



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**PRODUÇÃO DE SULFATO FERROSO A PARTIR DO RESÍDUO  
PROVENIENTE DA MINERAÇÃO DE FERRO**

**KELLY ARALDI CARDOSO**

**FLORIANÓPOLIS**

**2012**



**KELLY ARALDI CARDOSO**

**PRODUÇÃO DE SULFATO FERROSO A PARTIR DO RESÍDUO  
PROVENIENTE DA MINERAÇÃO DE FERRO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Florianópolis

2012







*“Apenas o cérebro cultivado pode produzir iluminadas formas de  
pensamento.  
Educa e transformarás a irracionalidade em inteligência, a  
inteligência em humanidade e a humanidade em angelitude.”*

*Chico Xavier*



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella pela orientação e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin pela indicação ao programa de pós-graduação em Engenharia Química.

Ao Prof. Dr. Elídio Angioletto por disponibilizar o laboratório no Iparque quando precisei e pela sua ajuda nas minhas dúvidas e tudo mais.

À amiga Me. Laura Abreu pela sua imensa e indispensável ajuda, atuou sem dúvida alguma como co-orientadora deste trabalho. Também agradeço pela sua paciência, apoio, companheirismo, sugestões e grande amizade.

À minha mãe Maureen Araldi pelo apoio incondicional não só na realização deste projeto, mas em toda a minha trajetória de vida. Que mesmo sem entender nada do que eu estava falando me escutava com paciência e sempre tinha palavras de motivação.

Aos meus avós amados Glória e Natalino Araldi, sempre tão preocupados e dispostos a me ajudar.

Ao querido casal Ester e Armando Mancio de Camargo por me acolherem com carinho em sua casa durante o mestrado.

Ao meu namorado Hélio Bruno Alvarenga Dias pelo seu carinho, apoio e infinita paciência.

As amigas muito especiais que conheci nesta trajetória e fizeram tudo valer muito mais a pena: Laura Abreu (novamente), Ana Carolina Prado, Camila Milioli, Andréia Pinho Neves e Rozineide Boca Santa. Agradeço pelas risadas, pelos bons momentos e pelo companheirismo.

A todos do Laboratório de Materiais e Corrosão - LABMAC que contribuíram de alguma forma para que este trabalho se realizasse.

A Deise do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica - LCME pela grande ajuda na análise de MEV/EDS.

Ao IPEN/USP pelas análises de DRX e ATD/TG realizadas.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.



## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>23</b>
	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>25</b>
	Objetivo Geral.....	25
	Objetivos Específicos.....	25
<b>1.</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>27</b>
1.1.	O Ferro.....	27
1.1.1.	Propriedades e Características dos Óxidos de Ferro..	28
1.2.	A Química Bioinorgânica do Ferro.....	29
1.3.	Produção, Importação, Exportação e Consumo Interno...	29
1.4.	Caracterização do Minério de Ferro.....	31
1.5.	Geração do rejeito de minério de ferro.....	32
1.6.	Características dos rejeitos de minério de ferro.....	34
1.6.1.	Barragens de Rejeito.....	35
1.7.	Questões Ambientais.....	37
<b>2.</b>	<b>SULFATO FERROSO.....</b>	<b>41</b>
<b>3.</b>	<b>TRATAMENTO DE DOENÇAS.....</b>	<b>43</b>
<b>4.</b>	<b>PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE SULFATO FERROSO.....</b>	<b>45</b>
4.1.	Obtenção de sulfato ferroso a partir do ferro puro.....	45
4.2.	Obtenção de sulfato ferroso a partir do óxido de ferro (FeO).....	45
4.3.	Obtenção de sulfato ferroso a partir do ataque com ácido sulfúrico do mineral ilmenita.....	46
4.4.	Obtenção de sulfato ferroso a partir da pirita.....	47
4.5.	Obtenção de sulfato ferroso através da lixiviação ácida da rocha ilmenita com ácido clorídrico.....	48
<b>5.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>49</b>
5.1.	Materiais / Equipamentos.....	50
5.2.	Caracterização do Resíduo.....	50
5.3.	Reagentes Utilizados.....	52
5.4.	Procedimento Experimental.....	53
5.4.1.	Técnicas de Caracterização das Amostras.....	59
5.4.2.	Difração de Raios X (DRX).....	59
5.4.3.	Espectrometria de Absorção Atômica (EAA).....	60
5.4.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura MEV/EDS.....	61
5.4.5.	Fluorescência de Raios X (FRX).....	63
5.4.6.	Análise Termogravimétrica (TGA).....	63
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>65</b>
6.1.	Resultado análise de DRX.....	65

