



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ  
PRO-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO  
TECNOLÓGICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA MAGNETITA OBTIDA A  
PARTIR DE REJEITO DE BAUXITA DA MINA DE JURUTI,  
PARÁ, BRASIL**

**MÁRCIO ANTÔNIO DE ALCÂNTARA ABREU**

**Santarém, Pará  
Maio, 2017**

**MÁRCIO ANTÔNIO DE ALCÂNTARA ABREU**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA MAGNETITA OBTIDA A  
PARTIR DE REJEITO DE BAUXITA DA MINA DE JURUTI,  
PARÁ, BRASIL**

**ORIENTADOR: PROF. DR. MANOEL ROBERVAL PIMENTEL SANTOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Oeste do Pará - UFOPA, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Recursos Naturais da Amazônia, junto ao Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Recursos Naturais da Amazônia.

Área de concentração: Estudos e manejos dos ecossistemas amazônicos

**Santarém, Maio, 2017**

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA MAGNETITA OBTIDA A PARTIR DE REJEITO DE BAUXITA DA MINA DE JURUTI, PARÁ, BRASIL**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Recursos Naturais da Amazônia, Área de Concentração: Estudos e manejos dos ecossistemas amazônicos. Aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Recursos Naturais da Amazônia, nível de mestrado, da Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA em 29 de Maio de 2017.

Prof. Dr. Troy Patrick Beldini – UFOPA  
Coordenador do PRGNA

Apresentada à Comissão Examinadora, integrada pelos Professores:

---

Examinador 01

Prof. Dr. Alex Júnior de Freitas Cabral – UFOPA

---

Examinador 02

Prof. Dr. Bernhard Gregor Peregovich – UFOPA

---

Examinador 03

Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra – UFC

---

Orientador

Prof. Dr. Manoel Roberval Pimentel Santos – UFOPA

**Santarém, Maio, 2017**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E  
TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO  
DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - CAMPUS RONDON - UFOPA

***BIBLIOTECÁRIA RESPONSÁVEL: Nome***

ANTÔNIO DE ALCÂNTARA ABREU, MÁRCIO.

75 páginas.

Bibliografia.

Dissertação. Universidade Federal do Oeste do Pará, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Manoel Roberval Pimentel dos Santos.

1. Minérios 2. Impacto Ambiental 3. Óxido Magnético

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às pessoas que sempre estiveram ao meu lado me apoiando, mesmo nos momentos mais difíceis de minha vida.

Meus pais

Juliana Neide de Alcântara e Paulo Moacir Gomes da Silva

Meus irmãos

Marcelo Danilo de Alcântara

Maurício Patrick de Alcântara da Silva

Minha esposa

Liviane Silva Lopes

Minha filha

Maria Clara Silva de Alcântara

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo!

Aos meus pais, Juliana Neide de Alcântara e Paulo Moacir Gomes da Silva, pelo amor, pela orientação moral e, principalmente, por me oportunizar estudar durante toda a graduação o que me possibilitou chegar até aqui, sempre me apoiando com todas suas forças e carinho.

Aos meus irmãos Marcelo e Maurício pela paciência e compreensão.

Ao orientador e amigo, professor Dr. Manoel Roberval Pimentel Santos, por ter acreditado em mim em todo momento, pela orientação e apoio nesse trabalho, pelas bibliografias e por me oferecer a oportunidade dos primeiros passos na caminhada pela ciência de materiais na graduação e agora no mestrado.

Aos colegas da UFOPA, Igor do laboratório de Gestão Ambiental por ter me oportunizado trabalhar em seu espaço laboral, Milla do laboratório de Química II por ter emprestado alguns acessórios e vidrarias quando precisei, Helen do laboratório de Química I pela boa companhia durante as atividades de laboratório, Eduardo do laboratório de materiais pela ajuda na realização das medidas de DRX, Prof<sup>a</sup>. Dra. Lenise Vargas por ter disponibilizado o laboratório de Química I para que eu pudesse realizar alguns dos meus experimentos, Prof. Dr. Bruno Apollo pelas boas conversas e orientações e a Prof<sup>a</sup> Msc. Querem Hapuque pela realização do refinamento Rietveld de uma das amostras obtidas.

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

A todos, que aqui não foram relacionados com o nome, mas que participaram da realização desse trabalho, por favor, recebam os meus mais sinceros agradecimentos!

## EPÍGRAFE

**“Você não sabe o quanto eu caminhei  
Pra chegar até aqui  
Percorri milhas e milhas antes de dormir  
Eu nem cochilei  
Os mais belos montes escalei  
Nas noites escuras de frio chorei, ei, ei, ei  
Ei, ei, ei, ei, ei, ei, ei**

**A vida ensina e o tempo traz o tom  
Pra nascer uma canção  
Com a fé do dia a dia encontro a solução  
Encontro a solução”**

A estrada – Cidade Negra  
Da Gama / Toni Garrido

ABREU, Márcio. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA MAGNETITA OBTIDA A PARTIR DE REJEITO DE BAUXITA DA MINA DE JURUTI, PARÁ, BRASIL.** 2017. 70 páginas. Dissertação de Mestrado em Recursos Naturais da Amazônia. Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, Santarém, 2017.

## RESUMO

Esta pesquisa apresenta um estudo sobre o aproveitamento do rejeito inorgânico e sólido de bauxita oriundo da exploração deste minério na cidade de Juruti no estado do Pará. O material foi empregado como composto base para a produção de uma Ferrita com magnetismo espontâneo, a Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), mediante rota química. O rejeito de bauxita tem em sua composição aproximadamente 62% de Hematita, a qual pode ser transformada para a Magnetita e possibilitar uma aplicação para esse rejeito que é descartado nas bacias de rejeito da mineradora, causando riscos ambientais. O aproveitamento desse rejeito na síntese da Magnetita representa uma proposta a ser somada aos esforços para solucionar essa questão ambiental. O processo de síntese iniciou com um tratamento com ácido clorídrico (HCl), o qual foi capaz de agregar o Fe III na forma de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), o material obtido foi seco a 80 °C por 48 horas. Em seguida, utilizou-se o Hidróxido de Amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e Acetato de Amônio ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) para a obtenção do Hidróxido Acetato de Ferro (HAF), através de agitação magnética e secagem a temperatura de 80 °C por 12 horas. A última etapa consistiu no tratamento térmico em temperatura de 600 °C sob fluxo de gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) por 2 horas com vazão constante de 2 L/min. Com essa rota de síntese, a partir do rejeito de bauxita, foi obtida uma amostra contendo três fases cristalinas distintas: Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e Anatásio ( $\text{TiO}_2$ ). As amostras foram caracterizadas por Difração de raios X e Espectroscopia de infravermelho. A pesquisa realizada foi capaz de determinar uma rota química para a obtenção da Magnetita em escala de laboratório, o que gera a possibilidade de aproveitamento do rejeito em escala industrial.

Palavras-chave: Minérios, Impacto Ambiental, Óxido Magnético

ABREU, Márcio. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA MAGNETITA OBTIDA A PARTIR DE REJEITO DE BAUXITA DA MINA DE JURUTI, PARÁ, BRASIL.** 2017. 75 páginas. Dissertação de Mestrado em Recursos Naturais da Amazônia. Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, Santarém, 2017.

## ABSTRACT

This research presents a study on the use of solid and inorganic bauxite tailings from the exploration of this ore in the city of Juruti in the state of Pará. The material was used as the basis for the production of a Ferrite with a spontaneous magnetism, Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), through the development of a chemical route. The bauxite tailings has about 62% of hematite, which can be converted to a magnetite and allows an application for this waste that is discarded in the mine tailings basins, causing environmental risks. The use of this residue in the synthesis of Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) represents a proposal to be added to the efforts to solve this environmental issue. The synthesis process started with a treatment with hydrochloric acid (HCl), which was able to aggregate Fe III as ferric chloride ( $\text{FeCl}_3$ ), the material obtained was dried at 80 °C for 48 hours. Then, ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) and ammonium acetate ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) were used to obtain the iron acetate hydroxide (IAH), by magnetic stirring and drying at 80 °C for 12 hours. The last step consisted in the thermal treatment at 600 °C under nitrogen gas flow ( $\text{N}_2$ ) for 2 hours with a constant flow rate of 2 L/min. With this route of synthesis, from bauxite tailings, a sample containing three distinct crystalline phases was obtained: Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and Anatase ( $\text{TiO}_2$ ). The samples were characterized by X-ray diffraction and Infrared spectroscopy. The research was able to determine a chemical route to obtain Magnetite in a laboratory scale, which generates the possibility of exploitation of the tailings on an industrial scale.

Key-Words: Ore, Environmental impact, Magnetic Oxide.

# SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>XI</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>XIV</b>
<b>1. APRESENTAÇÃO.....</b>	<b>01</b>
<b>1.1 Introdução geral .....</b>	<b>01</b>
<b>1.2 Objetivos.....</b>	<b>05</b>
1.2.1 Objetivo geral .....	05
1.2.2 Objetivos específicos .....	05
<b>1.3 Relevância do estudo .....</b>	<b>05</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>08</b>
<b>2.1 Materiais cristalinos.....</b>	<b>08</b>
<b>2.2 Óxidos de ferro.....</b>	<b>10</b>
2.2.1 Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).....	11
2.2.2 Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).....	12
2.2.3 Goethita ( $\text{FeOOH}$ ) .....	12
2.2.4 Um tipo especial de óxidos de ferro: Ferritas.....	13
2.2.5 Ferritas: estrutura cristalina e importância em aplicações .....	13
2.2.6 Principais rotas de síntese para obtenção da Magnetita .....	15
<b>2.3 Difração de raios X.....</b>	<b>15</b>
2.3.1 A geração de raios X.....	16
2.3.2 Princípios da difração de raios X .....	18
2.3.3 Fatores interferentes na intensidade, posição e perfil dos picos.....	20
2.3.4 Análise qualitativa por Difração de raios X .....	24

2.3.5 O método Rietveld.....	27
<b>2.4 Espectroscopia de infravermelho .....</b>	<b>28</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>31</b>
3.1 Amostras estudadas.....	31
3.1.1 Amostras do rejeito de bauxita e condições de coleta .....	31
3.2 Tratamento ácido do rejeito para obtenção do FeCl <sub>3</sub> .....	32
3.3 Síntese da Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) através do precursor Hidróxido Acetato de Ferro (HAF) .....	35
3.4 Difração de raios X.....	39
3.5 Espectroscopia de infravermelho .....	39
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>40</b>
<b>4.1 Difração de raios X.....</b>	<b>40</b>
4.1.1 Difração de raios X do rejeito .....	40
4.1.2 Difração de raios X do precursor Hidróxido Acetato de Ferro (HAF) .....	41
4.1.3 Difração de raios X das amostras AR400, AR500 e AR600 .....	42
4.1.4 Refinamento Rietveld .....	46
<b>4.2 Espectroscopia de infravermelho .....</b>	<b>47</b>
4.2.1 Infravermelho do rejeito.....	47
4.2.2 Infravermelho do precursor Hidróxido Acetato de Ferro (HAF) .....	48
4.2.3 Infravermelho das amostras AR400, AR500 e AR600 .....	49
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>53</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Localização do município de Juruti.....	01
<b>Figura 2</b> – Difrátogramas das 6 (seis) amostras do rejeito coletadas e estudadas por Ferreira (2015) .....	03
<b>Figura 3</b> – Célula unitária de NaCl, as esferas maiores representam átomos de Cloro e as menores átomos de Sódio.....	08
<b>Figura 4</b> – Células unitárias dos arranjos cristalinos de Bravais .....	10
<b>Figura 5</b> – Célula unitária da Magnetita, as esferas na cor azul, vermelha e amarela, representam átomos de oxigênio, íons de Fe II e íons de Fe II e III respectivamente.....	11
<b>Figura 6</b> – Estrutura hexagonal da célula unitária da Hematita. As esferas em azul e vermelhas representam átomos de oxigênio e ferro III, respectivamente .....	12
<b>Figura 7</b> – Representação da célula unitária da Goethita. As esferas de cor vermelha e amarela representam átomos de oxigênio e Fe III, respectivamente ..	12
<b>Figura 8</b> – Produção de raios X.....	16
<b>Figura 9</b> – Espectros de raios X mostrando a radiação específica e contínua para o molibdênio a 35 kv (A e B). Alinhado ao lado direito da parte B estão as bandas $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ referentes a linha $K_{\alpha}$ .....	17
<b>Figura 10</b> – Espalhamento dos raios X a nível atômico .....	18
<b>Figura 11</b> – Difração de raios X nos planos cristalinos .....	19
<b>Figura 12</b> – Estrutura cristalina do NaCl mostrando o arranjo regular dos íons $\text{Na}^{+1}$ e $\text{Cl}^{-1}$ . À direita cristais de NaCl, cuja morfologia está relacionada ao arranjo da estrutura de sua célula unitária à esquerda .....	20
<b>Figura 13</b> – Padrão de difração (difratograma) do pó de NaCl .....	20
<b>Figura 14</b> – Identificação da provável fase cristalográfica do Quartzo através do programa High Score Plus versão 3.0.4 da PANalytical B.V .....	25

<b>Figura 15</b> – Ficha cristalográfica referente a fase cristalina do Quartzo (A início e B final da ficha).....	27
<b>Figura 16</b> – Os átomos de hidrogênio e cloro se movem para frente e para trás, alternadamente. O movimento do hidrogênio é muito maior que o do cloro, porque H tem massa muito menor que Cl .....	29
<b>Figura 17</b> – Espectro de infravermelho da butanona .....	30
<b>Figura 18</b> – Procedimento de banho maria no tratamento ácido do rejeito .....	34
<b>Figura 19</b> – Estufa utilizada no processo de secagem.....	34
<b>Figura 20</b> – Esquema do tratamento ácido do rejeito .....	35
<b>Figura 21</b> – Esquema da rota para a produção do HAF .....	37
<b>Figura 22</b> – Preparação do HAF para a produção da Magnetita.....	37
<b>Figura 23</b> – Esquema gráfico das rampas e patamares de temperatura. $T_a$ representa a temperatura ambiente; I e III as rampas de temperatura utilizadas; II e IV representam os patamares utilizados, onde IV representa o patamar da temperatura de síntese (400, 500, 600 °C) e V representa a rampa de resfriamento .....	38
<b>Figura 24</b> – Esquema do tratamento térmico do HAF para a produção da Magnetita .....	39
<b>Figura 25</b> – Difratograma do rejeito de bauxita.....	40
<b>Figura 26</b> – Difratograma do HAF obtido a partir do rejeito de bauxita .....	41
<b>Figura 27</b> – Difratograma do HAF e identificação das fases cristalinas .....	42
<b>Figura 28</b> – Difratogramas das amostras AR400, AR500 e AR600 .....	43
<b>Figura 29</b> – Em laranja, picos identificados na amostra AR600. Em azul, picos referentes à fase da Magnetita identificada na amostra, e em verde e cinza picos referentes a fase Hematita e do Anatásio, respectivamente.....	45
<b>Figura 30</b> – Refinamento da amostra AR600 através do programa GSAS .....	46
<b>Figura 31</b> – Espectro de infravermelho do rejeito de bauxita .....	47
<b>Figura 32</b> – Espectro de infravermelho do HAF .....	48

<b>Figura 33</b> – Espectros de infravermelho das amostras AR400, AR500 e AR600 com identificação das principais bandas de absorção.....	49
--	----

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Principais óxidos presentes no rejeito de bauxita de Juruti segundo Ferreira (2015). Os resultados encontram-se em porcentagem mássica.....	04
<b>Tabela 2</b> – Principais acidentes com barragem de rejeitos de bauxita no Brasil .....	07
<b>Tabela 3</b> – Parâmetros de rede e ângulos dos sete sistemas cristalinos de Bravais	09
<b>Tabela 4</b> – Possíveis rotas de síntese da Magnetita .....	15
<b>Tabela 5</b> – Cronograma de amostragem .....	32
<b>Tabela 6</b> – Tabela de oxidação.....	33
<b>Tabela 7</b> – Amostras sintetizadas e as respectivas nomenclaturas adotadas no trabalho .....	36
<b>Tabela 8</b> – Identificação dos padrões cristalográficos identificados na amostra AR600 .....	45
<b>Tabela 9</b> – Amostras com diferentes porções de Magnetita/Hematita e suas absorções características no infravermelho.....	51

# 1 APRESENTAÇÃO

## 1.1 Introdução geral

A bauxita é o principal minério da região Oeste do Pará, sendo explorado pela Mineração Rio do Norte (MRN) nas minas de Trombetas (Oriximiná) e pela *Aluminium Company of America* (ALCOA) na mina de Juruti (Juruti). De acordo com Sampaio (2002) a bauxita tem como principais constituintes: a Boehmita  $\text{AlO}(\text{OH})$ , mais comum na Europa; Diásporo  $\text{AlO}(\text{OH})$ , mais comum na Ásia e a Gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  comumente encontrada em regiões de Clima Tropical, como na América e na África. Esses minerais são conhecidos como oxi-hidróxidos de alumínio.

A mina de bauxita de Juruti está localizada a aproximadamente 60 km da sede do município e possui uma reserva que pode chegar a 700 milhões de toneladas métricas, apesar de apenas 180 milhões terem sido confirmadas pela ALCOA, o que já significa um dos maiores depósitos de bauxita de alta qualidade do mundo (SAMPAIO, 2001). A bauxita da jazida de Juruti está localizada numa profundidade de 2,5 m a 18,5 m, sendo um corpo mineral de origem sedimentar que tem, no máximo, 6 m de espessura (QUARESMA, 2009). A Figura 1 apresenta a localização do município de Juruti.

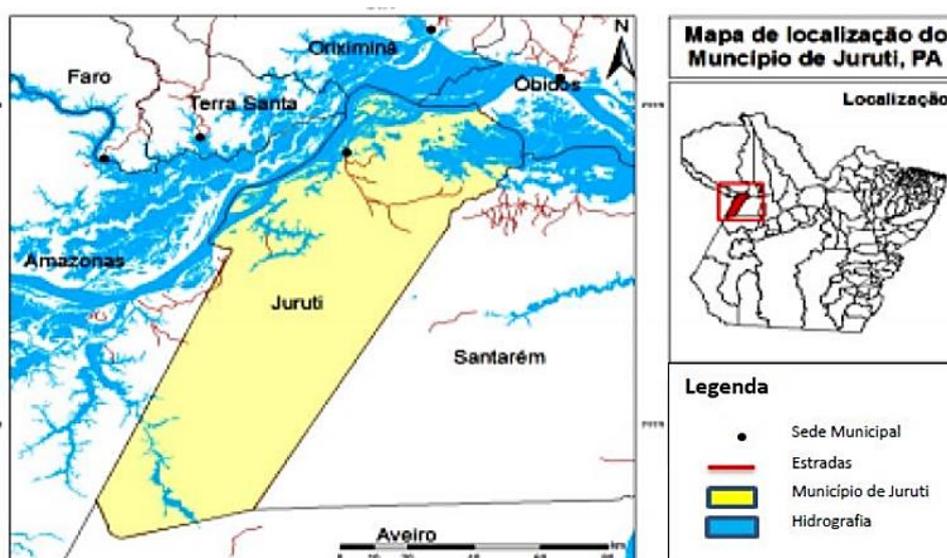


Figura 1 – Localização do município de Juruti. Fonte: FERREIRA, 2015.

