a equação de Scherrer para o rejeito com 15% m/m de Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	57
Tabela 10: Parâmetros hiperfinos para o rejeito de mineração com 15% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	59
Tabela 11: Principais bandas e respectivas atribuições, para os espectros na região do Infravermelho das amostras com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	63
Tabela 12: Tamanho de cristalito calculado usando a equação de Scherrer para o rejeito com 5, 10 e 15% m/m de Ca/rej após calcinação a 900 °C/1h.	65
Tabela 13: Parâmetros hiperfinos para o rejeito com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej após calcinação a 900 °C/1h.	66

Tabela 14: Tamanho de cristalito calculado usando a equação de Scherrer para o rejeito com 5, 10 e 15% m/m de Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	82
Tabela 15: Parâmetros hiperfinos para o rejeito com 15% m/m Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	83
Tabela 16: Parâmetros hiperfinos para o rejeito sem e com 5, 10 e 15% m/m Mg/rej calcinados a 900 °C/1h.	88
Tabela 17: Resumo dos resultados encontrados tais como a composição majoritária, presença ou não de ferrita, capacidade de adsorção de fosfato, área superficial e quantidade de metal lixiviado para amostras com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej e Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.	94
Tabela 18: Parâmetros Hiperfinos obtidos a temperatura ambiente para as amostras R10Ca, R10Ca300 e R10Ca700.....	107
Tabela 19: Parâmetros Hiperfinos obtidos a temperatura ambiente para as amostras R5Ca, R5Ca300 e R5Ca700.....	108

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

UFOP – Universidade Federal de Ouro Preto

INCT – Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia

CDTN – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

PIB – Produto interno bruto

pH – Potencial hidrogeniônico

DRX – Difração de raios X

IV – Espectroscopia na região do infravermelho

BET – Área superficial pelo método de Brunauer, Emmett e Teller

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

EDS – Espectrometria de energia dispersiva de raios X

TTAC – Termo de Transação e Ajustamento de Conduta

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	19
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	20
2.1.	Minério de Ferro	20
2.1.1	Processo produtivo	21
2.1.2	Potencial poluidor e acidentes com barragens de rejeito..	22
2.1.3	Características do rejeito de mineração.....	24
2.1.4	Utilização do rejeito de mineração	24
2.2.	Ferritas	25
2.2.1	Processos de síntese de ferritas	27
2.2.2	Ferritas de cálcio e magnésio	28
2.2.3	Ferritas de cálcio e magnésio como adsorventes	29
2.3.	Processo de adsorção	29
2.4.	Fosfato (PO_4^{3-})	31
2.4.1	Potencial poluidor do fosfato.....	32
2.4.2	Processos de remoção de fosfato de águas residuais.....	32
3.	OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
3.1	Objetivo geral	34
3.2	Objetivos específicos	34
4.	Metodologia	35
4.1	Origem do rejeito de mineração	35
4.2	Síntese das ferritas de cálcio	35
4.3	Síntese das ferritas de magnésio	36
4.4	Caracterização dos materiais.....	37
4.4.1	Difração de raios X	37
4.4.2	Espectroscopia Mössbauer	37
4.4.3	Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva	37
4.4.4	Espectroscopia na região do Infravermelho.....	38
4.4.5	Área superficial BET	38
4.4.6	Absorção atômica	38
4.5	Testes de adsorção de fosfato	39
4.5.1	Construção da curva de calibração	39
4.5.2	Determinação da capacidade de adsorção dos materiais sintetizados	40

4.5.3	Isotermas de adsorção	41
5.	Resultados e discussão	42
5.1.	Reação do rejeito com cálcio e testes de adsorção	42
5.1.1.	Caracterização do rejeito de mineração antes e após calcinação	42
5.2.	Caracterização do rejeito de mineração com adição de cálcio antes e após calcinação	50
5.2.1.	Estudo do efeito da temperatura.....	50
5.2.2.	Estudo do efeito da adição de cálcio	64
5.3.	Testes do rejeito de mineração como adsorvente de fosfato	68
5.4.	Testes de adsorção de fosfato para o rejeito com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h	69
5.4.1.	Estudo do efeito da temperatura.....	69
5.4.2.	Estudo do efeito da adição de cálcio	72
5.4.3.	Isoterma de adsorção dos melhores adsorventes Ca/rej..	73
5.4.4.	Estudo de possíveis fatores relacionados a adsorção	74
5.5.	Caracterização do rejeito de mineração com adição de magnésio antes e após calcinação	77
5.5.1.	Estudo do efeito da temperatura.....	78
5.5.2.	Estudo do efeito da adição de magnésio	85
5.6.	Testes de adsorção de fosfato para o rejeito com 5, 10 e 15% m/m Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h	89
5.6.1.	Estudo do efeito da temperatura.....	89
5.6.2.	Estudo do efeito da adição de magnésio	91
5.6.3.	Estudo de possíveis fatores relacionados a adsorção	92
5.7.	Discussão geral	93
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	98
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	99
8.	ANEXOS	107

1. INTRODUÇÃO

A obtenção de recursos minerais para diversos usos é algo que vem desde muito cedo sendo utilizado pelo homem. Primeiramente metais que se encontravam nativos na crosta terrestre foram usados e mais tarde conseguiu-se produzir metais a partir de seus minérios por processos de redução e aquecimento a altas temperaturas. Hoje fornos industriais são utilizados para produção de toneladas de metais para diversas aplicações. Para conseguir essa quantidade de material mais e mais toneladas de minérios são retirados da crosta terrestre.

Na mineração de ferro não é diferente e o Brasil, como um dos maiores produtores de minério de ferro do mundo, tem um papel importante. Com o bônus da produção de minérios vem o ônus da geração de rejeitos, que representa um problema ambiental muito grande. Atualmente no Brasil, os rejeitos da mineração de ferro são em sua maioria dispostos em barragens de contenção que necessitam de constante monitoramento. Ainda assim, nos últimos quatro anos a nação sofreu com dois acidentes graves, com o rompimento de barragens que causaram desastres ambientais, econômicos e sociais e a perda da vida de muitas pessoas que moravam próximas aos locais dos acidentes. Por isso diversas tecnologias têm sido desenvolvidas e estudadas nos últimos anos para que sejam dados novos destinos para esse rejeito, dentre elas a recuperação do ferro contido no rejeito.

As ferritas são compostos iônicos que têm sido estudadas em diversas aplicações, dentre elas a adsorção de fosfato em meios aquosos tem mostrado resultados satisfatórios. Devido a afinidade do cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) pelos grupos fosfato (PO_4^{3-}), essas ferritas têm potencial como adsorventes. Arelado a isso está o fato dessas ferritas não conterem metais pesados, sendo assim ambientalmente responsáveis e biocompatíveis. A remoção de fosfato se faz necessária devido ao processo de eutrofização, que vem aumentando nos últimos anos devido a atividades humanas como fertilização e despejo de esgoto em corpos hídricos. A eutrofização é o aumento da disponibilidade de nutrientes nos meios aquosos e o crescimento de algas e outros organismos que impedem a

entrada de luz solar e mina a disponibilidade de oxigênio gasoso (O₂) no meio matando outros organismos que ali vivem. Pode-se salientar também que a demanda por fosfato nos próximos anos tende a aumentar no setor agrícola e meio de recuperação e reutilização de fosfato são necessários para manter a produção.

Devido à presença de uma grande porcentagem de ferro no rejeito de mineração e a necessidade de produção de materiais capazes de remover fosfato de meios aquosos, o presente trabalho busca sintetizar e caracterizar ferritas de cálcio e magnésio a partir do rejeito de mineração (lama) para aplicação como adsorventes de fosfato.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

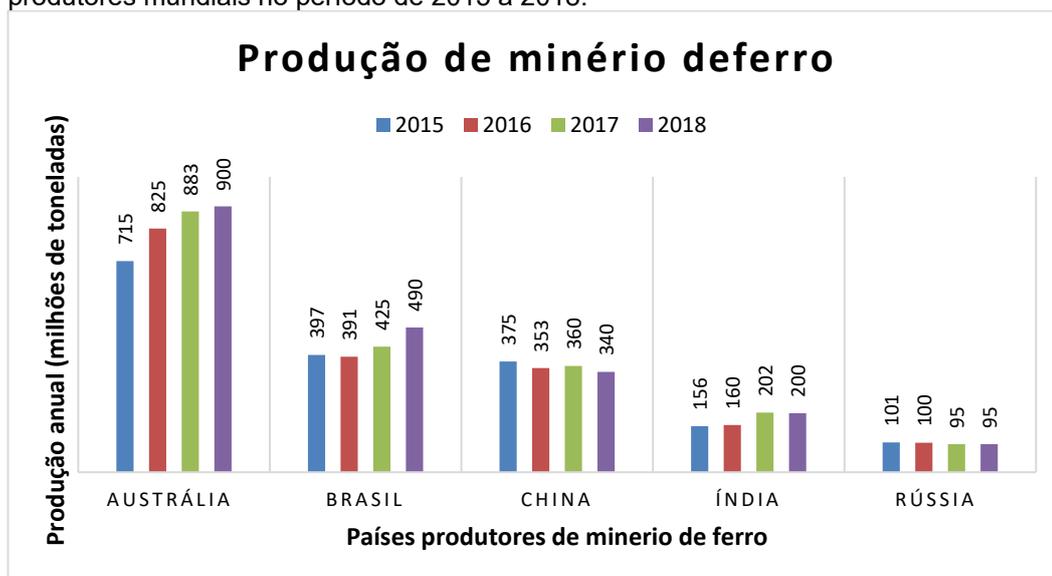
2.1. Minério de Ferro

A indústria de extração mineral é responsável por 1,4% do Produto Interno Bruto (PIB), empregando cerca de 195 mil trabalhadores diretos. O volume total de exportações no ano de 2018 foi de 409 milhões toneladas e desse total o minério de ferro foi responsável por 68% das exportações minerais (BRASIL, 2019).

Estima-se que as reservas de minério de ferro mundiais sejam da ordem de 194,3 bilhões de toneladas, sendo 16,6% das reservas lavráveis pertencentes ao Brasil (BRASIL, 2017). Dentre as oito principais substâncias metálicas produzidas no Brasil, como cobre, ouro e alumínio, o ferro foi responsável por 64,3% do valor monetário total da produção (BRASIL, 2017).

No cenário mundial a produção brasileira teve um aumento em sua quantidade nos últimos anos, mantendo sua posição de 2º maior produtor de minério de ferro, como mostrado no Gráfico 1.

Gráfico 1: Produção de minério de ferro, em milhões de toneladas, dos cinco maiores produtores mundiais no período de 2015 a 2018.



Fonte: Fonte USGS, 2019

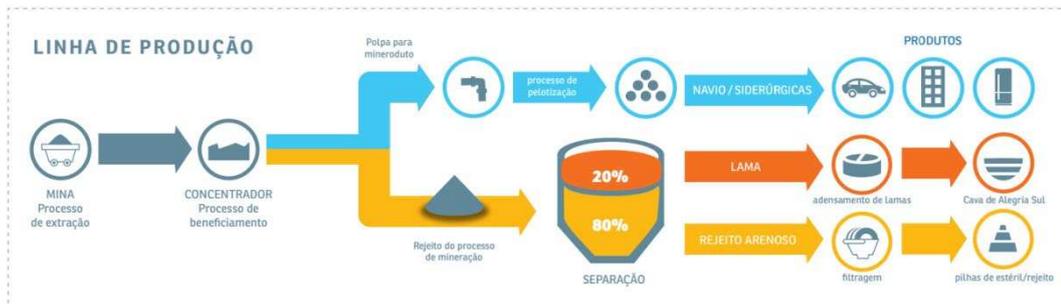
2.1.1 Processo produtivo

A Samarco é uma das empresas mais importantes no setor de mineração de minério de ferro no Brasil. Foi fundada em 1977 e tem como principal produto pelotas de minério de ferro e que, antes da interrupção de suas atividades, abastecia tanto o mercado interno de siderurgia quanto o mercado externo, enviando seu produto para mais de 19 países (SAMARCO, 2020).

O minério de ferro no Brasil é proveniente de rochas como o itabirito, que necessita ser beneficiado para que o teor de ferro (Fe) presente no produto atenda a indústria do aço. O processo de beneficiamento é aplicado nas dependências da Samarco na unidade de Germano situada na cidade de Mariana – MG (SAMARCO, 2020). O minério de ferro é extraído em minas a céu aberto e levado através de correias para processos onde ocorrerá a cominuição da granulometria do minério. Posteriormente o minério é levado para o processo de deslamagem, onde os finos, partículas com menos de 40 μm , serão removidos, pois atrapalham o processo de flotação. Nesse estágio do beneficiamento do minério é gerado o rejeito (lama) (MAPA; PERES, 2006). Em seguida o processo de flotação é realizado na usina de concentração onde, ao final,

o concentrado produzido é conduzido por mineroduto até a unidade de Ponta Ubu no Espírito Santo, onde são produzidas pelotas e o produto será comercializado. O processo de beneficiamento do minério de ferro é descrito na Figura 1. As atividades da Samarco estão paradas desde 2015 após o acidente com as barragens de contenção de rejeito (MAPA; PERES, 2006).

Figura 1: Esquema do processo produtivo de pelotas de ferro da Samarco (SAMARCO, 2020).



Fonte 1: Samarco (2020)

2.1.2 Potencial poluidor e acidentes com barragens de rejeito

O processo de extração e beneficiamento de minério de ferro do tipo itabirito causa vários danos ao ambiente. Sua extração a céu aberto gera a poluição visual e sonora além de necessitar do desmatamento de determinada área para lavar as minas. Além disso, a produção de rejeitos no processo de beneficiamento faz com que sua disposição seja onerosa para a empresa, uma vez que os meios de controle devem ser mantidos constantemente. Hoje são gerados dois tipos de rejeito nesse processo, o rejeito arenoso, que futuramente será seco e disposto em pilhas, e a lama será escoada para barragens de contenção (ANDRADE, 2014).

O volume de rejeito gerado é enorme e essas barragens dependem de constante manutenção e controle para que acidentes sejam evitados. Porém, mesmo com os cuidados, nos anos de 2015 e 2019 aconteceram dois acidentes de proporções gigantescas e que causaram enormes danos ambientais, sociais e econômicos.

No dia 5 de novembro de 2015 houve o primeiro rompimento, ocorrido na barragem de Fundão, que faz parte do complexo minerário de

Germano, no município de Mariana – MG. A barragem continha 50 milhões de m³ de rejeito da mineração de ferro, dos quais 34 milhões de m³ foram diretamente lançados no rio Doce até chegar ao mar e o restante continua sendo carregado aos poucos até a foz do rio no estado do Espírito Santo. Ao todo foram atingidos 663,2 km de corpos hídricos foram impactados diretamente. Das consequências observadas pelo IBAMA (BRASIL, 2015) pode-se destacar a morte da biodiversidade aquática e terrestre, destruição de áreas de preservação vegetal, interrupção de fornecimento de água e energia com desalojamento de pessoas que viviam nas regiões atingidas.

As atividades da empresa Samarco foram interrompidas após o acidente. Isso levou a impacto econômico de toda região corada pelo rio Doce que apresenta sua economia bem voltada para as atividades da empresa, além de toda a bacia do rio que recebeu os rejeitos liberados. Em março de 2016 o Termo de Transação e Ajustamento de Conduta (TTAC) foi assinado pela Samarco, BPH, Vale e os governos Federal e dos estados de Minas Gerais e Espírito Santo para que fossem implementadas medidas de recuperação social, ambiental e econômica nas regiões atingidas. Desde então, um novo plano de contenção e monitoramento do rejeito foi criado e implementado visando evitar novos rompimentos (SAMARCO, 2020).

Em 2019, mais uma vez, Minas Gerais sofreu com mais um acidente, onde uma barragem de rejeito de mineração de ferro se rompeu, dessa vez da empresa Vale situada na cidade de Brumadinho. A Barragem 1 da mina de Feijão se rompeu no dia 5 de janeiro e liberou 12 milhões de m³ de rejeito. A força da onda de lama foi capaz de arrastar maquinário e destruir as estruturas da empresa como o centro administrativo, escritórios, refeitórios levando a morte de centenas de pessoas presentes no local além de muitos desaparecidos. Mesmo sendo um acidente de proporções menores, quando comparado com o acidente da barragem de Fundão, ainda assim a perda de vidas humanas trouxe um impacto forte para a região (CONSELHO NACIONAL DOS DIREITOS HUMANOS, 2019).

2.1.3 Características do rejeito de mineração

As características do rejeito gerado são bastante heterogêneas, e dependem do processo de beneficiamento do minério de ferro empregado. O tipo de minério extraído ou como a lavra é feita e também sua disposição na barragem de rejeito podem alterar o volume de rejeito gerado, granulometria, características mineralógicas, forma das partículas. Deve-se ainda ter atenção com a vazão, a velocidade de descarga da lama nas barragens de contenção, concentração e também ao produto final requerido pelo cliente (BASTOS, 2013; FERNANDES, 2005, MACHADO, 2007; PRESOTTI, 2002; RIBEIRO, 2000).

As características químicas dos rejeitos de mineração de ferro estão atreladas ao tipo de minério extraído e ao local da extração. Os teores das substâncias minerais mais presentes nos rejeitos de mineração no quadrilátero ferrífero estão entre 40 e 60% de óxidos de ferro em maior quantidade a hematita (Fe_2O_3) majoritariamente, 30 a 40% de sílica (SiO_2), entre 6 e 7% de alumina (Al_2O_3), como apontado no trabalho de Bezerra; Toledo Filho; Rocha, 2017 (2017) e Guimarães (2011), Gomes, Tomi e Assis (2015) e Wolff, Costa e Dutra. (2010). Dentre os rejeitos da China e da Austrália hematita e sílica também estão entre as espécies majoritariamente presentes, porém em diferentes proporções (YANG, CUI e QUIN, 2015; KURANCHIE *et. al.*, 2015).

2.1.4 Utilização do rejeito de mineração

O grande volume de rejeito gerado pelas mineradoras em todo país tem um grande potencial poluidor e causador de acidentes ambientais e sociais graves e, por isso, é importante que se busque meios de retenção segura, além de abrir oportunidades para trabalhos que visem a reutilização do rejeito de mineração de ferro para novas aplicações. Alguns trabalhos já apontam alternativas, como aplicações em infraestrutura rodoviária, piso intervalado, madeira plástica, sais férricos para saneamento básico e pigmentos para tintas e adsorventes de fosfato (BASTOS 2013, COSTA,

GUMIERI E BRANDÃO 2014, SAMARCO, 2017; MORAIS, 2017). Pode-se acrescentar ainda estudos que propõem a concentração de rejeitos para a recuperação de ferro presente nesses materiais, uma vez que o teor de Fe é da ordem de 60% (ANDRADE, 2014; GOMES, 2017).

Além disso, no ano de 2018 ocorreu o Desafio MinerALL, que é uma iniciativa da SAMARCO em parceria com a aceleradora Neo Ventures contando também com o apoio da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia INCT MIDAS e do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). Nessa primeira edição os participantes deveriam realizar estudos de viabilidade técnica, socioambiental e econômica de 17 tecnologias, apoiados em metodologia, mentorias, treinamentos e interações com profissionais reconhecidos e propor um modelo de negócio que se adequasse a região de Mariana. Todas as tecnologias estavam relacionadas aos rejeitos, lama e arenoso, produzidos pela mineração SAMARCO. E em 2019 foi lançado o Mining Hub, que visa ser um canal direto para inovação, projetos sociais, tendências do setor de mineração e relacionamento entre mineradoras e startups.

2.2. Ferritas

Substâncias ferromagnéticas apresentam uma magnetização espontânea a temperatura ambiente, fazendo com que esses materiais sejam industrialmente importantes. Uma classe de substâncias ferromagnéticas importantes são as ferritas, óxidos de ferro juntamente com outro metal (MFe_2O_4) (CULLITY; GRAHAM, 2009).

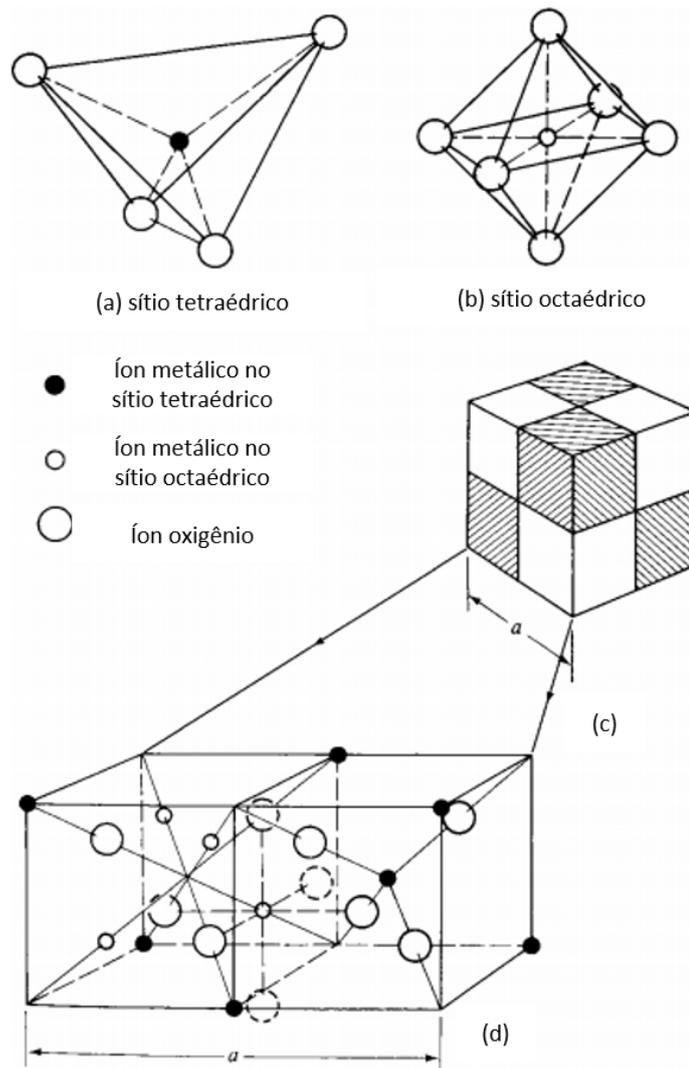
As ferritas magnéticas podem ser classificadas em três grupos com estruturas cristalinas diferentes:

- Cúbica: com fórmula geral $MO.Fe_2O_3$, onde M é um cátion metálico divalente como Mg, Ca, Co, Fe, Ni, ou Mn;
- Hexagonal: que tem como representantes mais importantes as ferritas de bário e estrôncio, $BaO.6Fe_2O_3$ e $SrO.6Fe_2O_3$, que são fortemente magnéticas;
- Granadas: que tem fórmula geral $M_3Fe_5O_{12}$ com arranjo cúbico onde todos os íons metálicos têm carga M^{3+} .

As ferritas têm sido estudadas em diversas áreas até mesmo na produção de nano partículas, aproveitando suas propriedades magnéticas, ópticas e elétricas. Dentre as aplicações têm-se fluidos magnéticos, catálise, aplicação biomédica, pigmentos, baterias de lítio, transporte iônico de oxigênio (LIU, 2019; BERBENI, 2008; SULAIMAN, 2018; SILVA, 2016; JASSO-TERÁN, 2016).

As ferritas de cálcio e magnésio estudadas nesse trabalho apresentam estrutura cristalina cúbica. As ferritas de arranjo cristalino cúbico se apresentam na estrutura do mineral espinélio, mineral de fórmula $MgO.Al_2O_3$, uma estrutura complexa com oito fórmulas unitárias (Figura 2 (c)) totalizando 56 átomos. Os íons de oxigênio, que têm raio maior (próximo a 0,13 nm) se organizam em uma estrutura cúbica de face centrada e os íons com raios menores (entre 0,07 e 0,08 nm) ocupam os espaços entres eles. Os espaços ocupados pelos íons menores podem ser do tipo tetraédrico (Figura 2 (a)) ou octaédrico (Figura 2 (b)). Nem todos os sítios disponíveis são ocupados pelos íons menores, apenas 1/8 dos sítios tetraédricos são preenchidos e 1/2 dos sítios octaédricos. Para as ferritas, assim como no espinélio, normalmente os íons M^{2+} se localizam nos sítios tetraédricos e os íons Fe^{3+} nos sítios octaédricos. Porém, a estrutura do espinélio invertido pode ser encontrada (CULLITY; GRAHAM, 2009), no espinélio invertido os metais presentes nos sítios octaédricos e tetraédricos se invertem.

Figura 2: Representação da estrutura cristalina da ferrita cúbica.



Fonte 2: Cullity; Graham, (2009) – adaptado

2.2.1 Processos de síntese de ferritas

O método cerâmico convencional é o mais utilizado para a produção de ferritas. A aplicação desse método envolve a mistura mecânica dos precursores seguida de reações que ocorrem no estado sólido, possibilitando assim a produção em larga escala de ferritas, mas com alguns problemas, como tamanho de partículas e distribuição não uniforme dos tamanhos das partículas (AMORIM, 2011). Para que essas desvantagens sejam minimizadas outros métodos podem ser empregados para obtenção das ferritas, dentre eles estão:

- Sol-gel – onde os precursores são solubilizados e em seguida um agente gelatinante é adicionado para que a solução se torne com aspecto de gel, seguida de calcinação (REIS, 2007);
- Citratos precursores – os precursores são solubilizados juntamente com citratos dos metais de interesse e posteriormente a mistura é calcinada a altas temperaturas (SILVA, 2010);
- Co-precipitação – após solubilização dos precursores um agente precipitante é adicionado a mistura, que é separado e em seguida calcinado (VIEIRA, 2013);
- Reação de combustão – onde uma solução saturada dos precursores e um combustível é aquecida até que a mistura se inflame seguida de uma combustão auto-sustentável e rápida (SILVA, 2010);

2.2.2 Ferritas de cálcio e magnésio

As ferritas de cálcio são mais comumente encontradas em duas estruturas básicas. A primeira é $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, que pode ser encontrada na natureza na forma do mineral Srebrodouskita, e tem sido estudada para transporte iônico de oxigênio (SHAULA et al., 2006), baterias íon lítio (SHARMA et al., 2003) e catálise (YANG et al., 2006; HIRABAYASHI et al., 2006). Outra estrutura também descrita em trabalhos é a ferrita CaFe_2O_4 , que é obtida de forma sintética e apresenta a estrutura do espinélio, empregada como material fotocatalítico (BERCHMANS, L. J. et al., 2010), pigmentos anticorrosivos (KALEDOVÁ; VESELÝ, 2007) e ânodo em baterias íon lítio (SHARMA et al., 2003).

As ferritas de magnésio, MgFe_2O_4 podem ser aplicadas para diferentes finalidades: catálise heterogênea (BUSCA, 1996), sensores de umidade (GUSMANO, 1996), sensores de gás (LIU, et al., 2005), pigmentos (KALEDOVÁ; VESELÝ, 2007), tratamento de câncer (SATO, et al. 1993 e JASSO-TERÁN, et al. 2016), nanoadsorventes de metais (TANG et al., 2013) dentre outras aplicações (PRADEEP; PRIYADHARSINI; CHANDRASEKARAN, 2008). Os diferentes setores em

que elas são aplicadas depende de como os cátions que a compõem estão distribuídos entres os sítios tetraédricos e octaédricos, do tamanho e forma em que elas se apresentam e os meios de síntese empregados (HORRMANN et. al., 1995).

2.2.3 Ferritas de cálcio e magnésio como adsorventes

Além das diversas aplicações anteriormente citadas, as ferritas de cálcio e magnésio têm sido estudadas para aplicações como removedores de contaminantes aquáticos. Óxidos e hidróxidos de metais (Al, Ca, Ce, Fe, La, Mg, Zn, Zr) apresentam excelentes capacidades de adsorção de fosfato (BACELO, 2020). As ferritas desses metais ainda apresentam vantagens, como a fácil remoção por separação magnética, recuperação e possível reutilização dos materiais, uma cinética de reação fácil e de certa forma seletiva (MEI, IIZUKA, SHIBATA, 2017). Ferritas de magnésio têm sido aplicadas na remoção por adsorção de diversos metais como arsênio (TANG et. al., 2013), chumbo e níquel (KAUR, KAUR, SINGH, 2019), além de cromo (KAUR et. al., 2015). Nanopartículas de ferrita de cálcio foram aplicadas por Pirouz, Beyki Shemirani (2015) na remoção de traços de Pb(II) de amostras de água e alimentos. Além da aplicação na adsorção de metais trabalhos envolvendo ferritas na remoção de fosfato também são reportados como mostra a revisão feita por Bacelo et. al. (2020) e o trabalho de Han et. al. (2017). Nesses trabalhos foi possível produzir ferritas de cálcio e magnésio pelo método de combustão com capacidade de remoção de fosfato de $16,74 \text{ mgg}^{-1}$.