6.2.	Análises de MEV/EDS.....	66
6.3.	Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica – ATD/TG.....	70
6.4.	Análise Química – EAA e FRX.....	73
<b>8.</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>75</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>77</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da hematita, arranjo octaédrico.....	28
Figura 2 - Esquema típico do processo de mineração de ferro.....	33
Figura 3 - Sequência de alteamento de barragens de rejeito pelo método de montante (a), linha de centro (b) e jusante (c).....	36
Figura 4 - Fluxograma do processo de beneficiamento da Mina de Alegria, CVRD.....	37
Figura 5 - Foto aérea da barragem de rejeitos de Campo Grande, CVRD S/A, Mariana. (Fonte: D'Agostino, 2008).....	39
Figura 6 - Vista geral a partir do ponto de lançamento da praia de rejeitos da barragem de Campo Grande, CVRD S/A, Mariana.....	39
Figura 7 - Cristais de sulfato ferroso heptahidratado.....	41
Figura 8 - Fluxograma do planejamento experimental.....	49
Figura 9 - DRX do resíduo.....	51
Figura 10 - Resíduo da mineração de ferro seco.....	53
Figura 11 - Pó de ferro utilizado para a redução do $Fe^{+3}$ .....	53
Figura 12 - Processo de obtenção de sulfato ferroso (etapa de redução do $Fe^{+3}$ à $Fe^{+2}$ ).....	55
Figura 13 - Filtragem a vácuo da solução 1 (fig. (a) início da filtragem; fig. (b) final da filtragem).....	56
Figura 14 - Cristais de sulfato ferroso retidos no papel filtro.....	57
Figura 15 - Sulfato ferroso obtido.....	57
Figura 16 - Diagrama representativo de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura convencional.....	62
Figura 17 - DRX das amostras 1, 2 e 3.....	66
Figura 18 - MEV ampliação 50x e 100x; (a) amostra 1; (b) amostra 2; (c) amostra 3.....	68
Figura 19 - EDS amostra 1.....	68
Figura 20 - EDS amostra 2.....	69
Figura 21 - EDS amostra 3.....	69
Figura 22 - Gráficos de perda de massa (TG) das amostras de sulfato ferroso.....	70
Figura 23 - Gráfico TG com todas as amostras.....	71
Figura 24 - ATD do sulfato ferroso formado.....	72



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Composição mineralógica do minério de ferro (Mina de Alegria). .....	31
Tabela 2 - Composição Química do Subproduto da Samarco Mineração S/A. ....	51
Tabela 3 - Composição Mineralógica do Subproduto da Samarco Mineração S/A. ....	52
Tabela 4 - Reagentes Utilizados.....	52
Tabela 5 - Quantidade de Reagentes. ....	54
Tabela 6 - Quantidade de FeSO <sub>4</sub> obtida em cada reação.....	58
Tabela 7 - Rendimento teórico. ....	58
Tabela 8 - Amostras analisadas. ....	65
Tabela 9 - Percentual de perda de massa.....	71