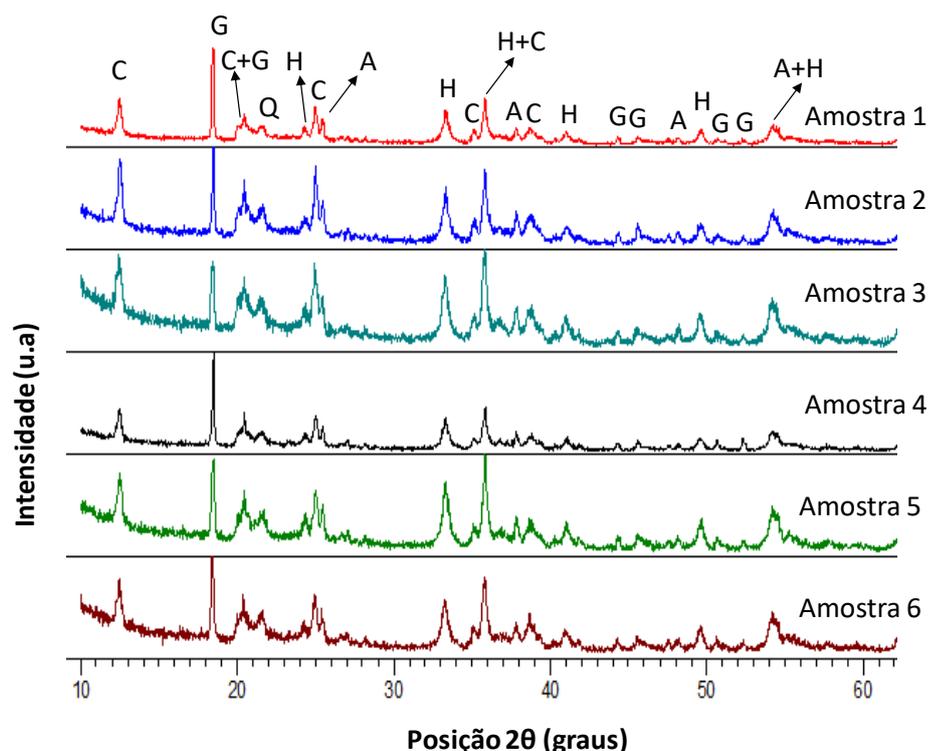
O rejeito da bauxita gerado na mina de Juruti não passa por qualquer análise ou tratamento antes de ser encaminhado para a bacia de rejeito onde fica depositado sem que haja um monitoramento mais preciso, além daqueles realizados na própria

estrutura da bacia de rejeito (SAMPAIO, 2001). Este rejeito diferencia-se do rejeito gerado através do processo Bayer (lama vermelha), processo utilizado pela maioria das mineradoras que exploram a bauxita na produção de alumina, a diferença está no fato do rejeito da mina de Juruti não receber qualquer processamento químico antes de ser despejado, portanto trata-se de um rejeito bruto, produto apenas de uma seleção granulométrica realizada pela empresa exploradora do minério na cidade de Juruti. Os materiais com granulometria inferior a 0,037 mm são os resíduos descartados na bacia de rejeito, portanto são os que neste trabalho considera-se rejeito de bauxita.

Apesar de não haver nenhum processo químico envolvido no beneficiamento da bauxita em Juruti, isso não garante que o rejeito gerado não ocasione algum tipo de impacto ambiental na região. Os rejeitos de bauxita do Projeto Trombetas, projeto executado pela Mineradora Rio do Norte – MRN na cidade de Trombetas também no estado do Pará, onde também não é utilizado qualquer processo químico, causaram alterações das características abióticas e da estrutura das comunidades de macroinvertebrados bentônicos do Lago Batata, lago localizado na referida cidade (ABAL, 2007).

O trabalho mais recente a respeito do rejeito gerado pela ALCOA na mina de Juruti foi realizado por Ferreira no ano de 2015, trata-se da caracterização tecnológica desse rejeito. O citado trabalho revela informações importantes que subsidiaram a pesquisa realizada nesta dissertação.

De acordo com Ferreira (2015) o rejeito da bauxita de Juruti é composto majoritariamente por 5 (cinco) fases cristalinas distintas, a saber: Gibbsita (G), Hematita (H), Caulinita (C), Anatásio (A) e Quartzo (Q) conforme mostra a identificação de fases por difração de raios X realizada pelo autor, Figura 2.



**Figura 2** – Difratomogramas das 6 (seis) amostras do rejeito coletadas e estudadas por Ferreira (2015).  
**Fonte:** FERREIRA, 2015.

Outra característica da composição do rejeito que chama a atenção é o percentual de óxido de ferro em forma de Hematita presente nesse resíduo. Em uma de suas análises semi-quantitativas através do método de fluorescência de raios X Ferreira (2015) revela que em média 62% da massa dos óxidos presentes na amostra do rejeito está em forma de Hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), indicando esse rejeito como uma excelente fonte de ferro III. A Tabela 1 mostra os resultados encontrados pelo autor.

**Tabela 1** – Principais óxidos presentes no rejeito de bauxita de Juruti segundo Ferreira (2015). Os resultados encontram-se em porcentagem mássica.

Óxido detectado	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Média
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	66,223	57,912	65,232	61,002	63,153	63,192	<b>62,786</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	13,747	16,816	14,931	16,175	14,725	14,523	<b>15,153</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11,762	16,374	12,646	14,664	14,250	14,438	<b>14,022</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	7,689	7,893	6,518	7,519	7,477	7,256	<b>7,392</b>
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,229	0,247	0,263	0,267	0,211	0,333	<b>0,258</b>
<b>CaO</b>	0,156	0,215	0,143	0,198	0,101	0,105	<b>0,153</b>
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,000	0,426	0,000	0,000	0,000	0,000	<b>0,071</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,087	0,000	0,054	0,101	0,083	0,000	<b>0,054</b>
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,000	0,117	0,124	0,000	0,000	0,000	<b>0,040</b>
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,107	0,000	0,089	0,000	0,000	0,000	<b>0,033</b>
<b>Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,141	<b>0,024</b>
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,000	0,000	0,000	0,074	0,000	0,000	<b>0,012</b>
<b>Cl</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	<b>0,002</b>
<b>Total</b>	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	<b>100,00</b>

Fonte: FERREIRA, 2015.

O aproveitamento desse rejeito na síntese da Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), óxido com magnetização espontânea, é a proposta desta pesquisa. Ademais, este aproveitamento significa a possibilidade de uma nova destinação ao resíduo que atualmente é descartado na bacia de rejeito, gerando impactos ambientais.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo geral

- Produzir Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a partir do rejeito da mina de Juruti-Pa.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver uma rota de síntese alternativa para produzir Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).
- Utilizar a Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) presente no rejeito como fonte de ferro III para a obtenção da Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).
- Caracterizar o rejeito e as amostras produzidas utilizando as técnicas de Difração de raios X e Espectroscopia de Infravermelho.

## 1.3 Relevância do estudo

O alumínio, metal extraído da bauxita, é o terceiro elemento metálico mais abundante presente na crosta terrestre e sua importância econômica é reflexo da alta comercialização e exploração desse metal por vários setores da indústria nacional e internacional (ANTUNES et al., 2011).

O Brasil possui a terceira maior reserva de bauxita do mundo, perdendo apenas para Guiné e Austrália. Suas reservas somam 3,4 bilhões de toneladas (10% das reservas mundiais) e sua produção anual é de 26 milhões de toneladas, produção esta que gera uma quantidade significativa de rejeito (MARTINES, 2009).

Os rejeitos gerados pelas indústrias mineradoras de bauxita, seja o rejeito conhecido como lama vermelha (originado do processo Bayer) ou os demais rejeitos onde inclui-se aí o rejeito gerado pela mina de Juruti, representam uma enorme quantidade de resíduos industriais que são armazenados em grandes cavidades terrestres denominadas bacias de rejeito, geralmente isoladas por uma barragem de contenção de rejeitos. O armazenamento desse material pode causar sérios impactos ambientais e requer uma grande área para sua disposição.

A definição jurídica de impacto ambiental no Brasil está expressa no art. 1º da Resolução 1 de 23.01.86 do CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, (BRASIL, 1986), nos seguintes termos: “*considera-se impacto ambiental qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultantes das atividades humanas, que*

*direta ou indiretamente, afetam-se: a saúde, a segurança e o bem estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e a qualidade dos recursos naturais*”. Diante da extensa e abrangente definição jurídica de impacto ambiental, não é difícil perceber que os rejeitos gerados pela mineração na mina de Juruti, de fato, contribuem para a geração de impactos ambientais, seja em pequena, média ou grande escala.

O desgaste natural, falhas estruturais na construção ou ainda a falta de manutenção adequada são fatores que reduzem a segurança e causam a redução significativa da vida útil de uma barragem de contenção de rejeito. No Brasil tem sido significativo o número de desastres ambientais ocorridos em barragem de rejeitos desde de 1986, alguns desses acidentes com vítimas fatais (MACHADO, 2007).

Os acidentes com barragens ocasionam danos não só ao meio ambiente da região onde se localiza a barragem, mas também podem impactar grandes áreas, como nos casos de contaminação de grandes extensões de cursos d'água que acabam por destruir completamente ecossistemas locais e regionais, a exemplo do acidente ocorrido na cidade de Mariana- MG no ano de 2015. A Tabela 2 apresenta alguns dos principais acidentes em barragem de rejeito ocorridos no Brasil e suas principais consequências.

**Tabela 2** – Principais acidentes com barragem de rejeitos de bauxita no Brasil.

<b>Ano</b>	<b>Barragem</b>	<b>Principais consequências</b>
1986	Fernandinho, Rio Acima	7 mortes
2001	Rio Verde	5 mortes
2003	Industrial de papel, Cataguases	Lixívia negra liberada. Interrupção de fornecimento de água
2006	Mineração Rio Pomba, Miraí	Vazamento de rejeitos de bauxita. Interrupção de fornecimento de água.
2007	Mineração Rio Pomba, Miraí	Vazamento de rejeitos de bauxita. Interrupção de fornecimento de água
2014	Herculano, Itabirito	3 mortes
2015	Fundão, Mariana	Vazamento de rejeitos de bauxita. 18 a 22 mortes

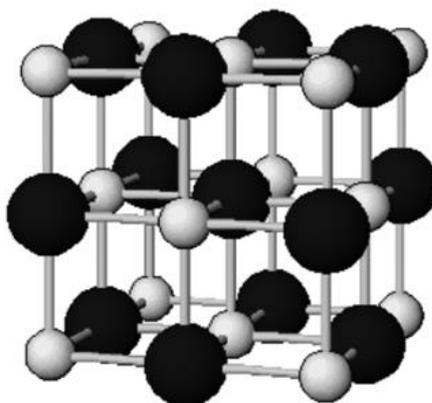
**Fonte:** Adaptada de AVILA, 2016.

Diante do exposto, o aproveitamento desses rejeitos na síntese de novos materiais de maior relevância econômica e científica mostra-se como uma alternativa que possibilita a sua reutilização na produção de um novo material de valor agregado. Além do mais, a possibilidade de uma nova destinação para tais resíduos mostra-se como uma opção de redirecionamento desse material que pode ser somada aos esforços para minimizar os impactos ambientais gerados por estes rejeitos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Materiais cristalinos

Materiais cristalinos são aqueles que apresentam um arranjo geométrico de seus átomos bem definido e repetitivo ao longo de grandes distâncias atômicas. A unidade repetitiva de átomos nos materiais cristalinos é denominada de célula unitária ou primitiva pelo fato de representarem a menor porção do cristal que ainda conserva as propriedades originais do mesmo. A estrutura de longe alcance formada por esses átomos e que se repete de forma periódica e tridimensional dá origem ao que se conhece por rede cristalina (CALLISTER, 2008). O sal de cozinha (NaCl) é um exemplo de material cristalino, pois apresenta todas as características descritas anteriormente. Na célula unitária do NaCl, os átomos de Sódio (Na) e Cloro (Cl) estão dispostos de forma que um átomo de sódio terá sempre átomos de cloro como vizinhos e vice-versa, essa estrutura está representada na Figura 3.



**Figura 3** – Célula unitária de NaCl, as esferas maiores representam átomos de Cloro e as menores, átomos de Sódio. **Fonte:** BLEICHER e SASAKI, 2000.

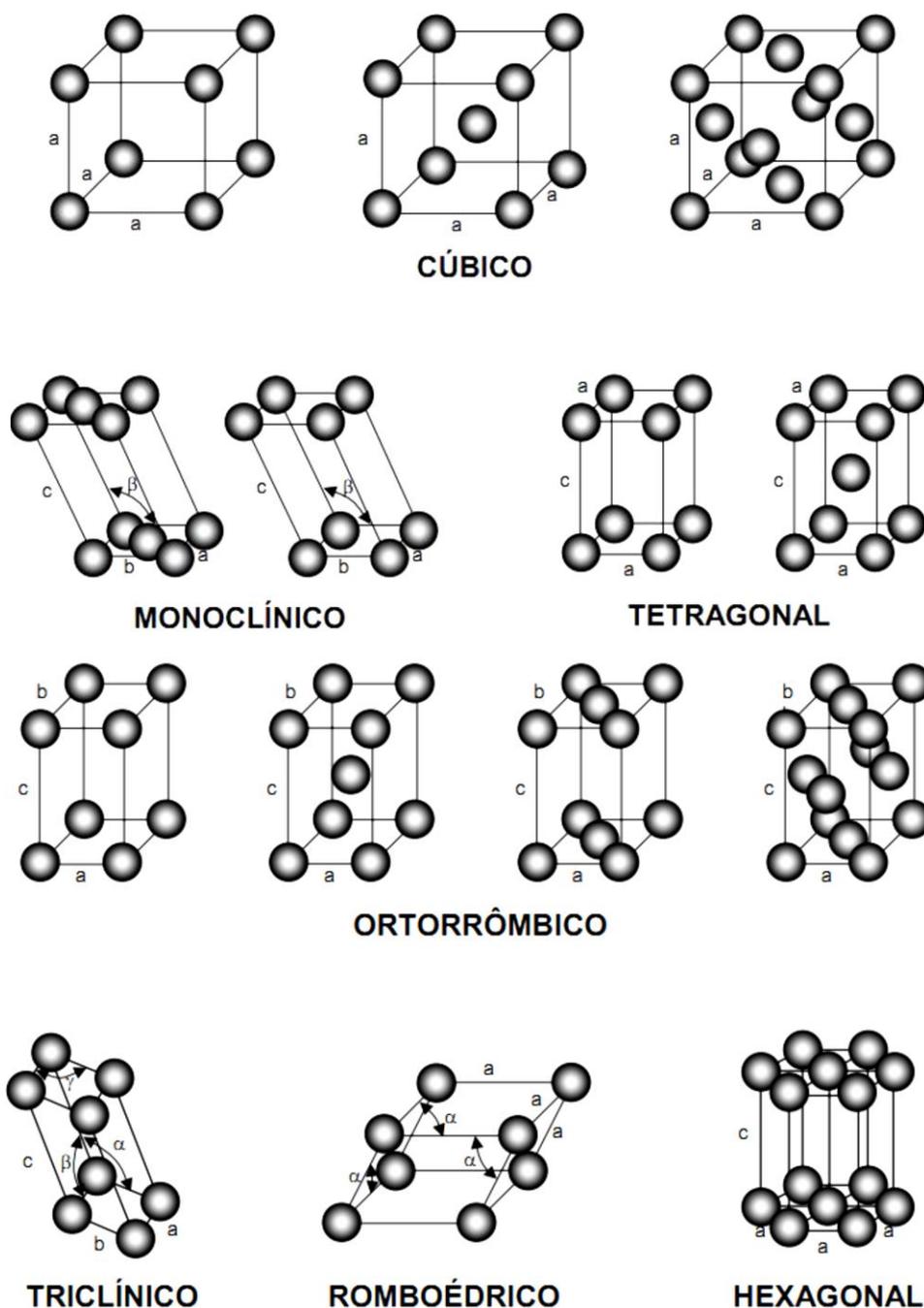
Pelo meio da atribuição de valores específicos associados a unidades de medidas nos eixos de referência da célula unitária, definidos como parâmetros de rede, e dos ângulos formados entre tais eixos, torna-se possível a existência de vários tipos de células unitárias. Em meados do século passado, o cientista francês A. Bravais propôs que o estudo das estruturas cristalinas poderia ser elaborado com a utilização de sete sistemas cristalinos básicos. Partindo desses sete sistemas cristalinos seria possível descrever 14 células unitárias, as quais englobariam qualquer tipo de estrutura cristalina conhecida.

Na Tabela 3 são mostradas as principais características desses arranjos no que se refere aos parâmetros de rede e ângulos formados entre os eixos. Na Figura 4 são apresentadas as células unitárias de Bravais.

**Tabela 3** – Parâmetro de rede e ângulos dos sete sistemas cristalinos de Bravais.

<b>Sistemas</b>	<b>Eixos</b>	<b>Ângulos entre os eixos</b>
Cúbico	$a=b=c$	Todos os ângulos = $90^\circ$
Tetragonal	$a=b \neq c$	Todos os ângulos = $90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	Todos os ângulos = $90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	2 ângulos = $90^\circ$ e 1 ângulo $\neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	Todos ângulos diferentes e nenhum igual a $90^\circ$
Hexagonal	$a=b \neq c$	2 ângulos = $90^\circ$ e 1 ângulo = $120^\circ$
Romboédrico	$a=b=c$	Todos os ângulos iguais, mas diferentes de $90^\circ$

**Fonte:** Adaptada de CALLISTER, 2008.



**Figura 4** – Células unitárias dos arranjos cristalinos de Bravais. **Fonte:** CALLISTER, 2008.

## 2.2 Óxidos de ferro

Os materiais inorgânicos mais estudados são os óxidos de metais devido suas propriedades físicas (elétricas, magnéticas, ópticas, estruturais, etc.). Óxidos de ferro são os mais intensamente utilizados devido suas multi-aplicações em processo de catálise; como sensores; materiais magnéticos e biotecnologia (CARNEIRO, 2012). Esses materiais ainda encontram diversas aplicações na Nanociência e Nanotecnologia (FERREIRA e RANGEL, 2009).

A obtenção de óxidos em diferentes tamanhos e morfologias é um fator interessante porque esses parâmetros definem suas propriedades físicas (CARNEIRO, 2012), este aspecto é principalmente relevante em óxidos de ferro que, por exemplo, podem ter suas propriedades magnéticas modificadas.

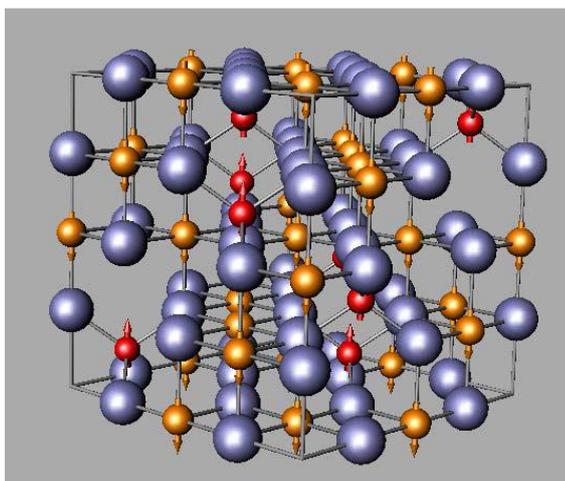
A síntese de óxidos constituídos de mais de um elemento metálico também merece destaque pois apresenta-se como uma alternativa quando se busca novas propriedades, este é o caso das Ferritas que têm como característica propriedades magnéticas significativas.

O alinhamento de características como tamanho, morfologia e o sinergismo entre os elementos que compõem um material torna-se de fundamental importância quando se deseja obter um novo material que possua uma determinada característica física peculiar para fins de aplicação, ou não. Alguns dos principais óxidos de ferro são listados a seguir.

### 2.2.1 Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

A Magnetita é o óxido de ferro comumente encontrado em rochas do tipo ígneas e sedimentares, no entanto é rara a sua ocorrência na forma pura. As propriedades físicas, elétricas e magnéticas, atribuídas à Magnetita são originadas de suas propriedades químicas e morfológicas, estequiométricas e de tamanho da partícula (PARDAVI-HORVATH, 2000).

A Magnetita apresenta um sistema de cristalização cúbico do tipo espinélio invertido como apresentado na Figura 5. Uma de suas principais características é possuir íons de Fe II e Fe III em sua célula unitária.

