



SÍNTESE DE FERRITA A PARTIR DA LIXIVIAÇÃO DE UM CONCENTRADO DE PIRITA DA MINERAÇÃO DE CARVÃO: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE FOSFATO

PASQUALINI, J.P*., ALMEIDA, V.O., LOPES, F.A., SCHNEIDER, I.A.H

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Departamento de Engenharia de Minas,
Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental. *e-mail: joanapasqualini@gmail.com

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi sintetizar cristais de ferrita a partir do lixiviado ácido de um concentrado de pirita obtido de rejeito de carvão. A síntese foi efetuada a partir do ajuste do pH do meio em 10,5 +/- 0,1 com NaOH. Os cristais foram caracterizados em relação à distribuição do tamanho de partículas, área superficial, composição mineralógica, potencial zeta e intensidade magnética. A síntese da ferrita proporcionou uma recuperação de 34,9% do ferro presente no lixiviado. O material apresentou uma distribuição granulométrica entre 0,1 e 25 µm com valores de D₁₀, D₅₀ e D₉₀ de 0,67 µm, 5,66 µm e 20,8 µm, respectivamente. O valor da área superficial foi de 35,6 m² g⁻¹ e ponto isoelétrico determinado em pH 9,5. Em termos de composição mineralógica, as fases cristalinas identificadas foram Fe₃O₄ e ZnFe₂O₄. O material apresentou uma boa capacidade de adsorção de fosfato em pH neutro, favorecido pela interação eletrostática entre as partículas de ferrita (positivas) e os ânions PO₄³⁻. As propriedades magnéticas da ferrita permitem a fácil remoção das partículas do meio aquoso com um ímã.

PALAVRAS-CHAVE: rejeitos de carvão, ferrita, adsorção, fósforo, meio ambiente.

ABSTRACT

The aim of this work was to produce ferrite crystals from an acid leachate from a pyrite concentrate obtained from coal tailings. The synthesis was carried out at pH 10.5 +/- 0.1 adjusted with NaOH. The crystals were characterized in terms of particles size distribution, specific surface area, mineralogical composition, zeta potential, and magnetic intensity. The procedure allowed a recovery of 34.9% of the total iron present in the leachate. Particle size analysis indicated a size distribution from 0.1 to 25 µm with values of D₁₀, D₅₀ and D₉₀ of 0.67 µm, 5.66 and 20.8 µm, respectively. It was found a specific surface area of 35.6 m² g⁻¹ and the isoelectric point at pH 9.5. In terms of mineralogical composition, the crystalline phases identified were Fe₃O₄ and ZnFe₂O₄. The material showed a promising adsorption capacity of phosphate at circumneutral pH, aided by electrostatic forces between the ferrite particles (positive charged) and the PO₄³⁻ anions. The magnetic properties of the ferrite allow the removal of the particles from aqueous media with a magnet.

KEYWORDS: coal waste, ferrite, adsorption, phosphate, environment.

1. INTRODUÇÃO

Devido à associação com a matéria mineral, o carvão brasileiro necessita passar por processos de beneficiamento, gerando rejeitos ricos em enxofre. Nos Estados de Santa Catarina e Paraná, onde a lavra é subterrânea, o material é disposto em módulos a céu aberto, sem aproveitamento comercial. A pirita presente nessa massa está sujeita ao processo de oxidação, podendo gerar a drenagem ácida de minas (Amaral Filho *et al*, 2013).

O aproveitamento de rejeitos e de metais presentes em águas oriundas da mineração são temas de crescente interesse (Simate e Ndlovu, 2014; Naidu *et al*, 2019). Nos lixiviados dos rejeitos de carvão estão dissolvidos o SO_4^{2-} bem como Fe^{3+} , Fe^{2+} , além de outros metais presentes na rocha solubilizados pela acidez do meio como Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Ca^{2+} . A síntese de partículas magnéticas a partir de águas ácidas da mineração é um assunto de crescente interesse. Estudos de síntese de partículas magnéticas a partir da DAM já foram conduzidos por alguns autores, como Wei e Viadeiro (2007), Silva *et al* (2012) e Lopes *et al* (2015).