## **LISTA DE ABREVIACÕES**

CVRD – Companhia Vale do Rio Doce  
DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral  
DRX – Difração de Raios X  
EAA – Espectrometria de Absorção Atômica  
EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia  
FRX – Fluorescência de Raios X  
FOB – Free On Board  
IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
LABMAC – Laboratório de Materiais e Corrosão  
LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
Mt – Milhões de toneladas  
TGA – Análise Termogravimétrica  
t – Toneladas  
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina



## RESUMO

O ferro é o metal de transição mais abundante da crosta terrestre e o quarto de todos os elementos. O ferro é encontrado em uma gama de minerais, destacando-se: a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a limonita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), a siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e a ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ). O ferro é também um nutriente essencial para a vida e atua principalmente na síntese das células vermelhas do sangue e no transporte do oxigênio para todas as células do corpo. A carência de ferro é denominada anemia ferropriva ou anemia por carência de ferro. É uma deficiência nutricional grave que afeta grande parcela da população mundial. Para o tratamento da anemia pode ser utilizado o sulfato ferroso heptahidratado. O sulfato ferroso pode ser encontrado na natureza nas formas sempre hidratadas. Em escala comercial, o sulfato ferroso pode ser obtido juntamente com o processo de produção do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) que é utilizado principalmente como pigmento branco, onde a rocha ilmenita é atacada com o ácido sulfúrico ocorrendo a formação do sulfato ferroso. Esta pesquisa objetivou a obtenção do sulfato ferroso a partir do resíduo produzido pela mineração de ferro explorado pela empresa Samarco Mineração S/A. O trabalho experimental consistiu primeiramente na caracterização do resíduo. Na análise de caracterização foi verificado que o resíduo continha cerca de 70% de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Para obtenção do sulfato ferroso foi desenvolvida uma rota utilizando ferro metálico como redutor da hematita e ácido sulfúrico para a formação do sal a  $100^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ . As variáveis de processo foram o tempo (30, 60 e 90 minutos). A solução obtida foi filtrada com uma bomba a vácuo. Após a filtração foi adicionado álcool etílico à solução para que ocorresse uma maior precipitação dos cristais de sulfato ferroso. Uma segunda filtração foi realizada obtendo assim o sulfato ferroso purificado.

**Palavras – chave:** ferro, hematita, sulfato ferroso, mineração, anemia.



## ABSTRACT

Iron is the most abundant transition metal in the earth's crust and the fourth of all elements. Iron is found in a range of minerals, notably: hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), limonite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), the siderite ( $\text{FeCO}_3$ ), pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) and ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ). Iron is also an essential nutrient for living and acts mainly in the synthesis of red blood cells and the transport of oxygen to all the cells of the body. Iron deficiency is known as anemia or iron deficiency anemia. It is a serious nutritional deficiency that affects a large portion of the world population. For the treatment of anemia may be used ferrous sulfate heptahydrate. The ferrous sulfate may be found in nature when hydrated forms. On a commercial scale, the ferrous sulfate may be obtained along with the production process of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) which is primarily used as a white pigment, where the rock ilmenite is attacked with sulfuric acid occurring formation of ferrous sulfate. This research aimed to obtain the ferrous sulphate from the waste produced by mining iron, operated by the company Samarco Mineração S/A. The experimental work consisted primarily to characterize the waste. The characterization analysis showed that the residue contained about 70% of hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). To obtain the ferrous sulfate was developed a route using metallic iron as hematite reducer and sulfuric acid to form the salt in  $100^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ . The process variables were time (30, 60 and 90 minutes). The obtained solution was filtered with a vacuum pump. After filtering, ethyl alcohol was added to the solution in order to raise the precipitation of crystals of ferrous sulphate. A second filtration was performed thus obtaining the purified ferrous sulfate.