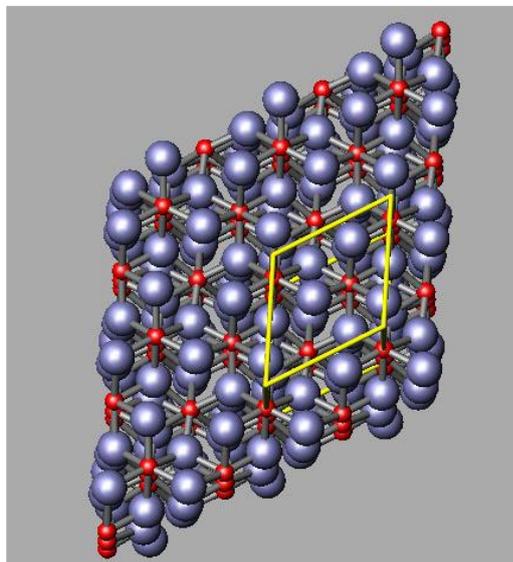


**Figura 5** – Célula unitária da Magnetita, as esferas na cor azul, vermelha e amarela, representam átomos de oxigênio, íons de Fe II e íons de Fe II e III respectivamente.

**Fonte:** MAGALHÃES, 2008.

### 2.2.2 Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

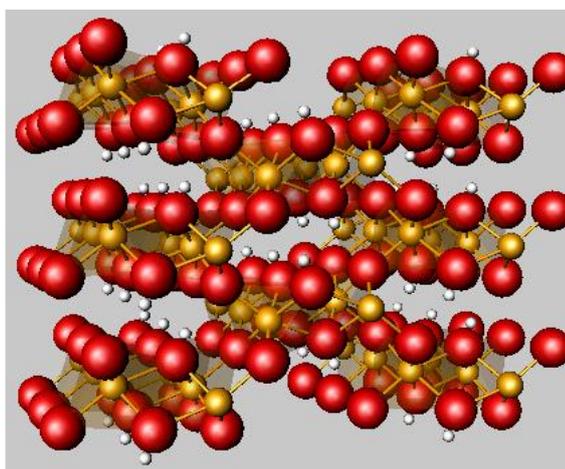
A fórmula molecular da Hematita é a mesma da Maghemita, a diferença está na sua estrutura cristalina hexagonal. A Hematita possui uma estrutura cristalina estável, e pode ser obtida a partir de tratamento térmico da Maghemita, que transforma a estrutura cúbica em hexagonal (MAGALHÃES, 2008). A Figura 6 representa a célula unitária da Hematita.



**Figura 6** – Estrutura hexagonal da célula unitária da Hematita. As esferas azuis e vermelhas representam átomos de oxigênio e ferro III, respectivamente. **Fonte:** MAGALHÃES, 2008.

### 2.2.3 Goethita ( $\text{FeOOH}$ )

A Goethita possui uma estrutura cristalina do tipo ortorrômbica, é termicamente estável, mas, quando aquecida a temperaturas superiores a 200 °C, sofre desidroxilação formando Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). A Figura 7 apresenta a célula unitária da Goethita.



**Figura 7** – Representação da célula unitária da Goethita. As esferas de cor vermelha e amarela representam átomos de oxigênio e Fe III, respectivamente. **Fonte:** MAGALHÃES, 2008.

### 2.2.4 Um tipo especial de óxidos de ferro: Ferritas

As Ferritas são compostos de óxidos de ferro com características magnéticas e que possuem constituição química e organização cristalina variada. As Ferritas destacam-se pela sua possibilidade de aplicação em campos como o de altas frequências (acima de 200 kHz), característica atribuída à sua alta resistividade elétrica (LIMA, 2014). Ferritas ainda possuem características como baixo custo, resistência térmica e resistência a corrosão (CAMILO, 2006).

De forma genérica as Ferritas são representadas pela fórmula química geral, conforme a Fórmula 1:



em que M representa um cátion metálico de valência k e, m e n representam números inteiros (MACHADO, 2008).

A Magnetita é um tipo especial de ferrita, é uma ferrita ferrosa, ou seja, na Fórmula 1, M é substituído pelo cátion metálico  $Fe^{2+}$ , chegando à fórmula molecular  $Fe_3O_4$ .

### 2.2.5 Ferritas: estrutura cristalina e importância em aplicações

A característica magnética das Ferritas provém da sua estrutura iônica, ou seja, dos íons magnéticos presentes na sua estrutura cristalina. O estudo do subgrupo das Ferritas com estrutura do tipo espinélio é de grande interesse devido as suas propriedades físicas, tais como ópticas e elétricas. Nesse tipo de estrutura os íons estão presentes tanto em sítios tetraédricos quanto em sítios octaédricos (COSTA et al., 2011).

As Ferritas, por serem ferrimagnéticas, exibem um amplo campo de aplicação em materiais elétricos e eletrônicos, proporcionado pelas suas propriedades elétricas e magnéticas, sendo utilizadas em cabeçotes de gravação de fitas magnéticas, transmissores de microondas, sensores, núcleos de transformadores, isolantes, entre outros (MELLO, 2008).

Do ponto de vista cristalino a Ferrita Magnetita ( $Fe_3O_4$ ) possui a estrutura do tipo espinélio invertido, a qual é formada pelo empilhamento de camadas de átomos de oxigênio em um empacotamento cúbico de faces centradas. Quimicamente as

Ferritas do tipo espinélio são representadas pela fórmula  $MFe_2O_4$  ou  $MO \times Fe_2O_3$ , nas quais M representa um metal de transição divalente, normalmente pertencente a um grupo de elementos associados ao Ferro ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ ) (LIMA, 2014 e MACHADO, 2008).

A disposição dos ânions oxigênicos na célula unitária do espinélio cria uma configuração de 96 sítios intersticiais, sendo 32 sítios octaédricos e 64 tetraédricos. Apesar de todos esses sítios estarem disponíveis, apenas 8 dos 64 sítios tetraédricos e 16 dos 32 sítios octaédricos são ocupados por cátions metálicos (SILVA et al., 2015).

Além do mais, as Ferritas também apresentam aplicações em outras áreas sendo bastante utilizadas em detectores de gás, em aplicações biomédicas e ambientais, dispositivos ópticos, eletrônica, estudos de catálise e produção de pigmentos (ANDRADE, 2012).

A exemplo de sua aplicação em detecção de gás, a utilização das Ferritas se deve a maior seletividade e estabilidade apresentada por estes materiais em relação aos óxidos semicondutores geralmente utilizados nesse processo. O uso das Ferritas tem por objetivo realizar a detecção de gases poluentes tóxicos, podendo ser utilizada no monitoramento do meio ambiente para a prevenção de riscos biológicos. Os gases que podem ser detectados por esses sensores incluem o monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, álcool etílico, sulfeto de hidrogênio, ácido propanoico, gás oxigênio, gás hidrogênio, gás cloro, amônia, butano, ácido acético, acetileno e gás liquefeito de petróleo (GADKARI et al., 2011).

No campo da catálise, as Ferritas do tipo espinélio são de grande importância por serem usadas na degradação fotocatalítica de poluentes e, em combinações com materiais semicondutores, usadas para melhorar a atividade fotocatalítica destes na faixa da luz visível (PENG et al., 2012). Outra característica importante presente nas Ferritas é a de possuir propriedades anticorrosivas. Pigmentos de Ferritas são utilizados em revestimentos de aços laminados e até mesmo em superfícies corroídas obtendo assim uma ação de proteção contra o intemperismo químico decorrente do meio ambiente, isso por que os pigmentos criam um ambiente alcalino na interface de revestimentos desse material (ABD EL-GHAFFAR et al., 2010). Na eletrônica as Ferritas se destacam por suas características condutoras e magnéticas, possuindo a melhor combinação disponível de materiais elétricos e magnéticos devido à flexibilização no ajuste de suas

propriedades (PARDAVI-HORVATH, 2000), em seu trabalho Pardavi-Horvath discute a aplicação de Ferritas na detecção de microondas.

Diante do exposto conclui-se que a capacidade de agregar íons metálicos de diferentes modos na estrutura cristalina de Ferritas, possibilitando sua dopagem e consequente alteração das suas propriedades físicas, é o principal fator responsável pelo grande interesse no estudo desses materiais.

### 2.2.6 Principais rotas de síntese para obtenção da Magnetita

A Tabela 4 apresenta as 4 (quatro) principais rotas de síntese da Magnetita segundo a literatura científica (SANTANA e RAMOS, 2008).

**Tabela 4** – Possíveis rotas de síntese da magnetita.

1 <sup>a</sup>	Hidrólise alcalina de solução de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), para gerar $\text{Fe}(\text{OH})_2$ seguida por aquecimento do produto a 100 °C (reação de Schikorr).
2 <sup>a</sup>	Redução de Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) a 400 °C em atmosfera de 5% $\text{H}_2$ e 95% de ar, saturada com vapor de água e livre de oxigênio.
3 <sup>a</sup>	Transformação redutiva em uma ampola lacrada de uma suspensão de Akaganeíta na presença de hidrazina em pH 9,5 - 11,5 a 100 °C.
4 <sup>a</sup>	Aquecimento de Hidróxido Acetato de Ferro (HAF) amorfo em atmosfera inerte de $\text{N}_2$ .

**Fonte:** SANTANA e RAMOS, 2008.

No presente trabalho optou-se por utilizar a 4<sup>a</sup> rota apresentada na tabela acima, o método do Hidróxido Acetato de Ferro (HAF). A escolha foi feita por questões de viabilidade de execução da pesquisa dentro da disponibilidade de equipamentos e infraestrutura que a universidade dispunha quando da realização deste estudo. A referida rota tem como material precursor o  $\text{FeCl}_3$  como fonte de ferro III. Contudo nesta pesquisa foi utilizado o rejeito de bauxita como material precursor a fim de se obter o referido composto ( $\text{FeCl}_3$ ) através de um tratamento ácido prévio.

## 2.3 Difração de raios X

A Difração de raios X é amplamente utilizada na caracterização de microestruturas de materiais cristalinos, porém diversas áreas do conhecimento também a utilizam, como é o caso da física, da engenharia e ciências de materiais,

engenharia química, de minas e a própria geociências. Nesta sessão serão abordados fundamentos da técnica de difração de raios X aplicados a caracterização de fases minerais relacionadas ao presente trabalho.

### 2.3.1 A geração de raios X

Raios X são ondas eletromagnéticas que por sua vez são compostas por um campo elétrico e outro magnético oscilantes entre se. Esses raios X compreendem uma faixa do espectro eletromagnético compreendido no intervalo de comprimento de onda de 0,1 a 700 Å. A técnica de análise de estruturas cristalinas por difração de raios X utiliza apenas uma pequena sub faixa de raios X compreendida entre 0,2 a 2,5 Å (KLUG e ALEXANDER, 1974).

As primeiras ondas de raios X estudadas foram criadas em tubos de vidro sob vácuo. Nesse experimento um filamento de tungstênio é utilizado como cátodo e é submetido a uma diferença de potencial suficiente para gerar uma corrente elétrica com um ânodo metálico (Cu, Cr, Co ou Fe, por exemplo) do lado oposto (ANTONIASSI, 2010). Ao ser atingindo o ânodo é aquecido pelo feixe de elétrons incidentes oriundos do cátodo ao mesmo tempo que emite ondas eletromagnéticas chamadas de radiação X.

O que de fato desencadeia a geração da radiação X é a colisão entre elétrons. Os elétrons acelerados emitidos pelo cátodo colidem com os presentes nos átomos que compõem o ânodo, como ilustrado na Figura 8 (I). O elétron do ânodo bombardeado é arrancado para fora da sua camada de origem (II), gerando um espaço vazio (vacância) que logo é preenchido pelo elétron mais energético da camada subsequente (III), nessa transição o elétron emite energia em forma de radiação X (fóton de raio X), raio X característico, ou seja, com energia específica. Nesse processo, adicionalmente, também são gerados raios X com energias não específicas que correspondem ao espectro contínuo de energia.

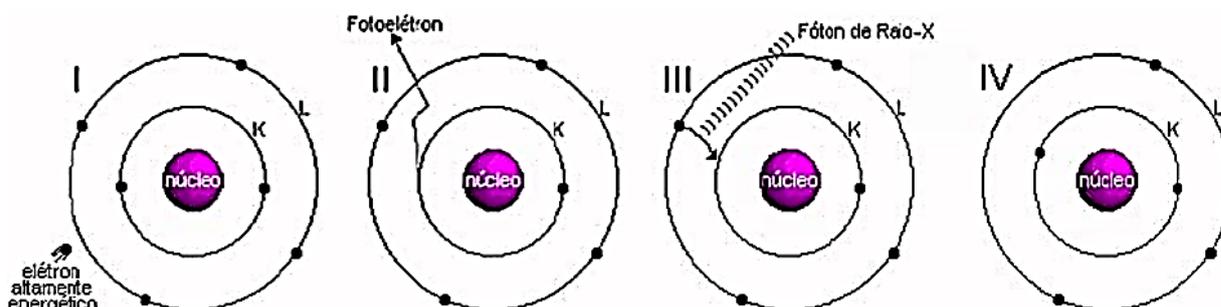
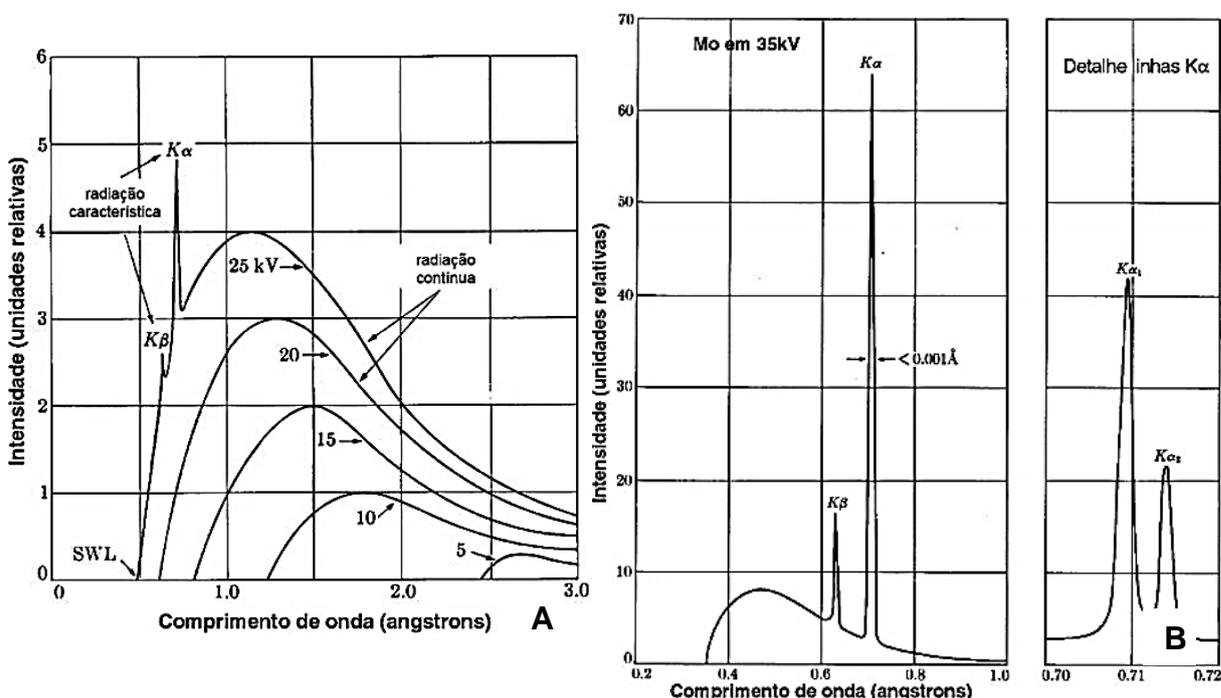


Figura 8 – Produção de raios X. Fonte: BLEICHER e SASAKI, 2000.

A radiação X emitida pelo ânodo é a radiação específica do material de que consiste o ânodo ( $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ , etc.), no entanto, por este estar contido em um tubo, a radiação X total emitida pelo aparato também consiste no espectro contínuo emitido pelo tubo empregado no experimento. A Figura 9 exemplifica graficamente este fato para o elemento molibdênio (Mo).



**Figura 9** – Espectros de raios X mostrando a radiação específica e contínua para o molibdênio a 35 kV (A e B). Alinhado ao lado direito da parte B estão as bandas  $K_{\alpha_1}$  e  $K_{\alpha_2}$  referentes a linha  $K_{\alpha}$ .

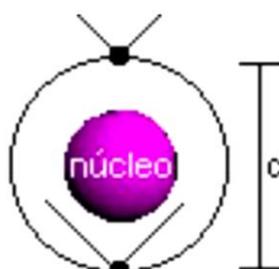
**Fonte:** Adaptado de CULLITY, 1978.

Nas análises por difração de raios X em cristais é comumente utilizada a radiação específica  $K_{\alpha}$ , sendo por tanto utilizada uma radiação do tipo monocromática. Há alguns métodos/aparatos para remoção da radiação  $K_{\beta}$  e também das radiações contínuas emitidas pelo tubo, dentre esses métodos/aparatos estão o emprego de filtros, a exemplo do filtro de Ni utilizado na absorção da radiação específica  $K_{\beta}$  do elemento cobre (Cu) (PAIVA-SANTOS e ANTONIO, 2003). Alguns softwares de análise atuais dispõem de uma ferramenta capaz de realizar a subtração da radiação  $K_{\beta}$  dos difratogramas obtidos da amostra, cabe ressaltar que trata-se da remoção via software, significando que houve a interação da radiação  $K_{\beta}$  com a amostra.

### 2.3.2 Princípios da difração de raios X

O fenômeno de difração dos raios X, só ocorre nas estruturas cristalinas porque estas possuem as distâncias entre átomos na ordem do comprimento de onda da radiação incidente, no caso, dos raios X.

Ao atingirem o material cristalino os raios X são espalhados e conseqüentemente difratados pela rede cristalina, esse processo pode ser analisado em diferentes níveis, sendo o mais elementar o espalhamento desses raios X a nível atômico, onde os elétrons dos átomos que formam o material são responsáveis pela instantânea absorção e reemissão da radiação incidente. A Figura 10 mostra a representação esquemática da incidência de duas ondas em fase em um átomo qualquer. Ao ser reemitida a radiação eletromagnética pode conter a mesma energia inicial, uma direção bem definida e ainda a mesma fase, nesse caso o espalhamento é dito coerente e a colisão elástica.



**Figura 10** – Espalhamento dos raios X a nível atômico. **Fonte:** BLEICHER e SASAKI, 2000.

No entanto, o contrário também pode ocorrer, a radiação reemitida pode não possuir uma direção específica e não manter a mesma fase e a mesma energia em relação à radiação incidente. Neste caso, esse fenômeno recebe o nome de Efeito Compton, o espalhamento é dito incoerente e a colisão inelástica. Todavia a diferença entre a energia da radiação emitida e a espalhada é absorvida pelo material e transforma-se em energia calorífica, ou seja, tem-se uma maior vibração das moléculas que constituem material.

Os picos de difração ocorrem quando se tem a reemissão de duas ou mais ondas com a mesma fase, direção e energia, ou seja, quando há uma interferência construtiva de duas ou mais ondas difratadas.