O método de síntese da magnetita mais utilizado é o de cristalização a partir de sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} em pH alcalino devido à simplicidade e eficiência da técnica (Laurent *et al.*, 2008). Contudo, na presença de outros metais, podem ser formadas ferritas magnéticas (Nikolic *et al*, 2014). Entre as várias possibilidades de uso de micro e nano partículas de óxidos ferro, um assunto de crescente interesse é a remoção de fósforo. O fósforo é alvo de controle em águas residuárias, pois, junto com o nitrogênio, é responsável pelo processo de eutrofização de corpos hídricos. O fósforo, na forma de fosfato (PO_4^{3-}), pode ser adsorvido em partículas magnéticas (PM) e o conjunto fósforo/PM facilmente removido por processo de separação magnética. O fosfato pode inclusive ser desorvido e recuperado (Tu e You, 2014; Tu *et al*, 2015; Ajmal *et al*, 2018).

Em estudo anterior, Lopes *et al.* (2015) sintetizaram cristais de magnetita (Fe_3O_4) a partir de um concentrado de pirita. A rota consistiu na lixiviação de um concentrado de pirita, precipitação seletiva do ferro na forma de sulfato ferroso heptahidratado (melanterita), dissolução dos cristais de melanterita e síntese de nano e micro cristais de magnetita em pH 10,5 +/- 0,1. Neste trabalho, optou-se por uma rota mais simples. O objetivo foi sintetizar cristais de ferrita (XFe_2O_4) a partir do lixiviado ácido com o ajuste direto para pH 10,5 +/- 0,1. Após a separação e lavagem, caracterizaram-se algumas das propriedades do óxido magnético e avaliou-se a possibilidade de uso para adsorção de fosfato.

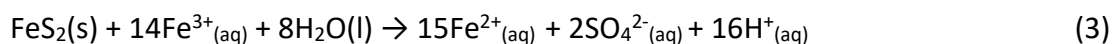
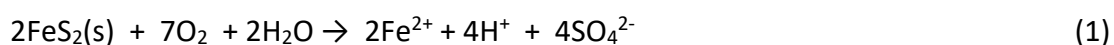
2. MATERIAL E MÉTODOS

A matéria-prima utilizada neste trabalho foi uma amostra de concentrado de pirita fornecida por uma empresa situada no município de Figueira, Paraná. A pirita foi concentrada a partir do refugo do beneficiamento gravimétrico de grossos. A granulometria do material é de 100% abaixo de 50 mm e especificação de no mínimo 50% de FeS_2 . O material foi quarteadado e utilizado no processo de lixiviação na mesma granulometria fornecida pela empresa. A caracterização completa do material pode ser encontrada nos trabalhos de Vigânico (2014) e Lopes (2017).

A oxidação da pirita foi realizada em um reator de leito empacotado com recirculação do lixiviado conforme desenvolvido por Vigânico (2014). A unidade piloto foi composta por dois reservatórios de polietileno de capacidade de 500 litros, denominados de reservatório superior e reservatório inferior. O reservatório superior foi devidamente preenchido com a

amostra do concentrado de pirita e o reservatório inferior teve a função de armazenar e permitir o bombeamento da água de lixiviação. Empregou-se 300 kg de concentrado de pirita e 300 litros de água de abastecimento público. Um terceiro reservatório, com 150 litros, situado abaixo do reservatório superior, foi mantido para fins de segurança.

O funcionamento da planta piloto de lixiviação ocorreu por meio da recirculação direta da solução do reservatório inferior para o reservatório superior. Para a recirculação, empregou-se, no reservatório inferior, uma moto bomba submersa de recirculação resistente à acidez. Nesta etapa, o processo de lixiviação foi mantido por 9 semanas com monitoramento de pH, Eh, temperatura, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe_{total} e volume. O lixiviado foi conduzido pelo leito de forma a proporcionar a oxidação da pirita em circuito fechado, sob condição aeróbia, com o intuito de se obter um extrato aquoso rico em íons férricos (combinação das reações 1 a 3). A reação (2) era altamente favorecida pela ação de microrganismos *Acidithiobacillus ferrooxidans*.