**Keywords:** iron, hematite, iron sulfate, mining, anemia.



## INTRODUÇÃO

A civilização humana sempre dependeu dos recursos naturais para o seu desenvolvimento. Às matérias-primas minerais é atribuída importância fundamental no processo evolutivo da humanidade, sempre associado ao domínio e ao uso de suas propriedades visando o atendimento de suas necessidades. Com o passar dos séculos, o uso dessas matérias-primas tornou-se cada vez mais essencial. Esse processo, fruto da criatividade humana se consolidou, o qual tem sido cada vez mais acelerado com o advento de novas tecnologias. Isso permite perceber a relação entre a matéria-prima mineral, produtos ou elementos químicos delas obtidos e tudo aquilo que a vida moderna demanda. É fundamental que esta relação seja considerada, para que se perceba a devida importância dos bens minerais para a humanidade (DNPM, 2009).

Neste trabalho utilizou-se como matéria-prima um resíduo obtido através do beneficiamento do minério de ferro, explorado pela empresa Samarco Mineração S/A. Este resíduo foi caracterizado e percebeu-se que a partir dele há a possibilidade de obtenção de outros produtos com valor agregado. Outro ponto importante e que deve ser destacado é a questão ambiental, sabe-se que a exploração mineral causa grande impacto ao meio ambiente e o volume de resíduo formado é realmente muito preocupante. As chamadas “lagoas” onde são depositadas toneladas de rejeito ocupam grandes áreas degradando inevitavelmente a vegetação e a fauna local.

A caracterização, até bem pouco tempo, era pouco aplicada a rejeitos de usinas de beneficiamento de minérios, sendo esses descartados sem maiores conhecimentos de suas características físicas, químicas e mineralógicas e de sua resposta ao processo de refino. Nos últimos anos, isto vem mudando, não só pela maior preocupação com questões ambientais, como também, em alguns casos, devido à escassez do minério e à depleção de reservas, com a consequente diminuição dos teores das minas. O conhecimento dos rejeitos favorece a viabilização de seu posterior aproveitamento como subproduto na própria usina, ou em outro segmento industrial. Viabilizando-se seu reuso, minimiza-se o impacto ambiental e cria-se receita, onde antes havia despesas (BORGES et, al, 2008).



## **OBJETIVOS**

### ***Objetivo Geral***

O objetivo principal deste estudo foi desenvolver um método de obtenção de sulfato ferroso partindo do resíduo produzido pelo beneficiamento do minério de ferro.

### ***Objetivos Específicos***

- Estudar as características do resíduo;
- Conhecer os processos de obtenção de sulfato ferroso;
- Definir uma rota de obtenção de sulfato ferroso a partir do subproduto da empresa Samarco.



# 1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

## 1.1. O Ferro

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, sendo sua quantidade menor apenas que do oxigênio ( $O_2$ ), do silício (Si) e do alumínio (Al). Além disso, o níquel e o ferro constituem a maior parte do núcleo da terra (LEE, 1999).

Os principais minérios de ferro são a hematita,  $Fe_2O_3$ , a magnetita,  $Fe_3O_4$ , a limonita,  $FeO(OH)$  e a siderita,  $FeCO_3$ . Pequenas quantidades de pirita,  $FeS_2$ , também são encontradas. A pirita tem cor amarela metálica e é conhecida como “ouro dos tolos”, porque muitas vezes é confundida com esse metal (LEE, 1999).

No ambiente o ferro é oxidado primeiramente à forma ferrosa e, então a forma férrica. O estado férrico é muito propenso a sofrer hidrólise e formar polímeros de hidróxido de ferro insolúvel, geralmente denominado ferrugem. Devido a esse comportamento, o ferro é raramente encontrado na natureza em sua forma elementar, exceto o de origem meteorítica (O'NEIL, 1994; HUEBERS, 1991).