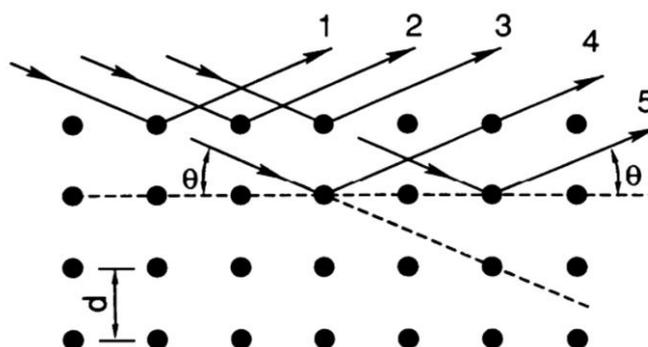
No entanto os picos de difração detectados pelo equipamento responsável por realizar as medidas (difratômetro de raios X), estão no nível de planos cristalinos, e a condição para que ocorra esta interferência construtiva é dada pela Equação 1,

conhecida por Lei de Bragg, a Figura 11 mostra o esquema da radiação X incidindo em um plano cristalino qualquer.

$$n\lambda = 2d \text{ Seno } \theta$$

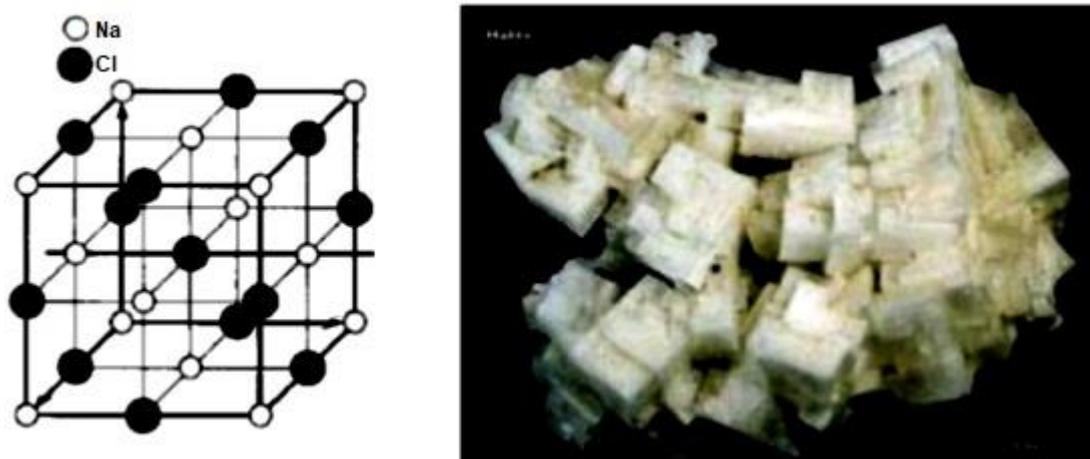
Equação 1

Onde  $n$  é um número real inteiro,  $\lambda$  é o comprimento da onda reemitida,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência da radiação.

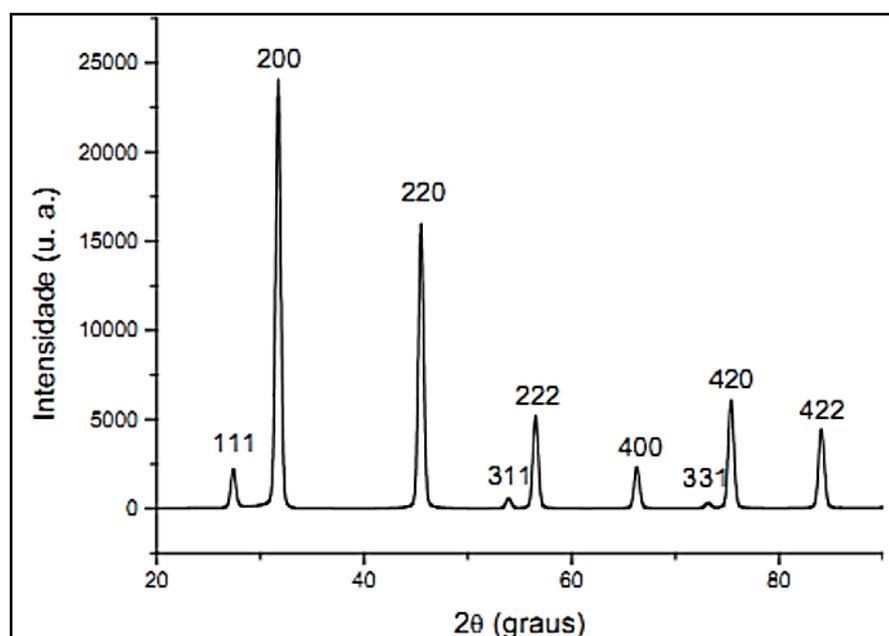


**Figura 11** – Difração de raios X nos planos cristalinos. **Fonte:** KAHN, 2000.

Em uma estrutura cristalina, os átomos encontram-se arranjados de maneira sistemática, por conta disso ao incidir os raios X na estrutura, os espalhamentos sucessivos possuem uma relação de fase periódica e os efeitos de difração podem ser observados de diferentes ângulos, o resultado é a geração de um gráfico de intensidade versus ângulo  $2\theta$  denominado padrão difratométrico ou difratograma. O difratograma é constituído por picos que se destacam do *background* (linha de base), cada pico é produto da reflexão dos raios X nos planos cristalinos das fases componentes da amostra e apresenta uma determinada altura (intensidade do pico), área e posição angular ( $2\theta$ ). A exemplo, a estrutura cristalina e o difratograma do NaCl, sal de cozinha, são mostrados nas Figuras 12 e 13, respectivamente.



**Figura 12** – Estrutura cristalina do NaCl mostrando o arranjo regular dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ . À direita cristais de NaCl, cuja morfologia está relacionada ao arranjo da estrutura de sua célula unitária à esquerda. **Fonte:** KAHN, 2000.



**Figura 13** – Padrão de difração (difratograma) do pó de NaCl. **Fonte:** BLEICHER e SASAKI, 2000.

As características físicas dos picos estão intrinsecamente ligadas à disposição ordenada dos átomos dentro da amostra, ao passo que um determinado conjunto de picos específicos revela a presença das fases componentes da amostra, uma espécie de “impressão digital” de cada fase.

### 2.3.3 Fatores interferentes na intensidade, posição e perfil dos picos

As propriedades físicas de cada material, fatores geométricos específicos de cada instrumento de medição e especificidades relacionadas à preparação das amostras são aspectos que podem influenciar na intensidade, posição e perfil dos

picos de um difratograma. As características dos picos refletem aspectos importantes ligados à estrutura cristalina do material. A largura e a forma dos picos difratados, por exemplo, influenciam significativamente na medida de tamanho dos cristalitos e possíveis distorções de rede (ANTONIASSI, 2010).

É importante mencionar que fatores interferentes ligados ao equipamento de medição (difratômetro de raios X) podem ser gerenciados através do próprio software do equipamento e também por calibrações periódicas. Por sua vez, fatores interferentes ligados à preparação da amostra podem ser minimizados adotando-se boas práticas de laboratório no momento da preparação da amostra.

A discussão a seguir sobre cada fator que tem influência direta nas propriedades dos picos não tem a intenção de esgotar todos os tópicos relacionados ao conteúdo, mas apenas situar a problemática envolvida com cada fator, tendo apenas caráter de orientação quando da realização da análise qualitativa da amostra através do seu difratograma. Discussões mais detalhadas sobre esses fatores de interferência são realizadas por Klug e Alexander (1974).

- **Fatores relacionado às propriedades físicas da amostra**

Para uma rede cristalina perfeita e infinita, um difratograma de raios X apresentaria um conjunto de linhas discretas e bem definidas em ângulos calculados de acordo com Lei de Bragg. Entretanto, diversos fatores alargam estas linhas tais como tamanho do cristal, imperfeições da rede cristalina, entre outros, o que ocasiona a formação de picos muito largos e de baixa intensidade ao invés de picos intensos e discretos (MAGALHÃES, 2008).

A intensidade dos picos de difração é dependente da densidade de elétrons de um determinado plano cristalino. É importante ressaltar que não só essa propriedade contribui para a intensidade do pico de difração, outras são indicadas por Klug e Alexander (1974). Em sua obra os autores fazem referência a duas outras características intrínsecas ao material, o fator multiplicidade ( $p$ ) e o fator estrutura ( $F_{\Delta k}$ ).

O fator multiplicidade ( $p$ ) está relacionado à proporção relativa entre os planos cristalográficos que contribuem para intensidade de determinado pico de difração, ou seja, quanto maior a repetição do mesmo plano em relação a repetição de outro, maior a intensidade do pico de difração do primeiro em relação ao segundo.

O fator estrutura ( $F_{\Delta k}$ ), indicado na Equação 2, está ligado a eficiência com que ocorrem os espalhamentos da radiação X pelos elétrons de determinados átomos e a posição dos mesmos na estrutura cristalina.

$$F_{\Delta k} = \sum_j f_j e^{-i\Delta k \cdot r_j} \quad \text{Equação 2}$$

Na equação acima  $r_j$  é a posição do  $j$ -ésimo átomo na célula unitária,  $f_j$  é o fator de espalhamento do átomo e  $\Delta k$  é o vetor de espalhamento.

Algumas características da amostra também influenciam na quantidade de energia absorvida por esta durante o processo de medição, fenômeno de absorção linear. Tal absorção está relacionada a espessura da amostra, aos elementos químicos presentes e ao comprimento de onda da radiação X utilizada na análise. A profundidade que o feixe de radiação conseguiu penetrar na amostra varia de acordo com a natureza do material, o comprimento da radiação e o ângulo de incidência (ANTONIASSI, 2010).

De acordo com Cullity (1978), a temperatura da amostra tem influência direta no padrão difratométrico da amostra, especialmente na posição angular dos picos de difração. O aumento da temperatura que resulta no aumento do volume da célula causa uma conseqüente alteração nas distâncias entre os planos cristalinos, o que interfere na posição angular dos picos difratados ( $2\theta$ ); na diminuição da intensidade desses picos e no aumento da intensidade do *background*.

Materiais amorfos não produzem picos de difração por não apresentarem repetições ordenadas de longo alcance de planos cristalinos, no entanto quando se tem elevada quantidade desse material em uma amostra com fases cristalinas definidas, este material amorfo acaba por modificar a linha de base (*background*) do difratograma causando certa dificuldade na identificação de picos pouco intensos pois estes não se destacam claramente do *background* (KLUG e ALEXANDER, 1974).

Ademais, ressalta-se ainda que a largura de um pico está diretamente ligada à perfeição da rede cristalina. Para materiais cristalinos observam-se tipicamente picos estreitos, enquanto para materiais totalmente amorfos observa-se um único pico largo e pouco intenso.

- **Fatores relacionados às características instrumentais de medição**

Em relação ao instrumento de medição, os fatores que mais interferem negativamente nos picos fazendo com que estes não reflitam a realidade da amostra, são o desalinhamento do equipamento e o uso de filtros e comprimentos de onda inadequados.

Segundo Cullity (1978) o fator de polarização (Fator de Lorentz) que está relacionado com a estrutura geométrica do aparato de medição, influencia na diminuição da intensidade dos picos para ângulos ( $2\theta$ ) entre  $40^\circ$  e  $60^\circ$ . Essa diminuição dos picos de difração é relativa aos picos difratados para ângulos abaixo de  $40^\circ$  e acima de  $60^\circ$ .

Por fim, o comprimento de onda da radiação X utilizado deve ser adequado ao tipo de amostra que se quer analisar. A utilização do comprimento de onda inadequado acarreta na alteração do *background* e na perda de resolução e intensidade dos picos.

- **Fatores relacionados à preparação da amostra**

Para Antoniassi (2010) a preparação da amostra é a prática que mais influencia nas três características dos picos: intensidade, posição angular ( $2\theta$ ) e perfil dos picos. A superfície da amostra é um fator crítico que requer atenção no momento de preparar a amostra, para a autora a superfície da amostra deveria ser curva a fim de alinhar-se ao círculo parafocal dos raios X incidentes. Contudo uma superfície plana horizontal é comumente utilizada com a intenção de se manter o controle e permitir a fácil reprodutibilidade da análise.

O nível da amostra dentro do porta amostra também influencia nas características dos picos. O nível abaixo ou acima da altura ideal indicada no porta amostra pode ocasionar a fuga do ponto focal da óptica do difratômetro o que leva ao deslocamento da posição dos picos e alargamento assimétrico dos perfis.

O fator orientação preferencial da amostra, característica específica de cada amostra, pode ser aumentado ou diminuído dependendo de como se prepara a mesma. O efeito de orientação preferencial pode ser diminuído a níveis razoáveis de aceitação adicionando-se materiais inertes ou ainda materiais amorfos à amostra antes de fixá-las ao porta amostra, esse procedimento faz com que os padrões difratométricos obtidos estejam o mais próximo da realidade. Nesse caso evita-se privilegiar qualquer fase cristalina presente na amostra em detrimento de outras.

#### 2.3.4 Análise qualitativa por Difração de raios X

O método de análise qualitativa mais comumente utilizado consta-se da comparação entre o padrão difratométrico obtido da amostra com padrões de referência presentes em banco de dados que armazenam esse tipo de informação. O banco de dados mais conhecido e difundido é o mantido pelo ICDD – *International Center for Diffraction Data* sediado nos Estados Unidos da América. As informações de fases cristalográficas constantes desse banco de dados são constantemente atualizadas e/ou adicionadas a esse banco pelos seus administradores. Ainda existem outros bancos de dados *Open Source*, ou de fonte aberta, onde os próprios usuários se encarregam de alimentar as informações constantes deste banco.

A Figura 14 apresenta a identificação da provável fase cristalina, atribuída ao Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), utilizando o programa *High Score Plus* versão 3.0.4 da *PANalytical B.V.*

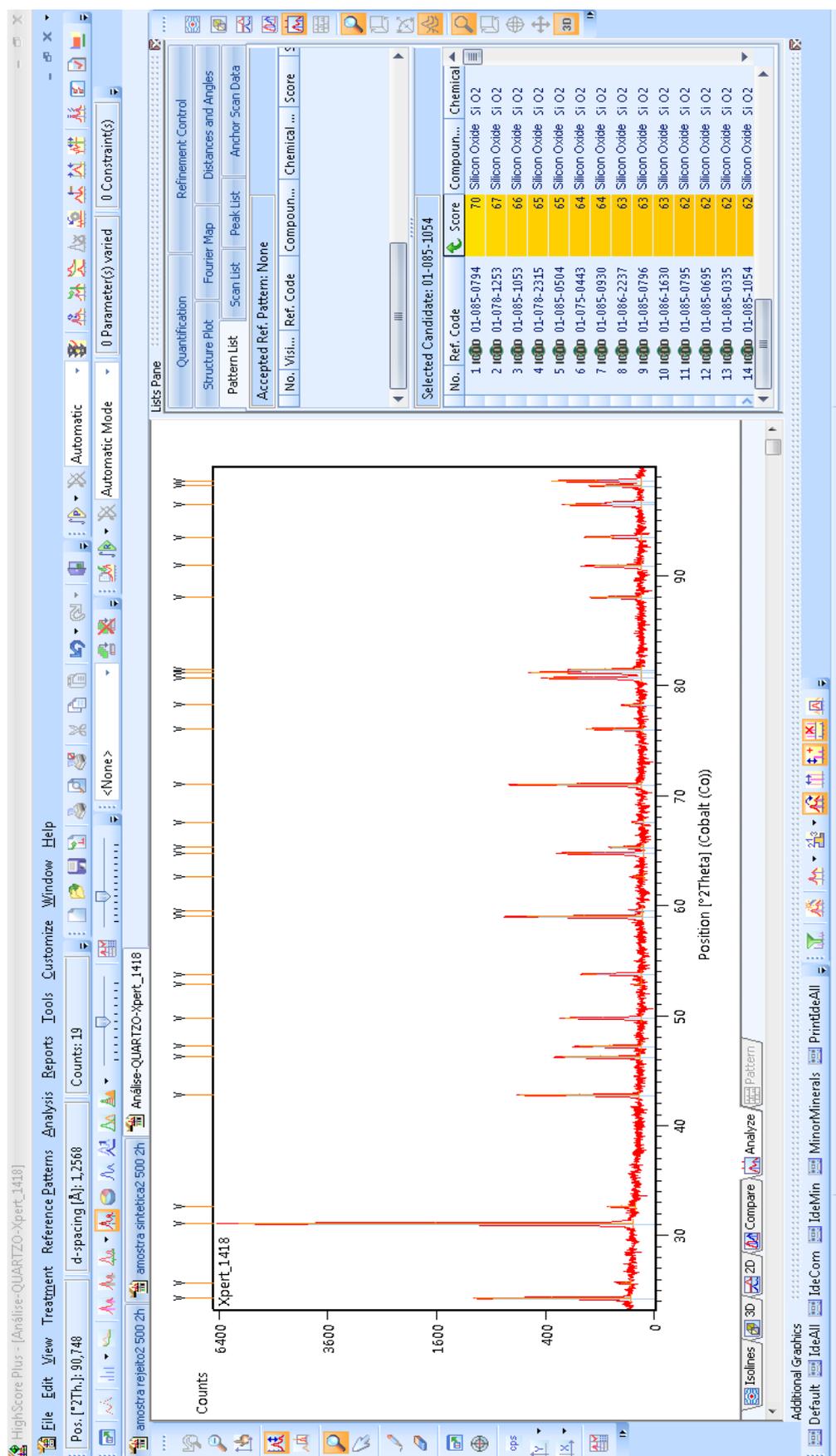


Figura 14 – Identificação da provável fase cristalográfica do Quartzo através do programa High Score Plus versão 3.0.4 da PANalytical B.V. Fonte: Autoria própria

Para identificação das possíveis fases cristalinas presentes na amostra o *software* utiliza um método de atribuição de pontuação ou penalidade conforme a comparação entre os picos identificados na amostra e o padrão da fase sugerida pelo programa, desta forma o *software* gera uma lista de possíveis fases e atribui a estas *Scores*, esta lista é organizada em ordem decrescente de *Score*. Quanto maior o *Score* mais alta a probabilidade de aquela fase estar presente na amostra e quanto maior a quantidade de fases presentes na amostra mais difícil torna-se as identificações. No exemplo da Figura 14 o *Score* mais alto (70) foi atribuído a fase *Silicon Oxide* ( $\text{SiO}_2$ ) com código de referência ICDD 01-085-0794.

A fonte que alimenta tais bancos de dados são as denominadas fichas cristalográficas, nelas constam informações pertinentes a fase cristalina identificada. As principais informações presentes nessas fichas são do tipo: nome e forma molecular da fase; parâmetros da rede cristalina; planos cristalinos e seus respectivos índices (h,k,l); as intensidades dos picos relativas normalizadas a 100%; entre outras informações pertinentes à fase. Os bancos de dados armazenam informações cristalográficas de materiais orgânicos e inorgânicos.

A Figura 15 apresenta a ficha cristalográfica da fase *Silicon Oxide* ( $\text{SiO}_2$ ) com código de referência ICDD 01-085-0794 identificada na Figura 14. A ficha é fornecida pelo próprio programa *High Score Plus* versão 3.0.4 da *PANalytical B.V.* após ser alimentado com o banco de dados mantido pelo ICDD – *International Center for Diffraction Data*.

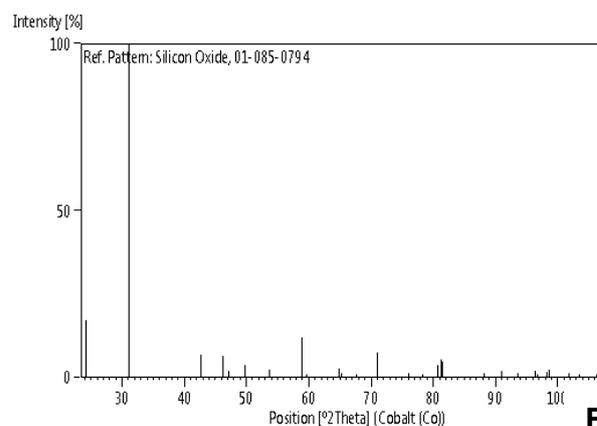
Reference Pattern: 01-085-0794

**Name and formula**

Reference code: 01-085-0794

Mineral name: Quartz  
Compound name: Silicon Oxide  
ICSD name: Silicon OxideEmpirical formula: O<sub>2</sub>Si  
Chemical formula: SiO<sub>2</sub>**Crystallographic parameters**Crystal system: Hexagonal  
Space group: P3221  
Space group number: 154a (Å): 4,9100  
b (Å): 4,9100  
c (Å): 5,4000  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 120,0000**References**Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*  
Structure: Machatschki, F., *Fortschr. Mineral.*, **20**, 45, (1936)**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	4,25218	24,287	17,2
2	0	1	1	3,34077	31,061	100,0
3	1	1	0	2,45500	42,736	6,7
4	1	0	2	2,27933	46,213	6,5
5	1	1	1	2,23488	47,187	2,1
6	2	0	0	2,12609	49,761	3,6
7	2	0	1	1,97828	53,765	2,2

**Stick Pattern**

A

B

**Figura 15** – Ficha cristalográfica referente a fase cristalina do Quartzo (A início e B fim da ficha).**Fonte:** Autoria própria

### 2.3.5 O método Rietveld

O método Rietveld é uma técnica de refinamento de estrutura desenvolvida pelo cristalógrafo holandês Hugo Rietveld para uso em caracterização de materiais cristalinos em forma de pó (LIMA, 2014). A ferramenta matemática utilizada na técnica é a conhecida por mínimos quadrados, e tem por base a minimização da diferença entre o difratograma calculado e o experimental. Ao final do processo obtém-se resultados quantitativos das fases presentes na amostra. Durante o refinamento os parâmetros globais e os específicos de cada fase podem ser considerados, calculados e compensados.