Na etapa seguinte, 60 L do lixiviado oxidado foram bombeados para caixa superior, o sistema de circulação foi desligado e o recipiente foi selado. As mudanças no sistema estabeleceram uma condição anaeróbia e redutora ao meio, necessária para a transformação quase total dos íons férricos a íons ferrosos. A cada semana as proporções de Fe^{2+} no lixiviado aumentaram, o ambiente tornou-se desfavorável para a atividade metabólica dos microrganismos e os valores de Eh, em termos termodinâmicos, favoráveis a formação dos íons ferrosos. A etapa de redução durou 6 semanas com monitoramento de pH, Eh, temperatura e concentrações de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe_{total} (eliminação das reações 1 e 2, mantendo-se somente a reação 3).

O lixiviado apresentou a seguinte composição química: 76.952 mg L⁻¹ de Fe_{total} (99,6% Fe^{2+}), 5.097 mg L⁻¹ de Zn, 3.600 mg L⁻¹ de Si, 1.274 mg L⁻¹ de As, 760,4 mg L⁻¹ de Mn, 431,1 mg L⁻¹ de Mg, 289,3 mg L⁻¹ de Ca, 63,4 mg L⁻¹ de Cd, 22,0 mg L⁻¹ de Ni, 16,0 mg L⁻¹ de Co, 7,3 mg L⁻¹ de Cr, 5,4 mg L⁻¹ de Pb, 0,04 mg L⁻¹ de Cu e <0,001 mg L⁻¹ de Hg. Ao lixiviado reduzido, agora rico em íons Fe^{2+} e SO_4^{2-} , adicionou-se NaOH até pH 10,5 pela adição de NaOH 4 M sob agitação durante 24 h para a cristalização dos óxidos ferromagnéticos (reação 4).



Os cristais foram separados por centrifugação e lavados duas vezes com água deionizada ajustada ao mesmo pH com NaOH. A ferrita foi caracterizada em relação à coloração, composição cristalina por difração de Raios-X (DRX), composição elementar por fluorescência de Raios-X (FRX), distribuição de granulométrica por difração de raios laser, área superficial pelo método BET e potencial zeta em função do pH. Essas análises foram realizadas, respectivamente, com os seguintes equipamentos: câmera digital Sony DSC-W630, difratômetro de Raios-X Siemens modelo D5000, espectrômetro de fluorescência de Raios-X PANalytical modelo MiniPal 4, granulômetro Cilas 1064, medidor de área superficial Quantachrome Novawin versão 11.02, medidor de potencial zeta Zetasizer Nano da Malvern Panalytical e pH-metro da marca AKSO modelo 86505. A análise de DRX foi realizada

utilizando-se tubo de ânodo fixo de Co, operando a 40 kV e 30 mA sem monocromador em intervalo de 5 a 120° 2 θ em passo de 0,05°/0,4s utilizando-se fendas programáveis de divergência e anti-espalhamento de 1° e fendas fixas de recepção de 1,0 mm. A medida do potencial zeta foi realizada em uma solução 1 molar de NaCl e teve seu pH ajustado com HCl e NaOH 0,25 M.

Os ensaios de adsorção de fósforo foram realizados em escala de bancada. Preparou-se uma solução inicial de 100 mg L⁻¹ de KH₂PO₄ (99,5% de pureza). Essa solução era diluída e os experimentos foram realizados por meio do contato de 10 mL da solução de P a 20 mg/L com uma quantidade fixa de ferrita (0,05 g), colocados em Erlenmeyers e submetidos a agitação por 2 horas. Os ensaios foram realizados em triplicata e testados para duas condições de pH: 7,0 +/- 0,1 e 4,0 +/- 0,1. O controle do pH foi realizado com HCl e NaOH 0,25 M. O método de análise de P nas amostras teve como base o procedimento desenvolvido por Murphy e Riley (1962).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese da ferrita foi realizada com 300 mL de lixívia durante 4 dias sob agitação constante. Essa reação se deu, assim como os processos de filtragem, lavagem e secagem, à temperatura e pressão atmosférica ambiente. Depois de seco, obtiveram-se 15,8 g de um óxido magnético, com um rendimento em relação ao Fe existente no lixiviado reduzido de 34,9%. A coloração final do material foi marrom (Figura 1).



Figura 1. Ferrita exposta a um campo magnético externo.