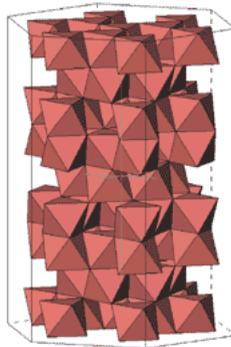
Os estados de oxidação dos compostos de ferro variam de II a VI; os mais comuns são os estados II e III, sendo os compostos de ferro no seu estado de máxima oxidação (VI) muito raros e de pouca importância. O Fe (II) é a espécie mais estável, e existe em solução aquosa. O Fe (III) é ligeiramente oxidante (LEE, 1999, KROSCWITZ, 1995).

O estado de oxidação (II) é um dos mais importantes do ferro, e seus sais são geralmente denominados sais ferrosos. O estado de oxidação (III) é muito importante na química do ferro, sendo os sais férricos obtidos pela oxidação dos correspondentes sais de Fe (I). O ferro (III) forma sais cristalinos com todos os ânions comuns, exceto o iodeto, e muitos deles podem ser isolados tanto na forma hidratada como anidra. O mais comum é o sulfato férrico,  $Fe_2(SO_4)_3$ , que pode ser encontrado na forma de seis hidratos diferentes, e é largamente usado como coagulante para clarificar água potável e também no tratamento de efluentes e águas industriais (LEE, 1999).

### 1.1.1. *Propriedades e Características dos Óxidos de Ferro*

Os óxidos de ferro são encontrados na forma hidratada ou anidra. A unidade básica de todos esses compostos é um octaedro, onde cada átomo de ferro está cercado por seis átomos de oxigênio e hidrogênio, concomitantemente, formando camadas. Os principais óxidos de ferro são mostrados a seguir juntamente com suas características (MONTEIRO, 2005):

- **Hematita,  $Fe_2O_3$ :** Possui uma estrutura do tipo “coríndon” como mostra a figura 1, com os oxo-ânions densamente empacotados formando um retículo hexagonal e com dois terços de interstícios octaédricos ocupados pelos íons  $Fe^{3+}$  em camadas alternadas. Este óxido é paramagnético e pode ser obtido pela oxidação do ferro a temperaturas elevadas ou por oxidação da wustita ( $FeO$ ) e magnetita ( $Fe_3O_4$ ) em temperaturas moderadas. A hematita, pode ainda, ser obtida diretamente a partir do aquecimento de soluções aquosas de cloreto férrico, mantendo-se baixo o valor do pH e a temperatura elevada. Outra forma de obtenção ocorre através da transformação lenta da espécie amorfa  $Fe(OH)_3$ .



**Figura 1 - Estrutura da hematita, arranjo octaédrico.**  
(Fonte: Uwe Konig, 2002).

- **Magnetita,  $Fe_3O_4$  ou  $FeO.Fe_2O_3$ :** É um óxido misto, uma vez que o ferro apresenta estados de oxidação II e III, sendo um terço no estado de oxidação II e dois terços no estado de oxidação III. Possui estrutura de espinélio invertido, com íons  $O^{2-}$  formando um arranjo cúbico de face centrada.

- **Goetita,  $FeO_2H$** : É uma forma hidratada de hematita. Possui uma forma ortorrômbica, com íons  $Fe^{3+}$  ocupando sítios octaédricos, num arranjo compacto.
- **Limonita,  $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$** : É uma forma hidratada de goethita contendo 60% de ferro; possui índice de refração elevado.

### ***1.2. A Química Bioinorgânica do Ferro***

O ferro é o metal mais utilizado dentre todos os metais, e a fabricação do aço é de extrema importância em todo o mundo. Para as plantas e os animais, o ferro é o elemento mais importante dentre os metais de transição, por seus compostos serem responsáveis pelo desempenho de uma grande variedade de funções biológicas (LEE, 1999).