Inicialmente o método de Rietveld foi desenvolvido para aplicação no refinamento de estruturas usando medidas obtidas da difração de nêutrons, posteriormente sendo adaptada por Young e colaboradores para refinar estruturas onde as medidas são provenientes da difração por raios X (Young et al. 1977 *apud* LIMA, 2014).

A técnica de refinamento desenvolvida por Rietveld busca minimizar a função  $S_y$  (Equação 3) que corresponde à soma, sobre todos os pontos do padrão difração, do quadrado da diferença entre as intensidades observadas e calculadas.

$$S_y = \sum_i W_i (Y_{cal} - Y_{obs})^2 \quad \text{Equação 3}$$

Na equação acima  $Y_{obs}$  é a intensidade observada para o *i-ésimo* ponto,  $Y_{cal}$  é a intensidade calculada no *i-ésimo* ponto e  $W_i$  representa o desvio de cada ponto.

A verificação do progresso do refinamento é realizada através dos valores de confiabilidade dos resultados obtidos (R's). Ao todo são contabilizados 5 (cinco) fatores: R-peso padrão (R-WP), R-esperado (R-E), R-padrão (R-P), R-fator de Bragg (R-B), R-fator de estrutura (R-F). O valor de R-WP (Equação 4) é estatisticamente o mais importante por possuir no numerador o resíduo que é minimizado.

$$R - WP = \sqrt{\frac{S_y}{\sum_i W_i (I_{i(obs)})^2}} \quad \text{Equação 4}$$

Valores de R-WP obtidos na ordem de 2 a 10% são considerados bons resultados, contudo, em termos práticos valores que estão entre 10 e 20% são considerados aceitáveis (ANTONIASSI, 2010).

## 2.4 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho investiga a interação da radiação eletromagnética com a matéria no que tange ao nível de energia vibracional dos átomos e moléculas estudados. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. A região de infravermelho em termos de número de onda está compreendida entre  $100 - 10000 \text{ cm}^{-1}$  e possui menor energia que a região que compreende o visível.

Geralmente as radiações responsáveis pelas transições eletrônicas estão compreendidas na região do ultravioleta e as responsáveis pelas vibrações moleculares estão compreendidas na região do espectro do infravermelho (OSWALD, 1996).

Os átomos em uma molécula estão sempre em movimento. Esses movimentos são específicos, periódicos e regulares e correspondem aos diferentes modos normais de vibração de uma molécula (SILVEIRA, 2014).

A Figura 16 apresenta um exemplo de vibração entre os átomos de hidrogênio e cloro na ligação iônica que forma a molécula HCl.

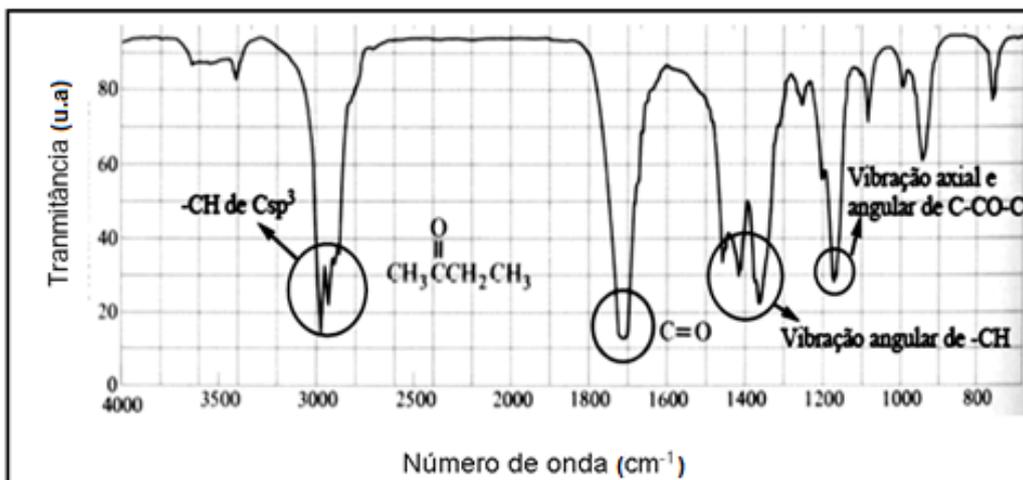


**Figura 16** – Os átomos de hidrogênio e cloro se movem para frente e para trás, alternadamente. O movimento do hidrogênio é muito maior que o cloro, porque H tem massa muito menor que Cl.

**Fonte:** LEAL, 2001.

A espectroscopia no infravermelho baseia-se no fato de que, como cada molécula possui modos específicos de vibração, existem também energias específicas associadas a esses modos vibracionais. Quando uma radiação eletromagnética com energia igual a energia específica de vibração de uma molécula interage com esta, a molécula a absorve. A energia da radiação incidente está associada a um comprimento de onda específico, desta forma na análise de uma amostra por espectroscopia no infravermelho procura associar grupos específicos de moléculas (grupos funcionais) às absorções de energias de comprimentos de onda específicos. O resultado é a geração de um gráfico de porcentagem de energia (transmitida/absorvida) em função do número de onda da radiação incidida na amostra. Este gráfico é denominado espectro de infravermelho.

Como exemplo o espectro de infravermelho da butanona é apresentado na Figura 17.



**Figura 17** – Espectro de infravermelho da butanona. **Fonte:** Adaptado de SILVEIRA, 2014.

No espectro acima a porcentagem da transmitância representada no eixo das ordenadas é obtida pela razão entre a energia da radiação transmitida e a energia da radiação incidente conforme a Equação 5, e no eixo das abscissas estão os números de onda que é designado pelo recíproco do comprimento de onda incidente. Na espectroscopia de infravermelho também é comum obter-se espectros da absorbância versus número de onda, sendo a absorbância o logaritmo na base dez do recíproco da transmitância, conforme a Equação 6.

$$\text{Transmitância} = \frac{\text{Energia Transmitida}}{\text{Energia Incidente}} \quad \text{Equação 5}$$

$$\text{Absorbância} = \text{Log} \left( \frac{1}{\text{Transmitância}} \right) \quad \text{Equação 6}$$

Nota-se que no espectro são atribuídas absorções não somente às ligações químicas isoladas, mas também a conjuntos de átomos bem definidos ligados entre si (grupos funcionais).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Amostras estudadas

Nesta sessão são especificadas as amostras estudadas no presente trabalho, além das suas condições de obtenção. Foram objeto de estudo as amostras de rejeito de bauxita coletadas por Ferreira (2015) e amostras dos materiais sintetizados no trabalho.

##### 3.1.1 Amostras do rejeito de bauxita e condições de coleta

As amostras estudadas no presente trabalho foram coletadas por Ferreira no ano de 2015, tais amostras foram obtidas na polpa da lavagem, proveniente do *oversize* do hidrociclone de 10" antes que este estivesse sido levado para a bacia de rejeitos. Na oportunidade foi encaminhado um ofício para o setor de processos/control de qualidade da mina de Juruti solicitando amostras do rejeito para fins de estudos. A metodologia adotada para a coleta é descrita abaixo.

Como a usina opera em duas linhas (Linha 1 e Linha 2) o rejeito de ambas as linhas foi coletado conjuntamente, acumulando-se durante o período de uma semana, formando uma única amostra, que foi encaminhada para o Laboratório Físico da própria ALCOA.

Em seguida a amostra foi decantada para se proceder a retirada do sobrenadante (excesso de água), tomando-se os devidos cuidados para não remover os sólidos. Após a máxima retirada de água da amostra, esta foi colocada na estufa a uma temperatura de 120 °C durante 12 horas. Esse material seco foi embalado, devidamente identificado e entregue pessoalmente pelo supervisor técnico da ALCOA.

O período de coleta foi discutido conjuntamente com a mineradora e estabeleceram-se os meses de setembro, outubro e novembro de 2012, sempre na primeira e na terceira semana de cada mês, totalizando assim 6 (seis) amostragens nos 3 (três) meses de coleta. O cronograma de coleta ficou definido conforme a Tabela 5 apresentada a seguir:

Tabela 5 – Cronograma de amostragem

	Mês	Início da coleta	Término da coleta
<b>Setembro</b>	1ª semana do mês	04/09/2012	11/09/2012
	2ª semana do mês	18/09/2012	25/09/2012
<b>Outubro</b>	1ª semana do mês	02/10/2012	09/10/2012
	2ª semana do mês	16/10/2012	23/10/2012
<b>Novembro</b>	1ª semana do mês	30/10/2012	06/11/2012
	2ª semana do mês	13/11/2012	20/11/2012

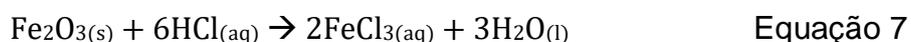
Fonte: FERREIRA, 2015.

### 3.2 Tratamento ácido do rejeito para obtenção do FeCl<sub>3</sub>

A rota escolhida para a produção da Magnetita foi o método do precursor HAF. Esse método tem como material de partida o cloreto de ferro (FeCl<sub>3</sub>) como fonte de ferro III, todavia esse composto não se encontra presente no rejeito de bauxita utilizado no trabalho, faz-se então necessário um tratamento ácido para a obtenção do referido composto.

De acordo com os resultados de fluorescência de raios X apresentados por Ferreira (2015), o principal óxido presente no rejeito é a Hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que representa em média 62,8% da massa total dos óxidos presentes na amostra. Diante deste percentual acentuado, a Hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) torna-se a principal fonte de ferro III, que ao reagir com o ácido clorídrico (HCl) tem como produto final o cloreto de ferro (FeCl<sub>3</sub>) necessário à síntese da Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Nessa etapa da pesquisa adotou-se o método semelhante ao utilizado por Silva (2013), que em seu trabalho encontrou os melhores parâmetros experimentais para que a reação ocorresse com maior eficiência.

No processo de conversão ocorre também a liberação de água (H<sub>2</sub>O). A Equação 7 resume esta reação.



Todavia, como trata-se de rejeito, ou seja, material com muitas outras substâncias além da Hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), faz-se necessárias algumas considerações antes da realização de qualquer procedimento experimental. Dentre os principais

constituintes do rejeito com valores de massa de óxidos mais representativos estão o óxido de ferro em forma de Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), o óxido de silício em forma de Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e o óxido de titânio em forma de Anatásio ( $\text{TiO}_2$ ), representando, respectivamente, em média, 62,8; 15,2; 14,0 e 7,4% da massa total dos óxidos presentes na amostra.

A Tabela 6 (tabela de oxidação), revela um maior potencial de ligação dos átomos de alumínio com os átomos de cloro provenientes da dissolução do HCl em água destilada. Diante deste fato, no momento dos cálculos de massa de HCl a ser utilizada na reação com o rejeito, deve-se considerar que as primeiras reações ocorrerão entre átomos de Cl e Al, formando cloreto de alumínio ( $\text{AlCl}_3$ ) antes mesmo da formação de cloreto de ferro ( $\text{FeCl}_3$ ) esperado.

**Tabela 6** – Tabela de oxidação.

<b>Estado reduzido</b>	<b>Estado Oxidado</b>	<b>Potencial de Oxidação (<math>E_{\text{oxid}}</math>)</b>
Li $\leftrightarrow$	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+ 3,04
K $\leftrightarrow$	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+ 2,92
Ba $\leftrightarrow$	Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+ 2,90
Sr $\leftrightarrow$	Sr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+ 2,89
Ca $\leftrightarrow$	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+ 2,87
Na $\leftrightarrow$	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+ 2,71
Mg $\leftrightarrow$	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+ 2,37
Al $\leftrightarrow$	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	+ 1,66
Mn $\leftrightarrow$	Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+ 1,18
Zn $\leftrightarrow$	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+ 0,76
Cr $\leftrightarrow$	Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	+ 0,74
Fe $\leftrightarrow$	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+ 0,44

Fonte: Adaptada de DQI-UFRJ

Para o tratamento ácido do rejeito foram utilizados 30 gramas de rejeito diluídos em 87 ml de uma solução de ácido clorídrico a 90%. A solução foi agitada em um ultrassom de banho por 2 (duas) horas a 80 °C. A Figura 18 mostra este procedimento.



**Figura 18** – Procedimento de banho maria no tratamento ácido do rejeito.  
**Fonte:** Autoria própria

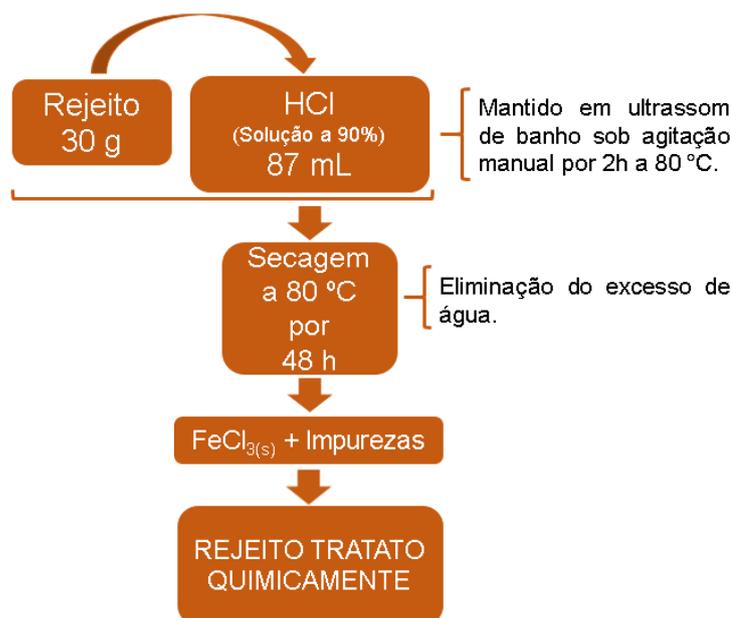
A amostra obtida do tratamento ácido foi submetida à secagem em estufa a 80 °C por 48 h, essa etapa é importante para a eliminação do excesso de água. A Figura 19 apresenta a estufa utilizada no processo.



**Figura 19** – Estufa utilizada no processo de secagem. **Fonte:** Autoria própria

O esquema da Figura 20 detalha os procedimentos adotados no tratamento ácido com HCl. O processo foi realizado em etapa única.

**Etapa única:** Tratamento ácido do rejeito.



**Figura 20** – Esquema do tratamento ácido do rejeito. **Fonte:** Autoria própria

### 3.3 Síntese da Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) através do precursor Hidróxido Acetato de Ferro (HAF)

No método do Hidróxido Acetato de Ferro (HAF) o material de partida utilizado como fonte de ferro III foi o rejeito de bauxita após passar por tratamento ácido.

Os parâmetros de síntese utilizados no presente trabalho foram os mesmos utilizados por Magalhães (2008) com exceção da temperatura, que foi sendo testada até que se chegasse a temperatura de síntese da Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a partir do rejeito, e do fluxo de  $\text{N}_2$  que foi alterado para 2 L/min. Em sua pesquisa o autor faz uso de reagentes industriais com alto teor de pureza para a síntese da Magnetita. A temperatura de síntese utilizada pelo autor foi de 400 °C sob fluxo de gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) de 30 mL/min.

Contudo, nesta pesquisa, por fazer uso do rejeito de bauxita como material precursor, resolveu-se realizar 3 (três) experimentos com diferentes temperaturas de síntese, sendo estas de 400, 500 e 600 °C, totalizando 3 (três) amostras finais, nomeadas de AR400, AR500 e AR600, respectivamente. A Tabela 7 traz as nomenclaturas dadas às amostras sintetizadas, a fonte de ferro III utilizada e as respectivas temperaturas de síntese.

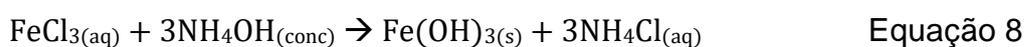
**Tabela 7** – amostras sintetizadas e as respectivas nomenclaturas adotadas no trabalho

<b>Nome da amostra</b>	<b>Material precursor fonte de ferro III</b>	<b>Temperatura de síntese (°C)</b>
AR400	Rejeito de bauxita após tratamento ácido	400
AR500	Rejeito de bauxita após tratamento ácido	500
AR600	Rejeito de bauxita após tratamento ácido	600
<b>Total de amostras produzidas: 3 amostras</b>		

**Fonte:** Autoria própria

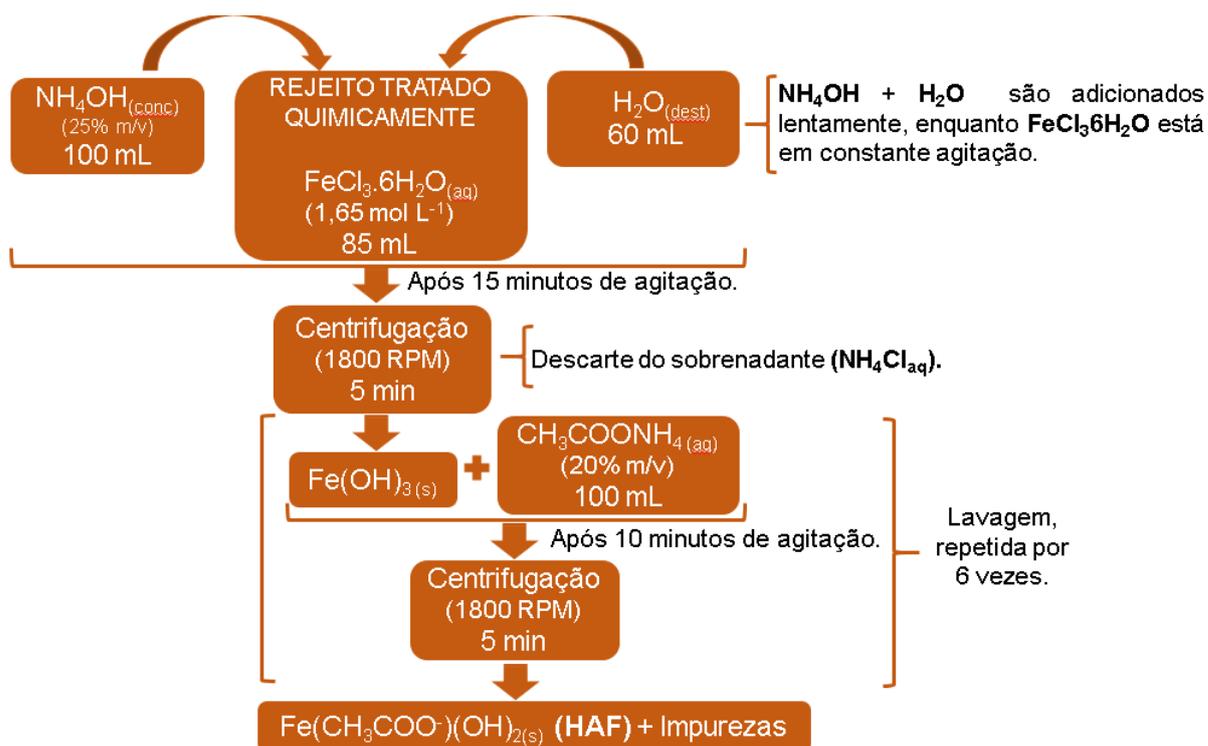
A Magnetita foi obtida através do método de precipitação do precursor Hidróxido Acetato de Ferro (HAF). Como discutido anteriormente, o rejeito recebeu um tratamento ácido prévio para obtenção do  $\text{FeCl}_3$ .