2.3. Processo de adsorção

O processo de adsorção é caracterizado pela capacidade de certos materiais sólidos de reter em sua superfície outras substâncias diluídas em fase líquida ou gasosa, havendo então a possibilidade de separação dos componentes nesses fluidos como descreve Nascimento, Lima, Vidal, Melo e Raulino (2014):

Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. Para o mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos. O mecanismo cinético está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes. (NASCIMENTO, LIMA, VIDAL, MELO E RAULINO, 2014)

As interações na superfície do adsorvente podem ser do tipo física ou química, fisiossorção e quimiossorção, respectivamente. A fisiossorção é uma interação mais fraca, relacionada às interações moleculares que podem ocorrer. A quimiossorção leva formação de uma ligação química, devido à troca de elétrons que ocorrem entre as espécies envolvidas sendo assim uma interação mais forte. O processo de adsorção pode ser influenciado por diversos fatores, como a temperatura do sistema, natureza do solvente e pH do meio. Também sofre influência da natureza do adsorvente, como área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. E de características do adsorvato, como a polaridade, o tamanho da molécula, a solubilidade e a acidez ou basicidade do adsorvato (NASCIMENTO, LIMA, VIDAL, MELO E RAULINO, 2014).

A adsorção em fase líquida é um importante método empregado na remoção de contaminantes em baixas quantidades presentes em água residuais que recebem rejeitos de empresas e esgoto doméstico (MOHANTY, DAS E BISWAS, 2006). Os processos de adsorção têm sido estudados e empregados na remoção de contaminantes devido à necessidade de métodos mais seletivos e de baixa toxicidade. Algumas vantagens são apresentadas por Mohanty, Das e Biswas (2006) e Bacelo (2020) na aplicação desse método:

- Possibilidade de remoção de compostos orgânicos e inorgânicos
- Tem uma relativa facilidade de aplicação e operação
- Pode ser aplicado um tratamento contínuo do efluente
- Baixa ou nenhuma formação de lama
- O adsorvente pode ser recuperado e reutilizado

2.4. Fósforo (PO_4^{3-})

O fósforo é um dos elementos essenciais para o crescimento de plantas e está intimamente ligado a estrutura do corpo humano. A obtenção de fósforo pelos organismos vivos se dá através de sua ingestão via oral ou no caso das plantas por absorção nos solos. Nesses locais esse elemento se encontra comumente na forma do íon $\text{H}_2\text{PO}_4^{3-}$ e é um nutriente diretamente relacionado ao desenvolvimento das lavouras. Inicialmente a fertilização do solo era realizada através de excrementos animais e humanos que eram aplicados no solo. Porém, com o aumento da população mundial e o conseqüente aumento da demanda de alimentos, a fertilização química do solo fez-se necessária. Além disso, não existe outro elemento químico que desempenha a mesma função que o fósforo nos organismos vivos fazendo da disponibilidade desse elemento algo de suma importância (KLEIN; AGNE, 2013).

Os fertilizantes fosfatados são obtidos de rochas fosfáticas depositadas há muito tempo na crosta terrestre e são bens finitos. Estudos apontam que nos próximos anos a demanda por esses fertilizantes aumentará e a disponibilidade das rochas fosfáticas diminuirá fazendo com que seja necessária a aplicação de métodos de recuperação de fosfatos majoritariamente de águas residuais (KLEIN; AGNE, 2013).

O mecanismo de circulação de fósforo (P) no globo terrestre é dificultado e diferente dos outros ciclos biogeoquímicos, pois não existem espécies químicas de fósforo no estado gasoso (PANTANO, 2016). Quando se trata da disponibilidade de fosfato nos corpos hídricos:

“...a concentração de fosfatos na coluna de água é dependente de alguns fatores, como a concentração de oxigênio dissolvido, a relação entre espécies químicas de fósforo e o par redox Fe(II)/Fe(III) ,

uma vez que nas camadas superficiais da água (epilímnio), o fosfato desempenha papel fundamental na produtividade primária dos organismos, em uma região onde a sua biodisponibilidade é naturalmente controlada por sua associação com os oxi-hidróxidos de Fe(III), formando compostos que apresentam baixa solubilidade e migram para camadas mais profundas (hipolímnio), deixando assim a zona eufótica e portanto controlando a produtividade primária.” (PANTANO, 2016)

2.4.1 Potencial poluidor do fosfato

A diversidade de atividades antrópicas, agricultura, indústrias e a liberação de esgotos sem tratamento são as maiores responsáveis pela poluição de rios, lagos e mares. A legislação brasileira não define o fosfato como um poluente aquático, porém seu excesso nos corpos hídricos está relacionado à eutrofização. Em suma, o processo de eutrofização é o excesso de nutrientes nos meios aquosos e isso leva a um aumento na reprodução de algas e cianobactérias que, além de impedirem a entrada de luz solar e consumirem o oxigênio dissolvido na água, podem produzir toxinas, que matam outros organismos que vivem nestes locais (KLEIN; AGNE, 2012).

Algumas formas de recuperação do fosfato presente em resíduos, principalmente em excrementos de suinocultura, têm sido estudadas para que a demanda de fosfato seja suprida por adubação orgânica. Mas, cuidados devem ser tomados, pois as plantas não conseguem consumir toda a carga gerada e o excedente pode ser percolado e também contaminar corpos hídricos ao redor (KLEIN; AGNE, 2012).

2.4.2 Processos de remoção de fosfato de águas residuais

O potencial poluidor do fosfato atrelado ao fato de ser um bem finito e ao aumento da sua demanda no setor agrícola nos próximos anos faz com que mecanismos de remoção e reutilização sejam necessários. Alguns trabalhos já têm aplicado processos que são capazes de remover fosfato de águas residuais. Os processos mais empregados são precipitação

química, processos biológicos e adsorção (HAN et al., 2017). Porém, a precipitação química e os processos biológicos apresentam algumas desvantagens. O mecanismo de precipitação química consegue remover de 60 a 90% da carga fosfática de águas residuais, porém é fortemente influenciado pelos parâmetros de água e sua eficiência depende dos tipos de coagulantes utilizados soma-se a isso a produção de um grande volume de lama (DE-BASHAN; BASHAN, 2004; BACELO et. al., 2020). Os processos biológicos empregam bactérias que têm uma forte capacidade de armazenar fosfato (MULKERRINS; DOBSON; COLLERAN, 2004, BACELO et. al., 2020), contudo necessitam de parâmetros de água muito específicos para ocorrer como apresentado por Eskandarpour et al. (2006) onde a faixa ótima de trabalho para o método aplicado se dá quando a concentração de fosfato se apresenta entre 5 – 10 mgL⁻¹. Mohanty, Das e Biswas (2006) apontam que o processo de adsorção apresenta várias vantagens e pode ser aplicado para remoção de baixas concentrações de fosfato sendo de bastante interesse para recuperação de águas contaminadas. Diversos compostos têm sido estudados para a remoção de fosfato por adsorção (BACELO, 2020), trabalhos envolvendo carvão ativado (MOHANTY; DAS; BISWAS, 2006) compostos que apresentam uma alta área superficial (FARAHBAKSHAZAD; MORRISON; SALATI FILHO, 2000), além de compostos contendo alumínio, cálcio, magnésio e ferro (DE-BASHAN; BASHAN, 2004).

3. OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho é preparar e caracterizar adsorventes de fosfato à base de ferritas de cálcio e magnésio produzidas a partir do rejeito de mineração rico em ferro da Samarco.

3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o rejeito de mineração da Samarco por meio de diferentes técnicas: difração de raios X, espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do infravermelho, área superficial BET, absorção atômica;
- Sintetizar e caracterizar materiais à base de Ca/rejeito com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej, seguido de calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h, para a produção das ferritas de cálcio a partir do rejeito;
- Sintetizar e caracterizar materiais à base de Mg/rejeito com 5, 10 e 15% m/m Mg/rej seguido de calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h, para a produção das ferritas de magnésio a partir do rejeito;
- Testar o rejeito e os materiais produzidos na adsorção de fosfato, construindo isotermas de adsorção;
- Propor possível mecanismo de adsorção.

4. METODOLOGIA

4.1 Origem do rejeito de mineração

O rejeito de mineração utilizado no desenvolvimento do trabalho foi a lama oriunda do processo de beneficiamento do minério de ferro *pellet-feed*. Esse material tem origem na unidade industrial de Germano pertencente à empresa Samarco Mineração localizada nas proximidades da cidade de Mariana-MG. A informação passada pela empresa era de que o rejeito continha cerca de 50% de óxidos de ferro e 19% de sílica, além de densidade de 1,92 gcm⁻³ e densidade relativa de 1,56 gcm⁻³. O material foi submetido à secagem em estufa a 90 °C, macerado e guardado.

Cerca de 3 g de rejeito foi tratado termicamente em forno tubular horizontal Sanchis 1200 às temperaturas de 300, 700 e 900 °C/1h com taxa de aquecimento de 5 °C/min, totalizando quatro amostras, como descrito na Tabela 1.

Tabela 1: Códigos das amostras de rejeito obtidas após secagem e calcinadas a 300, 700 e 900 °C/1h.

Temperatura / °C/1h	Amostras
sem tratamento térmico	R
300	R300
700	R700
900	R900

4.2 Síntese das ferritas de cálcio

Para a produção das ferritas de Ca foram selecionadas as proporções 5, 10 e 15% m/m de Ca/rejeito. Como fonte de cálcio foi utilizado o sal nitrato de cálcio tetra hidratado [Ca(NO₃)₂.4H₂O] da marca ÊXODO CIENTÍFICA . A massa referente a cada porcentagem de cálcio foi solubilizada sob agitação magnética em 50 mL de água destilada. Após completa solubilização do sal foram adicionadas, aos poucos e sob agitação, 12 g de rejeito seco. Sob agitação, a mistura foi mantida em chapa aquecedora a 90 °C para secagem e posteriormente foi levado a estufa a mesma temperatura antes de serem armazenados em frascos de vidro.

Cada proporção de Ca/rejeito preparada foi tratada termicamente a 300, 700 e 900 °C/1h com taxa de aquecimento de 5°C/min em forno

tubular horizontal Sanchis 1200. Após essa etapa conseguiu-se o total de 12 amostras cujos códigos são descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Códigos das amostras de rejeito após adição 5, 10 e 15% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.

Temperatura / °C/1h	Teor de Ca/ %		
	5	10	15
sem tratamento térmico	R5Ca	R10Ca	R15Ca
300	R5Ca300	R10Ca300	R15Ca300
700	R5Ca700	R10Ca700	R15Ca700
900	R5Ca900	R10Ca900	R15Ca900

4.3 Síntese das ferritas de magnésio

Para a produção das ferritas de Mg^{2+} foram selecionadas as proporções 5, 10 e 15% m/m Mg/rejeito. Como fonte de magnésio foi utilizado o sal cloreto de magnésio hexa-hidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) da marca NEON.

A massa referente a cada porcentagem de magnésio foi solubilizada em 50 mL de água destilada. Após completa solubilização do sal foram adicionadas, aos poucos e sob agitação, 12 g de rejeito seco. Sob agitação, a mistura foi mantida em chapa aquecedora a 90 °C para secagem e posteriormente o material foi levado a estufa a mesma temperatura antes de serem armazenados em frascos.

Cada proporção de Mg/rejeito preparada foi tratada termicamente a 300, 700 e 900 °C/1h com taxa de aquecimento de 5 °C/min em forno tubular horizontal Sanchis 1200. Após essa etapa conseguiu-se o total de 12 amostras cujos códigos são descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Códigos das amostras de rejeito após adição 5, 10 e 15% m/m Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.

Temperatura / °C/1h	Teor de Mg / %		
	5	10	15
sem tratamento térmico	R5Mg	R10Mg	R15Mg
300	R5Mg300	R10Mg300	R15Mg300
700	R5Mg700	R10Mg700	R15Mg700
900	R5Mg900	R10Mg900	R15Mg900

4.4 Caracterização dos materiais

A seguir são descritas as técnicas utilizadas para caracterização do rejeito de mineração antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h e também para os materiais sintetizados com a adição de cálcio (5, 10 e 15% m/m Ca/rej) e magnésio (5, 10 e 15% m/m Mg/rej) antes e após serem calcinadas a 300, 700 e 900 °C/1h.

4.4.1 Difração de raios X

As amostras sintetizadas foram analisadas por difração de raios X no Departamento de Química da UFMG. Os difratogramas foram obtidos pelo aparelho SHIMADZU, modelo: XRD-7000 X-RAY DIFFRACTOMETER com radiação de tubo de cobre ($K\alpha_1 \lambda = 0,154 \text{ nm}$) de scan contínuo com varredura de 10 a 70° com velocidade de 4°/min. Os difratogramas foram analisados pelo programa X Powder® com a base de dados PDF2 e os gráficos foram plotados pelo programa ORIGIN®.

4.4.2 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram adquiridos utilizando-se um espectrômetro convencional, do Laboratório de Física Aplicada do CDTN, com aceleração constante e fonte de ^{57}Co em matriz de Ródio (Rh). As medidas foram realizadas sem aplicação de campo e em temperatura de 293 K. Os espectros foram ajustados usando um programa numérico denominado "NORMOS". Os desvios isoméricos (IS) foram padronizados em relação ao Fe natural ($\alpha\text{-Fe}$). Nas medidas foram utilizados porta amostras com absorvedores com cerca de 10 mg de Fe/cm².

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva

Para caracterizar a superfície dos materiais sintetizados obteve-se no Centro de Microscopia localizado na UFMG, imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se Microscópio Eletrônico de Varredura FEG - Quanta 200 FEI que opera nos modos de alto e baixo

vácuo e tem suas imagens obtidas através dos detectores de elétrons secundários e retroespalhados com voltagem de aceleração de 5kV. Para análise do mapa composicional dos materiais foi realizada a Espectroscopia de energia dispersiva (EDS), no mesmo aparelho com tempo de análise de 5 min em cada amostra.

4.4.4 Espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos nas dependências da UFV- *campus* Florestal no aparelho PerkinElmer FTIR MIR em ATR com faixa de varredura de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , em sala climatizada a 21 °C.

4.4.5 Área superficial BET

As análises de adsorção e dessorção de nitrogênio foram realizadas utilizando um equipamento Autosorb iQ (Quantachrome Instruments, EUA) a -196°C na faixa de pressão relativa de 0,01 a 1,0 atm. Os dados obtidos foram analisados no software ASiQwin versão 5.21. A área superficial foi estimada pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller). As amostras foram previamente desgaseificadas a 150 °C por 12 horas sob condições de vácuo, no laboratório GRUTAM nas dependências do Departamento de Química da UFMG.

4.4.6 Absorção atômica

Para determinação dos teores de ferro, cálcio e magnésio lixiviados para a fase aquosa durante o processo de adsorção foi medida a massa de aproximadamente 10 mg de material, transferido para um recipiente e adicionado 10 mL de água MiliQ. O material foi mantido em contato com a água durante 24 h sob agitação. Após esse tempo a mistura foi filtrada com filtro de seringa 0,22 μm . O sobrenadante foi transferido para um tubo de plástico e analisado por absorção atômica para determinação dos teores desejados.

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

4.5 Testes de adsorção de fosfato

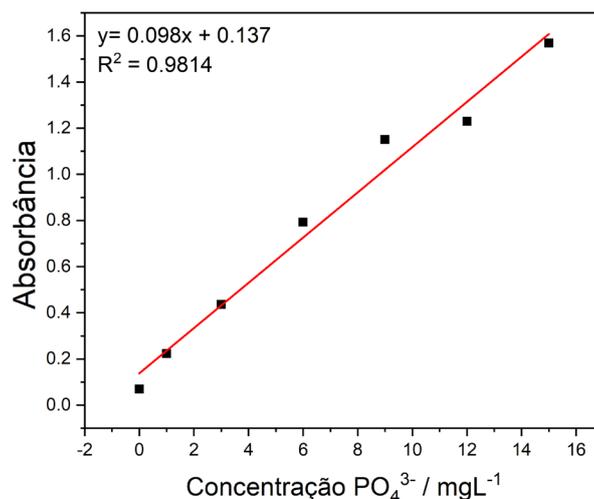
Os testes de adsorção de fosfato (PO_4^{3-}) foram realizados em temperatura ambiente, nas dependências da UFV – *campus* Florestal. Para realização do teste de adsorção inicialmente foi construída uma curva de calibração e os procedimentos são descritos a seguir.

4.5.1 Construção da curva de calibração

Para a construção da curva de calibração foram preparadas soluções de PO_4^{3-} com concentrações iguais a 1, 3, 6, 9, 12, 15 mgL^{-1} a partir de uma solução estoque com concentração de 100 mgL^{-1} . Todas as soluções foram preparadas utilizando água MiliQ aparelho Mile Pore Direct-Q 3 UV. A determinação da concentração de PO_4^{3-} se deu pelo método colorimétrico do ácido ascórbico descrito em Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Para a leitura das absorbâncias 10 mL da solução padrão foram retirados e adicionado 1,5 mL da solução colorante e após 1 hora a leitura foi realizada a 880 nm em espectrofotômetro Micronal AJX 1000.

A solução colorante foi feita a partir de 50 mL de solução de ácido sulfúrico 2,59 molL^{-1} , 5 mL de solução de tartarato de antimônio e potássio 0,0041 molL^{-1} , 15 mL de molibidato de amônio 0,032 molL^{-1} e 30 mL de solução de ácido ascórbico 0,099 molL^{-1} . Primeiramente em um balão de 100 mL foram adicionadas as soluções de ácido sulfúrico, tartarato de amônio e potássio e molibidato de antimônio, nessa ordem, e a mistura foi homogeneizada por 15 min. Após esse tempo foi adicionado o volume de solução de ácido ascórbico, o volume do balão foi completado. A curva de calibração obtida é mostrada no Gráfico 1

Gráfico 2: Curva analítica para a determinação da concentração de fosfato.



4.5.2 Determinação da capacidade de adsorção dos materiais sintetizados

O procedimento para a determinação da capacidade de adsorção de PO₄³⁻ dos materiais pode ser dividido em 5 etapas: (i) preparação da solução estoque de PO₄³⁻; (ii) contato do material com a solução estoque; (iii) centrifugação e filtração; (iv) preparo e adição da solução colorante no filtrado da amostra e (v) leitura no espectrofotômetro.

Na etapa (i) foi preparada uma solução de fosfato ácido de potássio P.A. (KH₂PO₄) com concentração de PO₄³⁻ igual a 100 mgL⁻¹. Posteriormente, na etapa (ii), 10 mg de material foram transferidos para um frasco de vidro. Em seguida, a esse frasco foram adicionados 10 mL da solução de PO₄³⁻ preparada na etapa (i). O sistema foi tampado e mantido sob agitação mecânica em mesa agitadora EthikTechnology modelo 108 a 200 rpm durante 24 h a temperatura ambiente e o pH foi acompanhado por fita medidora de pH.

Na etapa (iii), após 24 h, a mistura foi centrifugada em centrífuga Fanen Baby I Centrifuge modelo 206 a 3600 rpm durante 15 min. Em seguida filtrou-se usando filtro de seringa de 0,22 µm da marca Kasvi Syringe Driven Filter modelo K18-230 e o sobrenadante foi analisado. Para a análise do sobrenadante, primeiramente foi realizada a etapa (iv), onde a solução colorante descrita anteriormente na sessão 4.5.1 foi preparada utilizando o método do ácido ascórbico para determinação PO₄³⁻

descrito em Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

Na etapa (v) foram transferidos 3,75 mL da solução colorante mais 1 mL do sobrenadante para um balão de 25 mL e completou-se o volume para que a leitura do espectrofotômetro enquadrasse na curva de calibração. Após 1 hora que o sobrenadante e a solução colorante haviam sido misturados as amostras foram lidas em espectrofotômetro Micronal AJX 1000 com $\lambda=880$ nm. O teste foi realizado em 4 replicadas para cada amostra.

Os dados obtidos foram tratados estatisticamente no programa RStudio ® utilizando o teste estatístico para o modelo experimental fatorial.

4.5.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram realizadas para as amostras que apresentaram melhores resultados de adsorção. As soluções de fosfato (PO_4^{3-}) com concentrações iguais a 15, 30, 60, 100, 150, 200 e 300 mgL^{-1} foram previamente preparadas. Em seguida, 10 mL da solução foi adicionada a 10 mg de material, o sistema foi fechado e mantido sob agitação mecânica a 200 rpm por 24 h em temperatura ambiente. A mistura foi centrifugada a 3600 rpm durante 15 min, o sistema filtrado usando filtro de seringa de 0,22 μm e o sobrenadante foi analisado. Para a determinação de PO_4^{3-} no sobrenadante foi aplicado o método colorimétrico do ácido ascórbico descrito no livro Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater e as leituras foram feitas em espectrofotômetro Micronal AJX 1000 com $\lambda=880$ nm em cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

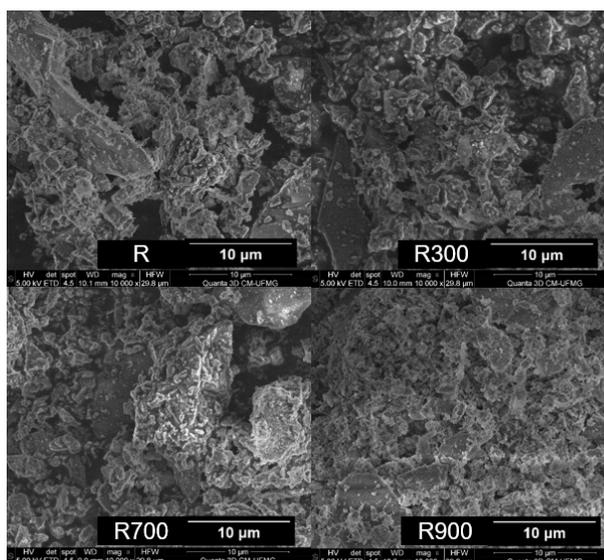
Os resultados e discussões foram divididos em três partes: (i) reação do rejeito de mineração com cálcio e testes de adsorção, que contará com a caracterização do rejeito com e sem cálcio antes e após calcinação além dos testes de adsorção de fosfato; (ii) reação do rejeito de mineração com magnésio e testes de adsorção, que explanará sobre a caracterização dos materiais sintetizados a partir da adição de magnésio e testes de adsorção de fosfato e (iii) discussão geral dos resultados obtidos. Os resultados das caracterizações e as conclusões de cada parte serão descritos a seguir.

5.1. Reação do rejeito com cálcio e testes de adsorção

5.1.1. Caracterização do rejeito de mineração antes e após calcinação

A Figura 3 mostra as imagens MEV, formadas a partir dos elétrons secundários (ETD), para o rejeito antes (R) e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h (R300, R700 e R900, respectivamente).

Figura 3: Imagens MEV para o rejeito antes e após calcinação a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h), magnificação de 10.000x.

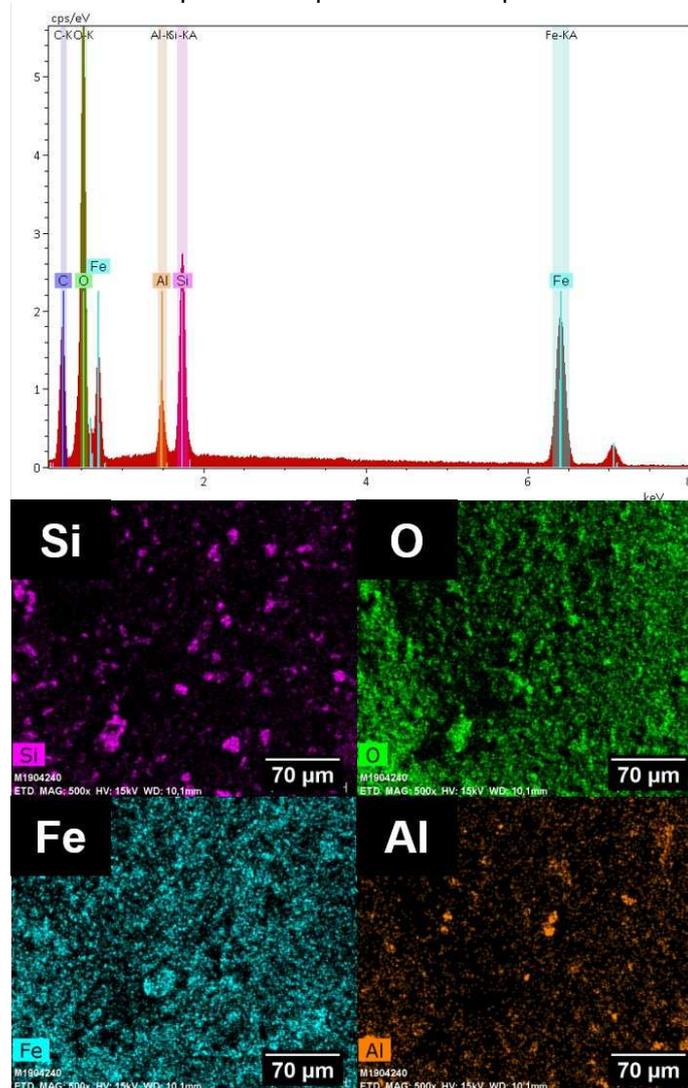


Os materiais apresentam uma morfologia complexa, com partículas de tamanhos variados. Nota-se a presença de partículas menores e com

bordas irregulares em todas as amostras, à medida que a temperatura aumenta a presença delas é mais visível. Ainda há partículas maiores e melhor definidas que aparecem em todas as micrografias e que possivelmente são sílica.

O espectro obtido por Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS) e o mapeamento químico mostram (Figura 4), além de elementos esperados como silício, oxigênio e ferro, também o metal alumínio, todos bem distribuídos na superfície da amostra. O carbono (C) que aparece no espectro EDS é referente a fita de carbono utilizada para suportar as amostras.

Figura 4: Espectro EDS e mapeamento químico obtidos para a amostra R700.



Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras de rejeito de mineração antes e após calcinação a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h) (Figura 5) mostram a presença das fases goethita (FeOOH) (PDF 81–863), sílica (SiO₂) (PDF 46–1045) e hematita (Fe₂O₃) (PDF 33- 664). Os difratogramas apresentam pouco ruído e picos mais finos e definidos à medida que a temperatura de calcinação aumenta, indicando um material com boa cristalinidade.

As amostras R (Figura 5) apresentam a fase goethita com picos característicos em 2θ= 24,71°; 34,55°; 36,51°; 53,10°; 58,99°; 61,25°; (CRUZ e NEUMANN, 2016) além de picos com sobreposição de sílica e hematita em 2θ=21,15°; 26,49°; 40,73°; 68,27°. Percebe-se que com o aumento da temperatura de calcinação, a partir de 300 °C/1h, picos característicos de goethita não são mais observados, de acordo com reação descrita abaixo (Equação 1). Os picos referentes a sílica com 2θ = 26,58 e 34,57°, ficam mais finos e melhor definidos à medida que a temperatura se eleva (R700 e R900, Figura 5) e outros ficam mais característicos como em 2θ= 20,67°; 59,94°. A fase hematita segue um comportamento parecido em 2θ=32,65°; 40,84° com picos característicos em 2θ=26,96°; 40,76° e 54,03°.

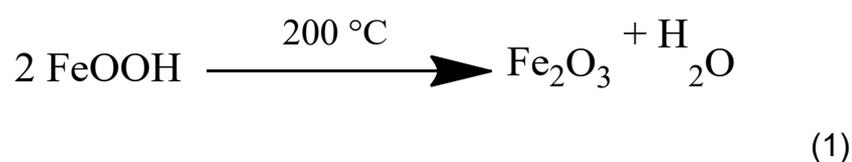
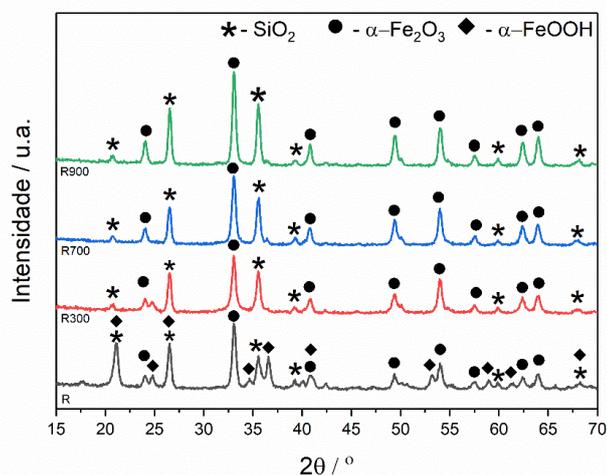


Figura 5: Difratogramas de raios X das amostras de rejeito antes e após calcinação a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h).