Pequenas quantidades de ferro são essenciais tanto para animais quanto vegetais. Contudo, como ocorre com o cobre (Cu) e o selênio (Se), é tóxico em quantidades maiores. O ferro está envolvido em diversos processos (LEE, 1999):

- 1) Transporte de oxigênio no sangue de mamíferos, aves e peixes (hemoglobina).
- 2) Armazenamento de oxigênio no tecido muscular (mioglobina).
- 3) Transporte de elétrons em plantas, animais e bactérias (citocromos) e também em plantas e bactérias (ferrodoxinas).
- 4) Armazenamento de remoção de ferro em animais (ferritina e transferrina).
- 5) Componente da nitrogenase (enzima das bactérias fixadoras de nitrogênio).
- 6) Presente em diversas outras enzimas: aldeído-oxidase (oxidação de aldeídos), catalase e peroxidase (decomposição de  $H_2O_2$ ), e dehidrogenase succínica (oxidação aeróbica de carboidratos).

### ***1.3. Produção, Importação, Exportação e Consumo Interno***

As reservas mundiais de minério de ferro são da ordem de 180 bilhões de toneladas. As reservas brasileiras totalizam 20,4 bilhões de toneladas e estão localizadas, em sua quase totalidade, nos estados de Minas Gerais (teor médio de 43.6% de Fe), Pará (teor médio de 67.6%) e Mato Grosso do Sul (teor médio de 55.6%). A produção mundial de minério de ferro em 2010 foi de cerca de 2,4 bilhões de toneladas. A produção brasileira representou 15,5% da produção mundial. Minas

Gerais (69,9%) e Pará (27,2%) foram os principais estados produtores (DNPM – Sumário Mineral 2011).

Em 2010 a indústria extrativa de minério de ferro mostrou uma forte recuperação da queda provocada pela recessão mundial de 2008/2009. A produção atingiu 372,1Mt (milhões de toneladas), o que representa um aumento de 24,5% em relação ao ano anterior. A VALE S/A, que lavra minério de ferro nos estados de Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e Pará, e as empresas nas quais a VALE tem participação (Minerações Brasileiras Reunidas S/A-MBR e Samarco Mineração S/A, ambas em Minas Gerais) foram responsáveis por 83,4% da produção. Destacaram-se também as empresas: Companhia Siderúrgica Nacional-CSN, USIMINAS, Nacional de Minérios S/A-NAMISA, Companhia de Mineração Serra da Farofa e V & M do Brasil no estado de Minas Gerais e Anglo Ferrous Amapá Mineração no estado do Amapá. Quanto ao tipo de produto a produção se dividiu em: granulados (12,8%) e finos (87,2%), estes distribuídos em *sinterfeed* (57,8%) e *pelletfeed* (29,4%). Da produção de *pelletfeed* 60,0% foram destinados à produção de pelotas. A produção brasileira de pelotas em 2010 totalizou 62,3Mt (+92,1% em relação a 2009). A VALE e a SAMARCO são as empresas produtoras. A VALE opera o complexo de usinas de pelotização instalado no Porto de Tubarão/ES, além das usinas de Fábrica (Ouro Preto/MG), Vargem Grande (Nova Lima/MG) e São Luiz/MA. A Samarco opera três usinas instaladas em Ponta de Ubu/ES. (DNPM – Sumário Mineral 2011).

Não foram registradas importações de minério de ferro em 2010. As exportações brasileiras de minério de ferro e pelotas em 2010 totalizaram 310,9Mt, com um valor de US\$-FOB 28,9 bilhões, mostrando, em relação a 2009, um aumento de 16,9% na quantidade e 118,3% no valor. Foram exportadas 258,8Mt de minério (+10,2%) com um valor de US\$-FOB 21,4 bilhões (+101,8%). As exportações de pelotas totalizaram 52,1Mt (+72,2%) com um valor de US\$-FOB 7,6bilhões (+183,6%). Os principais países de destino foram a China (46,0%), Japão (11,0%), Alemanha (7,0%), Coreia do Sul (4,0%) e França (3,0%). Os principais blocos econômicos de destino foram: Ásia - exclusive Oriente Médio (50,0%), União Europeia (30,0%) e Oriente Médio (4,0%). O aumento do consumo na China será o fator determinante na expansão do comércio internacional de minério de ferro nos próximos anos. Há previsões de que os preços de minério de ferro atinjam o patamar de 170,00 US\$/t até o final de 2011.