Para a produção do Hidróxido Acetato de Ferro (HAF) foram utilizados os seguintes reagentes: Cloreto de Ferro ( $\text{FeCl}_3$ ) obtido após o tratamento ácido do rejeito; Hidróxido de Amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) industrial e Acetato de Amônio ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) industrial. As reações químicas que descrevem a formação do HAF são:



A Figura 21 descreve o procedimento detalhado adotado nessa etapa da síntese. O processo é descrito como sendo a etapa 1.

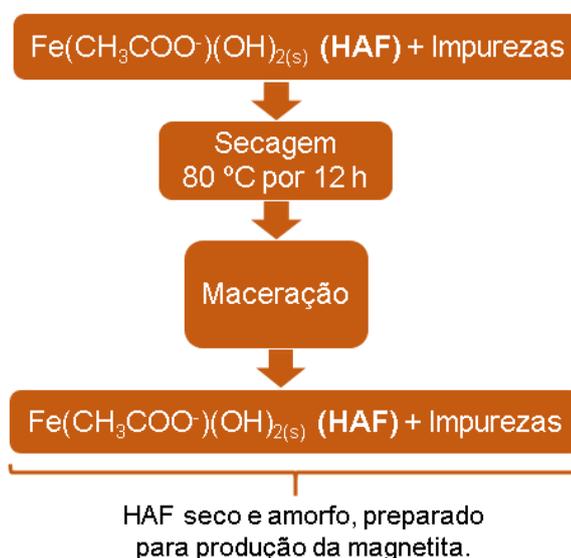
**Etapa 1:** Produção do precursor Hidróxido Acetato de Ferro (HAF).



**Figura 21** – Esquema da rota para a produção do HAF. **Fonte:** Autoria própria

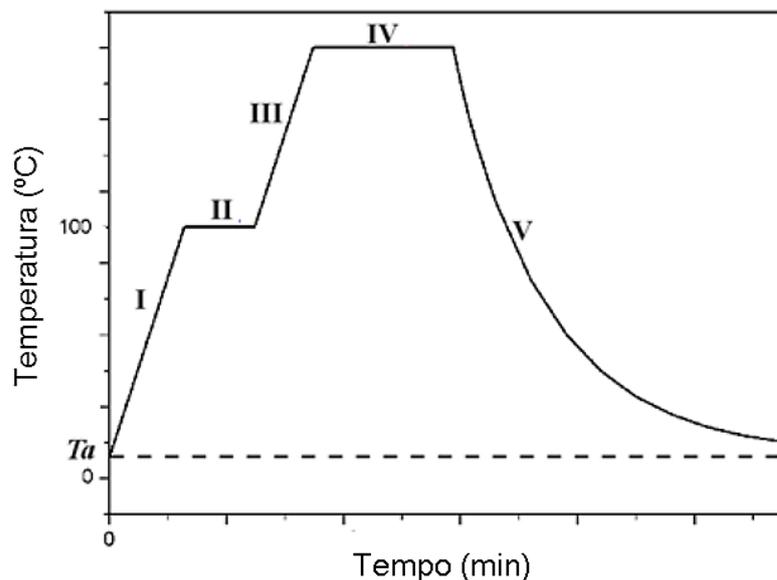
Após a obtenção do HAF, o mesmo foi seco em estufa a temperatura aproximada de 80 °C por 12 horas. Após a secagem o material foi macerado manualmente em um almofariz de ágata. A Figura 22 apresenta o esquema detalhado dessa fase da síntese, intitulada etapa 2.

**Etapa 2:** Preparação do HAF para a posterior síntese da Magnetita.



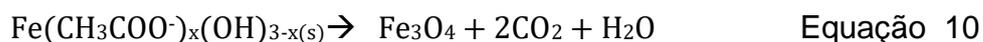
**Figura 22** – Preparação do HAF para a produção da Magnetita. **Fonte:** Autoria própria

O produto Hidróxido Acetato de Ferro amorfo ( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_x(\text{OH})_{3-x(s)}$ ), para a produção da Magnetita, foi mantido sob aquecimento a patamares de temperatura de 400, 500 e 600 °C sob fluxo de gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) por 2 horas sob vazão constante de 2 L/min. O gráfico que representa o processo de aquecimento e resfriamento do forno utilizado no processo de síntese é apresentado na Figura 23.



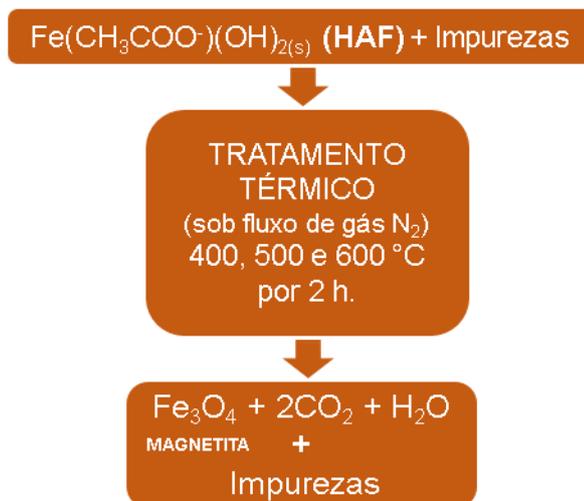
**Figura 23** – Esquema gráfico das rampas e patamares de temperatura.  $T_a$  representa a temperatura ambiente; I e III as rampas de temperatura utilizadas; II e IV representam os patamares utilizados, onde IV representa o patamar da temperatura de síntese (400, 500, 600 °C) e V representa a rampa de resfriamento. **Fonte:** Autoria própria

Esse processo térmico fornece energia suficiente para decompor o HAF, levando à formação de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e pequenas quantidades de acetona e ácido acético, além de promover a redução de parte do Fe III para Fe II necessário à formação da Magnetita. A Equação 10 apresenta, de maneira simplificada, esta reação.



O esquema da Figura 24 ilustra com detalhes essa etapa necessária à obtenção da Magnetita através do método do precursor HAF. Esta é a etapa 3 do processo de síntese.

**Etapa 3:** Síntese da Magnetita a partir do precursor amorfo (HAF).



**Figura 24** – Esquema do tratamento térmico do HAF para a produção da Magnetita.

**Fonte:** Autoria própria

Portanto, a rota desenvolvida neste trabalho consta do tratamento ácido do rejeito, descrito em etapa única na Figura 20, e das 3 (três) etapas seguintes descritas nas Figuras 21, 22 e 24.

### 3.4 Difração de raios X

O equipamento utilizado para realização das medidas de difração de raios X foi um difratômetro de raios X da marca Bruker modelo D2 Phaser equipado com um tubo de Cobre (Cu), comprimento de onda de raios X  $K_{\alpha_1}$  igual a 1,54060 Å e  $K_{\alpha_2}$  igual a 1,54443 Å. Para a geração dos raios X foram utilizadas a voltagem de 30 kV com corrente de 10 mA. A extensão de medida utilizada foi  $2\theta$  variando de 15 a 65°. O Software utilizado para identificação de fases foi o *High Score Plus V.3.0.4* da PANalytical B.V alimentado com o banco de dados mantido pelo ICDD – *International Center for Diffraction Data, PDF 2*.

### 3.5 Espectroscopia de infravermelho

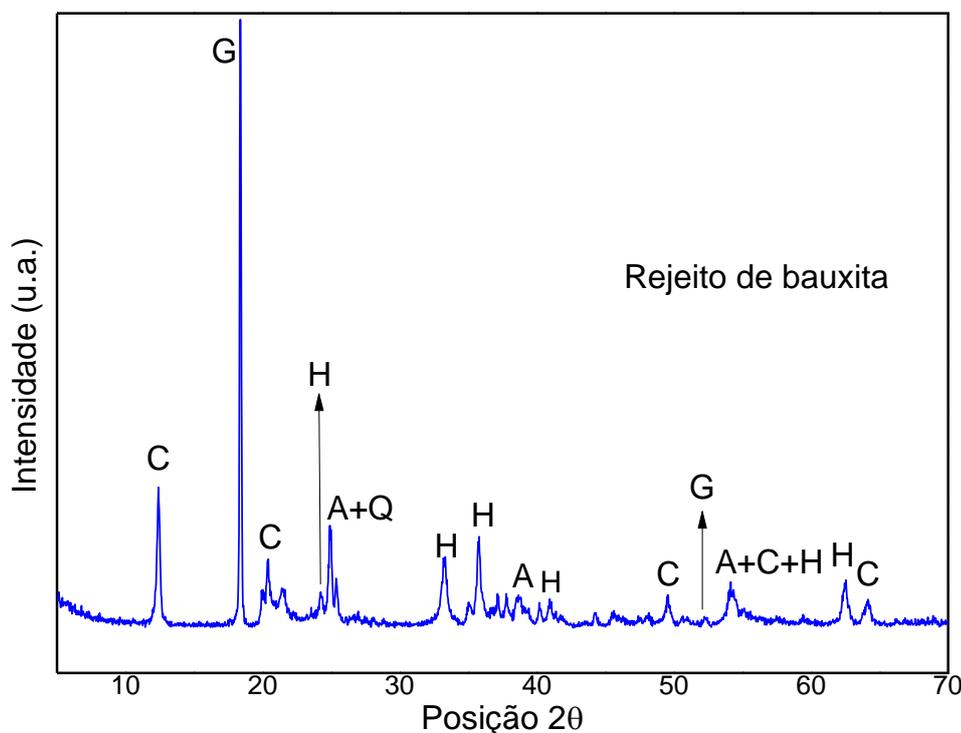
Para a realização das medidas na região do Infravermelho foi utilizado um espectrômetro de Infravermelho com transformada de Fourier da marca Bruker modelo VERTEX 70 operando em temperatura aproximada de 25 °C. As amostras foram conformadas em pastilhas de KBr com espessura próxima a 13 mm. Cada espectro foi obtido com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , através de 16 varreduras.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Difração de raios X

#### 4.1.1 Difração de raios X do rejeito

A Figura 25 apresenta o difratograma do rejeito de bauxita utilizado como fonte de ferro III e a indicação de cada fase identificada na amostra.



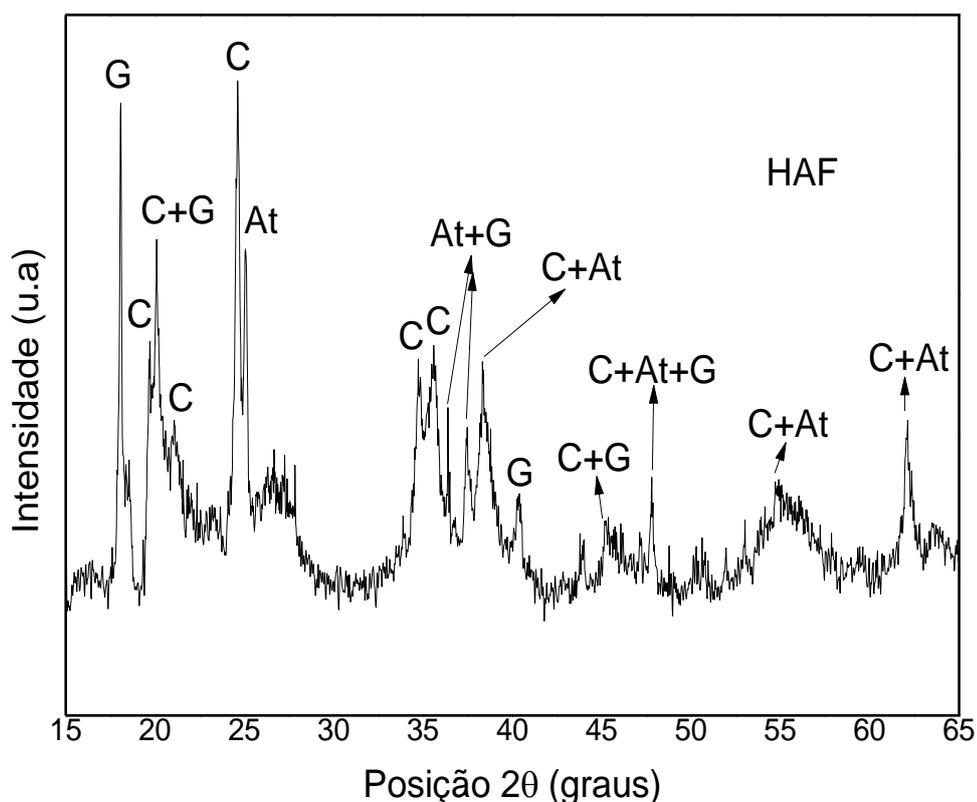
**Figura 25** – Difratograma do rejeito de bauxita. **Fonte:** FERREIRA, 2015.

No difratograma acima as letras em maiúscula representam os picos referentes as seguintes fases cristalinas: C–Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ); G–Gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ); Q–Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); A–Anatásio ( $\text{TiO}_2$ ); H–Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

O pico mais intenso da amostra, por volta de  $2\theta$  igual a  $18,5^\circ$  é também o principal pico do conjunto de picos referentes a fase cristalina Gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), uma das formas minerais do hidróxido de alumínio e um dos 3 (três) principais componentes da bauxita utilizada na fabricação do alumínio (SAMPAIO, 2002).

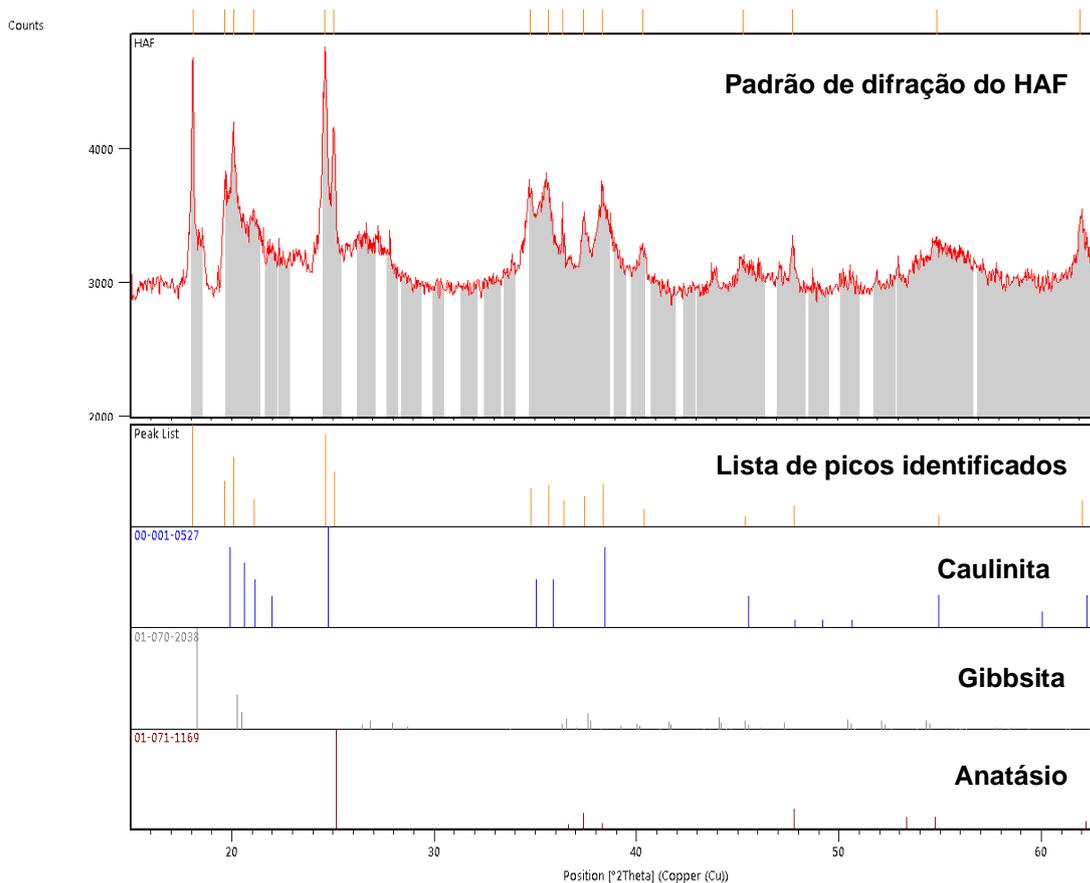
#### 4.1.2 Difração de raios X do precursor Hidróxido Acetato de Ferro (HAF)

A Figura 26 traz o difratograma do HAF obtido a partir do rejeito, através da rota descrita no tópico 3.3 (Figura 21), e as principais fases cristalinas identificadas. As letras em maiúscula representam: C – Caulinita; G – Gibbissita e At – Anatásio.



**Figura 26** – Difratograma do HAF obtido a partir do rejeito de bauxita. **Fonte:** Autoria própria

A Figura 27 apresenta o padrão de difração obtido do HAF seguido da lista de picos dos padrões difratométricos das fases ainda presentes no precursor. Ressalta-se que se o HAF tivesse sido obtido a partir de reagentes comerciais este teria estrutura amorfa e não apresentaria fase cristalina alguma. No entanto, como obteve-se o HAF a partir do cloreto de ferro ( $\text{FeCl}_3$ ) obtido através da transformação da Hematita presente no rejeito, restou presente outras fases do rejeito que não reagiram e permaneceram no material.



**Figura 27** – Difratoograma do HAF e identificação das fases cristalinas. **Fonte:** Autoria própria

No difratograma do HAF observou-se a permanência das seguintes fases cristalinas: Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) de código de referência ICDD 00-001-0527 com sistema cristalino do tipo triclinico; Gibbsita ( $\text{Al}(\text{HO})_3$ ) de código de referência ICDD 01-070-2038 com sistema cristalino do tipo monoclinico, pertencente ao grupo espacial P21/n; Anatásio ( $\text{TiO}_2$ ) de código de referência ICDD 01-071-1169 com sistema cristalino do tipo tetragonal, pertencente ao grupo espacial I41/amd. Nota-se que a fase Hematita não foi identificada no DRX do HAF indicando a sua conversão total em cloreto de ferro ( $\text{FeCl}_3$ ).

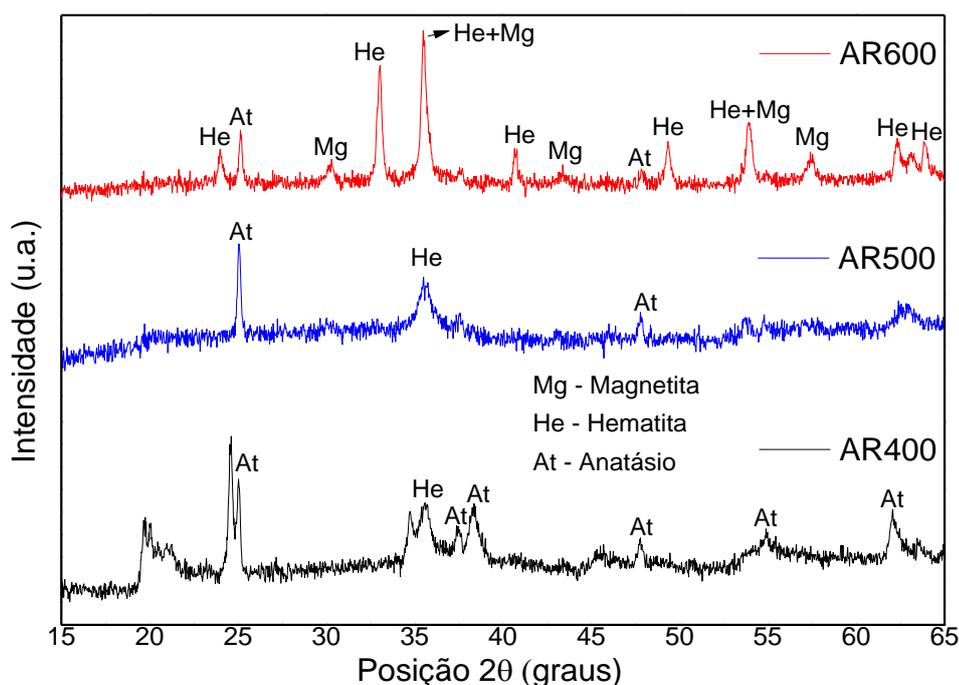
#### 4.1.3 Difração de raios X das amostras AR400, AR500 e AR600

Analisando os difratogramas obtidos observou-se que em todos, o background mostrou-se elevado, um dos fatores que explica tal fato é a grande concentração do elemento ferro (Fe) contida nas amostras, pois quando se analisa amostras com elevadas quantidades de ferro (Fe) ou cobalto (Co) utilizando-se tubo de cobre (Cu), o fenômeno de fluorescência torna-se considerável, elevando

significativamente o background (ANTONIASSI, 2010). Além do mais, no caso das amostras AR400, AR500 e AR600 a grande quantidade de material amorfo ainda presente nessas amostras faz com que ocorram múltiplos espalhamentos difusos que também contribuem para a elevação do background.