A composição elementar da amostra de ferrita realizada com o auxílio de um equipamento ICP-MS/OES pode ser conferida na Tabela 1. A concentração do elemento Fe foi de 50,9%, sendo esse o elemento majoritário na amostra. Em concentrações menores apareceram os elementos Zn com 3,51%, Na com 1,74% (advinda do agente alcalinizante NaOH), Mn com 1,00%, Al com 0,70%, Mg com 0,43% e Ca com 0,15%. Outros elementos apresentaram concentrações bastante baixas.

O resultado da análise por difração de Raios-X é apresentada na Figura 2. Além do ferro, verificou-se uma concentração considerável de Zn a partir da fase ZnFe₂O₄. Deve-se observar, também, que os picos de ZnFe₂O₄ se sobrepõem aos da Fe₃O₄ (magnetita). Também

se observou em $31,450^\circ 2\theta$ um pico não indexado, possivelmente relacionado a um pico $K\beta$ (devido a ausência de monocromador na configuração adotada para a radiação de Co). Diante dessas informações, a análise do difratograma sugere que as fases presentes sejam Fe_3O_4 (magnetita) e $ZnFe_2O_4$ (ferrita de zinco).

Tabela 1. Resultados da análise elementar via ICP-MS/OES da amostra de ferrita.

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

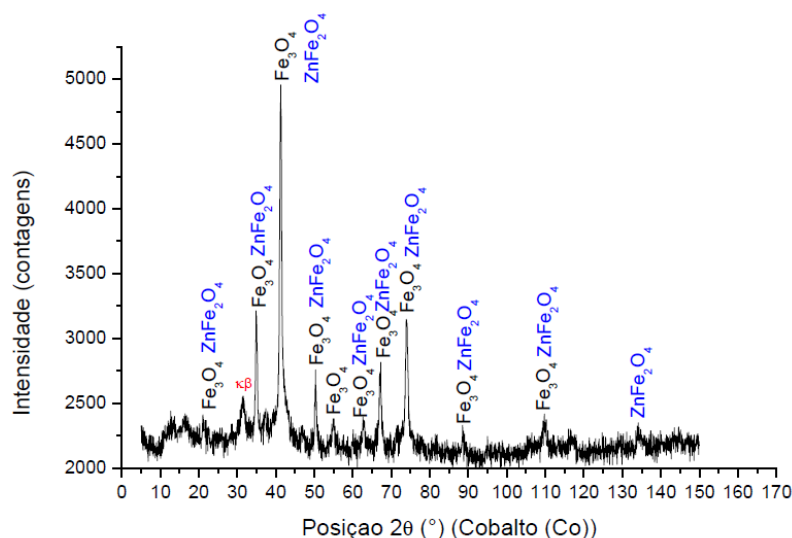


Figura 2. Difratograma da amostra utilizando radiação de Co $K\alpha$ em uma segunda abordagem e utilizando fenda de recepção de 1,0 mm indicando as fases $ZnFe_2O_4$ (ferrita de zinco) Fe_3O_4 (magnetita).

O material apresentou uma distribuição granulométrica entre 0,1 e 25 μm com valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} de 0,67 μm , 5,66 μm e 20,8 μm , respectivamente. O valor da área superficial

foi de $35,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A Figura 3 mostra o comportamento eletrocinético das partículas, indicando que o ponto isoelétrico se encontra em pH 9,5. Esses resultados estão similares às ferritas obtidas por Tu e You (2014), apesar de que neste estudo as partículas apresentaram uma distribuição granulométrica menor (de 30 a 110 nm), uma área superficial um pouco maior ($69,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e o ponto isoelétrico em pH 7,3.

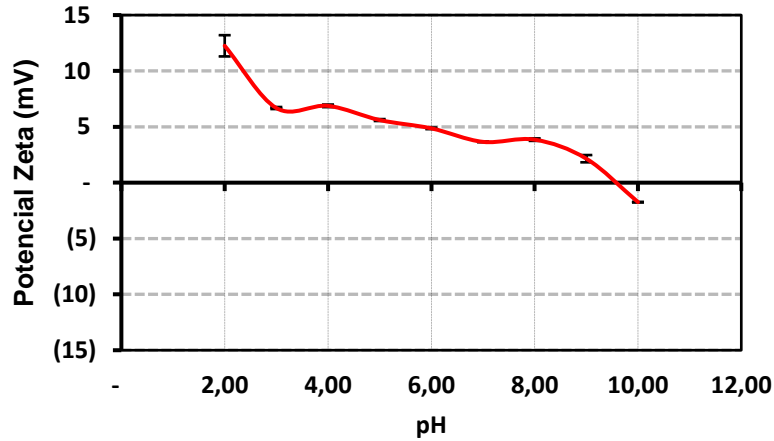


Figura 3. Medida do potencial em função do pH.