Não foi possível identificar fases de alumina, mesmo sendo detectado o metal pelo EDS, como reportado em outros trabalhos (BEZERRA, TOLEDO FILHO, ROCHA, 2017), indicando que possivelmente ela se encontra em fase amorfa no rejeito.

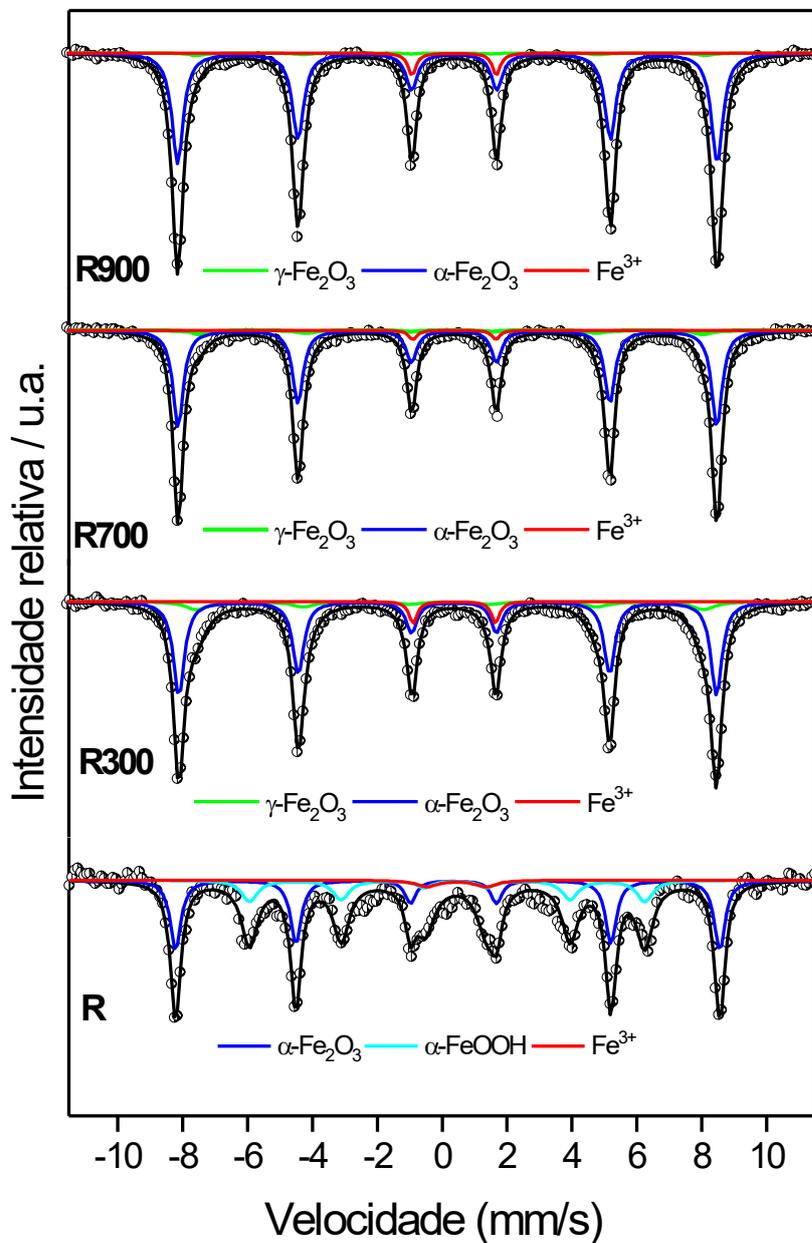
O tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer aumenta levemente à medida que a temperatura de calcinação aumenta, (Tabela 4), o que corrobora para um material mais cristalino sendo formado como já era esperado pelos apresentados nos difratogramas da Figura 8.

Tabela 4: Tamanho de cristalito calculado usando a equação de Scherrer para o rejeito antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.

Amostra	Hematita (nm)	Goethita (nm)	Sílica (nm)
R	19	19	21
R300	20	-	22
R700	19	-	22
R900	23	-	23

As fases de ferro presentes no rejeito antes e após calcinação a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h) também foram caracterizadas por Espectroscopia Mössbauer como mostrado na Figura 6 e a Tabela 5 a seguir. Em geral é possível perceber a predominância de 3 fases de ferro goethita (α -FeOOH), hematita (α -Fe₂O₃) em concordância com que foi apresentado pelo DRX e maghemita (γ -Fe₂O₃), além de Fe³⁺ disperso.

Figura 6: Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente para o rejeito antes e após calcinação a 300,700 e 900 °C/1h.



Para a amostra de rejeito puro é possível perceber que as fases presentes são hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com área relativa (AR) de 53%, goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) com AR de 37% e Fe^{3+} disperso com AR de 10%.

À medida que a temperatura se eleva, a partir de 300 °C/1h, o quarteto referente à goethita não é mais observado, corroborando com os resultados de DRX. A fase maghemita (γ -Fe₂O₃), fase magnética do óxido de ferro, passa a ser observada após calcinação e apresenta AR de 25% na amostra R300 e decresce para 8% na amostra R700 e 4% na amostra R900. Pela técnica DRX não foi possível identificar a fase maghemita. Mas, pela característica levemente magnética apresentada pelo material frente ao imã, pode-se inferir a presença de alguma fase magnética presente na amostra.

O sexteto (Figura 6) referente à hematita tem sua área aumentada significativamente a medida que a temperatura de calcinação aumenta, saindo de 53% no rejeito antes de ser calcinado chegando em 91% na amostra R900 (Tabela 5). Esses dados indicam que a temperatura empregada é capaz de alterar a composição química das fases de ferro presentes na amostra.

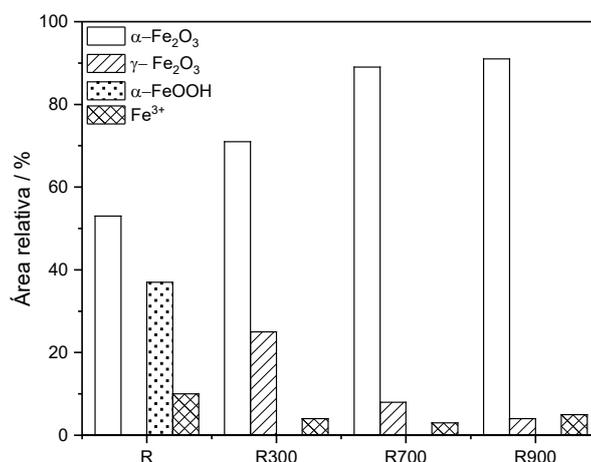
Tabela 5: Parâmetros hiperfinos para o rejeito antes e após calcinação a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h).

Amostra	Sítio	δ ($\pm 0,05$) (mm s ⁻¹)	ε ($\pm 0,05$) (mm s ⁻¹)	BHF ($\pm 0,5$) (T)	AR (± 1) (%)
R	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,18	51,9	53
	α -FeOOH	0,37	-0,27	37,8	37
	Fe ³⁺	0,53	1,80	-	10
R300	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,19	51,3	71
	γ -Fe ₂ O ₃	0,94	0,00	48,5	25
	Fe ³⁺	0,38	2,53	-	4
R700	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,20	51,4	89
	γ -Fe ₂ O ₃	0,39	0,00	48,0	8
	Fe ³⁺	0,47	2,56	-	3
R900	α -Fe ₂ O ₃	0,37	-0,21	51,6	91
	γ -Fe ₂ O ₃	0,36	0,00	48,6	4
	Fe ³⁺	0,46	2,59	-	5

δ = desvio isomérico para α -Fe; ε = deslocamento quadrupolar; B_{HF} = campo hiperfino; AR = área espectral relativa.

O Gráfico 3 mostra os teores das fases de ferro para as amostras de rejeito antes e após calcinação a diferentes temperaturas e é possível perceber melhor a tendência de formação das fases a medida que a temperatura se eleva.

Gráfico 3: Teores das fases de ferro definidos pela área espectral relativa Mössbauer para as amostras de rejeito antes e após calcinação 300, 700 e 900 °C/1h.



A Figura 7 mostra os espectros na região do infravermelho referentes às amostras de rejeito antes e após calcinação a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h). O aparelho utilizado tem capacidade de fazer medições abaixo de 525 cm⁻¹, porém nessa região os espectros apresentaram fortes ruídos inviabilizando a identificação das bandas. Os gráficos, portanto, foram montados a partir desse valor de número de onda (525 cm⁻¹). A Tabela 6 mostra em resumo as principais bandas identificadas como sílica, água e óxidos de ferro e as regiões referentes a elas na Figura 7.

Figura 7: Espectros de absorção na região do Infravermelho para as amostras de rejeito de mineração antes e após calcinação a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h).

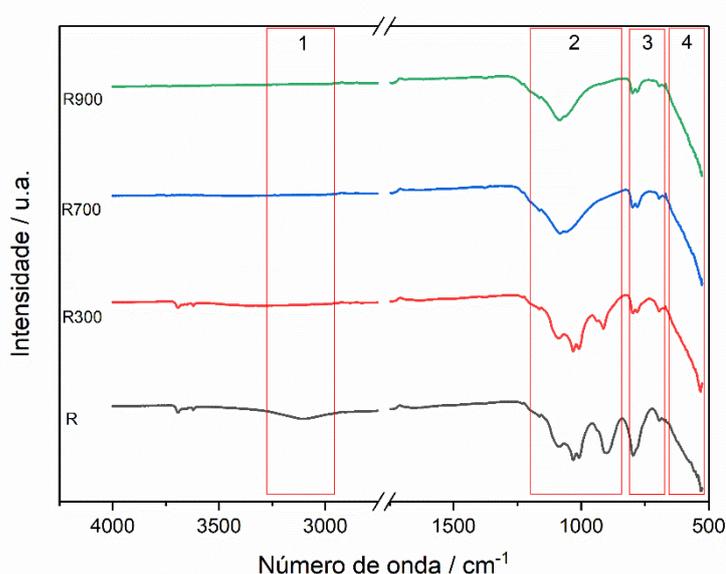


Tabela 6: Principais bandas e respectivas atribuições, para os espectros na região do Infravermelho para o rejeito antes e após calcinação 300, 700 e 900 °C/1h.

Região	Número de onda / cm^{-1}	Atribuição
1	~ 3400 – 3200	$\nu(\text{OH})$ (água)
	~1400	$\nu(\text{OH})$
2	~ 1195 – 1106	$\nu \text{ O – Si – O}$
	1124 – 890	$\nu \text{ OH (goethita)}$
	892 – 795	OH (goethita)
3	875 – 713	O – Fe – O
4	630 – 660	Fe – O

As bandas compreendidas entre 3400 e 3200 cm^{-1} (região 1) e as da região próxima a 1400 cm^{-1} (regiões 2) (Figura 7) são referentes a estiramento da ligação OH de água e são observadas apenas nas amostras de rejeito sem calcinação. A região compreendida em 1195 – 1106 cm^{-1} (região 2) (Figura 7) é referente a estiramento das ligações O – Si – O e é observado em todas as amostras e com banda mais larga nas amostras R700 e R900. Ainda na região 2 encontra-se estiramento de ligações O-H de goethita (1124 – 890 cm^{-1}), sendo picos mais intensos e novamente na amostra de rejeito que não foi calcinada (amostra R), indicando a presença de goethita nessa amostra.

Observa-se também bandas referentes a ligações OH de goethita na região entre 892 – 795 cm^{-1} (região 3; Figura 7). Essas bandas são observadas com maior intensidade para a amostra de rejeito puro e tratado a 300 °C, indicando que as amostras tratadas a temperaturas mais elevadas levam a uma menor presença de água e desaparecimento da fase goethita, o já que foi demonstrado por DRX e Espectroscopia Mössbauer. Os picos dessa região não somem completamente para as amostras R700 e R900, pois ela também compreende bandas referentes a vibrações nas ligações O – Fe – O (875 – 713 cm^{-1}). A região 4 (Figura 7) compreende números de onda entre 630 – 660 cm^{-1} que pode ser atrelado a ligações Fe – O.

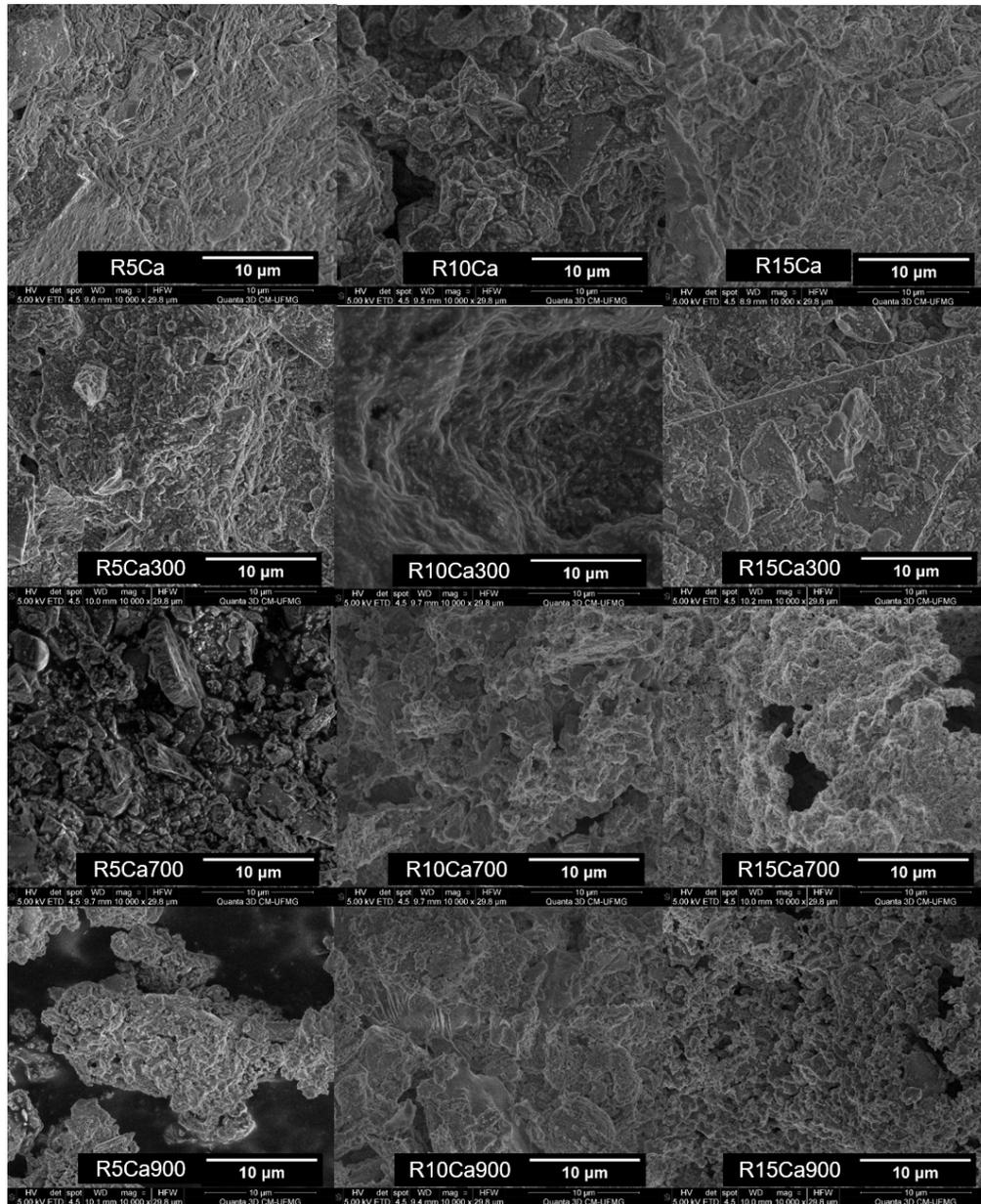
5.2. Caracterização do rejeito de mineração com adição de cálcio antes e após calcinação

Nessa sessão serão apresentados os resultados de caracterização para as amostras de rejeito com diferentes teores de Ca (5, 10 e 15% m/m Ca/rej) e calcinados em diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h) e reunidos para estudar o efeito da temperatura nos materiais produzidos e em seguida estudar o efeito da adição de cálcio ao rejeito.

5.2.1. Estudo do efeito da temperatura

A Figura 8 apresenta todas as imagens MEV para os materiais produzidos a partir da impregnação de Ca (5, 10 e 15% m/m Ca/rej) e posterior calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h, além dos materiais que não foram calcinados.

Figura 8: Imagens MEV para o rejeito de mineração com diferentes proporções Ca/rej 5, 10 e 15% m/m e calcinados a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h) em magnificação de 10.000x.

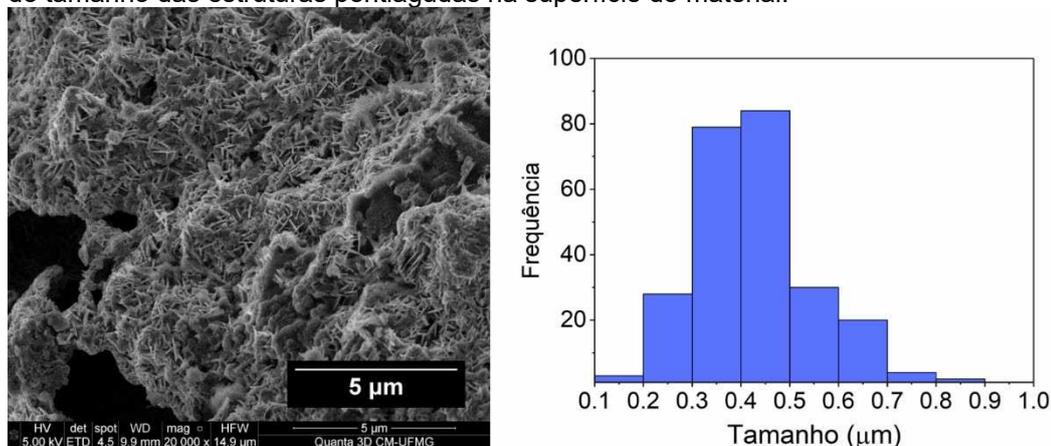


As amostras que tiveram a adição de Ca nas proporções 5, 10 e 15% m/m (R5Ca, R10Ca e R15Ca), e após calcinação a 300 °C/1h (R5Ca300, R10Ca300, R15Ca300) apresentam uma superfície mais contínua e sem partículas muito separadas. Contudo, ainda é possível observar partículas menores depositadas sobre partículas maiores, principalmente das amostras R5Ca e R5Ca300 que tiveram uma menor porcentagem de adição do sal de cálcio.

Os tratamentos realizados a temperaturas maiores, 700 e 900 °C/1h mostraram imagens mais complexas com partículas mais separadas. Não foi possível observar para as amostras R5Ca700 e R5Ca900 uma mudança significativa na superfície dos materiais, as suas morfologias permanecem similares ao rejeito de mineração antes da adição do sal de cálcio.

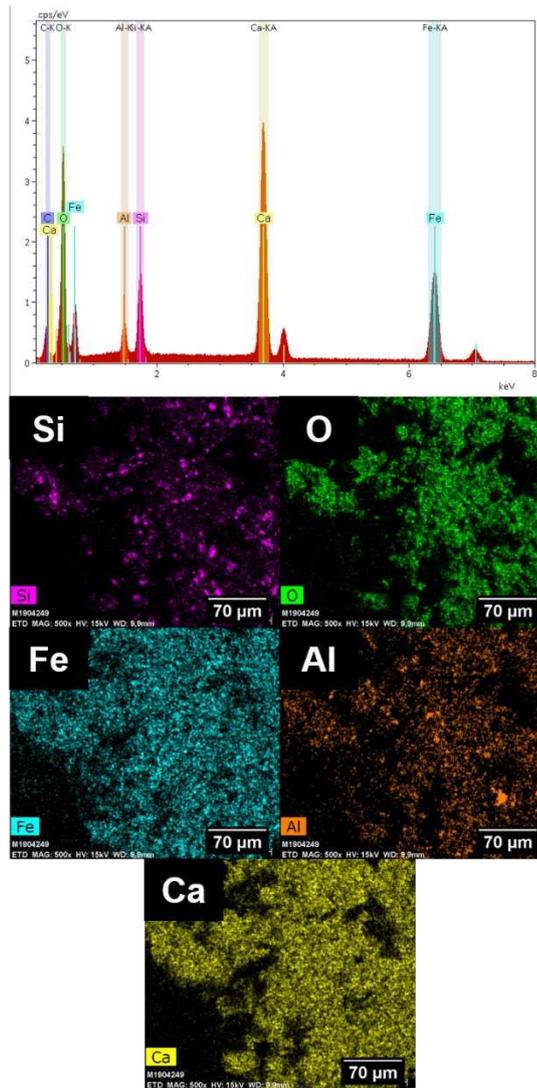
As amostras R10Ca700, R10Ca900, R15Ca700 e R15Ca900 ainda apresentam uma superfície de partículas menores acopladas a partículas maiores. Porém, pode-se perceber que as partículas menores estão com formas mais arredondadas e melhor definidas, principalmente na amostra R15Ca900. Para a amostra R15Ca700 foi possível visualizar estruturas pontiagudas na superfície da amostra, como mostra a Figura 9 com a ampliação de uma região do material em magnificação de 20.000x. A partir do histograma realizado pode-se perceber que o comprimento médio das estruturas pontiagudas é da ordem de 0,4 µm.

Figura 9: Imagem MEV da amostra R15Ca700 com magnificação de 20.000x e histograma do tamanho das estruturas pontiagudas na superfície do material.



Por Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS) (Figura 10) foi possível avaliar a presença e distribuição dos elementos majoritários nas amostras obtidas. A composição química não sofreu uma mudança significativa durante os processos empregados no rejeito de mineração. Apenas pode-se observar no espectro o aparecimento do elemento Ca após a adição do mesmo, como mostra a Figura 8 referente a amostra R15Ca700. Todos os EDS e mapas das amostras foram demasiadamente parecidos, por isso não foram colocadas no trabalho.

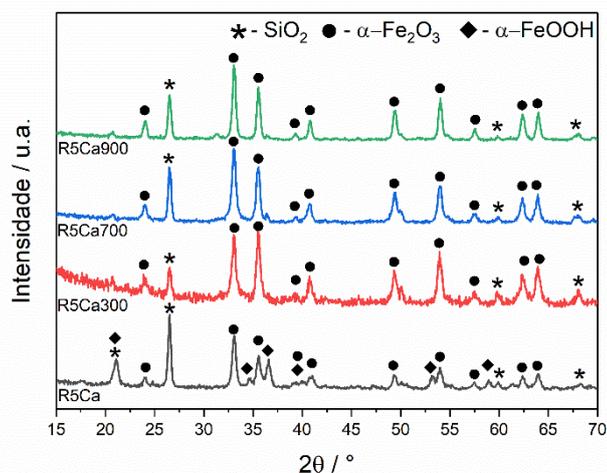
Figura 10: Espectros de EDS e mapeamento químico obtidos para a amostra R15Ca700.



Para estudar o efeito da temperatura na formação de ferritas de cálcio foram também utilizadas as técnicas de Difração de Raios X e Espectroscopia Mössbauer, cujos resultados são apresentados a seguir.

As amostras de rejeito impregnado com cálcio a 5, 10 e 15 %m/m e calcinados a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h) foram caracterizadas por Difração de raios X e os difratogramas são mostrados nas Figuras 11, 12 e 13.

Figura 11: Difratogramas de raios X das amostras de rejeito com 5% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.



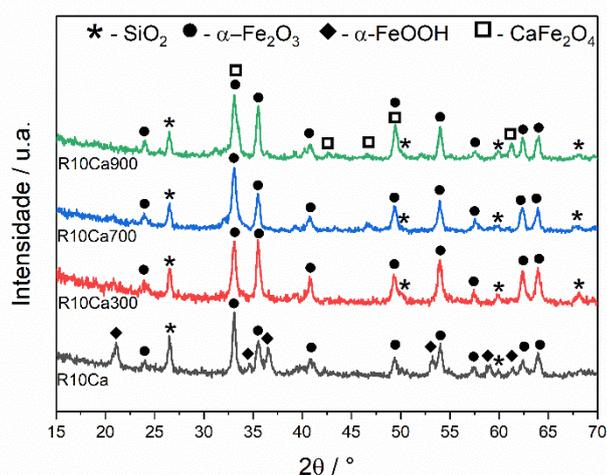
As amostras tratadas com adição de Ca 5% m/m e calcinadas a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h) (Figura 11) mostram difratogramas muito próximos ao do rejeito puro (Figura 5). Os picos referentes à goethita (FeOOH) (PDF 81–863) desaparecem a medida que a temperatura de calcinação aumenta. Além disso, são identificados novamente picos referentes à sílica (SiO₂) (PDF 46–1045) e hematita (Fe₂O₃) (PDF 33–664), sinais típicos identificados nas amostras de rejeito antes e após calcinação a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h) (Figura 5). Os picos referentes a essas fases se tornam mais finos e definidos com o aumento da temperatura indicando um material mais cristalino. Através da Tabela 7 é possível perceber essa tendência, o tamanho de cristalito calculados a partir da equação de Scherrer para as amostras R5Ca, R5Ca300, R5Ca700 e R5Ca900 são bastante próximos dos apresentados na Tabela 4. Picos referentes à goethita não puderam ter seus tamanhos de cristalito calculados.

Tabela 7: Tamanho de cristalito calculado usando a equação de Scherrer para o rejeito com 5% m/m de Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.

Amostra	Hematita (nm)	Sílica (nm)
R5Ca	19	25
R5Ca300	18	18
R5Ca700	19	25
R5Ca900	23	23

Os difratogramas para as amostras de rejeito impregnado na proporção 10% m/m Ca/rej antes e após calcinação a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h) são mostrados na Figura 15 a seguir.

Figura 12: Difratogramas de raios X das amostras de rejeito com 10% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.



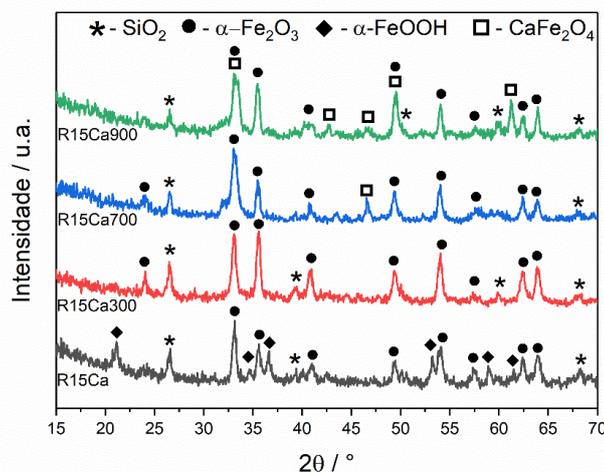
Para o rejeito impregnado com 10% m/m de Ca/rej e tratado a diferentes temperaturas por 1 hora (Figura 15) além da fase goethita (FeOOH) (PDF 81–863), presente apenas na amostra R10Ca, estão presentes também as fases sílica (SiO₂) (PDF 46–1045) e hematita (Fe₂O₃) (PDF 33–664), típicas do rejeito de mineração (Figura 5). Foi possível identificar uma nova fase, ferrita de cálcio (CaFe₂O₄) (PDF 32–168), sendo formada na amostra R10Ca900 com picos característicos, livres de interferência de outras fases em $2\theta=46,72^\circ$ e $61,16^\circ$ além de sobreposições com picos de hematita em $2\theta=33,05^\circ$; $40,83^\circ$, $54,03^\circ$ (BERCHMANS, et al., 2010). Para esse conjunto de amostras (Figura 12), percebe-se que os difratogramas apresentam picos menos definidos e mais alargados, se comparado a Figura 5, à medida que a temperatura aumenta, indicando que o material está se tornando menos cristalino e com cristalitos menores (Tabela 8). Na Tabela 8 é possível perceber que os tamanhos dos cristalitos presentes nas amostras ficam menores à medida que ocorre a calcinação a diferentes temperaturas, indicando uma desorganização do arranjo cristalino dos materiais calcinados a 700 e 900 °C/1h. Infere-se, portanto, que com a adição de 10 %mm Ca/rej e calcinado a 900 °C/1h foi possível formar a ferrita de cálcio.