O estudo da influência da temperatura (400, 500 e 600 °C) no processo de síntese das amostras foi realizado utilizando a técnica de DRX, procurou-se observar para qual, ou quais, temperatura(s) ocorreria a formação da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A definição das temperaturas utilizadas levou em consideração as orientações dos procedimentos experimentais relatados na literatura científica quando da utilização do método do precursor HAF, além da sensibilidade experimental dos pesquisadores envolvidos na presente pesquisa. Ainda ressalta-se que o uso do patamar de temperatura de 100 °C (ver Figura 22) durante meia hora, aplicado a todas as amostras, teve por objetivo propiciar a eliminação do excesso de água presente na amostra.

A Figura 28 apresenta o conjunto de difratogramas referente as três amostras obtidas, AR400, AR500 e AR600 e a identificação das fases cristalinas presentes em cada uma.



**Figura 28** – Difratogramas das amostras AR400, AR500 e AR600. **Fonte:** Autoria própria

O difratograma da amostra AR400 apresentou picos bem definidos que revelaram a presença de duas fases cristalinas majoritárias, a fase Anatásio ( $\text{TiO}_2$ )

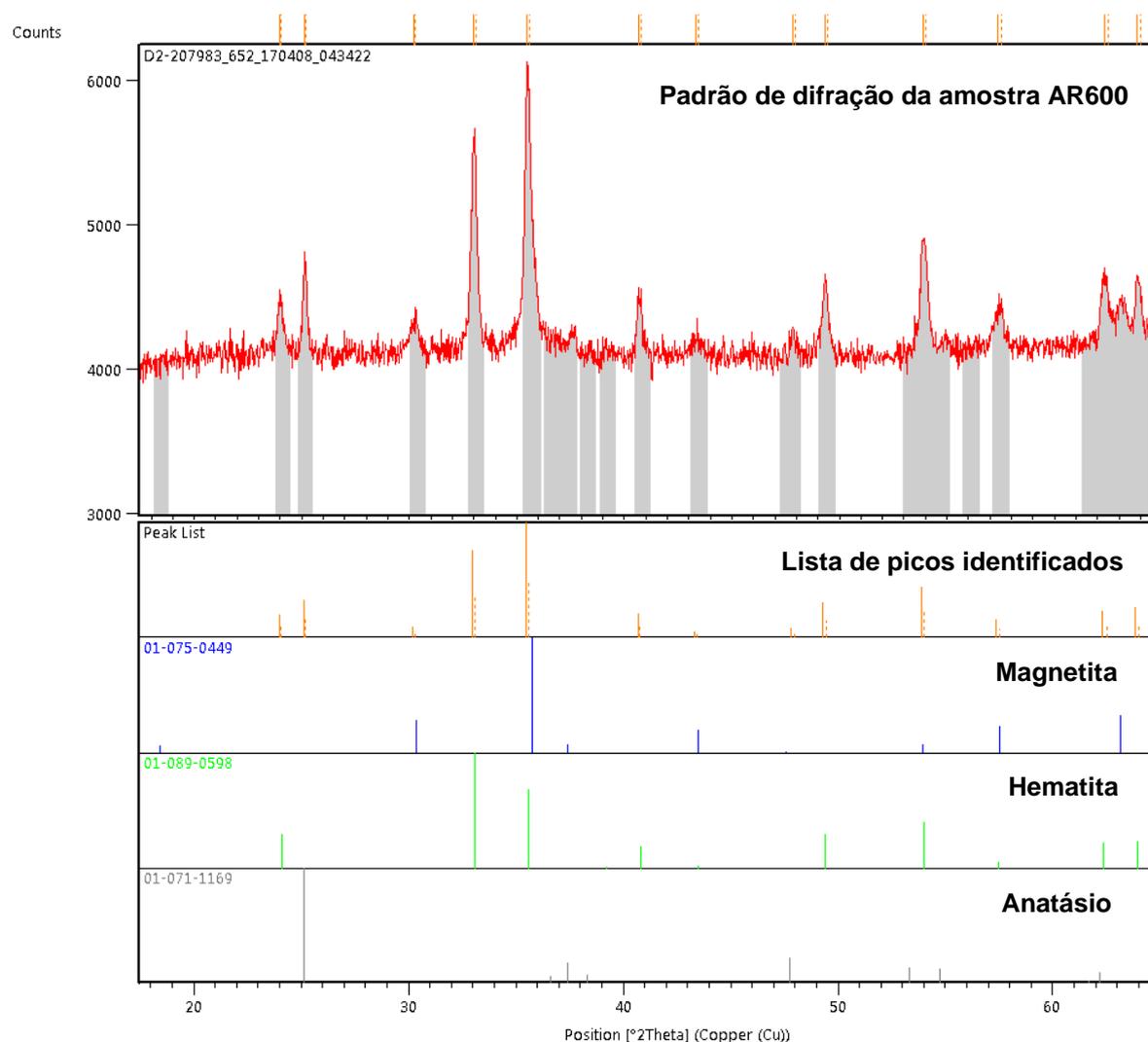
com sistema cristalino tetragonal de referência ICDD 01-071-1169 e grupo espacial I41/amd, um polimorfo de óxido de titânio, que de acordo com Costa et al, (2006) forma-se em baixas temperaturas (cerca de 450 °C). A segunda fase identificada foi a da Hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com sistema cristalino romboédrico de código ICDD 01-073-0603 e grupo espacial R-3c. Esta fase possui a mesma referência cristalográfica da Hematita identificada no rejeito por Ferreira (2015) que realizou a caracterização tecnológica do mesmo através das técnicas de difração de raios X, fluorescência de raios X e análise termogravimétrica.

No difratograma da amostra AR500 foi verificada a permanência da fase cristalina Hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de mesmo código ICDD. No DRX da referida amostra foram identificados 3 (três) picos com intensidades significativas, os quais encontram-se nas posições  $2\theta$  igual a 25,14; 35,67 e 47,78°. O pico em 35,67° é o principal pico da fase Hematita identificada. Os picos em 25,14 e 47,78° são picos de difração referentes a planos cristalinos do conjunto de picos que caracterizam a fase Anatásio (TiO<sub>2</sub>).

Em comparação ao DRX da amostra AR400, no difratograma da amostra AR500 nota-se que os demais picos da fase Anatásio (TiO<sub>2</sub>) desaparecem quando a temperatura de síntese é elevada aos 500 °C, este resultado está de acordo com os da literatura que relata a temperatura ideal para a estabilidade dessa fase por volta dos 450 °C.

A amostra AR600 foi a única a apresentar a fase Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), fase a qual a presente pesquisa se propôs obter. Os picos na amostra aparecem bem definidos e além da Magnetita foram obtidos, na mesma amostra, a Hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o Anatásio (TiO<sub>2</sub>) que permaneceram com a elevação da temperatura de síntese de 500 para 600 °C. Contudo, destaca-se que a Hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtida na amostra AR600 apresentou padrão de difração diferente da obtida nas amostras AR400 e AR500.

A Figura 29 apresenta o difratograma da amostra AR600, os picos identificados na amostra e as respectivas fases cristalinas identificadas.



**Figura 29** – Em laranja, picos identificados na amostra AR600. Em azul, picos referentes a fase da Magnetita identificada na amostra, e em verde e cinza picos referentes a fase da Hematita e do Anatásio, respectivamente. **Fonte:** Autoria própria

As fases cristalinas correspondentes a Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Anatásio ( $\text{TiO}_2$ ) e Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) foram identificados com base nos padrões de referência conforme a Tabela 8.

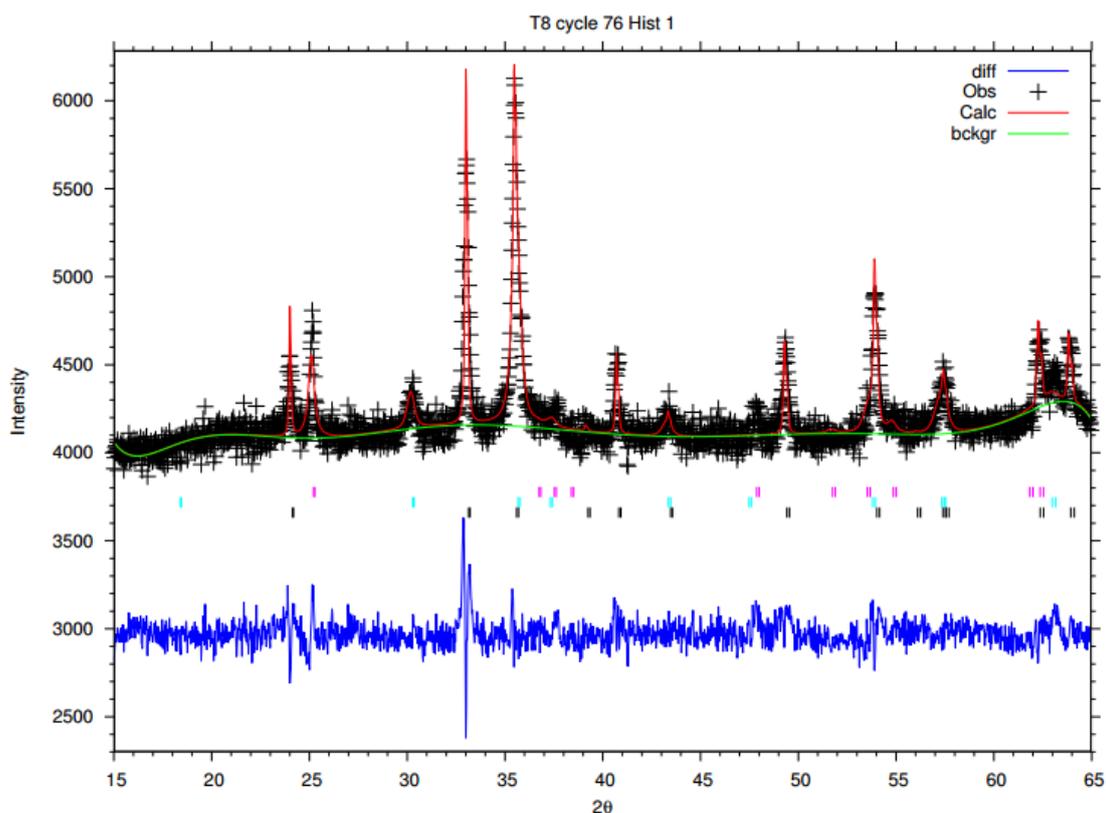
**Tabela 8** – Identificação dos padrões cristalográficos identificados na amostra AR600.

Fase cristalina	Padrão de referência	Sistema cristalino	Grupo espacial
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	ICDD 01-075-0449	Cúbico	Fd-3m
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ICDD 01-089-0598	Romboédrico	R-3c
$\text{TiO}_2$	ICDD 01-071-1169	Tetragonal	I41/amd

**Fonte:** Autoria própria

#### 4.1.4 Refinamento Rietveld

Para obter a quantificação das fases identificadas na amostra AR600, onde a Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) aparece como uma das fases cristalinas presentes na amostra, foi realizado o refinamento Rietveld utilizando-se o software GSAS. A Figura 30 apresenta o resultado do refinamento, com a indicação do dos valores calculado (Calc) e observado (Obs) e a diferença (dif).



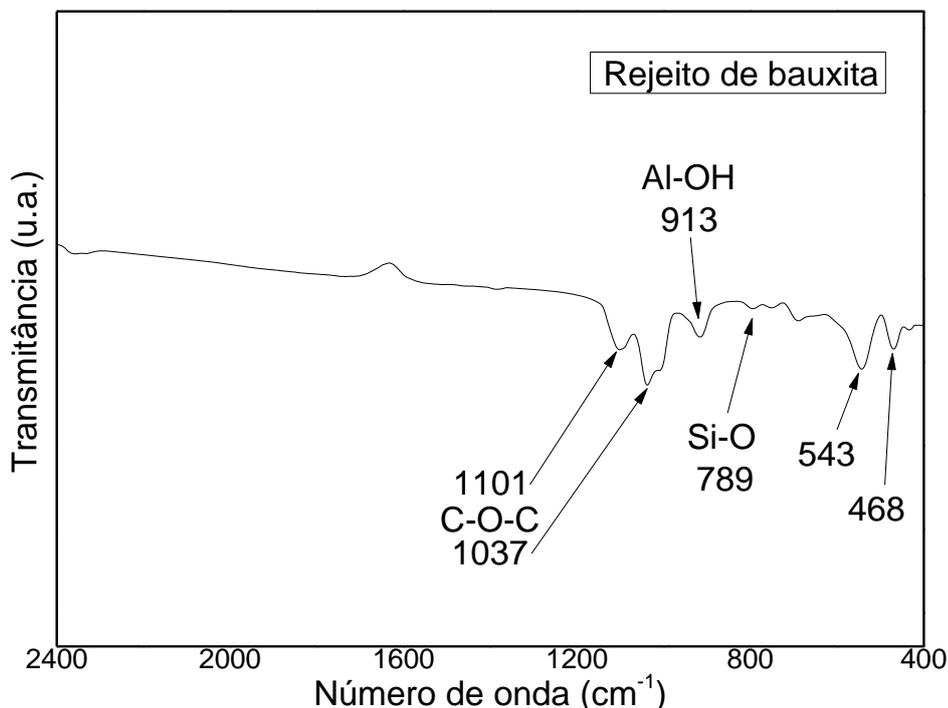
**Figura 30** – Refinamento da amostra AR600 através do programa GSAS. **Fonte:** Autoria própria

O refinamento Rietveld indicou que 34,4% da amostra cristalina é referente à Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), 48,3% é referente à Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e 17,2% ao Anatásio ( $\text{TiO}_2$ ). Este resultado é extremamente significativo, pois mostra que mesmo que a síntese tenha se dado sem a separação dos componentes do rejeito, ainda assim, com a rota química escolhida foi possível obter na amostra a formação da Magnetita. Os parâmetros deste refinamento são  $\chi^2 = 1,275$  e  $R\text{-WP} = 17,3\%$ . O ideal seria que os parâmetros citados estivessem o mais próximo de 1,0 e abaixo de 12% respectivamente. Tais parâmetros não são tão bons, mas são aceitáveis, dado que parte da amostra encontra-se amorfa, o que gera um difratograma com muitos ruídos e de difícil refinamento.

## 4.2 Espectroscopia de infravermelho

### 4.2.1 Infravermelho do rejeito

A Figura 31 apresenta o espectro de infravermelho obtido do rejeito de bauxita. Os padrões de absorções confirmam os resultados na difração de raios X do rejeito e relevam outros componentes.



**Figura 31** – Espectro de infravermelho do rejeito de bauxita. **Fonte:** Autoria própria

As bandas de absorção em 913 e 789  $\text{cm}^{-1}$ , correspondem as absorções das ligações Al-OH e Si-O, respectivamente (TAVARES et al.,2013). Essas discretas absorções são atribuídas as vibrações das ligações presentes na Gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) e Quartzito ( $\text{SiO}_2$ ), fases previamente identificadas pelas medidas de difração de raios X.

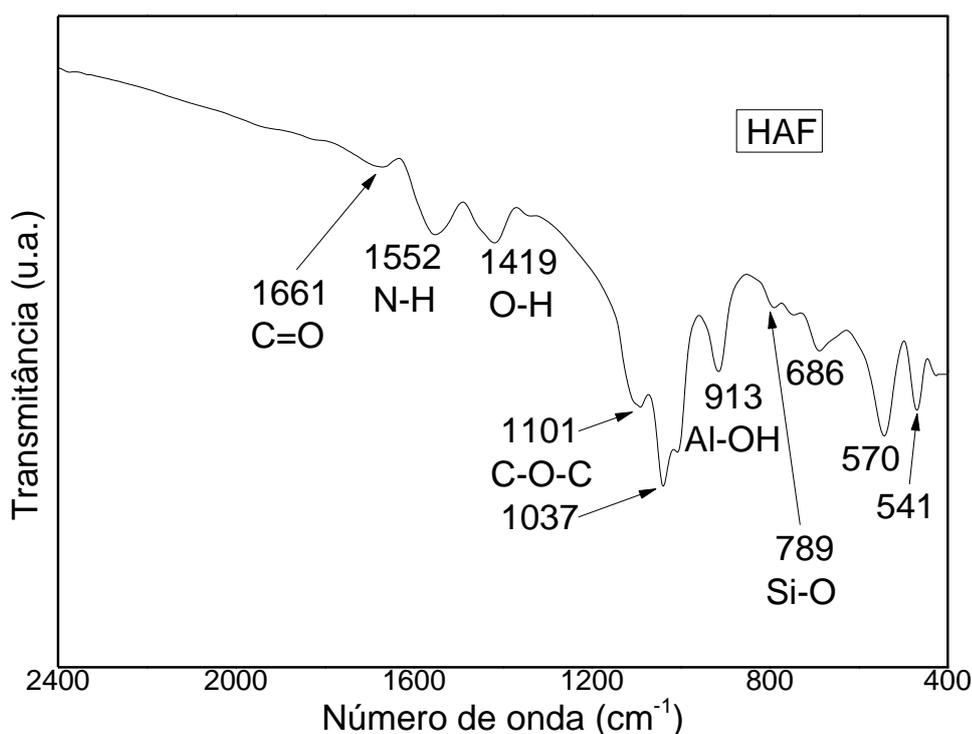
De acordo com estudos disponíveis na literatura científica, as largas bandas de absorção compreendidas entre 600 e 400  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às ligações F-O e O-Ti-O (LIESE, 1967; COSTA et al., 2006), concordando com o DRX do rejeito que indicou a presença da fase cristalina Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e Anatásio ( $\text{TiO}_2$ ) na amostra.

Para Noranizan e Ahmad (2012) as absorções em 1101 e 1037  $\text{cm}^{-1}$  são características da ligação C-O-C e provavelmente estão ligadas a resquícios de matéria orgânica presente no rejeito. A presença de matéria orgânica no resíduo pode

estar relacionada com a gênese da bauxita, uma vez que através da decomposição de árvores e o próprio intemperismo químico no solo podem ocorrer a produção de matéria orgânica. No entanto, para a determinação do tipo de matéria orgânica presente, seriam necessárias análises por outras técnicas de caracterização de compostos orgânicos.

#### 4.2.2 Infravermelho do precursor Hidróxido Acetato de Ferro (HAF)

A Figura 32 apresenta o espectro de infravermelho obtido do precursor HAF.



**Figura 32** – Espectro de infravermelho do HAF. **Fonte:** Autoria própria

O espectro do HAF na figura acima confirma a obtenção do referido precursor. As suaves bandas de absorção em 1419 e 1552  $\text{cm}^{-1}$  associadas a vibrações das ligações O-H e N-H, respectivamente (McMAHON et al., 2004), são ligações presentes no HAF. Além do mais, de acordo com Budziak e Martinello (2014) bandas de absorção entre 1400 a 1610  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos simétricos e antissimétricos do grupo acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), também presente no precursor HAF.