A fim de avaliar a magnetização em função do campo magnético aplicado na amostra de ferrita, obteve-se uma curva de histerese com o auxílio de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) a temperatura ambiente. A magnetização de saturação (M_s) foi obtida em emu (*electromagnetic unit*), dividindo-se pela massa da amostra para obter a magnetização por gramas (emu/g) (Figura 4).

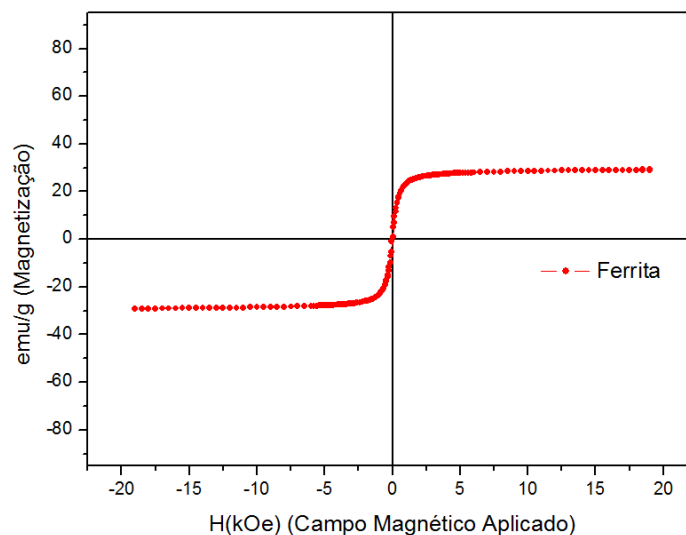


Figura 4. Curva de histerese para a ferrita utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) a temperatura ambiente.

Pode-se verificar que a ferrita obtida apresentou um ciclo de histerese estreito, sendo, portanto, característica de um material magnético mole. A magnetização de saturação (M_s) foi de $29,2 \text{ emu/g}$, valor bastante próximo ao reportado na literatura ($29,8 \text{ emu/g}$) para a ferrita ZnFe_2O_4 (Jia et al., 2015). A curva de histerese apresentou um comportamento diferenciado em relação à magnetita maciça, que possuiu um valor tradicional de 92 emu/g .

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

A Tabela 2 mostra os resultados de adsorção de fósforo. Observa-se uma redução na concentração de fósforo de cerca 70,5% para a condição de pH 4 e de 68,5% para a condição de neutralidade. Estes resultados indicam a efetividade de remoção de fósforo, com resultados bastante similares aos obtidos em outros estudos (Tu, Y-J et al., 2014; Tu, Y-J et al., 2015; Ajmal et al., 2018), que concluem pela efetividade do emprego de óxidos de ferro para a adsorção de fósforo bem como a maior efetividade em valores mais ácidos de pH.

Tabela 2. Adsorção de fósforo com a ferrita em valor de pH 7,0 e 4,0.

Concentração inicial de P	Concentração final de P pH 4,0	Concentração final de P pH 7,0
20 mg L ⁻¹	5,9 mg L ⁻¹	6,3 mg L ⁻¹

4. CONCLUSÕES

A rota hidrometalúrgica empregada no presente trabalho foi efetiva para a síntese de nano e micro cristais de ferrita a partir de um concentrado de pirita obtido a partir de um rejeito de carvão. A síntese do óxido magnético proporcionou uma recuperação de 34,9% do ferro presente no lixiviado. O material apresentou uma distribuição granulométrica entre 0,1 e 25 μm com valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} de 0,67, 5,66 e 20,8 μm , respectivamente. O valor da área superficial foi de 35,6 m² g⁻¹ e ponto isoelétrico determinado em pH 9,5. Em termos de composição mineralógica, as fases cristalinas identificadas foram Fe_3O_4 e $ZnFe_2O_4$. O material apresentou uma boa capacidade de adsorção de fosfato em pH neutro, favorecido entre interação eletrostática as partículas de ferrita (positivas) e os ânions PO_4^{3-} . As propriedades magnéticas da ferrita permitem a fácil remoção das partículas do meio aquoso com um magneto.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Processos 484413/2011-2 e 449833/2014-3), CAPES e UFRGS pelos recursos financeiros e bolsas concedidas para o desenvolvimento do trabalho. Também agradecem à Carbonífera do Cambuí S/A por fornecer uma amostra do concentrado de pirita.