O consumo interno de minério de ferro está concentrado na produção de ferro-gusa (usinas siderúrgicas integradas e produtores

independentes) e na produção de pelotas. Com base nos dados de produção referentes a 2010 (31,5Mt de gusa e 62,3Mt de pelotas) e nos índices médios de consumo fornecidos pelas empresas produtoras (1,68t de minério/t de gusa e 1,08t de minério/t de pelotas) o consumo interno de minério de ferro em 2010 está estimado em cerca de 120,3Mt (52,9Mt na fabricação de gusa e 67,3Mt na produção de pelotas). Em comparação com 2009 o consumo interno de minério de ferro aumentou 56,9% (DNPM – Sumário Mineral 2011).

#### ***1.4. Caracterização do Minério de Ferro***

Os minérios de ferro brasileiros são praticamente todos do tipo hematítico. Porém, dependendo das características da mina, o minério de ferro pode apresentar diferentes composições mineralógicas. Como exemplo interessante pode ser citado a mina de Alegria em Minas Gerais, explorada pela SAMARCO Mineração S.A., pioneira no Brasil na concentração de itabirito por flotação. Este tipo de minério, no passado, não era explorado devido ao baixo teor de ferro e à sua granulometria muito fina. A Tabela 1 apresenta a composição mineralógica do minério de ferro desta mina (SAMPALIO *et al.*, 2001).

**Tabela 1- Composição mineralógica do minério de ferro (Mina de Alegria).**

<b>Principais Minerais</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Distribuição (%)</b>
Hematita especular	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15
Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38
Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1
Goethita	FeO(OH)	19,8
Limonita	FeO.OH. n H <sub>2</sub> O	2,2
Quartzo	SiO <sub>2</sub>	24

**Fonte: Santos, 2006 – UFRJ**

A indústria siderúrgica utiliza também o processo de redução direta para produção de pelotas. Para tal, as especificações dos concentrados são mais rigorosas. E uma das maneiras de produzir concentrados de flotação, com teores mais elevados é utilizando, como coletor, uma mistura de monoetaramina e dieteramina, reagentes com maior poder de coleta, apesar de apresentarem custo mais elevado. O custo da diamina é cerca de 50% maior do que o de uma monoamina

(MONTE e PERES, 2002). Na flotação catiônica reversa de minérios de ferro no Brasil, além das aminas, utiliza-se ainda o amido. As aminas exercem tanto a função de coletor quanto a de espumante, enquanto que o amido é usado para deprimir os óxidos de ferro. Devido ao custo e à grande quantidade de amido utilizado, existem investimentos visando à substituição do amido por reagentes mais baratos (ácido húmico é um exemplo), através da geração de rotas alternativas. O amido, polissacarídeo que se adsorve preferencialmente na hematita é um polímero complexo natural não-aniónico, constituído por amilopectina e amilose. Apesar de sua grande aplicação, os mecanismos das interações entre o amido e a superfície mineral não estão bem estabelecidos.

O fato da superfície do quartzo apresentar carga mais negativa que a hematita, nas mesmas condições de pH, também contribui para a seletividade do processo. A fração linear da molécula de amido (amilose) em solução aquosa adquire uma configuração estrutural em forma de hélice, sendo que no interior desta hélice a molécula possui um caráter hidrofóbico, enquanto que na parte externa o comportamento é hidrofílico, justificando dessa forma sua afinidade pela hematita. Na indústria mineral, o amido de milho é o reagente depressor mais empregado devido a sua ampla disponibilidade. O amido pode ser produzido a partir de várias espécies vegetais, tais como a batata, o trigo, a mandioca etc. O amido de mandioca também tem sido bastante atrativo, considerando-se os baixos custos de produção, quando comparados aos do amido de milho (SANTOS, 2006).