Tabela 8: Tamanho de cristalito calculado usando a equação de Scherrer para o rejeito com 10% m/m de Ca/rej antes e após calcinação 300, 700 e 900 °C/1h.

Amostra	Hematita (nm)	Sílica (nm)	Ferrita de cálcio (nm)
R10Ca	22	19	-
R10Ca300	22	16	-
R10Ca700	16	16	-
R10Ca900	16	16	13

Os difratogramas para as amostras com adição de 15 %m/m Ca/rej e calcinadas a diferentes temperaturas (300 700 e 900 °C/1h) são mostrados na Figura 13. De modo geral foram observadas fases de goethita, para a R15Ca, hematita e sílica, em todas as amostras, além de ferrita de cálcio sendo formada a temperaturas de calcinação a partir de 700 °C/1h.

Figura 13: Difratogramas de raios X das amostras de rejeito com 15% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.



Foi possível identificar a formação de ferrita de cálcio (CaFe_2O_4) (PDF 32–168) nos tratamentos a temperatura de 700 °C/1h. Na amostra R15Ca700 é possível observar pico característico de ferrita de cálcio em $2\theta=49,59^\circ$. Para a amostra R15Ca900 três picos característicos são observados em $2\theta=42,67^\circ$, $46,46^\circ$ e $61,24^\circ$ (BERCHMANS, et al., 2010), além de picos com sobreposição de hematita em $2\theta=33,05^\circ$ e $49, 63^\circ$.

É possível apontar também que os picos ficam ainda mais largos e menos definidos, como em $2\theta=33,20^\circ$, $49,63^\circ$, quando se compara os materiais com 15% de cálcio e o rejeito puro ou com teores mais baixos

como 5 e 10%. São indicativos de que a amostra é menos cristalina e tem tamanhos médios de cristalito menores de acordo com a equação de Scherrer. A Tabela 9 mostra que os tamanhos de cristalito são realmente menores.

Tabela 9: Tamanho de cristalito calculado usando a equação de Scherrer para o rejeito com 15% m/m de Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.

Amostra	Hematita (nm)	Sílica (nm)	Ferrita de cálcio (nm)
R15Ca	19	20	-
R15300	18	13	-
R15Ca700	18	9	-
R15Ca900	16	16	19

O conjunto de amostras com adição de 5, 10 e 15 %m/m Ca/rej e calcinadas a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h) também foram caracterizados por Espectroscopia Mössbauer. Todos os espectros Mössbauer são muito similares, por isso, no corpo do trabalho foram colocados os resultados referentes a amostra com adição de 15 %m/m Ca/rej (Figura 14, Tabela 10), além dos gráficos com áreas relativas de cada fase de ferro presente em todas as amostras (Gráficos 4, 5 e 6), os espectros restantes e as tabelas de parâmetros hiperfinos são apresentados no Anexo 1.

Os espectros apresentados para as amostras com 15% m/m de Ca (Figura 14) mostram a presença da fase goethita (α -FeOOH) em forma de um quarteto apenas para a amostra R15Ca. Sextetos característicos de hematita (α -Fe₂O₃) são observados em toda as amostras. A fase maghemita (γ -Fe₂O₃) é observada como quartetos nas amostras R15Ca300 e R15Ca700. Ferro SPM (superparamagnético) é observado apenas na amostra R15Ca900 com um duplete no centro do espectro (Figura 14), essa fase de ferro é referente a ferritas. Esse duplete característico de ferritas também foi observado para a amostra R10Ca900 como apresentado no Anexo 1 (página 118), e confirmado por DRX, indicando que essa temperatura é favorável para síntese de ferritas nas condições empregadas.

Figura 14: Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente para o rejeito com 15% m/m de Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.

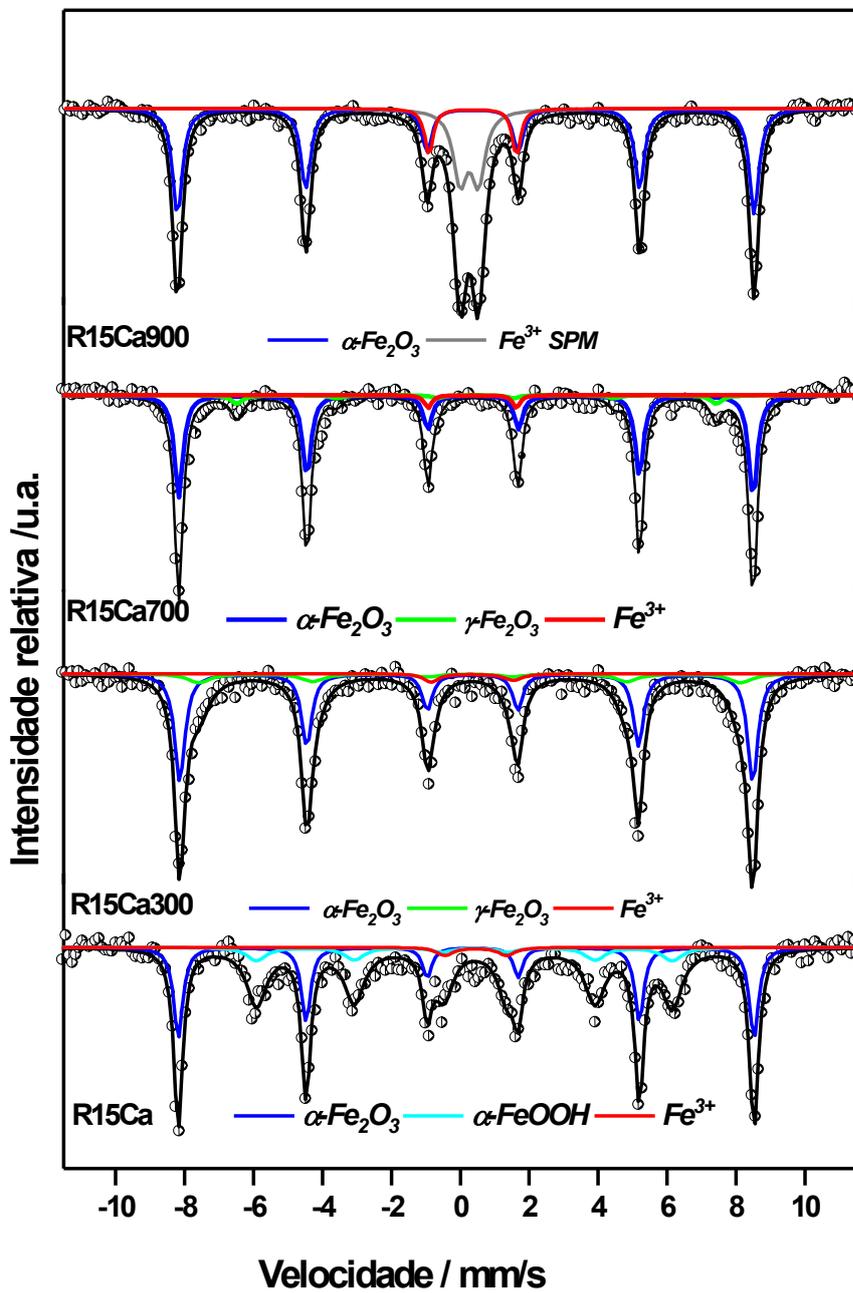


Tabela 10: Parâmetros hiperfinos para o rejeito de mineração com 15% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.

Amostra	Sítio	$\delta (\pm 0,05)$ (mm s ⁻¹)	$\varepsilon (\pm 0,05)$ (mm s ⁻¹)	BHF ($\pm 0,5$) (T)	AR (± 1) (%)
R15Ca	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,19	51,8	54
	α -FeOOH	0,36	-0,29	37,4	38
	Fe ³⁺	0,55	1,78	-	8
R15Ca300	α -Fe ₂ O ₃	0,37	-0,19	51,53	66
	γ -Fe ₂ O ₃	0,37	0	48,79	29
	Fe ³⁺	0,47	2,42	-	6
R15Ca700	α -Fe ₂ O ₃	0,27	-0,21	51,6	86
	γ -Fe ₂ O ₃	0,40	0,03	42,7	11
	Fe ³⁺	0,46	2,6	-	3
R15Ca900	γ -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,19	51,8	62
	Fe ³⁺ (SPM - ferrita de Ca)	0,36	0,53	-	38

δ = desvio isomérico para α -Fe; ε = deslocamento quadrupolar; B_{HF} = campo hiperfino; AR = área espectral relativa

A Tabela 10 apresenta os parâmetros hiperfinos obtidos e as respectivas fases de ferro e AR identificadas para as amostras com 15% de cálcio antes e após calcinação. Como já elucidado por DRX, os resultados mostram o desaparecimento da fase goethita (α -FeOOH) com o aumento da temperatura de calcinação. Para a fase α -Fe₂O₃ ocorre um aumento de sua AR até a temperatura de 700 °C/1h (de 54 para 86%) e um decréscimo para 62% na amostra R15Ca900. Em contrapartida à medida que a temperatura vai aumentando a AR referente à Fe³⁺ diminui até a amostra R15Ca700, como é observado no Gráfico 5. Para a amostra R15Ca900 o Fe³⁺ (SPM) tem área espectral relativa de 38% (Tabela 10; Gráfico 6), referente a Fe³⁺ SPM característico de ferrita que também foi observado na amostra R10Ca900 com AR de 20% (Gráfico 5). Esse resultado foi observado também para a caracterização por DRX, sendo identificada a fase ferrita de cálcio sendo formada nessas condições. Como é mostrado no Gráfico 4 não foi possível identificar Fe³⁺(SPM) para as amostras com 5% m/m Ca/rej, observando apenas a presença de Fe³⁺ disperso na amostra, que foi muito próximo ao observado para o rejeito de mineração antes e após calcinação, inclusive com teores muito aproximados.

Gráfico 4: Teores das fases de ferro definidos pela área espectral relativa Mössbauer para o rejeito com 5% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.

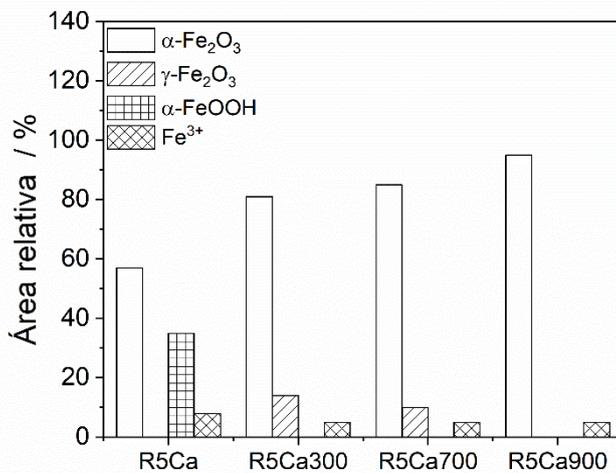


Gráfico 5: Teores das fases de ferro definidos pela área espectral relativa Mössbauer para o rejeito com 10% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.

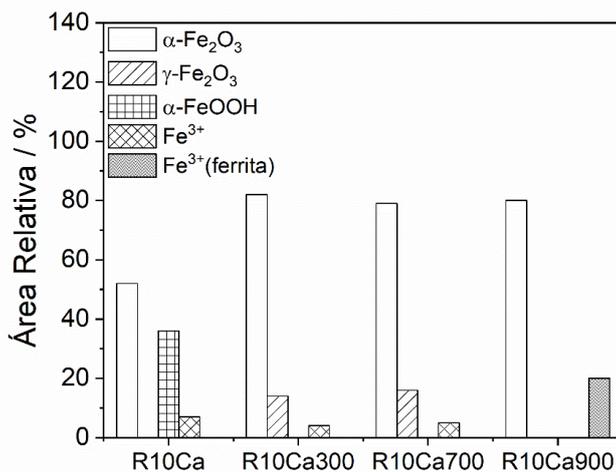
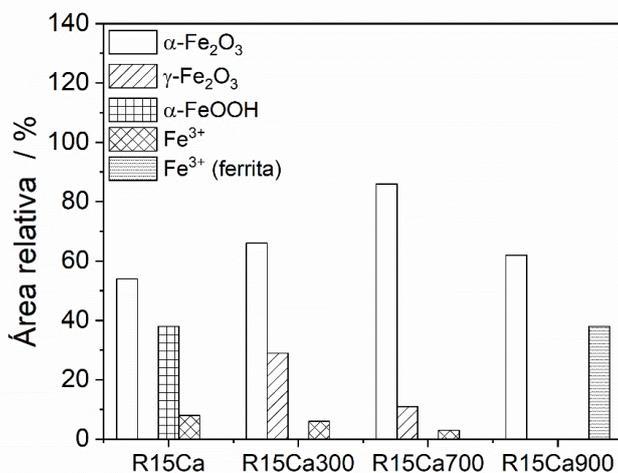


Gráfico 6: Teores das fases de ferro definidos pela área espectral relativa Mössbauer para o rejeito com 15% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.



As Figuras 15 a 17 mostram os espectros na região do infravermelho referentes às amostras de rejeito com diferentes teores de cálcio (5, 10 e 15% m/m Ca/rej) e calcinados a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h). Os gráficos foram montados a partir do número de onda 525 cm^{-1} , como já explicado na análise do rejeito sem adição de cálcio. A Tabela 11 mostra as principais bandas identificadas como água, sílica e óxidos de ferro e as regiões referentes a elas no gráfico (Figuras 15 a 17).

Figura 15: Espectros na região do Infravermelho para as amostras de rejeito com 5% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.

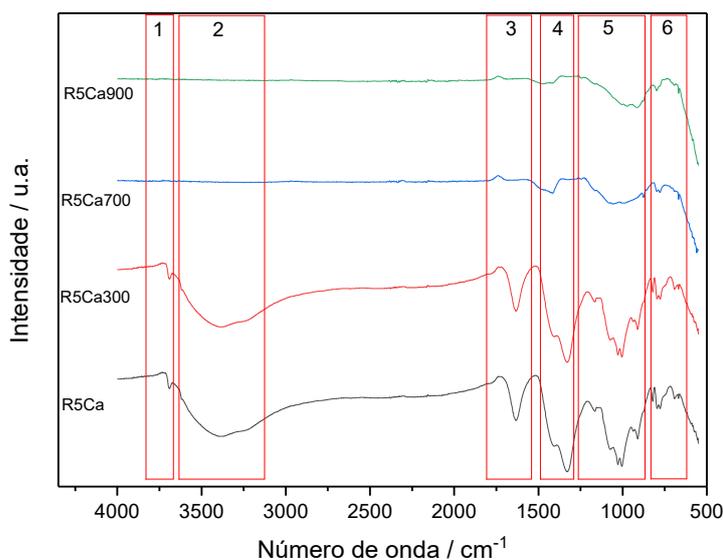


Figura 16: Espectros na região do Infravermelho para as amostras de rejeito com 10% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.

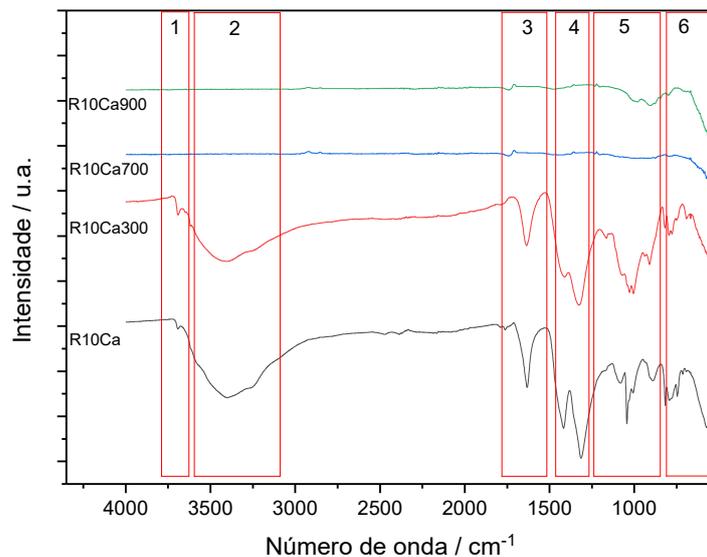


Figura 17: Espectros na região do Infravermelho para as amostras de rejeito com 15% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.

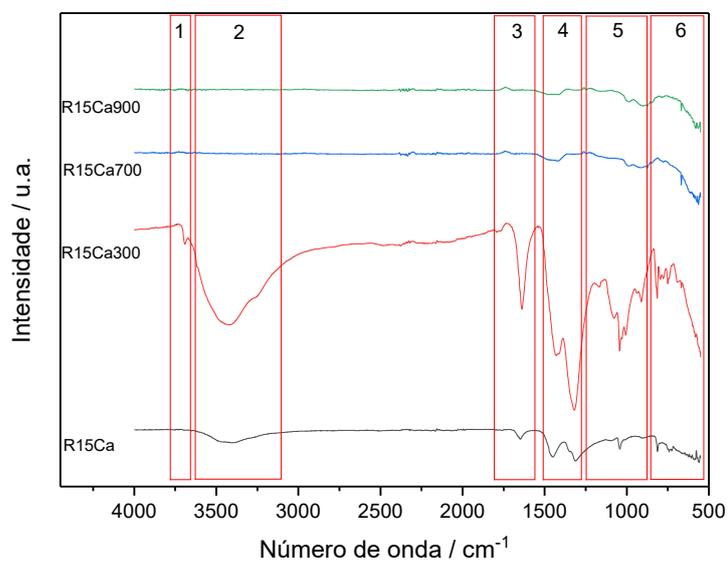


Tabela 11: Principais bandas e respectivas atribuições, para os espectros na região do Infravermelho das amostras com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.

Região	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
1	~ 3640	CaO
2	~ 3400 – 3200	ν(OH)
3	~1600	OH
4	~1400	ν(OH)
5	~ 1195 – 1106	estiramento O – Si – O
	1124 – 890	estiramento OH (goethita)
	1064	Ligação metal – metal (Fe – Ca)
	892 – 795	OH (goethita)
6	875 – 713	O – Fe – O CaO
	630 – 660	Fe – O
	526 – 495	Ca – O

A banda presente em ~3640 cm⁻¹ (região 1) (Figuras 15, 16 e 17 e Tabela 11) está atrelada a vibrações referentes a ligação OH, mas também podem ser indicação da presença de óxido de cálcio (CaO) como apontado no trabalho de Namduri e Nasrazadani (2008). Essa banda é observada em todas as amostras não calcinadas ou calcinadas a 300 °C, ficando mais intenso nas amostras onde ocorreu a adição de sal de cálcio. Isso possivelmente indica a presença de óxido de cálcio (CaO) amorfo nas amostras, uma vez que não foi identificada a fase CaO por DRX. As bandas compreendidas entre 3400 e 3200 cm⁻¹ (região 2) (Figuras 15, 16 e 17 e Tabela 11) e as da região próxima a 1600 e 1400 cm⁻¹ (regiões 3 e 4) (Figuras 15, 16 e 17 e Tabela 11) são referentes a estiramento da ligação OH de água e também são observadas em todas as amostras não calcinadas e calcinadas a 300 °C/1h.

A região compreendida entre 1195 e 1106 cm⁻¹ (região 5) (Figuras 15, 16 e 17 e Tabela 11) é referente a estiramento das ligações O – Si – O (MORAIS, 2018) e é observado em todas as amostras sintetizadas, como já observado por DRX e Espectroscopia Mössbauer.

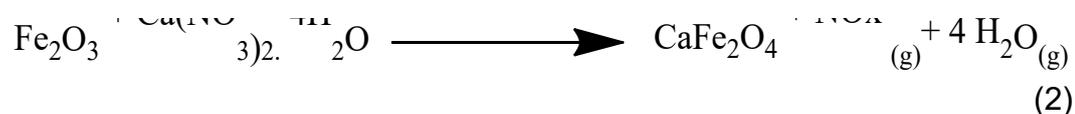
A banda larga presente da região próxima a 1064 cm⁻¹ (região 5) (Figuras 15, 16 e 17 e Tabela 11) refere-se à ligação metal-metal como Fe – Fe e Fe – Ca, e é melhor observada nas amostras com diferentes teores

de cálcio tratadas a temperaturas maiores ou iguais a 700 °C (KHANNA; VERMA, 2013).

Bandas referentes a ligações OH de goethita estão na região entre 892 e 795 cm⁻¹ (região 6) (Figuras 15, 16 e 17 e Tabela 11). Essas bandas são observadas com maior intensidade nas amostras tratadas a temperaturas menores ou iguais a 300 °C/1h, indicando que o aumento da temperatura de calcinação leva a uma menor presença de água e desaparecimento da fase goethita, como já elucidado por DRX e Espectroscopia Mössbauer.

Bandas entre 875 e 713 cm⁻¹ (região 6) (Figuras 15, 16 e 17 e Tabela 11) indicam a presença de ligações O – Fe – O, presentes tanto na hematita quanto nas ferritas. Além disso, essa região também pode indicar a presença de CaO. As bandas na região 6, entre 630 e 660 cm⁻¹, são referentes a vibrações das ligações Fe – O (RANDHAWA; SWEETY, 2000).

Através das caracterizações realizadas uma proposta de equação da síntese de ferritas foi proposta (Equação 2).



5.2.2. Estudo do efeito da adição de cálcio

Pelos resultados anteriores é possível inferir que a ferrita de cálcio foi formada nas amostras R15Ca700 e nas amostras R10Ca900 e R15Ca900. Isso mostra que a condição de 900 °C/1h garante a formação da ferrita de cálcio. Além do efeito da temperatura, buscou-se também entender o efeito da adição de cálcio na formação das ferritas de cálcio. A seguir, serão elucidados resultados de Difração de Raios X (Figura 18) e Espectroscopia Mössbauer (Figura 19) para as amostras antes e após a adição de diferentes teores de cálcio (5, 10, 15% m/m Ca/rej) e calcinadas e a 900 °C/1h.

A Figura 18 mostra os difratogramas das amostras em questão. Na amostra com e 5% m/m Ca/rej a 900 °C/1h não foi possível identificar picos referentes à ferrita de cálcio sendo o difratograma muito próximo ao

apresentado para o rejeito calcinado a 900 °C/1h. Os picos referentes à ferrita de cálcio (CaFe_2O_4 ; PDF 32–168) são observados para as amostras R10Ca900 e R15Ca700 melhor definidos em $2\theta = 42,51^\circ$, $46,72^\circ$ e $61,25^\circ$, e com sobreposições a picos de hematita em $2\theta = 35,48^\circ$ e $49,63^\circ$. Com a adição de maiores teores de cálcio (10 e 15% m/m Ca/rej) a mesma temperatura 900 °C/1h, é observado que os picos ficam mais largos e menos definidos em relação as amostras R900 e R5Ca900, por isso infere-se que os arranjos cristalinos da ferrita formada nas amostras R10Ca900 e R15Ca900 apresentam tamanhos de cristalitos menores como mostra a Tabela 12. Como já mostrado anteriormente picos referentes sílica (SiO_2 ; PDF 46–1045) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; PDF 33–664) são observados em todas as amostras.

Figura 18: Difratomogramas de raios X das amostras de rejeito com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej após calcinação a 900 °C/1h.

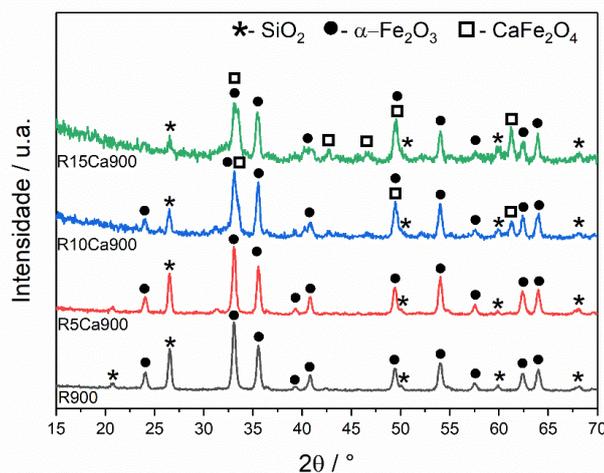


Tabela 12: Tamanho de cristalito calculado usando a equação de Scherrer para o rejeito com 5, 10 e 15% m/m de Ca/rej após calcinação a 900 °C/1h.

Amostra	Hematita (nm)	Sílica (nm)	Ferrita de cálcio (nm)
R900	23	23	-
R5Ca900	23	23	-
R10Ca900	16	16	13
R15Ca900	16	16	19

Os espectros Mossbauer na Figura 19 mostram que o duplete central identificado como Fe^{3+} disperso presente nas amostras R900 e R5Ca900 não mais aparece nas amostras R10Ca900 e R15Ca900. Para as amostras com 10 e 15% m/m Ca/rej calcinadas a 900 °C/1h é detectado

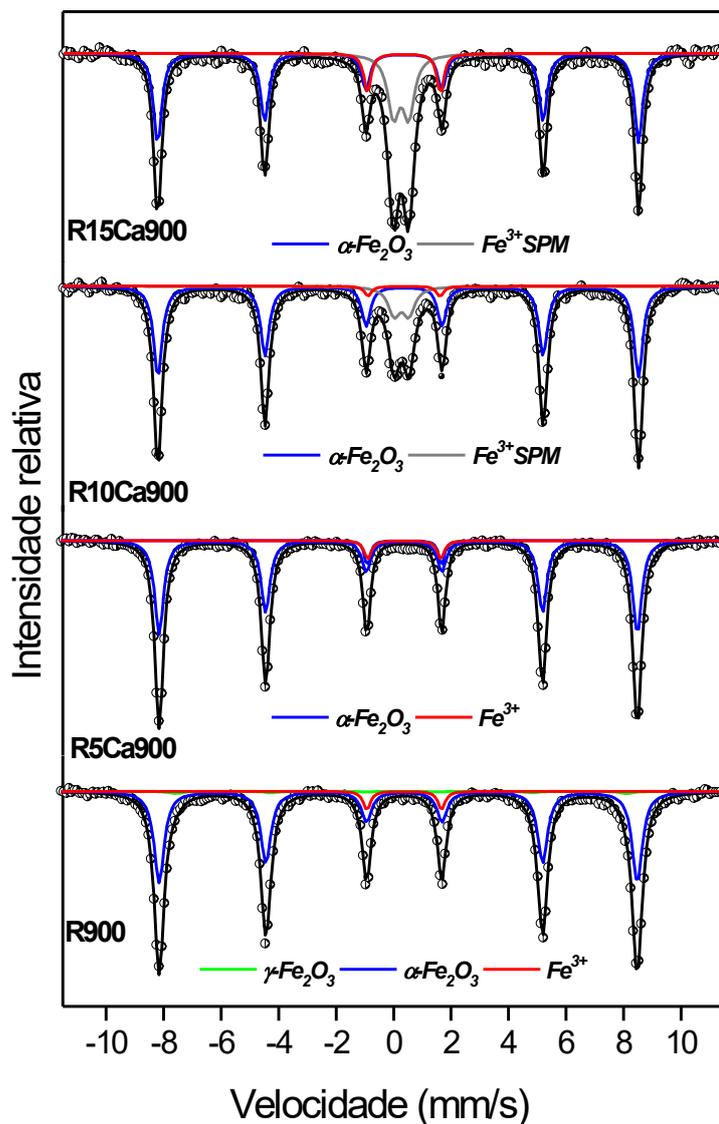
novo duplete referente a formação de Fe^{3+} superparamagnético (SPM), característico de ferrita e presente em partículas nanométricas (TRISTÃO, 2010). Além disso, o duplete aumenta sua intensidade da amostra R10Ca900 para R15Ca900. Estes resultados confirmam o que já foi elucidado por DRX, para ferrita de cálcio sendo formada nessas condições.

Tabela 13: Parâmetros hiperfinos para o rejeito com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej após calcinação a 900 °C/1h.