6. REFERÊNCIAS

- Ajmal, Z., Muhmood, A., Usman, M., Kizito, S., Lu, J., Dong, R., Wu, S. Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: Adsorption, desorption and regeneration characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science* 2018; (528); 145-155.
- Amaral Filho, J.R.; Schneider, I.A.H.; Brum, I.A.S.; Sampaio, C.H.; Miltzarek, G.; Schneider, C.H. Caracterização de um depósito de rejeitos para o gerenciamento integrado dos resíduos de mineração na região carbonífera de Santa Catarina, Brasil. *Revista Escola de Minas*, v. 66, n. 3, p. 347-353, 2013.
- Kodama, R. H.; Berlowitz, A. E.; McNiff, E. J.; Foner, S., Surface spin disorder in NiFe₂O₄ nanoparticles. *Physical Review Letters* 1966, (77), 394-397.
- Jia, Z.; Qin, Q.; Liu, J.; Shi, H.; Zhang, X.; Hu, R.; Li, S.; Zhu, R. Superlattices Microstructures 2015; (82); 174-187.
- Laurent S, Forge D, Port M, Roch A, Robic C, Elst LV, et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Review* 2008; (108); 2064–2010.
- Lopes, F. A. Produção de cristais de magnetita a partir da melanterita obtida através da lixiviação de um concentrado de pirita da mineração de carvão. XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Poços de Caldas-MG, 18 a 22 de Outubro 2015
- Lopes, F. A. Produção Hidrometalúrgica de Óxidos Magnéticos a Partir de Concentrado de Pirita Proveniente de Rejeitos da Mineração de Carvão. 2017. [Tese de Doutorado]. Escola de Engenharia de Porto Alegre da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre; 2017.
- Murphy, J.; Riley, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 1962; (27); 31-36.
- Naidu, G.; Ryu, S.; Thiruvengkatachari, R.; Choi, Y.; Jeong, S.; Vigneswaran, S. A critical review on remediation, reuse, and resource recovery from acid mine drainage. *Environmental Pollution* 2019; (247); 1110-1124.
- Nikolic AS, Boskovic M, Spasojevic V, Jancar B, Antic B. Magnetite/Mn-ferrite nanocomposite with improved magnetic properties. *Materials Letters* 2014; (120); 864–86.
- Silva, R.A.; Castro, C.D.; Vigânico, E.M.; Petter, C.O.; Schneider, I.A.H. Selective precipitation/UV production of magnetite particles obtained from the iron recovered from acid mine drainage. *Minerals Engineering* 2012; (29), 22-27.
- Simate G.S., Ndlovu S. Acid mine drainage: challenges and opportunities. *Journal of Environment Chemical Engineering* 2014; (2); 1785-1803.
- Tu, Y-J.; You, C-F. Phosphorus adsorption onto green synthesized nano-bimetal ferrites: Equilibrium, kinetic and thermodynamic investigation. *Chemical Engineering Journal*, 2014; (251); 285-292.
- Tu, Y-J.; You, C-F; Chang, C-K.; Chen, M-H. Application of magnetic nano-particles for phosphorus removal/recovery in aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2015; (46); 148-154.
- Vigânico E M. Protótipo em Escala Piloto para Produção de Sulfato Ferroso a Partir de Concentrado de Pirita da Mineração de Carvão. 2014. [Tese de Doutorado]. Escola de Engenharia de Porto Alegre da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre; 2014.
- Wei, X. Viadeiro, Jr, RC. Synthesis of magnetite nanoparticles with ferric iron recovered from acid mine drainage: implications for environmental engineering. *Colloids and Surfaces, A, Physicochem. Eng. Aspects* 2007; (294); 280-286.