Ainda no espectro de infravermelho do HAF as absorções em 1661 e 1552  $\text{cm}^{-1}$ , estão associadas a vibrações das ligações amida I (C=O) e amida II (N-H), ambas constituintes do grupo funcional amida ( $-\text{C}=\text{ONH}_2$ ), provavelmente produzido

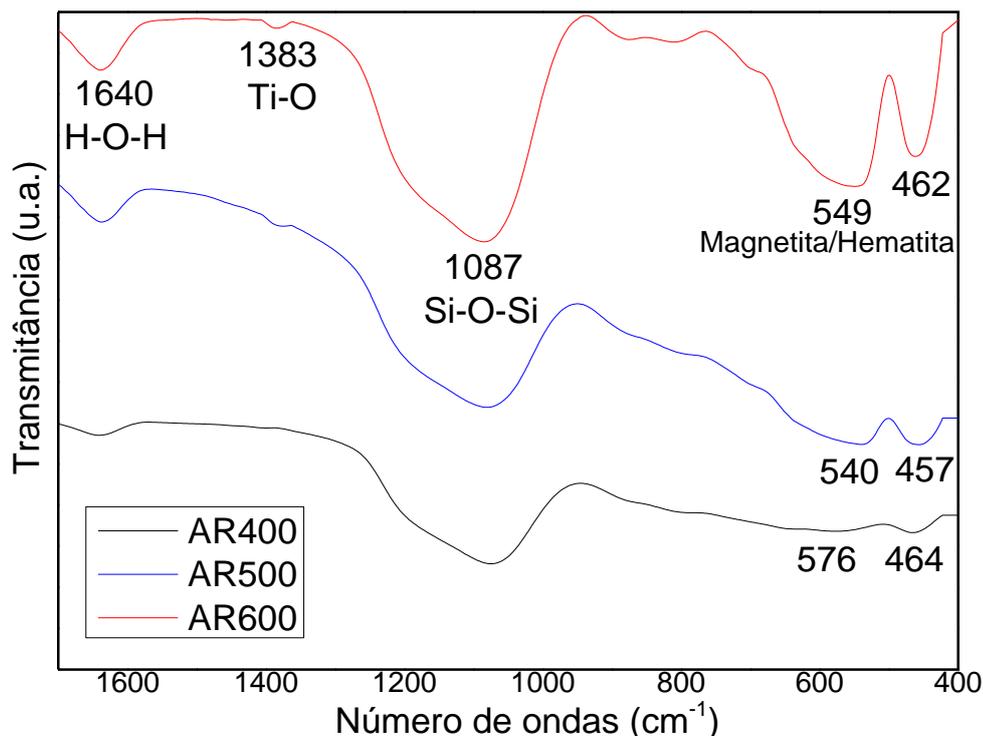
em decorrência transformação da matéria orgânica presente no rejeito (McMAHON et al., 2004; GALLAGHER, 2009). Contudo, as absorções em 1101 e 1037  $\text{cm}^{-1}$  ainda continuam presentes indicando a permanência da ligação C-O-C.

As absorções em 913 (Al-OH), 789 (Si-O)  $\text{cm}^{-1}$  confirmam os resultados de difração de raios X do HAF pois permanecem mesmo após o tratamento para obtenção do mesmo, essas absorções indicam a permanência das fases cristalinas Gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) e Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ).

Absorções entre 580 e 450  $\text{cm}^{-1}$  são características da fase Anatásio ( $\text{TiO}_2$ ) (COSTA et al., 2006) a qual foi identificada através da difração de raios X.

#### 4.2.3 Infravermelho das amostras AR400, AR500 e AR600

Na Figura 33 estão contidos os espectros de infravermelho obtidos das amostras AR400, AR500 e AR600. A Figura mostra a visão dos 3 (três) espectros agrupados para melhor comparação entre os diferentes padrões de absorção obtidos das três amostras estudadas.



**Figura 33** – Espectros de infravermelho das amostras AR400, AR500 e AR600 com identificação das principais bandas de absorção. **Fonte:** Autoria própria

Os resultados de infravermelho confirmam os obtidos através da difração de raios X. Na Figura 33 estão destacadas as principais bandas de absorção correspondentes as ligações que promoveram absorções detectáveis pelo espectrômetro de infravermelho nas amostras AR400, AR500 e AR600. Em todos os espectros das amostras não foram mais detectadas as absorções associadas a ligações C-O-C e C=O atribuídas a matéria orgânica presente no rejeito e no HAF, isto ocorre provavelmente pela volatilização do carbono (C) dando origem ao gás dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

Na amostra AR600, de acordo com Resende (2014) a absorção por volta de 1640 cm<sup>-1</sup> corresponde a vibração molecular da ligação H-O-H da água adsorvida quimicamente pela amostra. Na amostra AR400 essa banda de absorção mostra-se ainda discreta, mas já apresenta indicativos da presença desta ligação na amostra, que se torna evidente nas amostras AR500 e AR600.

De acordo com a pesquisa de Leon et al (2017), que estudou a caracterização de nanopartículas do polimorfo Anatásio (TiO<sub>2</sub>) através das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho e Raman, a discreta absorção em 1383 cm<sup>-1</sup> que começa a aparecer na amostra AR500 e se consolida na amostra AR600 está relacionada com vibrações da ligação Ti-O que provavelmente está associada com os modos normais de vibração do Anatásio (TiO<sub>2</sub>), uma das fases identificadas através das medidas de raios X.

A absorção em 1087 cm<sup>-1</sup> faz referência a vibração da ligação Si-O-Si (PAN et al., 2013). Esta banda de absorção provavelmente está associada a óxidos de silício amorfo visto que através do DRX não foi detectada nenhuma estrutura cristalina contendo esses elementos. Além do mais, nota-se que esta banda de absorção aparece em todas as amostras (AR400, AR500 e AR600) o que corrobora com a informação dita anteriormente.

As bandas largas de absorção que aparecem a partir de 600 até 400 cm<sup>-1</sup> na amostra AR600 estão relacionadas com as vibrações das ligações Fe-O e O-Ti-O (LIESE, 1967; COSTA et al., 2006) e confirmam a presença das fases cristalinas Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), Hematita (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e Anatásio (TiO<sub>2</sub>) identificadas na difração de raios X. Na pesquisa de Liese (1967) o autor analisa e discute as absorções na faixa do infravermelho da Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e de algumas outras amostras com diferentes proporções de Magnetita/Hematita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Magnetita/Ilmemita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeTiO<sub>3</sub>) entre outras composições. As absorções características da mistura,

em diferentes proporções, Magnetita/Hematita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) estudadas pelo autor são apresentadas na Tabela 9.

**Tabela 9** – Amostras com diferentes porções de Magnetita/Hematita e suas absorções características no infravermelho.

<b>Proporção relativa <math>\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3</math> da amostra</b>	<b>Absorções características na faixa de 600 a 400 <math>\text{cm}^{-1}</math></b>
Somente $\text{Fe}_3\text{O}_4$	573
100:1	570
50:1	568
20:1	570
10:1	570
5:1	550; 452
2:1	542; 450
1:1	538; 450
Somente $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	532; 449

Fonte: LIESE, 1967.

Como mostrado na Tabela 9, as absorções características deslocam-se de acordo com as proporções relativa de cada fase cristalina presente na amostra, esse fato é explicado pela alteração na disposição espacial de cada fase dentro da amostra que altera os modos como os átomos vibram em uma ligação química. Além do mais, considera-se que em um espectro de infravermelho, quando se tem várias fases presentes na amostra, este revela a composição das várias absorções de energia associadas às diferentes ligações químicas que compõem a amostra e não as individualiza. No estudo realizado por Marquez et al. (2011) o autor realiza a síntese e caracterização da Magnetita e aponta que a variação na temperatura de síntese também é um dos fatores que causam o deslocamento na banda de absorção característica da Magnetita.

No caso da amostra AR600, que por conter as fases cristalinas da Magnetita, Hematita e Anatásio (identificadas através da difração de raios X), além de outros compostos não cristalinos (amorfo), torna-se complexa a identificação das absorções individuais de cada ligação/grupo funcional uma vez que nesse caso ocorrem múltiplas sobreposições de absorções originando as largas bandas de absorção vistas na Figura 32, esse fato acaba por dificultar a análise das amostras através da técnica espectroscópica na região do infravermelho. Por fim, enfatiza-se que esse é um dos

desafios encarados quando se propõe estudar materiais não puros, como no caso do rejeito de bauxita e seus derivados.

## 5 CONCLUSÃO

A presente pesquisa mostrou que é possível o aproveitamento do rejeito de bauxita na obtenção da Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) através de uma rota química desenvolvida neste estudo. O rejeito de bauxita é composto principalmente por Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), (aproximadamente 62%) a qual mostrou-se uma excelente fonte de ferro III que foi aproveitado na síntese da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

O método do tratamento ácido dispensado ao rejeito mostrou-se eficaz transformando a totalidade da Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) presente neste resíduo, resultado inferido a partir do DRX do material contendo o HAF o qual não mais apresentou a presença dessa fase cristalina. No entanto, observou-se o retorno da fase Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) em todas as amostras obtidas (AR400, AR500 e AR600). Já a fase Anatásio ( $\text{TiO}_2$ ), presente no rejeito, permaneceu no material contendo o HAF e nas 3 (três) amostras obtidas.

O material obtido a partir do tratamento com Hidróxido de Amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e Acetato de Amônio ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) apresentou bandas de absorção no infravermelho características das ligações presentes no precursor Hidróxido Acetado de Ferro (HAF) confirmando a formação de tal precursor. Contudo, este material também apresentou a permanência das fases Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), Gibbissita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) e Anatásio ( $\text{TiO}_2$ ) ainda provenientes do rejeito.

A única amostra que apresentou a fase Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) foi obtida em patamar de temperatura igual a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , de acordo com os resultados de difração de raios X e espectroscopia de infravermelho. A partir da rota desenvolvida foi possível sintetizar um material contendo 3 (três) fases cristalinas distintas: Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e Anatásio ( $\text{TiO}_2$ ).

Sabe-se da existência de certas dificuldades na caracterização e refinamento de materiais com elevado grau de impurezas, como no caso das amostras AR400, AR500 e AR600 obtidas a partir do rejeito e que não passaram por nenhum processo de separação. No entanto, a amostra AR600 contendo a fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi refinada através do programa GSAS utilizando o método Rietveld. O refinamento foi capaz de revelar as porcentagens das fases cristalinas presentes na amostra e os resultados mostraram que aproximadamente 17,2% é referente a fase Anatásio, 48,3% a fase Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e 34,4% a fase Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com fator de confiabilidade R-WP igual a 17,3%, sendo que o ideal para este parâmetro é estar abaixo de 12%.

Não foi possível a obtenção de uma amostra final contendo apenas Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), contudo o material sintetizado apresenta-se como uma alternativa para o aproveitamento do rejeito agregando valor a este resíduo, além de proporcionar-lhe nova destinação, uma forma de amenizar os impactos ambientais causados por estes materiais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL. **Anuário Estatístico, 2007**. Associação Brasileira de Alumínio – ABAL, São Paulo, 2007.

ABAL. **Relatório de Sustentabilidade da Indústria do Alumínio 2006/2007**. Associação Brasileira de Alumínio – ABAL. São Paulo, 2007.

ABD EL-GHAFFAR, M.A.; AHMED, N.M.; YOUSSEF, E.A. **A method for preparation and application of micronized ferrite pigments in anticorrosive solvent-based paints**. Journal of Coatings Technology and Research. v.7, p. 703–713, 2010.

ANDRADE, J. M. **Ferritas de Cobre e Zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotermal assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco – UFP, 2012.

ANTONIASSI, J.L. **A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de porto trombetas, Pa**. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Escola da USP, 2010.

ANTUNES, M.L.P; CONCEIÇÃO, F.T; NAVARRO, G.R.B. **Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações**. 3<sup>rd</sup> International Workshop Advances in Cleaner Production. 3<sup>a</sup> Ed., 2011.

AVILA, J.P. **Acidentes em barragens de rejeitos no Brasil**. Material fornecido em consultoria de segurança de barragens de rejeitos. Pimenta de ávila consultoria Ltda, 2016.

BLEICHER, L.; SASAKI, J.M. **Introdução à Difração de raios X em cristais**. Apostila de curso. 20 p. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará – UFC, 2000.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Habitação. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Artigo 1º da Resolução CONAMA nº. 001, de 23 de janeiro de 1986. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para o Relatório de Impacto Ambiental. **Diário Oficial da União**, Brasília, 1986.

BUDZIAK, C.R.; MARTINELLO, P., **Obtenção e caracterização de caulinita intercalada com acetato de potássio via reação mecanoquímica**. 37<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. O papel da química no cenário econômico atual: competitividade com responsabilidade. Natal – RN, 2014.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. Rio de Janeiro/RJ: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 7<sup>a</sup> Ed., 705 p., 2008.

CAMILO, R. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltrietoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia**. Tese de Doutorado. Instituto Nacional de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, 2006.

CARNEIRO, N.M. **Estudo do controle de tamanho e morfologia de nanopartículas de materiais inorgânicos via síntese hidrotérmica**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual do Campinas – UNICAMP, 2012.

COSTA, A. F.; PIMENTEL, P. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; AQUINO, F. M. **Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionador**. *Cerâmica*, v.57, p. 352–355, 2011.

COSTA, A.C.F.M.; VILAR, M.A; LIRA, H.; KIMINAMI, R.H.G.A.; GAMA, L. **Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>**. *Cerâmica*, v.52, p. 255–259, 2006.

CULLITY, B.D. **Elements of X-ray diffraction**. Massachusetts: Addison–Wesley, 2<sup>a</sup> Ed., 514 p., 1978.

Departamento de Química inorgânica – DQI. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. **Tabela de Potenciais - Padrão de Redução**. Tabela elaborada pelo departamento. Disponível em: <[http://www.dqi.iq.ufrj.br/tabela\\_de\\_potenciais.pdf](http://www.dqi.iq.ufrj.br/tabela_de_potenciais.pdf)> Acesso em: 10 abril, 2017.

FERREIRA, A.P. **Caracterização tecnológica do rejeito da planta de beneficiamento de bauxita (Juruti Pará)**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, 2015.

FERREIRA, H.S.; RANGEL, M.C. **Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise**. Química Nova, v.32, p. 1860–1870, 2009.

GADKARI, A.B.; SHINDE, T. J.; VASAMBEKAR, P. N. **Ferrite Gas Sensors**. IEEE Sensors Journal, v.11, p. 849–861, 2011.

GALLAGHER, W. **FTIR analysis of protein structure**. Apostila de curso, 2009.

Disponível em:

<[http://www.chem.uwec.edu/chem455\\_s05/pages/manuals/ftir\\_of\\_proteins.pdf](http://www.chem.uwec.edu/chem455_s05/pages/manuals/ftir_of_proteins.pdf)>.

Acesso em: 25 janeiro, 2016.

KAHN, H. **Difração de raios X: Técnicas de caracterização de materiais**. Apostila de curso, 2000. Disponível em:<<http://www.ebah.com.br/difracao-de-raio-x-pdf-a94808.html>>. Acesso em:12 janeiro, 2016.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. New York: John Wiley, 2<sup>a</sup> Ed. 996 p. 1974.

LEAL, K.Z. **Introdução à Espectroscopia vibracional**. Apostila de curso. Disponível em:<<http://www.uff.br/fisicoquimica/docentes/katialeal/didatico/Capitulo4.pdf>>.

Acesso em: 10 janeiro, 2016.

LEON, A.; REUQUEN, P.; GARIN, C.; SEGURA, R.; VARGAS, P.; ZAPATA, P.; ORIHUELA, A.P. **FTIR and Raman Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Coated with Polyethylene Glycol as Carrier for 2-Methoxyestradiol**. Applied Sciences. v.7, p. 49–58, 2017.

LIESE, H.C. **An infrared absorption analysis of magnetite**. The American Mineralogist, v.52, p. 1198–1205, 1967.

LIMA, E. S. **Tratamento químico da poeira de aciaria elétrica e utilização na síntese de ferrita de zinco (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará – UFC, 2014.

MACHADO, C.F.C. **Ferritas de Bário: síntese, caracterização física e aplicação**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Maringá – UEM, 2008.

MACHADO, W.G.F. **Monitoramento de barragens de contenção de rejeitos da mineração**. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP, 2007.

MAGALHÃES, F. **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Minas Gerais – UFMG, 2008.

MARQUEZ, F.; CAMPO, T.; COTTO, M.; POLANCO, R.; ROQUE, R.; FIERRO, P.; SANZ, J.M.; ELIZALDE, E.; MORANT, C. **Synthesis and characterization of monodisperse magnetite hollow microspheres**. *Soft Nanoscience Letters*, v.1, p. 25–32, 2011.

MARTINES, R.A.C. **Economia Mineral do Brasil 2009**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/economiamineraldobrasil2009>>. Acesso em: 17 janeiro, 2016.

McMAHON, B.H.; FABIAN, M.; TOMSON, F.; CAUSGROVE, T.P.; BAILEY, J.A.; REIN, F.N.; DYER, R.B.; PALMER, G.; GENNIS, R.B.; WOODRUFF, W.H. **FTIR studies of internal proton transfer reactions linked to inter-heme electron transfer in bovine cytochrome c oxidase**. *Biochimica et Biophysica Acta*, v.1655, p. 321–331, 2004.

MELLO, R. R. **Desenvolvimento de sensores de gases à base de Ferritas do tipo  $MFe_2O_4$  (M=Mn, Zn e Ni)**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Maringá – UEM, 2008.

NORANIZAN, I.A.; AHMAD, I. **Effect of Fiber Loading and Compatibilizer on Rheological, Mechanical and Morphological Behaviors**. *Open Journal of Polymer Chemistry*, v.2, p. 31–41, 2012.

OSWALD, S. L. **Fundamentos da espectroscopia Ramam e no Infravermelho**. São Paulo:Editora UEP, 226 p., 1996.

PAIVA-SANTOS, C.O.; ANTONIO, S.G. **Caracterização de materiais pelo método de Rietveld com dados de difração por policristais**. Material de curso à distância.

Araquara. Lab. CACC: Instituto de Química/ Universidade Estadual Paulista – UNESP, 2003.

PAN, H.; WANG, X.; XIAO, S.; YU, L.; ZHANG, Z. **Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles surface-modified by octadecyltrimethoxysilane.** Indian Journal of Engineering & Materials Sciences, v.**20**, p. 561–567, 2013.

PARDAVI-HORVATH, M. **Microwave applications of soft ferrites.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.**215**, p. 171–183, 2000.

PENG, T.; ZHANG, X.; LV, H; ZAN L. **Preparation of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and its visible-light-driven photoactivity for hydrogen production.** Catalysis communication. v.**28**, p. 116–119, 2012.

QUARESMA, L. F. **Perfil da Mineração de Bauxita:** Produto 11, minério de Alumínio; Ministério de Minas e Energia – MME; J-Mendo Consultoria, 2009.

RESENDE, S.F. **Síntese de materiais compósitos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> via sol-gel para adsorção de água.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, 2014.

SAMPAIO, J.A. **Bauxita – MSL Minerais S. A.** Engenheiro de Minas. Dissertação de mestrado. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, Rio de Janeiro, 2002.

SAMPAIO, J. A. **Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil.** Coord. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, Rio de Janeiro, 2001.

SANTANA, G.P.; RAMOS, A.M. **Uma estratégia adaptada para síntese de magnetita.** Química Nova, v.**31**, p. 430–432, 2008.

SILVA, M.F.; PINEDA, E.A.G.; BERGAMASCO, R. **Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais.** Química Nova, v.**38**, p. 393–398, 2015.

SILVA, R.G. **Produção do coagulante cloreto férrico a partir de carepa da indústria siderúrgica.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2013.

SILVEIRA, A. J. **Espectroscopia na região do infravermelho**. Química orgânica I. Universidade Estadual do Amapá – UEAP, 2014.

TAVARES, L.C.; LEMOS, V.P.; PINHEIRO, M.H.T.; FILHO, H.A.D.; FERNANDES, K. G. **Adsorção de nitrato em caulinita a partir de rejeito de caulim modificado com uréia**. Cerâmica, v.**59**, p. 640–648, 2013.