Amostra	Sítio	$\delta (\pm 0,05)$ (mm s ⁻¹)	$\varepsilon (\pm 0,05)$ (mm s ⁻¹)	BHF ($\pm 0,5$) (T)	AR (± 1) (%)
R900	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,21	51,6	91
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	0,00	48,6	4
	Fe^{3+}	0,46	2,59	-	5
R5Ca900	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,20	51,6	95
	Fe^{3+}	0,48	2,58	-	5
R10Ca900	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,20	51,8	80
	Fe^{3+} (SPM da ferrita de cálcio)	0,37	0,52	-	20
R15Ca900	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,19	51,8	62
	Fe^{3+} (SPM da ferrita de cálcio)	0,36	0,53	-	38

δ = desvio isomérico para $\alpha\text{-Fe}$; ε = deslocamento quadrupolar; B_{HF} = campo hiperfino; AR = área espectral relativa SPM = superparamagnético

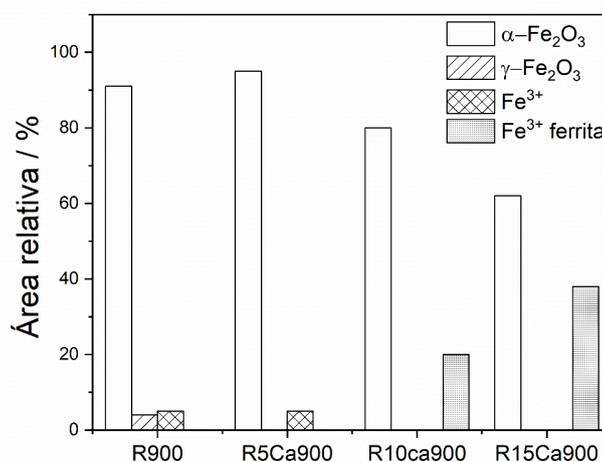
Figura 19: Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente para rejeito com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej após calcinação a 900 °C/1h.



A Tabela 13 mostra os parâmetros hiperfinos obtidos e as respectivas fases de ferro e AR identificadas para as amostras com diferentes teores de cálcio calcinadas a 900 °C/1h. Em comparação com o material R900, no material R5Ca900 a fase maghemita não é observada e a fase hematita aumenta de 91% para 95%, enquanto o teor de Fe^{3+} permanece o mesmo (AR=5%).

Para as amostras R10Ca900 e R15Ca900 nota-se a formação de Fe^{3+} (SPM) referente à ferrita de cálcio, com área espectral relativa para Fe^{3+} (SPM) de 20% e 38% para R10Ca900 e R15Ca900, respectivamente. Quanto maior o teor de cálcio adicionado, maior a porcentagem de Fe^{3+} (SPM) referente a ferrita formada a temperatura de 900 °C/1h. Através do Gráfico 7 é possível visualizar melhor essa tendência.

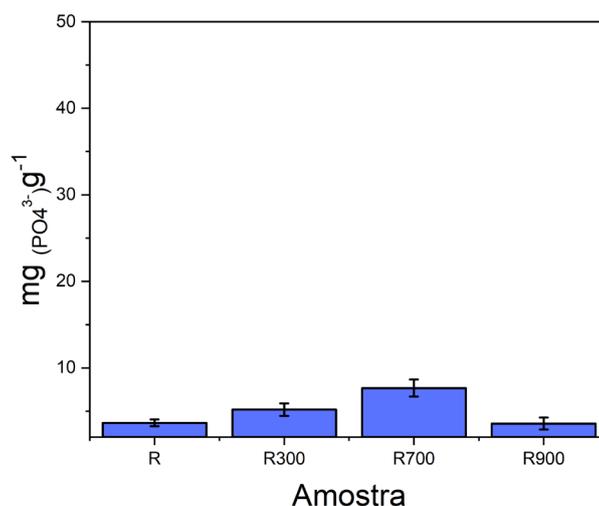
Gráfico 7: Teores das fases de ferro definidos pela área espectral relativa Mössbauer para o rejeito com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej após calcinação a 900 °C/1h.



5.3. Testes do rejeito de mineração como adsorvente de fosfato

As amostras de rejeito de mineração antes e após calcinação a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h) foram testadas como adsorventes de fosfato (Gráfico 8). O rejeito puro (amostra R) teve capacidade de remoção de fosfato próxima a 4 mgg^{-1} , seguido da amostra R300 com 5 mgg^{-1} , R700 com 8 mgg^{-1} e R900 com 4 mgg^{-1} , valores mostrados pelo Gráfico 8.

Gráfico 8: Quantidade de fosfato adsorvido por grama de material para as amostras de rejeito antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.



Através das técnicas de caracterização constata-se que a principal fase presente nessas amostras é hematita. Como apontado no trabalho de MORAIS (2017), este material não favorece a adsorção de fosfato e os valores de adsorção para as amostras apresentadas estão muito próximos aos encontrados pela autora para a amostra de rejeito puro.

5.4. Testes de adsorção de fosfato para o rejeito com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h

Para estudar a adsorção de fosfato pelos materiais sintetizados com cálcio os resultados foram divididos (i) no estudo do efeito da temperatura na adsorção de fosfato e em seguida (ii) no estudo da adição de cálcio na adsorção de fosfato, em concordância com o que já foi feito para as caracterizações. Os resultados são descritos a seguir.

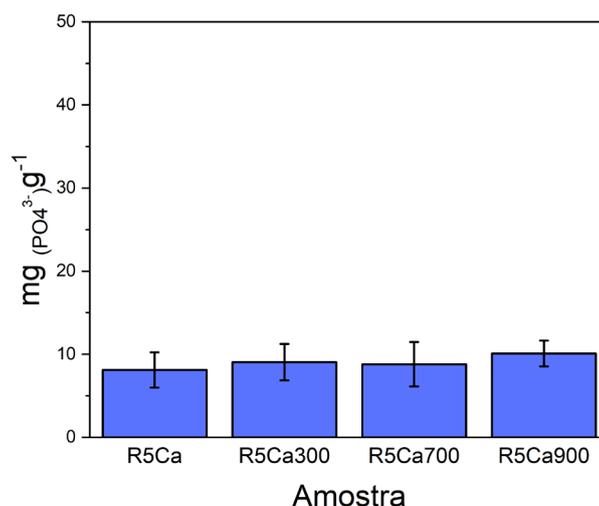
5.4.1. Estudo do efeito da temperatura

Testes de adsorção de fosfato foram realizados com as amostras de rejeito contendo diferentes teores de cálcio (5, 10 e 15% m/m) antes e após calcinação (300, 700 e 900 °C/1h).

A amostra R5Ca apresentou capacidade de adsorção de fosfato próxima a 8 mgg⁻¹, correspondendo ao dobro do valor encontrado para a

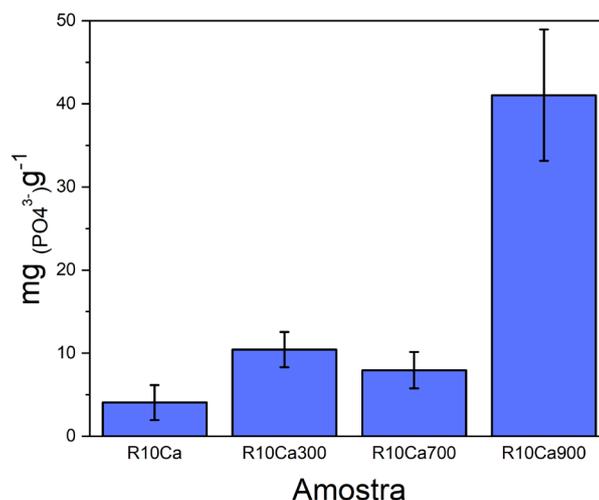
amostra R = 4 mgg^{-1} (Gráfico 8). A amostra R5Ca300 conseguiu adsorver cerca de 9 mgg^{-1} , levando a um aumento de 80% na capacidade de adsorção em relação a R300 = 5 mgg^{-1} (Gráfico 8). As amostras R5Ca700 e R5Ca900 mostraram um aumento de 12,5% (R5Ca700 = 9 mgg^{-1}) e 150% (R5Ca900 = 10 mgg^{-1}) respectivamente, em relação a R700=8 mgg^{-1} e R900 = 4 mgg^{-1} (Gráfico 7). Mesmo com a adição de 5% de cálcio ao rejeito de mineração é possível observar aumento da capacidade de adsorção dos materiais quando comparado às amostras de rejeito sem cálcio, mesmo quando calcinados a temperaturas maiores (Gráfico 9). Essas amostras também apresentaram majoritária presença de hematita, com fase espectral relativa chegando a 95% em R5Ca900 (Figura 22 e Tabela 14), material que não favorece a adsorção de fosfato (MORAIS, 2017).

Gráfico 9: Quantidade de fosfato adsorvido por grama de material para as amostras de rejeito com 5% m/m de Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.



O material sintetizado com a adição de 10% de Ca e calcinado a 900 °C (R10Ca900) apresentou o melhor resultado, com valor próximo a 40 mgg^{-1} (Gráfico 10). A maior capacidade de adsorção desse material vai de encontro com a formação de ferrita de cálcio no material, já elucidado por DRX e Espectroscopia Mössbauer, indicando que sua presença pode estar atrelada a adsorção de fosfato. As demais amostras apresentaram capacidade adsorção de fosfato ainda próxima ao rejeito sem adição de Ca^{2+} e com adição de 5% de cálcio.

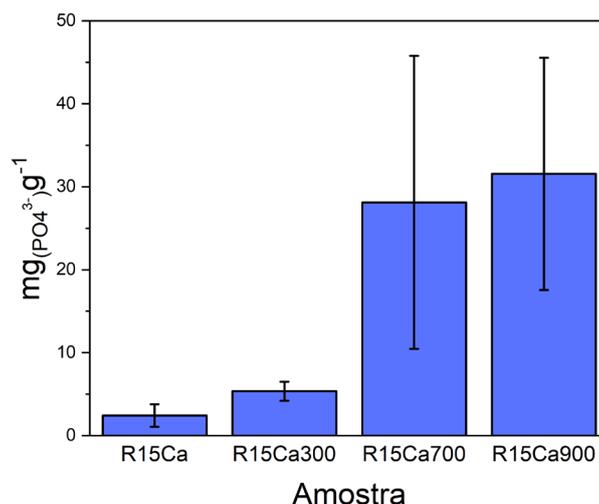
Gráfico 10: Quantidade de fosfato adsorvido por grama de material para as amostras de rejeito com 10% m/m de Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.



Dentre os materiais tratados com 15% de Ca/rej os melhores resultados foram para R15Ca700 e R15Ca900 com valores de adsorção próximos a 30 mgg⁻¹ de material (Gráfico 11). Os outros materiais ainda apresentam valores de adsorção próximos aos do rejeito (Gráfico 8), com valores iguais a R15Ca = 2 mgg⁻¹ e R15Ca300 = 5 mgg⁻¹.

Os melhores resultados foram observados para os materiais preparados a partir das adições de 10 e 15% de Ca ao rejeito de mineração.

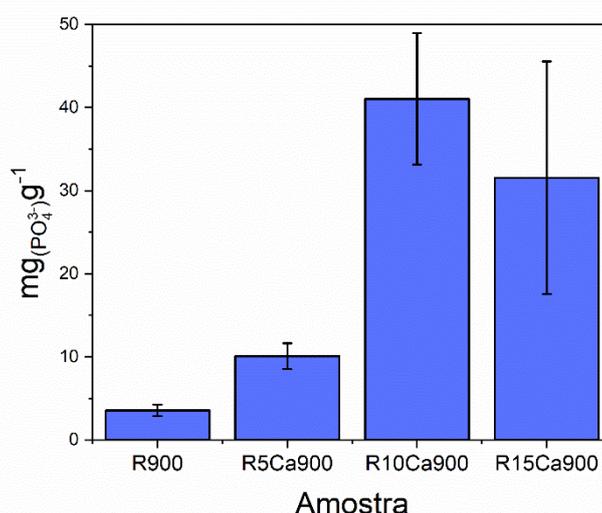
Gráfico 11: Quantidade de fosfato adsorvido por grama de material para as amostras de rejeito com 15% m/m de Ca/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.



5.4.2. Estudo do efeito da adição de cálcio

Uma avaliação dos resultados para a adsorção de fosfato das amostras tratadas a diferentes temperaturas mostra que os tratamentos a 900 °C/1h foram os que apresentaram melhores capacidades de adsorção. O Gráfico 12 mostra todas as amostras tratadas a essa temperatura, porém com diferentes teores de cálcio, para avaliação da influência da adição do metal na capacidade de adsorção dos materiais.

Gráfico 12: Quantidade de fosfato adsorvido por grama de material para as amostras de rejeito de mineração sem e com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej e calcinado a 900 °C/1h.



O Gráfico 12 mostra que a adição de cálcio ao rejeito favorece a adsorção de fosfato quando se compara os resultados com a amostra R900. As adições de cálcio de 10 e 15% m/m Ca/rej calcinados a 900 °C/1h são os melhores tratamentos para a adsorção de PO₄³⁻, sendo a amostra R10Ca900 a que apresentou melhor resultado e menor desvio padrão para os testes. Esse resultado indica que não são necessárias adições de cálcio acima de 10% tendo como fim o aumento da adsorção de fosfato.

Foi aplicado o teste estatístico com desenho experimental Fatorial e os resultados obtidos para os testes de adsorção de fosfato constataram que os materiais destacados acima com os melhores resultados de adsorção são, de fato, estatisticamente diferenciados e foram os melhores produzidos para o objetivo do trabalho. Portanto, pode-se inferir que a formação da fase ferrita de cálcio (CaFe₂O₄) nos materiais sintetizados

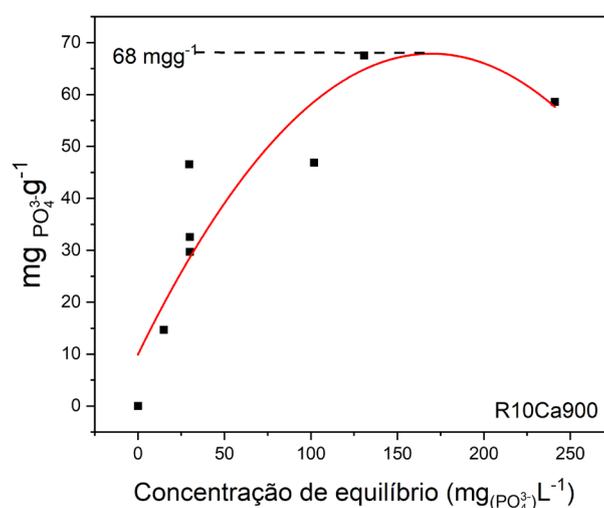
pode ser um fator relacionado ao aumento da capacidade de adsorção de fosfato pelo rejeito de mineração.

5.4.3. Isotherma de adsorção dos melhores adsorventes Ca/rej

Após os testes iniciais de adsorção de fosfato, foram realizados testes de isoterma de adsorção para os materiais identificados R10Ca900 e R15Ca700 (Gráficos 13, 14).

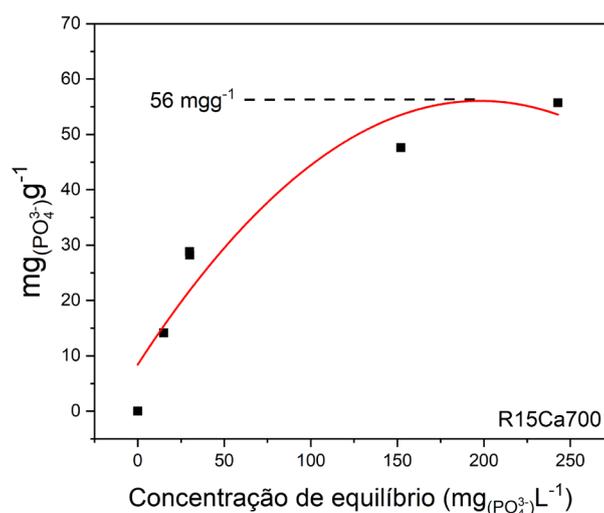
A partir da construção da isoterma de adsorção pode-se inferir para o material R10Ca900 que a partir da concentração de 170 mgL^{-1} a amostra atinge sua saturação. A quantidade de fosfato adsorvido foi próxima a 68 mgg^{-1} . Esse resultado indica que qualquer concentração de fosfato acima desse valor ($170,96 \text{ mgg}^{-1}$) não altera a quantidade que será adsorvida pelo material.

Gráfico 13: Isotherma de adsorção para a amostra R10Ca900.



A isoterma de adsorção para o material R15Ca700 (Gráfico 14) mostra que após a concentração de fosfato de 195 mgL^{-1} é atingida a saturação da amostra com o máximo de fosfato adsorvido próximo a em 56 mgg^{-1} , portanto a partir desse valor (195 mgg^{-1}) a quantidade de fosfato adsorvido não se altera para a amostra.

Gráfico 14: Isoterma de adsorção para a amostra R15Ca700.



5.4.4. Estudo de possíveis fatores relacionados a adsorção

Para entender a influência de alguns fatores nas adsorções de fosfato foram realizados testes como: o valor do pH do meio, a determinação da quantidade de cálcio e ferro lixiviados, a determinação do valor de área superficial de alguns materiais e a avaliação da presença ou não da fase ferrita no material.

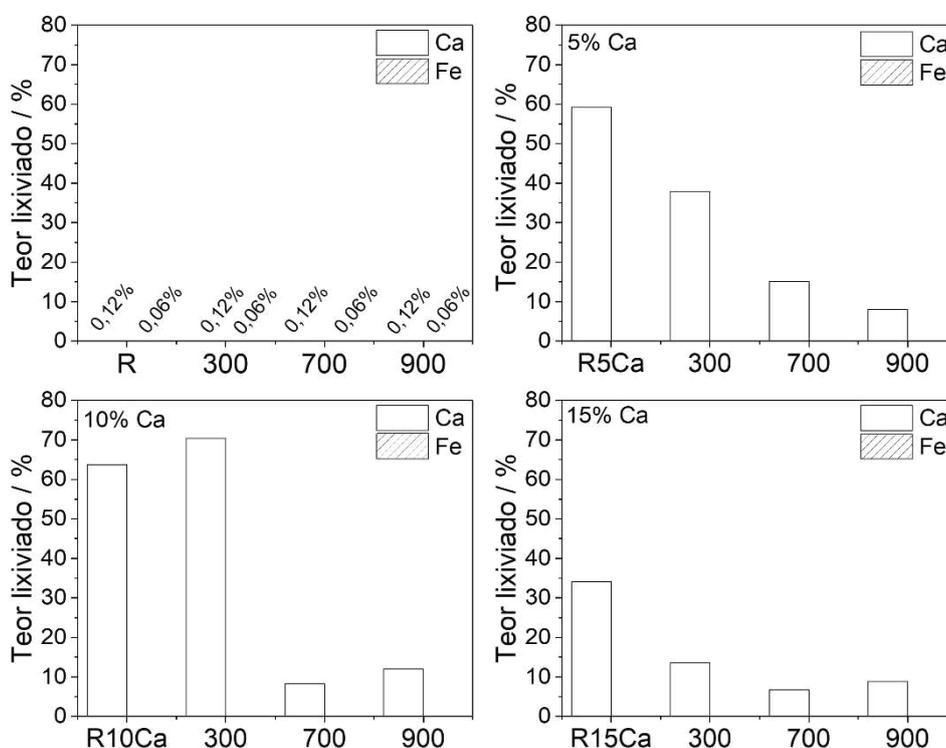
O valor de pH do meio no processo de adsorção apenas foi acompanhado por fita de medição de pH. O meio se manteve ácido com valor de pH=5. Esse valor não é suficiente para solubilizar os óxidos e hidróxidos de ferro presentes nas amostras de rejeito, além disso o hidróxido de cálcio não seria formado em quantidades significativas. Portanto, o fator pH não se mostrou determinante para a capacidade de adsorção dos materiais.

Para avaliar a quantidade de cálcio e ferro lixiviados para água durante os testes de adsorção foi realizada a análise de absorção atômica. O Gráfico 15 a seguir mostra os teores em porcentagem (%) de cálcio e ferro lixiviados para os diferentes materiais, considerando os teores iniciais presentes como 5, 10 e 15% de cálcio para R5Ca, R10Ca e R15Ca, respectivamente. Para os cálculos do teor de cálcio e ferro lixiviados das amostras sem adição de cálcio foi considerada a massa de rejeito inicial adicionada (10 mg). As amostras com adição de diferentes teores de Ca a

porcentagem de lixiviação foram calculadas em função da quantidade de cálcio adicionada 5, 10 e 15% m/m Ca/rej respectivamente.

As amostras que não tiveram adição de cálcio (R, R300, R700 e R900) apresentam certa lixiviação de cálcio devido ao processo empregado no beneficiamento no minério onde pode ser empregado hidróxido de cálcio para correção de pH e precipitação de materiais de interesse. Os teores de cálcio lixiviados para estas amostras são muito baixos, na faixa de 0,12 % de Ca. Os teores de ferro lixiviado para as amostras sem adição de cálcio também são baixos, da ordem de 0,06%.

Gráfico 15: Teores de cálcio e ferro lixiviados para a amostra de rejeito com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej, antes e após calcinação a 300, 700, e 900 °C/1h.



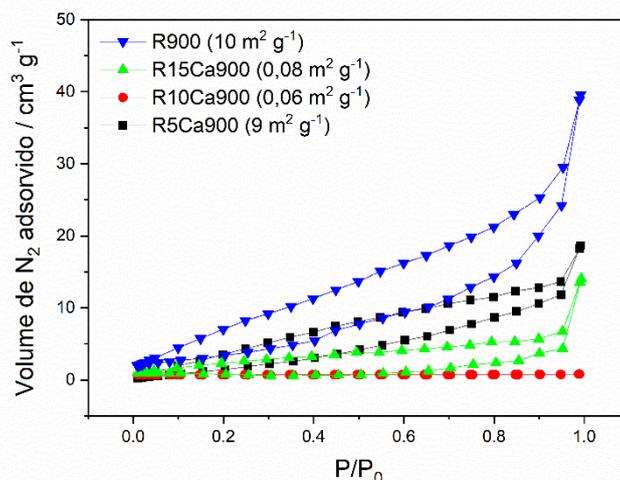
O Gráfico 15 mostra que para todas as amostras o teor de ferro lixiviado permanece o mesmo, sendo da ordem de 0,06%. Nas amostras com adição de 5, 10 e 15% m/m Ca/rej (Gráfico 15) o teor de cálcio lixiviado diminui à medida que a temperatura de calcinação vai aumentando. Para as amostras com 5% m/m Ca/rej o teor lixiviado partiu de 59% na amostra R5Ca e chegando a 8%, em relação ao teor adicionado, para a amostra R5Ca900. Semelhantemente, a amostra R10Ca apresentou 63% de cálcio

lixiviado abaixando para 12% na amostra R10Ca900, já a amostra R15Mg mostrou 34% de metal lixiviado chegando a 8% na amostra R15Mg900. Esse resultado pode indicar que o aumento da temperatura leva a uma maior incorporação do cálcio na matriz do rejeito. Para as amostras não calcinadas e calcinadas a 300 °C/1h ressalta-se que mesmo com um alto teor de Ca lixiviado não foi possível visualizar um aumento significativo na adsorção de fosfato.

Outro fator importante que pode estar atrelado à capacidade de adsorção de fosfato é a área superficial dos materiais sintetizados além da porosidade apresentada por eles. Para melhor elucidar as características desses materiais adsorventes foram realizadas medidas de área superficial através de adsorção e dessorção de N₂ a baixas pressões determinadas pelo método Brunauer, Emmett, Teller (BET). As amostras que apresentaram melhor adsorção de fosfato foram as calcinadas a 900 °C/1h portanto essas foram escolhidas para medida da área superficial (Gráfico 17).

As amostras de rejeito antes e após adição de 5, 10 e 15% m/m Ca/rej e calcinados a 900 °C/1h apresentaram área superficial baixa, com 10 m²g⁻¹ para a amostra R900 e 9 m²g⁻¹ para R5Ca900. O tratamento com 10 e 15% de Ca²⁺ calcinados a 900 °C/1h mostra que à medida que o teor de Ca²⁺ adicionado aumenta essa área superficial diminui consideravelmente, tornando-se menores que a área superficial observada para a amostra de rejeito calcinado a 900 °C/1h, como visto para as amostras R10Ca900 e R15Ca900 (Gráfico 16). Portanto, é possível que a adição de cálcio torne o material menos poroso.

Gráfico 16: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para as amostras de rejeito sem e com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej e calcinados a 900 °C/1h.



Através dessa caracterização é possível perceber que uma maior área superficial não está necessariamente relacionada a uma melhor capacidade de adsorção do material.

Esses resultados indicam que o processo de adsorção não se dá pela característica porosa dos materiais, uma vez que suas áreas são baixas ou próximas a zero, indicando um processo químico ou físico na superfície do material através das substâncias formadas. Contudo, outros fatores devem ser considerados, por exemplo a técnica que “determina os pontos de carga zero (PCZ) que permite descobrir qual ou quais valores de pH um ou mais componentes de superfície zeram” (WERNECK, et. al., 2018) que será determinado posteriormente.

5.5. Caracterização do rejeito de mineração com adição de magnésio antes e após calcinação

Nessa sessão serão apresentados os resultados e discussão de caracterização e testes de adsorção de fosfato para os materiais com adição de diferentes teores de magnésio (5, 10 e 15% m/m Mg/rej) e calcinados a 300, 700 e 900 °C/1h.

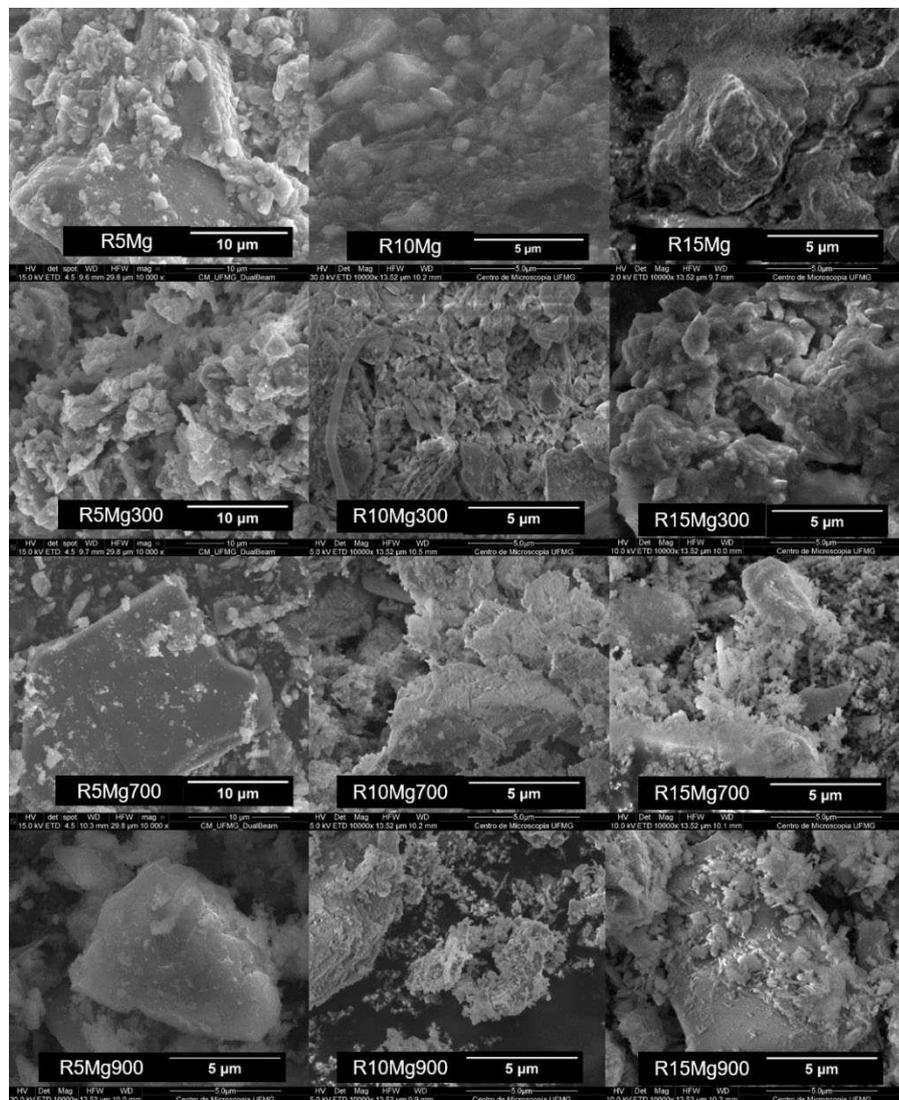
A caracterização do rejeito de mineração com adição de magnésio foi dividida em duas partes para facilitar a discussão e entendimento. Inicialmente estudou-se o efeito da temperatura nos materiais produzidos e em seguida o efeito da adição de magnésio ao rejeito.

5.5.1. Estudo do efeito da temperatura

As imagens MEV referentes ao rejeito de mineração com 5, 10 e 15% m/m Mg/rej calcinados a 300, 700 e 900 °C/1h são mostrados na Figura 20.

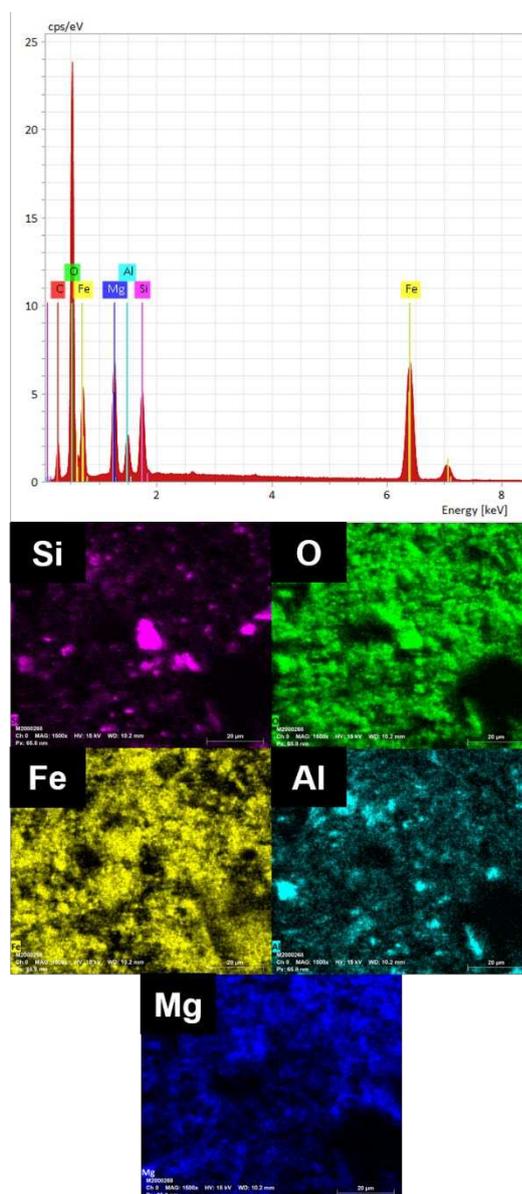
Pode-se perceber uma estrutura complexa, com partículas menores e menos definidas, principalmente para as amostras calcinadas a 700 e 900 °C/1h. Também é possível perceber para todas as amostras a presença de partículas maiores, oriundas do rejeito de mineração, que possivelmente são sílica.

Figura 20: Imagens MEV para o rejeito com 5, 10 e 15% m/m Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h em magnificação de 10.000x.



Os espectros obtidos por Espectroscopia de energia dispersiva e o mapa químico para a amostra R15Mg900 são mostrados na imagem a seguir. É possível apontar picos referentes à Mg presente na amostra e de forma bem distribuída (Figura 21), além dos outros elementos encontrados anteriormente para o rejeito como silício, oxigênio, ferro e alumínio. Como todas as amostras apresentaram resultados muito semelhantes optou-se por não colocar todos os EDS e mapas químicos neste trabalho.

Figura 21: Espectros de EDS e mapeamento químico obtidos para a amostra R15Mg900.



As amostras de rejeito com diferentes teores de magnésio (5, 10 e 15 %m/m) e calcinados a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h) foram caracterizadas por difração de raios X e os difratogramas são

mostrados nas Figuras 22, 23 e 24. Buscou-se primeiro avaliar a influência da temperatura de calcinação nos materiais sintetizados.

Figura 22: Difratogramas de raios X das amostras de rejeito com 5% m/m Mg/rej antes e após calcinação 300, 700 e 900 °C/1h.

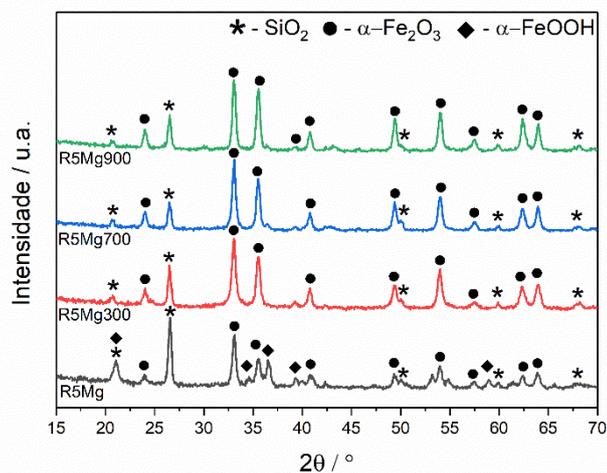


Figura 23: Difratogramas de raios X das amostras de rejeito com 10% m/m Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.

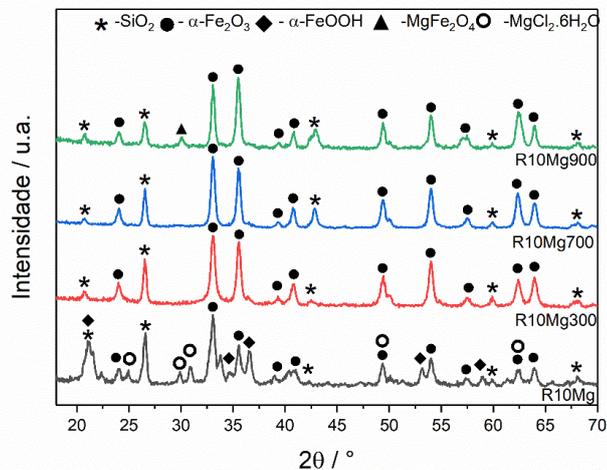
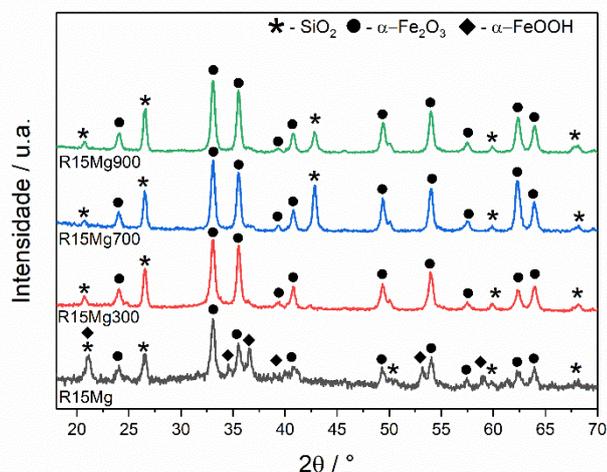


Figura 24: Difratogramas de raios X das amostras de rejeito com 15% m/m Mg/ antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.



Pelos difratogramas é possível identificar fases de goethita (α -FeOOH, PDF 81-464) com sobreposição a sílica (SiO_2 , PDF 46-1045) e hematita (Fe_2O_3 , PDF 33-664), apenas para as amostras que não foram calcinadas R5Mg, R10Mg e R15Mg com 2θ próximos a $21,14^\circ$; $33,33^\circ$; $36,65^\circ$; $63,96^\circ$ e apenas um pico característico livre de sobreposições em $2\theta=53,18^\circ$. Picos referentes a sílica são observados em todas as amostras com picos característicos próximos a $2\theta=20,96^\circ$; $26,61^\circ$. Picos de hematita são observados com sobreposição a goethita nas amostras R5Mg, R10Mg e R15Mg com $2\theta=33,10^\circ$; $64,01^\circ$ e já picos característicos livres de sobreposição podem ser identificados nas amostras que foram calcinadas a 300, 700 e 900 °C/1h próximos a $2\theta=33,15^\circ$; $35,62^\circ$; $49,49^\circ$ e $62,38^\circ$.

Para as amostras R10Mg e R15Mg (Figuras 23 e 24) são observados picos de cloreto de magnésio hexa-hidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; PDF 77-1268) com picos característicos próximos a $2\theta=24,88^\circ$, $29,84^\circ$, $30,81^\circ$. Após a calcinação a partir de 300 °C/1h esses picos não são mais observados, possivelmente devido à perda de água com a elevação da temperatura, mostrando que o MgCl_2 não está em sua forma cristalina, ou possível formação na ferrita de magnésio (MgFe_2O_4) como apresentado na Figura 23. A amostra R10Mg900 (Figura 23) apresentou um pico distinto das outras amostras em $2\theta=30,10^\circ$. Este pico é característico de ferrita de magnésio (MgFe_2O_4 , PDF 36-398). As amostras também apresentaram

picos mais finos e definidos à medida que a temperatura de calcinação foi aumentando, indicando um material mais cristalino sendo formado.

A Tabela 14 mostra os tamanhos de cristalitos para todas as amostras sintetizadas. É possível observar que o tamanho de cristalito para sílica não sofre grandes alterações com a elevação da temperatura de calcinação. Já para a fase hematita os tamanhos de cristalito para as amostras têm uma leve tendência de aumento à medida que a temperatura também aumenta, indicando um material mais cristalino sendo formado.

Tabela 14: Tamanho de cristalito calculado usando a equação de Scherrer para o rejeito com 5, 10 e 15% m/m de Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.

Amostra	Hematita (nm)	Sílica (nm)
R5Mg	20	22
R5Mg300	19	21
R5Mg700	21	20
R5Mg900	22	22
R10Mg	16	22
R10Mg300	18	22
R10Mg700	20	24
R10Mg900	23	19
R15Mg	15	-
R15Mg300	20	20
R15Mg700	20	22
R15Mg900	20	23

Os materiais sintetizados a partir do rejeito puro impregnado com 15% m/m Mg/rej e tratados a diferentes temperaturas (300, 700 e 900 °C/1h) foram caracterizados por Espectroscopia Mössbauer. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 25, os parâmetros hiperfinos para as fases de ferro observadas são mostrados na Tabela 15 e as áreas espectrais relativas de cada fase são representadas no Gráfico 17.

Figura 25: Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente para o rejeito com 15% m/m Mg/rej antes e após calcinação 300,700 e 900 °C/1h.

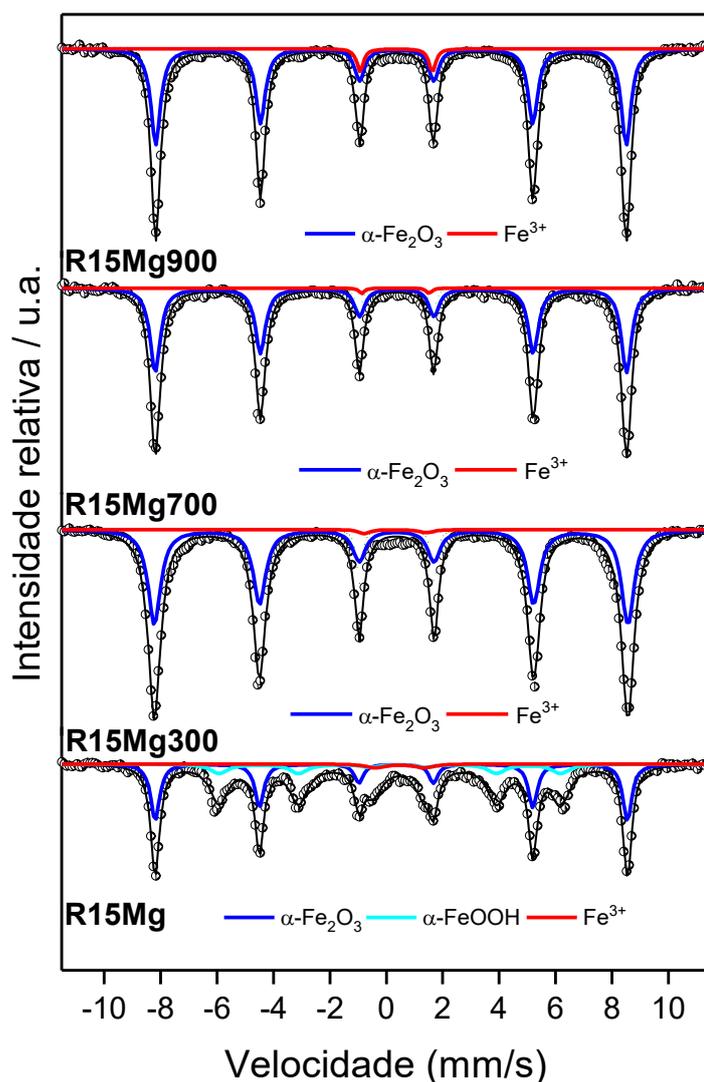


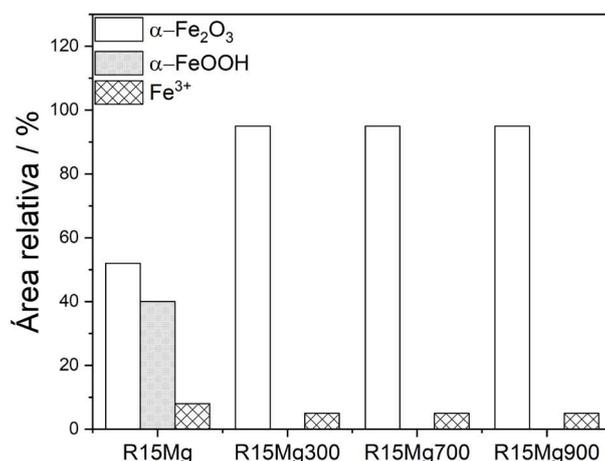
Tabela 15: Parâmetros hiperfinos para o rejeito com 15% m/m Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.

Amostra	Sítio	$\delta (\pm 0,05)$ (mm s ⁻¹)	$\varepsilon (\pm 0,05)$ (mm s ⁻¹)	BHF ($\pm 0,5$) (T)	AR (± 1) (%)
R15Mg	α -Fe ₂ O ₃	0,26	-0,17	51,9	52
	α -FeOOH	0,25	-0,28	37,5	40
	Fe ³⁺	0,47	1,70	-	8
R15Mg300	α -Fe ₂ O ₃	0,27	-0,19	51,9	95
	Fe ³⁺	0,37	2,66	-	5
R15Mg700	α -Fe ₂ O ₃	0,27	-0,21	51,8	95
	Fe ³⁺	0,34	2,62	-	5
R15Mg900	α -Fe ₂ O ₃	0,27	-0,20	51,7	95
	Fe ³⁺	0,35	2,56	-	5

δ = desvio isomérico para α -Fe; ε = deslocamento quadrupolar; BHF = campo hiperfino; AR = área espectral relativa.

A fase de ferro predominante para todas as amostras é hematita presente como sextetos característicos (Figura 25) e com área relativa de 52% em R15Mg e 95% para R15Mg300, R15Mg700 e R15CaMg900, (Tabela 15, Gráfico 17). A fase goethita é identificada apenas na amostra R15Mg como quarteto nos espectros (Figura 25) e AR=40% (Tabela 15). A área relativa à Fe^{3+} disperso na amostra não sofre alteração (Gráfico 17). Não foram encontradas fases referentes à ferritas de magnésio sendo formadas a partir da técnica de espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente. Esse resultado está de acordo com os obtidos por DRX.

Gráfico 17: Teores das fases de ferro definidos por área espectral relativa Mössbauer para o rejeito com 15% m/m Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.

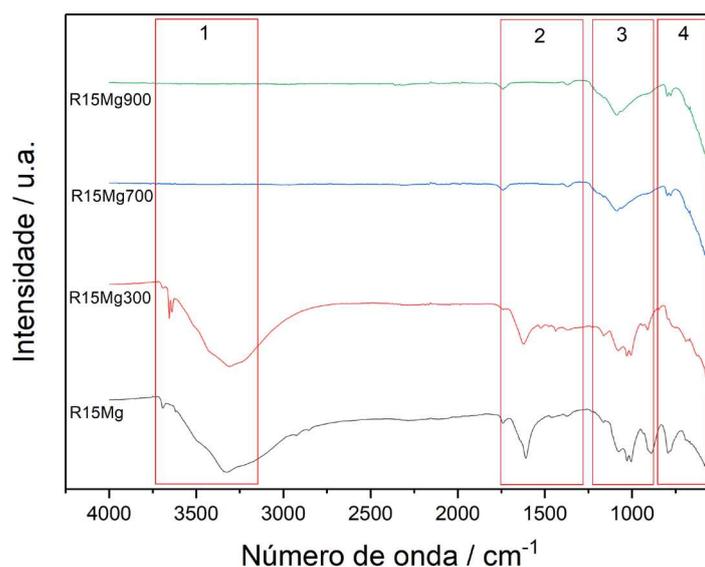


Os materiais também foram caracterizados por espectroscopia na região do Infravermelho. Os resultados são mostrados na Figura 26 e são muito próximos dos já apresentados para o rejeito de mineração antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C (Figura 7) por esse motivo não serão apresentados todos os espectros para todas as amostras, apenas o conjunto com adição de 15% mm Mg/rej calcinados a diferentes temperaturas, os conjuntos com a adição de 5 e 10% m/m Mg/rej se encontram no Anexo 2. É possível perceber que à medida que a temperatura aumenta bandas referentes a ligações O-H de água e goethita não mais aparecem.

As bandas compreendidas entre 3400 e 3200 cm^{-1} (região 1) e as da região próxima a 1400 cm^{-1} (regiões 2) (Figura 26) são referentes a

estiramento da ligação OH de água e são observadas apenas na amostra não calcinada. A região compreendida em $1195 - 1106 \text{ cm}^{-1}$ (região 3) (Figura 26) é referente a estiramento das ligações O – Si – O e é observado em todas as amostras. Ainda na região 3 encontra-se estiramento de ligações O-H de goethita $1124 - 890 \text{ cm}^{-1}$, sendo picos mais intensos e novamente nas amostras de rejeito antes e após calcinação a $300 \text{ °C}/1\text{h}$ (amostras R15Mg e R15Mg300), indicando a presença de goethita nessas amostras. Os picos dessa região não somem completamente para as amostras R15Mg700 e R15Mg900, pois ela também compreende bandas referentes a vibrações nas ligações O – Fe – O ($875 - 713 \text{ cm}^{-1}$). A região 4 (Figura 26) compreende números de onda entre $630 - 660 \text{ cm}^{-1}$ que pode ser atrelado a ligações Fe – O.

Figura 26: Espectros na região do Infravermelho para as amostras de rejeito com 15% m/m Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.



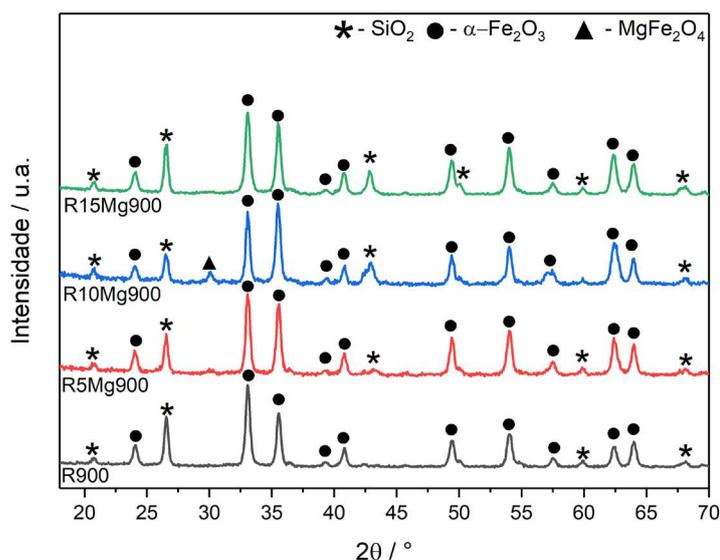
5.5.2. Estudo do efeito da adição de magnésio

O estudo do efeito da adição de magnésio ao rejeito de mineração foi realizado pelas técnicas de difração de raios X e Espectroscopia Mössbauer. A Figura 27 mostra os difratogramas para as amostras do rejeito de mineração com 5, 10 e 15 %m/m Mg/rej e calcinados a $900 \text{ °C}/1\text{h}$.

As fases sílica e hematita, típicas do rejeito de mineração, aparecem em todas as amostras apresentadas.

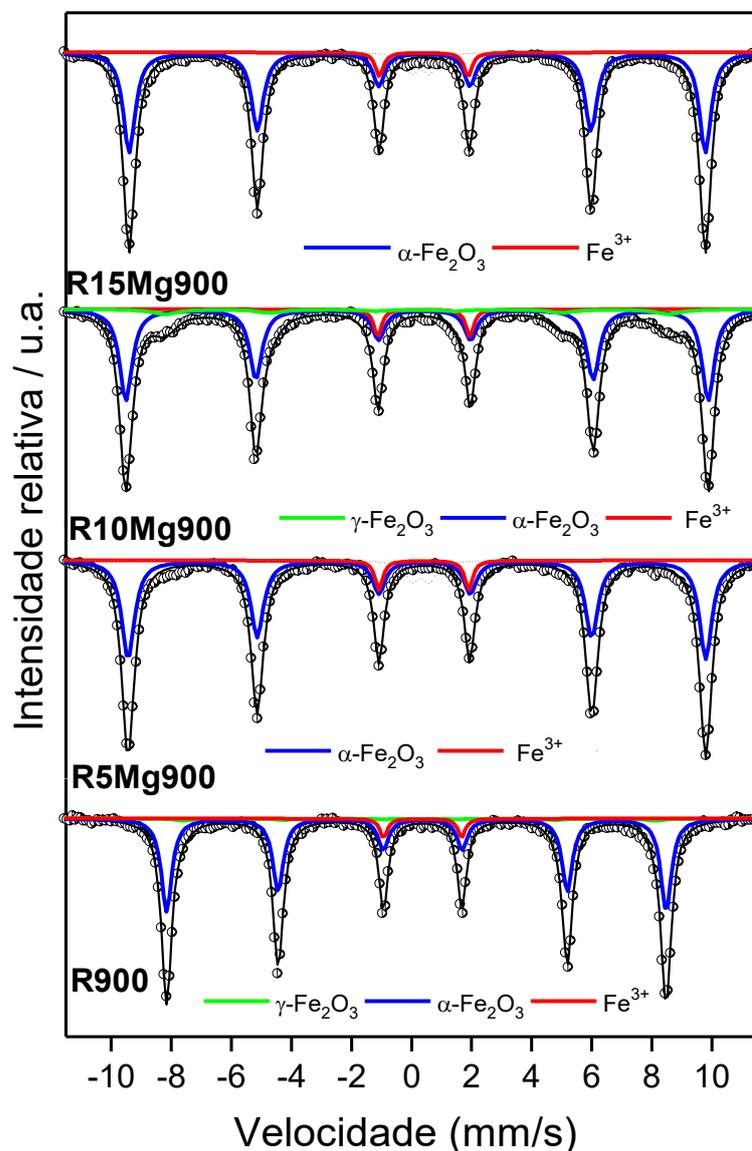
A adição de diferentes teores de magnésio ao rejeito não mostrou mudanças significativas após calcinação. Através do DRX é possível apontar apenas um pico referente à ferrita de magnésio aparecendo em $2\theta=30,10^\circ$, para a amostra R10Mg900. Este pico indica a formação de ferrita de magnésio (MgFe_2O_4 , PDF 36-398). Porém, como apresentado nos resultados de Espectroscopia Mössbauer (Figura 28) essa fase de ferro não foi identificada. Não foram feitas medidas de Espectroscopia Mössbauer a baixas temperaturas o que poderia tornar possível tal identificação para a amostra R10Mg900.

Figura 27: Difratogramas de raios X das amostras de rejeito com 5, 10 e 15% m/m Mg/rej antes e após calcinação a $900^\circ\text{C}/1\text{h}$.



Os espectros Mössbauer são apresentados na Figura 30. É possível perceber uma semelhança entre as fases de ferro observadas para essas amostras e para o rejeito de mineração (Figura 4).

Figura 28: Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente para o rejeito sem e com 5, 10 e 15% m/m Mg/rej e calcinado a 900 °C/1h.



Os espectros na Figura 28 mostram sextetos característicos de hematita em todas as amostras e pela Tabela 19 percebe-se que a área relativa não mostra uma grande variação de acordo com o aumento do teor de magnésio na amostra (AR cerca de 90 %). Sextetos referentes à maghemita são observados apenas para as amostras R900 e R10Mg900 com áreas relativas iguais a 4 e 15 %, respectivamente e podem explicar a característica levemente magnética desses materiais. O duplete detectado mais ao centro do espectro é referente à Fe^{3+} presente em todas as amostras atribuído a ferro disperso, apresentando maior área relativa (AR=15%) na amostra R10Mg900. O fato de não ser encontrada a fase

ferrita de magnésio para a amostra R10Mg900 pela Espectroscopia Mössbauer, como foi apontado por DRX (Figura 27), pode estar relacionado às condições de análise, uma vez que foram feitas a temperatura ambiente. É possível que seja necessário a análise a baixas temperaturas para confirmar o resultado.

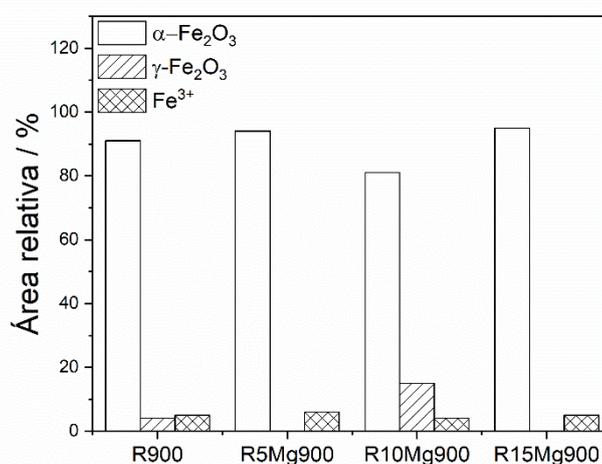
Tabela 16: Parâmetros hiperfinos para o rejeito sem e com 5, 10 e 15% m/m Mg/rej calcinados a 900 °C/1h.

Amostra	Sítio	$\delta (\pm 0,05)$ (mm s ⁻¹)	$\varepsilon (\pm 0,05)$ (mm s ⁻¹)	BHF ($\pm 0,5$) (T)	AR (± 1) (%)
R900	α -Fe ₂ O ₃	0,27	-0,21	51,6	91
	γ -Fe ₂ O ₃	0,26	0,00	48,6	4
	Fe ³⁺	0,36	2,59	-	5
R5Mg900	α -Fe ₂ O ₃	0,27	-0,22	51,8	94
	Fe ³⁺	0,36	2,60	-	6
R10Mg900	α -Fe ₂ O ₃	0,27	-0,22	52,2	81
	γ -Fe ₂ O ₃	0,12	0,05	45,6	15
	Fe ³⁺	0,36	2,65	-	4
R15Mg900	α -Fe ₂ O ₃	0,27	-0,20	51,7	95
	Fe ³⁺	0,35	2,56	-	5

δ = desvio isomérico para α -Fe; ε = deslocamento quadrupolar; B_{Hf} = campo hiperfino; AR = área espectral relativa

O Gráfico 18 mostra que a área espectral relativa da fase hematita (α -Fe₂O₃) não sofre uma alteração significativa para as amostras R5Mg900, R10Mg900 e R15Mg900 em relação ao rejeito puro calcinado a 900 °C/1h.

Gráfico 18: Teores das fases de ferro definidos por área espectral relativa Mössbauer para o rejeito sem e com 5, 10 e 15% m/m Mg/rej calcinado a 900 °C/1h.



Através da caracterização por Espectroscopia Mössbauer não foi possível confirmar a formação de ferritas de magnésio.

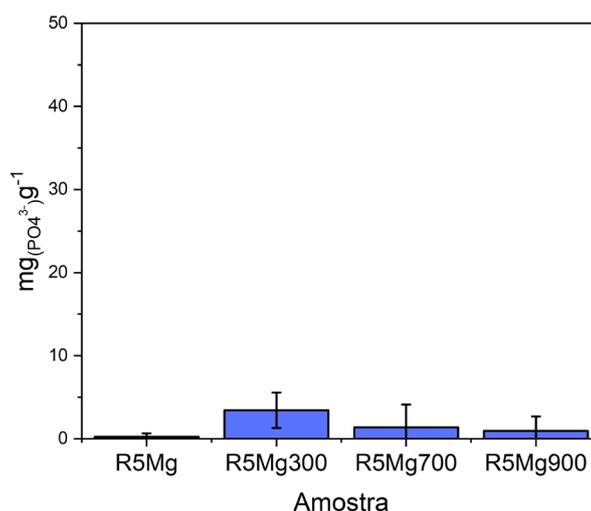
5.6. Testes de adsorção de fosfato para o rejeito com 5, 10 e 15% m/m Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h

5.6.1. Estudo do efeito da temperatura

Os Gráficos 19, 20 e 21 mostram os resultados de adsorção de fosfato para as amostras com adição de 5, 10 e 15% m/m Mg/rej e calcinadas a 300, 700 e 900 °C/1h. De modo geral os valores encontrados não diferenciam significativamente dos valores encontrados para o rejeito de mineração calcinado a diferentes temperaturas Gráfico 8.

No Gráfico 19 são mostrados os resultados para as amostras com 5% m/m Mg/rej calcinadas a 300, 700 e 900 °C/1h. Para esse grupo o melhor resultado apresentado é para a amostra R5Mg300, valor igual a 3,43 mgg^{-1} , que é próximo ao apresentado pelo rejeito de mineração calcinado a essa temperatura ($R300 = 5 \text{ mgg}^{-1}$).

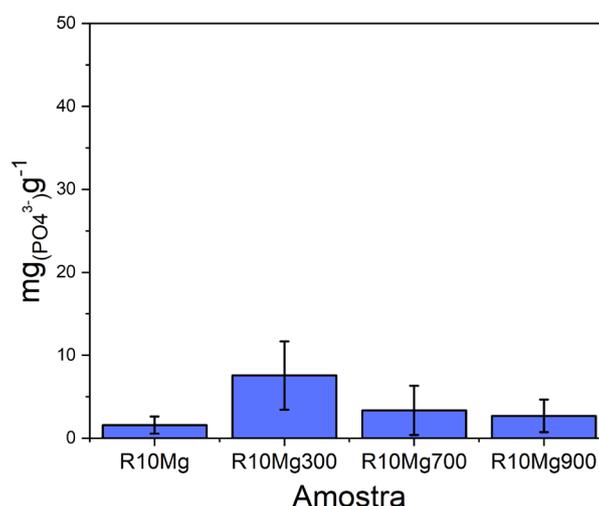
Gráfico 19: Quantidade de fosfato adsorvido por grama de material para as amostras de rejeito com 5% m/m de Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.



Para as amostras com adição de 10% m/m Mg/rej e calcinadas a diferentes temperaturas (Gráfico 20) os melhores resultados foram para as amostras R10Mg300 com valor de adsorção de fosfato de 8 mgg^{-1} e R10Mg700 com 3 mgg^{-1} . Esses resultados estão acima do encontrado para

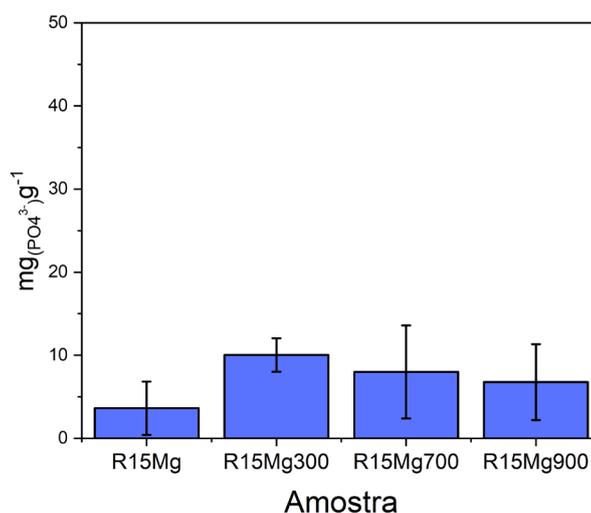
o rejeito de mineração calcinado nas mesmas temperaturas como mostrado no Gráfico 8.

Gráfico 20: Quantidade de fosfato adsorvido por grama de material para as amostras de rejeito com 10% m/m de Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.



Os resultados de adsorção de fosfato para as amostras com 15% m/m Mg/rej e calcinadas a 300, 700 e 900 °C/1h são mostrados no Gráfico 21. As amostras R15Mg300, R15Mg700 e R15Mg900 apresentaram melhores resultados, com valores de 10 mgg⁻¹, 8 mgg⁻¹ e 6 mgg⁻¹ respectivamente, indicando uma diminuição na capacidade de adsorção dos materiais à medida que temperatura de calcinação aumenta.

Gráfico 21: Quantidade de fosfato adsorvido por grama de material para as amostras de rejeito com 15% m/m de Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.



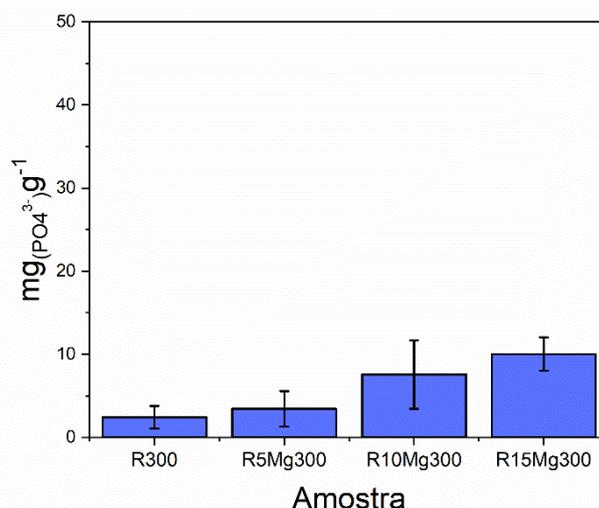
De um modo geral, em todos os conjuntos de amostras avaliados nos Gráficos 19, 20 e 21, é possível perceber que o tratamento a 300 °C/1h teve um melhor efeito na adsorção de fosfato, uma vez que melhores resultados foram observados nessa condição. O teste T realizado para as amostras mostra que não há diferença estatística para as diferentes temperaturas de calcinação Anexo 4. Isso indica que tratamentos acima de 300 °C/1h não é um fator determinante para a adsorção de fosfato utilizando os materiais com Mg estudados.

5.6.2. Estudo do efeito da adição de magnésio

O estudo da adição de magnésio foi feito a partir das amostras com 5, 10 e 15% m/m Mg/rej e calcinadas a 300 °C/1h, pois apresentaram melhor capacidade de adsorção de fosfato como mostrado pelos resultados do estudo do efeito da temperatura.

O Gráfico 22 mostra um gradual aumento na capacidade de adsorção de fosfato dos materiais à medida que o teor de Mg adicionado aumenta. Os valores partem de 2 mgg⁻¹ para a amostra R300 e chegam a 10 mgg⁻¹ para a amostra R15Mg300.

Gráfico 22: Quantidade de fosfato adsorvido por grama de material para as amostras de rejeito sem e com 5, 10 e 15% m/m Mg/rej e calcinado a 300 °C/1h.



O teste estatístico aplicado indicou que a adição de magnésio não é um fator determinante para a capacidade de adsorção dos materiais sintetizados (Anexo 4).

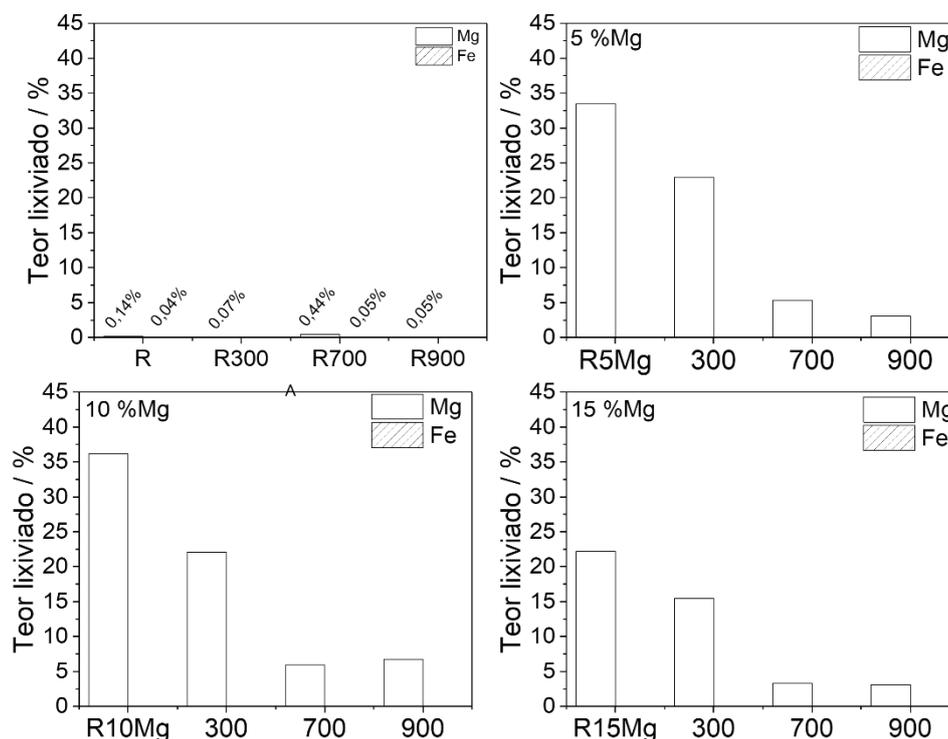
5.6.3. Estudo de possíveis fatores relacionados a adsorção

Os melhores resultados para as amostras contendo magnésio foram observados após calcinação a 300 °C/1h. Também é possível observar que o aumento da capacidade de adsorção está relacionado a quantidade de magnésio adicionada ao rejeito. Para avaliar os possíveis fatores que possam influenciar a adsorção de fosfato foram mensurados o pH do sobrenadante durante o teste de adsorção e também a quantidade de Mg^{2+} lixiviado para o meio.

Durante a análise de adsorção de fosfato o pH do meio foi acompanhado e se manteve ácido (pH=5) durante todo o processo. Esse valor de pH encontrado faz com que não ocorra precipitação de espécies de Mg^{2+} durante os testes, caso a quantidade lixiviada seja significativa.

O Gráfico 23 mostra os teores de Mg^{2+} lixiviado para todas as amostras durante os testes de adsorção. Inicialmente é possível perceber que a quantidade de Mg lixiviado diminui com o aumento da temperatura de calcinação. Esse resultado indica uma incorporação do magnésio na matriz de rejeito de mineração à medida que a temperatura do tratamento térmico é elevada. A amostras R10Mg900, que apresentou formação de ferrita de magnésio por DRX, teve um baixo teor de Mg lixiviado, porém, como já apresentado, seu valor de adsorção de fosfato não se diferenciou do rejeito após calcinação a 900 °C/1h. Como mostram os diferentes conjuntos apresentados no Gráfico 23, para todas as amostras a quantidade de ferro lixiviado durante os testes de adsorção é insignificante.

Gráfico 23: Teores de magnésio e ferro lixiviados para a amostra de rejeito com 5, 10 e 15% m/m Mg/rej, antes e após calcinação a 300, 700, e 900 °C/1h.



5.7. Discussão geral

Neste trabalho, foram preparados diferentes materiais a partir de misturas de rejeito de mineração com sais de cálcio e de magnésio com o objetivo de estudar a formação de ferritas para uso como adsorventes de fosfato. Foram produzidas misturas contendo 5, 10 e 15% m/m Ca/rej e Mg/rej e calcinadas a 300, 700 e 900 °C/1h. Estudou-se tanto o efeito da temperatura quanto o efeito da adição de cálcio e de magnésio na formação das ferritas.

A tabela a seguir apresenta um resumo dos principais resultados encontrados para a comparação de aspectos tais como a composição majoritária, presença ou não de ferrita, capacidade de adsorção de fosfato, área superficial BET e quantidade de metal lixiviado para todas as amostras sintetizadas (Tabela 17).

Tabela 17: Resumo dos resultados encontrados tais como a composição majoritária, presença ou não de ferrita, capacidade de adsorção de fosfato, área superficial e quantidade de metal lixiviado para amostras com 5, 10 e 15% m/m Ca/rej e Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.

Amostra	Composição majoritária	Presença de Ferrita	Adsorção de PO ₄ ³⁻ (mgg ⁻¹)	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Metal lixiviado (%)	
					Ca	Mg
R	FeOOH Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	4	-	0	0
R300	Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	5	-	0	0
R700	Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	8	-	0	0
R900	Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	4	10	0	0
R5Ca	Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	8	-	59	-
R5Ca300	FeOOH Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	9	-	37	-
R5Ca700	Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	9	-	15	-
R5Ca900	Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	10	9	8	-
R10Ca	FeOOH Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	4	-	63	-
R10Ca300	Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	10	-	70	-
R10Ca700	Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	9	-	8	-
R10Ca900	Fe ₂ O ₃ SiO ₂ CaFe ₂ O ₄	Sim	40	0	12	-
R15Ca	FeOOH Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	2	-	34	-
R15Ca300	Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	5	-	12	-
R15Ca700	Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	30	-	6	-
R15Ca900	Fe ₂ O ₃ SiO ₂ CaFe ₂ O ₄	Sim	30	0	8	-
R5Mg	FeOOH Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	0	-	-	33
R5Mg300	Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	3	-	-	22
R5Mg700	Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	1	-	-	5
R5Mg900	Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	0	-	-	3
R10Mg	FeOOH Fe ₂ O ₃ SiO ₂ MgCl ₂ . 6H ₂ O	-	1	-	-	36

R10Mg300	Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	7	-	-	22
R10Mg700	Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	3	-	-	5
R10Mg900	Fe ₂ O ₃ SiO ₂ MgFe ₂ O ₄	Sim	2	-	-	6
R15Mg	FeOOH Fe ₂ O ₃ SiO ₂ MgCl ₂ . 6H ₂ O	-	3	-	-	22
R15Mg300	Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	10	-	-	15
R15Mg700	Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	8	-	-	3
R15Mg900	Fe ₂ O ₃ SiO ₂	-	6	-	-	3

A partir do estudo das diferentes temperaturas de calcinação utilizadas, percebe-se que as ferritas foram formadas preferencialmente a temperatura de 900 °C/1h, como observado para as amostras R10Ca900 e R15Ca900 e R15Mg900. As amostras com a presença de ferrita de cálcio (R10Ca900 e R15Ca900) mostraram melhor capacidade de remoção de fosfato da solução adicionada 40 mgg⁻¹ e 30 mgg⁻¹ respectivamente, indicando que a presença da ferrita de cálcio pode estar atrelada a capacidade de adsorção de fosfato desses materiais. Outro efeito importante do aumento da temperatura é a diminuição da quantidade de Ca²⁺ lixiviado para a fase aquosa. Assim, pode-se dizer para as amostras com cálcio que a presença de cálcio na solução não influencia de forma significativa a adsorção, já que melhores valores de adsorção foram encontrados para tratamentos a 900 °C. Valores baixos de área superficial encontrados para algumas amostras com cálcio também reforçam que a área não é o fator preponderante e que possivelmente a adsorção está relacionada a presença da ferrita de cálcio. No entanto, embora a amostra R15Mg700 também tenha apresentado ferrita de magnésio na sua composição, o seu resultado de adsorção de fosfato não foi tão satisfatório e a mesma correlação observada para a ferrita de cálcio não pode ser feita.

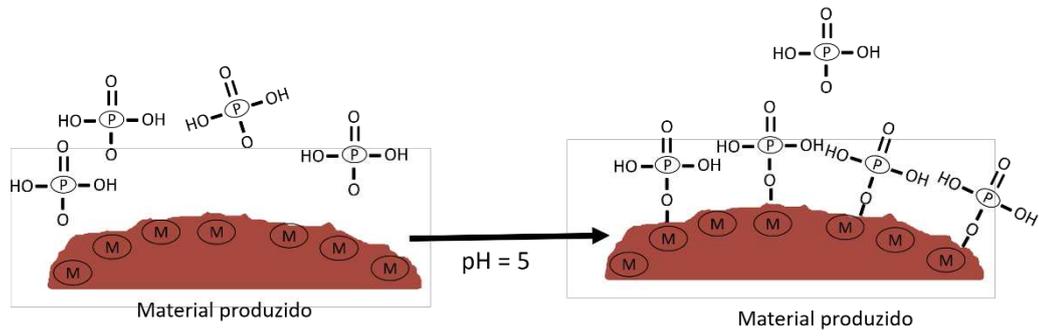
Para os materiais com adição de Mg²⁺, os melhores resultados de adsorção foram encontrados para as amostras calcinadas a 300 °C/1h. É possível apontar também que a quantidade de Mg²⁺ lixiviado e a capacidade de adsorção de fosfato desses materiais diminui à medida que

temperatura de calcinação aumenta. Não foram realizadas medidas de área superficial para estes materiais com magnésio e os fatores que podem influenciar a adsorção de fosfato não estão muito claros ainda.

Quanto ao efeito da adição de Ca^{2+} e Mg^{2+} percebe-se que o aumento da quantidade de metal influencia na capacidade de adsorção de fosfato. No geral, observa-se que quanto maior o teor do metal adicionado, melhor foi a adsorção de fosfato. Para as amostras com Ca^{2+} percebe-se que a área superficial diminui com o aumento da quantidade de cálcio adicionada, ficando abaixo da amostra de rejeito calcinada a $900\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ (R900), especificamente as amostras onde ocorreu a formação de ferrita R10Mg900 e R15g900, reforçando a ideia de que a área não explica os altos valores de adsorção. Embora as amostras com maiores teores de Mg^{2+} tratadas a $300\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ apresentaram melhores capacidades de adsorção de fosfato, os valores ainda estão abaixo das amostras com adição de Ca indicando que os melhores adsorventes foram obtidos a partir da mistura do rejeito de mineração com cálcio.

O fosfato pode ser adsorvido em materiais sólidos de diversas maneiras, dependendo da natureza do material, pH do meio e a espécie química de fosfato de maior concentração no meio (BACELO, 2020). Como o pH da mistura durante os testes se manteve em $\text{pH}=5$ pode-se afirmar que a espécie mais presente no meio era H_2PO_4^- (BACELO, 2020). Dessa forma, uma proposta de possível mecanismo de adsorção é representada na Figura 29. Nesse modelo, o M representa os metais presentes na superfície do material e que podem fazer interações com o fosfato presente no meio aquoso. Durante a adsorção os grupos fosfato se aproximam do material sintetizado, preferencialmente com a presença de ferritas, e podem fazer interações com os metais Fe ou Ca presentes na superfície da amostra.

Figura 29: Modelo de adsorção de fosfato para os materiais R10Mg900 e R15Mg900 a partir dos testes e caracterizações realizadas baseado em Bacelo (2020)



6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram preparados e caracterizados adsorventes de fosfato a base de ferritas de cálcio e magnésio produzidas a partir do rejeito de mineração rico em ferro da Samarco. Pelo método de impregnação por via úmida seguido de calcinação a diferentes temperaturas, especificamente 900 °C/1h, foi possível identificar a formação de ferritas através das diferentes técnicas de caracterização empregadas, tais como DRX, Espectroscopia Mössbauer e IV. Os materiais sintetizados foram testados como adsorventes de fosfato e especialmente as amostras R10Ca900 e R15Ca900 apresentaram promissora capacidade de adsorção de fosfato atrelada a formação de ferritas de cálcio, com capacidade de adsorção máxima de 40 mgg⁻¹ superior a valores encontrados na literatura como no trabalho de Han et. al. (2017) que preparou ferritas sintéticas pelo método de reação de combustão obtendo adsorção de fosfato da ordem de 17 mgg⁻¹. As amostras com adição de magnésio apresentaram capacidade de adsorção menor, com máximo de adsorção em 10 mgg⁻¹ para a amostra R10Mg300, não podendo ser atrelado a formação de ferrita de magnésio.

Portanto, conclui-se, que a temperatura de 900 °C/1h e o teor de 10 %m/m Ca/rej é a condição capaz de produzir ferritas de cálcio com capacidade de adsorção de fosfato mais satisfatória. É possível que haja uma interação preferencial com os metais presentes na estrutura da ferrita, porém o mecanismo de adsorção de fosfato ainda não está bem elucidado, necessitando de novos estudos como a determinação do ponto de carga zero (PCZ). Não foi possível estabelecer fatores concretos que podem estar relacionados a adsorção para os materiais com adição de Mg²⁺.

Como futuros passos do trabalho, almeja-se testar os materiais adsorventes no tratamento de águas residuais e também como remediador de solo reaplicando esse material na terra.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

A SHAULA, et al. Ionic conductivity of brownmillerite-type calcium ferrite under oxidizing conditions. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 177, n. 33-34, p.2923-2930, 15 nov. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2006.08.030>.

AMORIM, Bruno Ferreira. **Síntese e caracterização estrutural e magnética da ferrita de cálcio**. 2011. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Física da Matéria Condensada; Astrofísica e Cosmologia; Física da Ionosfera, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rn, 2011. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/18594>>. Acesso em: 17 out. 2019.

ANDRADE, Luana Caetano Rocha de. **Caracterização de rejeitos de mineração de ferro, in natura e segregados, para aplicação como material de construção civil**. 2014. 112 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014. Disponível em: <<https://www.locus.ufv.br/handle/123456789/6664>>. Acesso em: 09 dez. 2019.

ARSHADI, M. et al. Preparation of iron nanoparticles-loaded Spondias purpurea seed waste as an excellent adsorbent for. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 452, p.69-77, ago. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.04.019>.

BACELO, Hugo et al. Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 381, p. 1-18, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.122566>.

BASTOS, Lucas Augusto de Castro. **UTILIZAÇÃO DE REJEITO DE BARRAGEM DE MINÉRIO DE FERRO COMO MATÉRIA PRIMA PARA INFRAESTRUTURA RODOVIÁRIA**. 2013. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de PÓs-graduaÇÃO em Geotecnia da Ufop, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

BERBENNI, V. et al. Solid state formation of calcium ferrites from thermal decomposition of mixtures $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [s.l.], v. 82, n. 2, p.255-259, jul. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2008.04.002>.

BERCHMANS, L.j. et al. A rapid one-step mechanosynthesis and characterization of nanocrystalline CaFe_2O_4 with orthorhombic structure. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 500, n. 1, p.68-73, jun. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.199>.

BEZERRA, Carolina Goulart; TOLEDO FILHO, Romildo Dias; ROCHA, Camila Aparecida Abelha. **CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO (IOT) E AVALIAÇÃO DA SUA INFLUÊNCIA NO COMPORTAMENTO FÍSICO-QUÍMICO E MECÂNICO DE PASTAS DE CIMENTO**. 2017. 158 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Engenharia Civil, Ufrj, Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <file:///C:/Users/User/Downloads/BEZERRA_CG_TM_17.pdf>. Acesso em: 08 dez. 2019.

BOEYKENS, Susana P. et al. Eutrophication decrease: Phosphate adsorption processes in presence of nitrates. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 203, p.888-895, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.026>.

BRASIL. ANM - AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. . **Sumário Mineral**. Brasília, 2017. 211 p. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumariomineral_2017>. Acesso em: 11 fev. 2020.

BRASIL. IBAMA. . **Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Marian**. Brasília, 2015. 74 p. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/barragemdefundao/laudos/laudo_tecnico_preliminar_ibama.pdf>. Acesso em: 11 fev. 2020.

BRASIL. IBRAM. . **Relatório Anual de Atividades**. Brasília, 2019. 40 p. Disponível em: <http://portaldamineracao.com.br/ibram/wp-content/uploads/2019/07/relatorio-anual-2018-2019.pdf>. Acesso em: 11 fev. 2020.

BUSCA, Guido et al. IR study of alkene allylic activation on magnesium ferrite and alumina catalysts. **Journal Of The Chemical Society, Faraday Transactions**, [s.l.], v. 92, n. 23, p. 4687-4693, 1996. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/ft9969204687>.

CONSELHO NACIONAL DOS DIREITOS HUMANOS (org.). **RELATÓRIO DA MISSÃO EMERGENCIAL A BRUMADINHO/MG APÓS ROMPIMENTO DA BARRAGEM DA VALE S/A**. Brasília: Cndh, 2019. 27 p.

COSTA, Ayrton V.; GUMIERI, Adriana G.; BRANDÃO, P. R. G.. Piso intertravado produzido com rejeito de sinter feed. **Revista Ibracon de Estrutura Materiais**, Belo Horizonte, v. 7, n. 2, p.228-259, abr. 2014.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D.. **Introduction to Magnetic Materials**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2009. 537 p.

CRUZ, R. H. V., NEUMANN, R. **Maghemita como mineral intermediário da transformação magnetita-hematita em minérios de ferro brasileiros: caracterização mineralógica, tecnológica e implicações**

para beneficiamento. In: JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INTERNA DO CETEM, 5. Rio de Janeiro. Anais. CETEM/MCTIC, 2016.

DE-BASHAN, Luz E.; BASHAN, Yoav. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). **Water Research**, [s.l.], v. 38, n. 19, p.4222-4246, nov. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.014>.

DEBNATH, A. et al. Studies on magnetic properties of chemically synthesized crystalline calcium ferrite nanoparticles. **Aip Conference Proceedings**, [s.l.], p. 1-10, 2016. Author(s). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4947757>.

ESKANDARPOUR, Akbar et al. Magnetic Removal of Phosphate from Wastewater Using Schwertmannite. **Materials Transactions**, [s.l.], v. 47, n. 7, p.1832-1837, 2006. Japan Institute of Metals. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.47.1832>.

ESTADOS UNIDOS. U.S. GEOLOGICAL SURVEY. (org.). **Mineral Commodity Summaries 2019. Mineral Commodity Summaries**, [s.l.], p. 1-204, 2019. US Geological Survey. <http://dx.doi.org/10.3133/70202434>.

FARAHBAKSHAZAD, Neda; MORRISON, Gregory M.; SALATI FILHO, Eneas. Nutrient Removal in a Vertical Upflow Wetland in Piracicaba, Brazil. **Ambio: A Journal of the Human Environment**, [s.l.], v. 29, n. 2, p.74-77, mar. 2000. Royal Swedish Academy of Sciences. <http://dx.doi.org/10.1579/0044-7447-29.2.74>.

FERNANDES, Gilberto. **COMPORTAMENTO DE ESTRUTURAS DE PAVIMENTOS FERROVIÁRIOS COM UTILIZAÇÃO DE SOLOS FINOS E/OU RESÍDUOS DE MINERAÇÃO DE FERRO ASSOCIADOS A GEOSSINTÉTICOS.** 2005. 282 f. Tese (Doutorado) - Curso de Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental – Pós-graduação, Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

GOMES, Ana Cláudia Franca. **ESTUDO DE APROVEITAMENTO DE REJEITO DE MINERAÇÃO.** 2017. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

GOMES, Reinaldo Brandao; TOMI, Giorgio D.; ASSIS, Paulo S.. Impact of quality of iron ore lumps on sustainability of mining operations in the Quadrilatero Ferrifero Area. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 70, p.201-206, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2014.09.019>.

GUIMARAES, Nilton Caixeta. **Filtragem de Rejeitos de Minério de Ferro Visando a sua Disposição em Pilhas.** 2011. 129 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - Mg,

2011. Disponível em: <<https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUOS-8MTF32>>. Acesso em: 08 dez. 2019.

GUSMANO, G. et al. Thick films of MgFe₂O₄ for humidity sensors. **Journal Of Materials Processing Technology**, [s.l.], v. 56, n. 1-4, p.589-599, jan. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0924-0136\(96\)85112-0](http://dx.doi.org/10.1016/0924-0136(96)85112-0).

HAN, Changseok et al. Removal of phosphate using calcium and magnesium-modified iron-based adsorbents. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 198, p.115-124, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.05.038>.

HIRABAYASHI, Daisuke et al. Formation of brownmillerite type calcium ferrite (Ca₂Fe₂O₅) and catalytic properties in propylene co. **Catalysis Letters**, [s.l.], v. 110, n. 3-4, p. 269-274, set. 2006. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-006-0120-0>.

HORRMANN, Michael R. et al. Environment Applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, Pasadena, n. 95, p.69-96, out. 1995.

INDEXMUNDI. Disponível em: <https://www.indexmundi.com/commodities/>. Acesso em: 07 abr. 2020.

JASSO-TERÁN, Rosario Argentina et al. Nanopartículas magnéticas de zinc y calcio para aplicaciones en hipertermia magnética. **Facultad de Ingeniería (fac. Ing.)**, Tunja-boyacá, Colombia, v. 25, n. 42, p.89-98, 2016.

KALEDOVÁ, A.; VESELÝ, D.. Needle-shaped anticorrosion pigments based on the ferrites of zinc, calcium and magnesium. **Anti-corrosion Methods And Materials**, [s.l.], v. 54, n. 1, p. 3-15, 16 jan. 2007. Emerald. <http://dx.doi.org/10.1108/00035590710717339>.

KALEDOVÁ, A.; VESELÝ, D.. Needle-shaped anticorrosion pigments based on the ferrites of zinc, calcium and magnesium. **Anti-corrosion Methods And Materials**, [s.l.], v. 54, n. 1, p.3-15, 16 jan. 2007. Emerald. <http://dx.doi.org/10.1108/00035590710717339>.

KAUR, Manpreet et al. MgFe₂O₄ nanoparticles loaded on activated charcoal for effective removal of Cr (VI) – A novel approach. **Ceramics International**, [s.l.], v. 41, n. 10, p.13739-13750, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.040>.

KAUR, Navneet; KAUR, Manpreet; SINGH, Dhanwinder. Fabrication of mesoporous nanocomposite of graphene oxide with magnesium ferrite for efficient sequestration of Ni (II) and Pb (II) ions: Adsorption, thermodynamic and kinetic studies. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 253, p.111-119, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.145>.

KHANNA, Lavanya; VERMA, N.k.. **Synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity study of calcium ferrite nanoparticles. Materials**

Science In Semiconductor Processing, [s.l.], v. 16, n. 6, p.1842-1848, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2013.07.016>.

KLEIN, Claudia; AGNE, Sandra Aparecida Antonini. FÓSFORO: DE NUTRIENTE À POLUENTE!. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [s.l.], v. 8, n. 8, p.1713-1721, 11 jan. 2013. Universidade Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/223611706430>.

KURANCHIE, Francis Atta; SHUKLA, Sanjay Kumar; HABIBI, Daryoush; MOHYEDDIN, Alireza. Utilisation of iron ore tailings as aggregates in concrete. **Cogent Engineering**, [s.l.], v. 2, n. 1, p. 1-11, 7 set. 2015. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/23311916.2015.1083137>.

LIU, Guicai et al. Reactivity of Co-doped Ca₂Fe₂O₅ brownmillerite oxides as oxygen carriers for microalgae chemical looping gasification. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 44, n. 5, p.2546-2559, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.232>.

LIU, Yan-li et al. Simple synthesis of MgFe₂O₄ nanoparticles as gas sensing materials. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [s.l.], v. 107, n. 2, p.600-604, jun. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2004.11.026>.

MACHADO, Willian Gladstone de Freitas. **Monitoramento de Barragens de Contenção de Rejeitos da Mineração**. 2007. 155 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

MAPA, Paulo Sérgio; PERES, Antônio Eduardo Clark. **ROTA DE PROCESSO PARA O UNDERFLOW DA DESLAMAGEM DE MINÉRIO DE FERRO DO CONCENTRADOR DA SAMARCO MINERAÇÃO S.A.** 2006. 190 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas Paulo Sérgio, Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

MEI, Liu; IIZUKA, Atsushi; SHIBATA, Etsuro. Recent Progress on Utilization of Metal-Rich Wastes in Ferrite Processing: A Review. **Waste And Biomass Valorization**, [s.l.], v. 9, n. 9, p.1669-1679, 27 mar. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12649-017-9909-x>.

MOHANTY, Kaustubha; DAS, D.; BISWAS, M. N.. Preparation and characterization of activated carbons from Sterculia alata nutshell by chemical activation with zinc chloride to remove phenol from wastewater. **Adsorption**, [s.l.], v. 12, n. 2, p.119-132, mar. 2006. Springer

Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10450-006-0374-2>.

MORAIS, Manoella Barbosa. **MODIFICAÇÕES DO REJEITO DA SAMARCO RICO EM FERRO PARA USO COMO ADSORVENTES**. 2018. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Viçosa, Florestal, 2018.

MULKERRINS, D; DOBSON, A.d.w; COLLERAN, e. Parameters affecting biological phosphate removal from wastewaters. **Environment International**, [s.l.], v. 30, n. 2, p.249-259, abr. 2004. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0160-4120\(03\)00177-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0160-4120(03)00177-6).

NAMDURI, H.; NASRAZADANI, S.. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 50, n. 9, p.2493-2497, set. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corosci.2008.06.034>.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do; LIMA, Ari Clecius Alves de; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadros; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (ufc), 2014. 256 p.

PANTANO, Glaucia et al. SUSTAINABILITY IN PHOSPHORUS USE: A QUESTION OF WATER AND FOOD SECURITY. **Química Nova**, [s.l.], p.732-740, 2016. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160086>.

PIROUZ, Mojgan Jafari; BEYKI, Mostafa Hossein; SHEMIRANI, Farzaneh. Anhydride functionalised calcium ferrite nanoparticles: A new selective magnetic material for enrichment of lead ions from water and food samples. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 170, p.131-137, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.046>.

PRADEEP, A.; PRIYADHARSINI, P.; CHANDRASEKARAN, G.. Sol-gel route of synthesis of nanoparticles of MgFe₂O₄ and XRD, FTIR and VSM study. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, [s.l.], v. 320, n. 21, p.2774-2779, nov. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.06.012>.

PRESOTTI, Ednelson da Silva. **INFLUÊNCIA DO TEOR DE FERRO NOS PARÂMETROS DE RESISTÊNCIA DE UM REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO**. 2002. 174 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação de Engenharia Civil, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2002. Disponível em: <<https://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/6430>>. Acesso em: 08 dez. 2019.

RANDHAWA, B. S.; SWEETY, Kamaljeet. Calcium ferrite formation from the thermolysis of calcium tris (maleato) ferrate(III). **Indian Academy Of Sciences**, India, v. 23, n. 4, p.305-307, ago. 2000.

REIS, Emmerson Moisés. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HÍBRIDOS POROSOS À BASE DE SÍLICA E QUITOSANA OBTIDOS ATRAVÉS DO PROCESSO SOL-GEL PARA APLICAÇÃO EM ENGENHARIA DE TECIDOS**. 2007. 183 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

RIBEIRO, Luiz Fernando Martins. **Simulação Física do Processo de Formação dos Aterros Hidráulicos Aplicados a Barragens de Rejeitos**. 2000. 250 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade de Brasília, Brasília, 2000.

SAMARCO. A **Samarco**. Disponível em: <https://www.samarco.com/a-samarco/>. Acesso em: 25 mar. 2020.

SATO, T. et al. The development of anticancer agent releasing microcapsule made of ferromagnetic amorphous flakes for intratissue hyperthermia. **IEEE Transactions On Magnetics**, [s.l.], v. 29, n. 6, p.3325-3330, nov. 1993. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). <http://dx.doi.org/10.1109/20.281165>.

SHARMA, N et al. Iron–tin oxides with CaFe₂O₄ structure as anodes for Li-ion batteries. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 124, n. 1, p.204-212, out. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753\(03\)00670-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(03)00670-0).

SILVA, Erandir Brasil da. **Estudo das propriedades catalíticas da fase ferrita de cálcio (Ca₂Fe₂O₅) nas reações de desidrogenação do etilbenzeno em fase gasosa e degradação do azul de metileno em fase aquosa**. 2016. 106 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

SILVA, Marcelo dos Santos. **Estudo das propriedades magnéticas das ferritas Zn_xMg_{1-x}Fe₂O₄ sintetizadas pelo método da reação de combustão [manuscrito]**. 2010. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.

SULAIMAN, N.h.; GHAZALI, M.j.; YUNAS, J.; RAJABI, A.; MAJLIS, B.y.; RAZALI, M.. Synthesis and characterization of CaFe₂O₄ nanoparticles via co-precipitation and auto-combustion methods. **Ceramics International**, [s.l.], v. 44, n. 1, p. 46-50, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.203>.

TANG, Wenshu et al. Superparamagnetic magnesium ferrite nanoadsorbent for effective arsenic (III, V) removal and easy magnetic

separation. **Water Research**, [s.l.], v. 47, n. 11, p.3624-3634, jul. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.023>.

TRISTÃO, Juliana Cristina. **Materiais Nanoestruturados Magnéticos à Base de Ferro Recobertos por Carbono: Síntese, Caracterização e Aplicações**. 2010. 200 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Química - Ufmg, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010. Disponível em: <<https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/SFSA-8EDR6B>>. Acesso em: 10 jan. 2020.

U.S. Geological Survey. Disponível em: <https://www.usgs.gov/>. Acesso em: 07 abr. 2020.

VIEIRA, E. G. et al. Síntese pelo método da coprecipitação e caracterização estrutural do tungstato de cálcio com estrutura tipo scheelita. **Cerâmica**, Piauí, n. 59, p.417-425, 2013.

WERNECK, Gustavo de Oliveira. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO DE ADSORVENTES UTILIZADOS NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM SOLUÇÃO. In: CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE, 15., 2018, Poços de Caldas. **Química Ambiental**. Poços de Caldas: Urca, 2018. p. 1-5. Disponível em: <http://www.meioambientepocos.com.br/Anais2018/Qu%C3%ADmica%20Ambiental/357.%20DETERMINA%C3%87%C3%83O>. Acesso em: 07 abr. 2020.

WOLFF, Ana Paula; COSTA, Geraldo Magela da; DUTRA, Flavio de Castro. A Comparative Study of Ultra-Fine Iron Ore Tailings from Brazil. **Mineral Processing And Extractive Metallurgy Review**, [s.l.], v. 32, n. 1, p.47-59, 16 dez. 2010. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/08827508.2010.530718>.

YANG, Chuanmeng; CUI, Chong; QIN, Juan. Recycling of low-silicon iron tailings in the production of lightweight aggregates. **Ceramics International**, [s.l.], v. 41, n. 1, p.1213-1221, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.050>.

YANG, Yang et al. Photoinduced structural transformation of SrFeO₃ and Ca₂Fe₂O₅ during photodegradation of methyl orange. **Materials Science And Engineering: B**, [s.l.], v. 132, n. 3, p.311-314, ago. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2006.03.031>.

YIN, Hongbin; KONG, Ming. Simultaneous removal of ammonium and phosphate from eutrophic waters using natural calcium-rich attapulgite-based versatile adsorbent. **Desalination**, [s.l.], v. 351, p.128-137, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.07.029>.

8. ANEXOS

ANEXO 1 – Tabelas de parâmetros hiperfinos e Espectros Mössbauer para as amostras com adição de 5 e 10 %m/m Ca/rej antes e após calcinação a 300 e 700 °C/1h.

Tabela 18: Parâmetros Hiperfinos obtidos a temperatura ambiente para as amostras R10Ca, R10Ca300 e R10Ca700

Amostra	Sítio	$\delta (\pm 0.05)$ (mm s ⁻¹)	$\varepsilon (\pm 0.05)$ (mm s ⁻¹)	BHF (± 0.5) (T)	RA (± 1) (%)
R10Ca	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,18	51,8	52
	α -FeOOH	0,36	-0,24	37,3	36
	Fe ³⁺	0,55	1,6	-	7
R10Ca300	α -Fe ₂ O ₃	0,37	-0,19	51,3	82
	γ -Fe ₂ O ₃	0,31	0,00	49,8	14
	Fe ³⁺	0,49	2,52	-	4
R10Ca700	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,21	51,9	79
	γ -Fe ₂ O ₃	0,34	0,00	49,0	16
	Fe ³⁺	0,47	2,5	-	5

δ = desvio isomérico para α -Fe; ε = deslocamento quadrupolar; B_{HF} = campo hiperfino; RA = área espectral relativa.

Figura 30: Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente das amostras R10Ca, R10Ca300 e R10Ca700

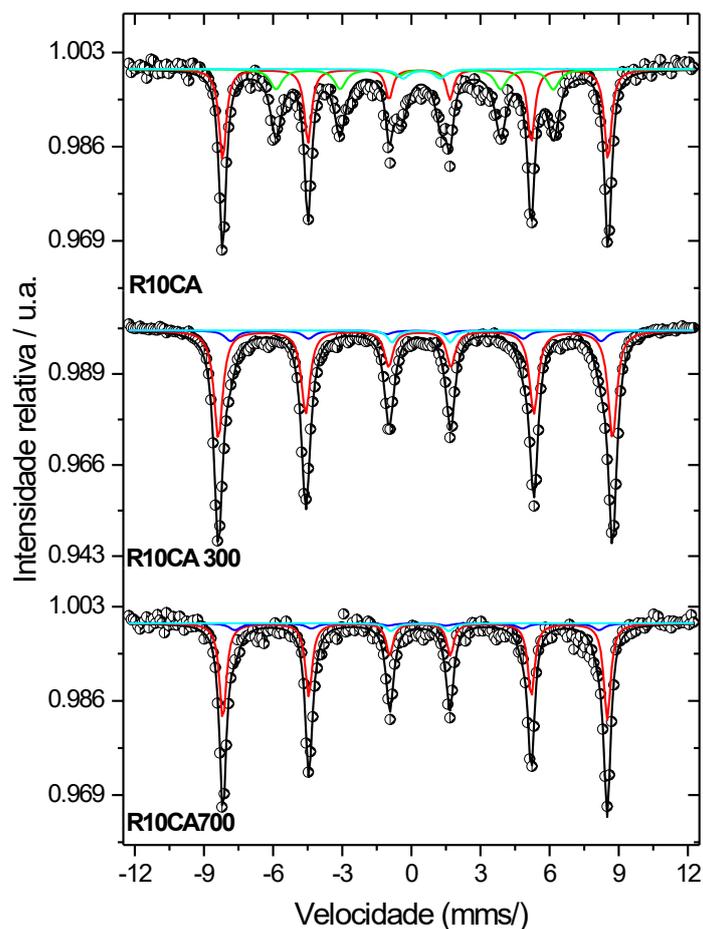
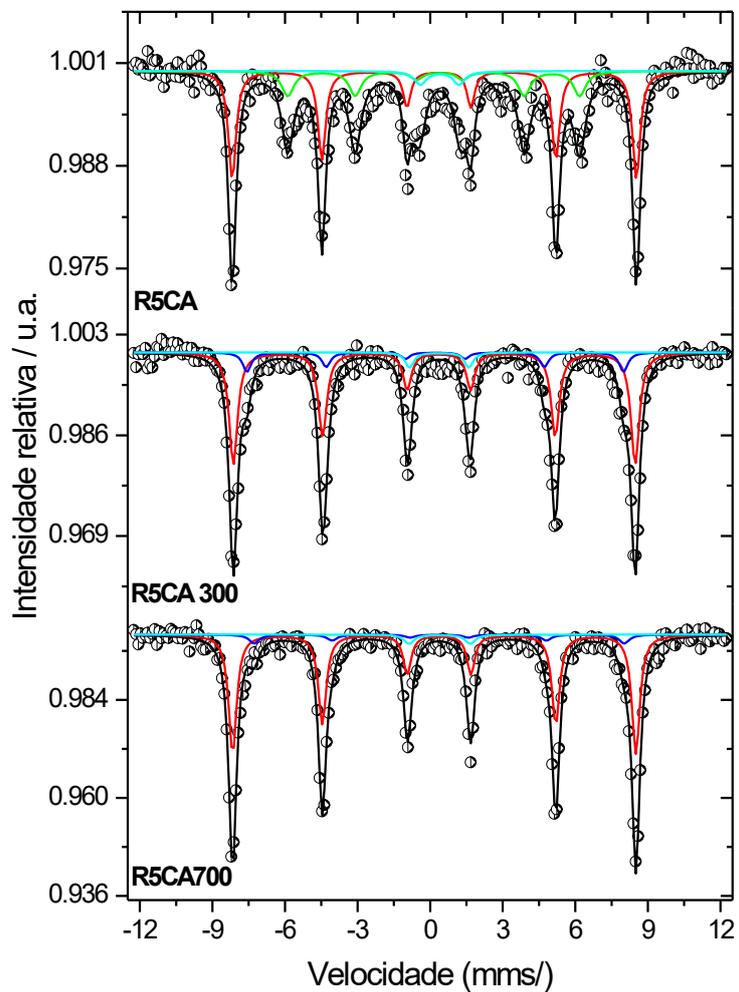


Tabela 19: Parâmetros Hiperfinos obtidos a temperatura ambiente para as amostras R5Ca, R5Ca300 e R5Ca700

Amostra	Sítio	$\delta (\pm 0.05)$ (mm s ⁻¹)	$\varepsilon (\pm 0.05)$ (mm s ⁻¹)	BHF (± 0.5) (T)	RA (± 1) (%)
R5Ca	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,18	51,8	57
	α -FeOOH	0,37	-0,24	37,6	35
	Fe ³⁺	0,49	1,56	-	8
R5Ca300	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,19	51,3	81
	γ -Fe ₂ O ₃	0,31	0,00	48,2	14
	Fe ³⁺	0,47	2,45	-	5
R5Ca700	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,20	51,7	85
	γ -Fe ₂ O ₃	0,36	0,00	48,0	10
	Fe ³⁺	0,49	2,52	-	5

δ = desvio isomérico para α -Fe; ε = deslocamento quadrupolar; B_{HF} = campo hiperfino; RA = área espectral relativa.

Figura 31: Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente das amostras R5Ca, R5Ca300 e R5Ca700



Anexo 2 – Espectros na região do Infravermelho obtidos para as amostras de rejeito com 5 e 10 %m/m Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h

Figura 32: Espectros na região do Infravermelho para as amostras de rejeito com 5% m/m Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.

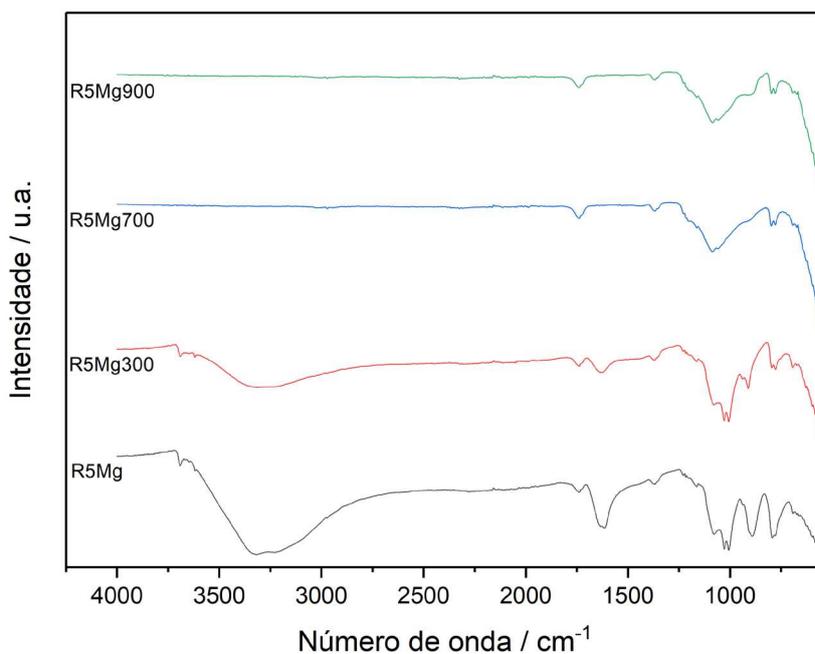
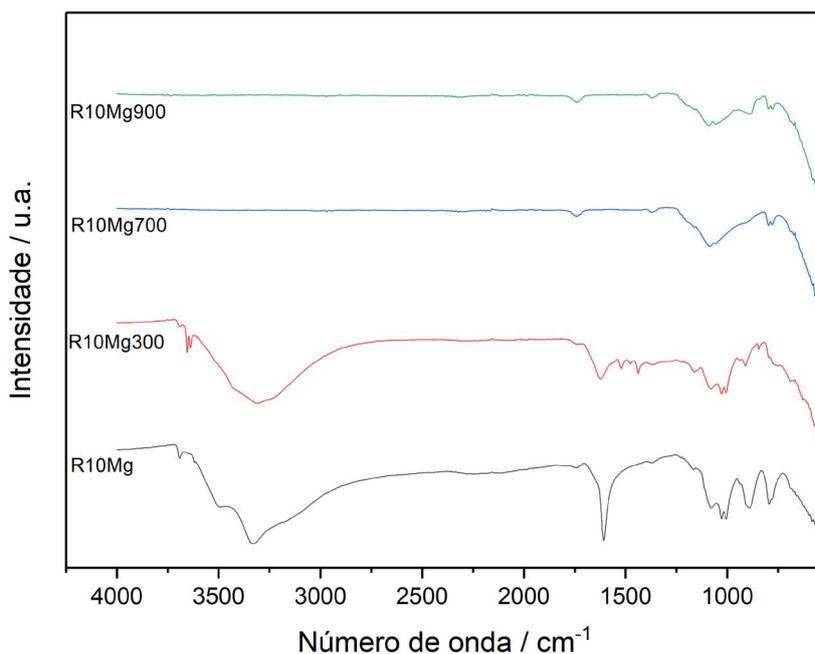


Figura 33: Espectros na região do Infravermelho para as amostras de rejeito com 10% m/m Mg/rej antes e após calcinação a 300, 700 e 900 °C/1h.



ANEXO 3 – Códigos do teste estatístico para os ensaios de adsorção para as amostras com adição de Cálcio

```

View(All_R)
> attach(All_R)
> str(All_R)
'data.frame': 64 obs. of 4 variables:
 $ rep : int 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 ...
 $ Ca : Factor w/ 4 levels "0a","10c","15d",...: 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1 1 ...
 $ temp: Factor w/ 4 levels "0A","300A","700A",...: 1 1 1 1 2 2 2
2 3 3 ...
 $ mg.g: num 3.32 4.21 3.57 3.45 5.36 4.12 5.55 5.66 6.78 8.64 .
..
> library(car)
Carregando pacotes exigidos: carData
warning message:
package 'car' was built under R version 3.5.3
> Anova(lm(mg.g ~ temp*Ca, contrast=list (temp='contr.helmert', C
a = 'contr.helmert')), type = 'III')
Anova Table (Type III tests)

Response: mg.g
          Sum Sq Df F value    Pr(>F)
(Intercept) 8718.4  1 228.784 < 2.2e-16 ***
temp          2702.3  3  23.638 1.538e-09 ***
Ca            1525.7  3  13.345 1.846e-06 ***
temp:Ca       3576.9  9  10.429 1.021e-08 ***
Residuals    1829.2 48
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
> pairwise.t.test(mg.g, temp, p.adjust.method = "none", data = All_
l_R)

          Pairwise comparisons using t tests with pooled SD

data:  mg.g and temp

          0A          300A          700A
300A 0.43058 -          -
700A 0.02653 0.14388 -
900A 3.3e-05 0.00047 0.03034

P value adjustment method: none

> pairwise.t.test(mg.g, Ca, p.adjust.method = "none", data = All_
R)

          Pairwise comparisons using t tests with pooled SD

data:  mg.g and Ca

          0a          10c          15d
10c 0.0105 -          -
15d 0.0057 0.8227 -
5b 0.3342 0.1003 0.0630

P value adjustment method: none
> pairwise.t.test(mg.g, temp:Ca, p.adjust.method = "none", data =
All_R)

```

Pairwise comparisons using t tests with pooled SD

data: mg.g and temp:Ca

	0A:0a	0A:10c	0A:15d	0A:5b	300A:0a	300A:10c	300A:15d
d 300A:5b 700A:0a 700A:10c							
0A:10c	0.92375	-	-	-	-	-	-
0A:15d	0.73476	0.66408	-	-	-	-	-
0A:5b	0.31068	0.35785	0.17850	-	-	-	-
300A:0a	0.72664	0.79948	0.49200	0.50420	-	-	-
300A:10c	0.12612	0.15068	0.06379	0.59714	0.23410	-	-
300A:15d	0.69530	0.76713	0.46603	0.53131	0.96637	0.25072	-
300A:5b	0.22060	0.25793	0.12025	0.82952	0.37820	0.75369	0.40116
700A:0a	0.36080	0.41264	0.21253	0.91922	0.57066	0.52908	0.59950
700A:10c	0.32785	0.37668	0.19003	0.97137	0.52723	0.57258	0.55497
700A:15d	9.9e-07	1.4e-06	3.0e-07	3.3e-05	3.4e-06	0.00019	3.9e-06
700A:5b	0.24321	0.28320	0.13449	0.87596	0.41071	0.70921	0.43486
900A:0a	0.98636	0.91019	0.74765	0.30273	0.71387	0.12209	0.68274
900A:10c	3.1e-11	4.3e-11	9.6e-12	1.1e-09	1.0e-10	7.1e-09	1.2e-10
900A:15d	6.2e-08	8.7e-08	1.9e-08	2.2e-06	2.1e-07	1.4e-05	2.5e-07
900A:5b	0.14634	0.17390	0.07542	0.65339	0.26625	0.93643	0.28446

	700A:15d	700A:5b	900A:0a	900A:10c	900A:15d
0A:10c	-	-	-	-	-
0A:15d	-	-	-	-	-
0A:5b	-	-	-	-	-
300A:0a	-	-	-	-	-
300A:10c	-	-	-	-	-
300A:15d	-	-	-	-	-
300A:5b	-	-	-	-	-
700A:0a	-	-	-	-	-
700A:10c	-	-	-	-	-
700A:15d	-	-	-	-	-
700A:5b	5.5e-05	-	-	-	-
900A:0a	9.3e-07	0.23652	-	-	-
900A:10c	0.00475	1.9e-09	2.9e-11	-	-
900A:15d	0.43386	3.9e-06	5.8e-08	0.03484	-
900A:5b	0.00014	0.76930	0.14181	5.3e-09	1.1e-05

P value adjustment method: none

ANEXO 4 – Códigos do teste estatístico para os ensaios de adsorção para as amostras com adição de Cálcio

```
> view(All_RMg_repetido)
```

```
> attach(All_RMg_repetido)
```

The following objects are masked from All_RMg_repetido (pos = 3):

```
mg.g, rep, temp
```

The following objects are masked from All_RMg_repetido (pos = 6):

```
rep, temp
```

```
> str(All_RMg_repetido)
```

```
Classes 'tbl_df', 'tbl' and 'data.frame': 64 obs. of 4 variables:
```

```
$ rep : num 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 ...
```

```
$ Mg : chr "R0a" "R0a" "R0a" "R0a" ...
```

```
$ temp: chr "0A" "0A" "0A" "0A" ...
```

```
$ mg.g: num 3.32 4.21 3.57 3.45 5.36 4.12 5.55 5.66 6.78 8.64 ...
```

```
> library(car)
```

```
> Anova(lm(mg.g ~ temp*Mg, contrast=list (temp='contr.helmert', Ca = 'contr.helmert')), type = 'III')
```

```
Anova Table (Type III tests)
```

```
Response: mg.g
```

	Sum Sq	Df	F value	Pr(>F)
(Intercept)	401.50	1	12.9169	0.0007657 ***
temp	44.22	3	0.4742	0.7017145
Mg	260.85	3	2.7973	0.0500456 .
temp:Mg	165.53	9	0.5917	0.7973403
Residuals	1492.01	48		

```
---
```

```
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Warning message:
```

```
In model.matrix.default(mt, mf, contrasts) :
```

```
variable 'Ca' is absent, its contrast will be ignored
```

```
> pairwise.t.test(mg.g, temp, p.adjust.method = "none", data = All_R)
```

Pairwise comparisons using t tests with pooled SD

```
data: mg.g and temp
```

	0A	300A	700A
300A	0.012	-	-
700A	0.135	0.284	-
900A	0.974	0.011	0.127

```
P value adjustment method: none
```

```
> pairwise.t.test(mg.g, Mg, p.adjust.method = "none", data = All_R)
```

Pairwise comparisons using t tests with pooled SD

```
data: mg.g and Mg
```

	R0a	R10c	R15d
R10c	0.519	-	-
R15d	0.944	0.565	-

R5b 0.017 0.074 0.020

P value adjustment method: none

```
> pairwise.t.test(mg.g, temp:Mg, p.adjust.method = "none", data = All_R)
```

```
Error in temp:Mg : NA/NaN argument
```

```
In addition: warning messages:
```

```
1: In temp:Mg : numerical expression has 64 elements: only the first used
```

```
2: In temp:Mg : numerical expression has 64 elements: only the first used
```

```
3: In factor(g) : NAs introduced by coercion
```

```
4: In factor(g) : NAs introduced by coercion
```