### ***1.5. Geração do rejeito de minério de ferro***

O processo de mineração pode ser definido como o conjunto de atividades que, através do beneficiamento ou tratamento dos minérios tem como objetivo modificar as propriedades físicas dos minerais de modo que sua identidade química seja preservada (SILVA, 2010).

No conjunto de operações que envolvem desde as atividades de lavra até a obtenção do produto final (minério), estão envolvidos uma série de tratamentos físicos e químicos realizados nos minerais.

A Figura 2 mostra de maneira simplificada e apenas ilustrativa - devido à diversidade de fatores que podem influenciar nas atividades de uma usina de minério de ferro - o fluxograma de um processo de mineração (SILVA, 2010).



**Figura 2 - Esquema típico do processo de mineração de ferro.  
1. (FONTE: SILVA, 2010).**

As características mineralógicas e os teores do minério de ferro explorado em cada mina estão entre os diversos fatores que podem influenciar nas operações e nos consequentes produtos do processo de mineração (ALBUQUERQUE FILHO, 2004).

A operação de lavra consiste no decapeamento e desmonte do maciço rochoso mineralizado, carregamento, transporte de minério bruto para a usina de concentração e transporte de estéril para as áreas destinadas a disposição de resíduos (SILVA, 2010).

Os processos de peneiramento, britagem e moagem têm como finalidade a redução do tamanho dos grãos (cominuição) para que ocorra a liberação do mineral, pois o processo de concentração impõe que as partículas de minério de ferro estejam fisicamente liberadas, ou seja, apresentando apenas uma espécie mineralógica (SILVA, 2010).

Nas operações de concentração, que são geralmente realizadas com a presença de água, ocorre a separação seletiva das partículas do minério (parcela passível de aproveitamento econômico) e das partículas dos minerais de ganga (parcela com baixo valor agregado) através das diferenças de propriedades como: densidade, forma,

condutividade elétrica, susceptibilidade magnética, superfície e a cor (SILVA, 2010).

Nas fases de espessamento e filtragem, é necessária a redução do volume de água do concentrado até o final do processo (desaguamento). Conseqüentemente, ocorre a elevação do teor de sólidos (SILVA, 2010).

### ***1.6. Características dos rejeitos de minério de ferro***

Os resíduos de minério de ferro são subprodutos oriundos da atividade de mineração com baixo ou sem valor econômico direto. A geração de resíduos relacionados ao processo de mineração de ferro pode ocorrer durante a operação de lavra, originando o resíduo denominado estéril, que usualmente não é submetido aos processos de beneficiamento. Este tipo de resíduo é formado normalmente por solos ou rochas provenientes da atividade de decapeamento da jazida. Durante as atividades de concentração, na qual ocorre a separação seletiva dos minerais, podem ser gerados dois tipos de resíduos de mineração denominados rejeito granular e rejeito fino ou simplesmente rejeitos de minério de ferro (PRESOTTI, 2002; FERNANDES, 2005; D'AGOSTINO, 2008).

Os rejeitos de minério de ferro apresentam uma grande heterogeneidade em suas características em função das diferenças do processo de beneficiamento do minério, do tipo de minério bruto ou mesmo da variabilidade das frentes de lavra. Segundo D'Agostino (2008), pequenas variações de litológica no maciço rochoso da jazida e nos processos de beneficiamento do minério de ferro podem resultar em variações nas características dos rejeitos, tais como, mudanças de volumes produzidos, granulometria, variação de densidade, ângulo das arestas e arredondamento dos grãos que compõem o rejeito.

Aliado a estes fatores, o rejeito pode apresentar características distintas dependendo do local onde foram depositados. Durante a deposição, diferentes regiões do depósito podem apresentar características granulométricas, mineralógicas e estruturais diferentes em função das variáveis que controlam os processos de descarga da lama. A heterogeneidade do rejeito também pode ser causada pelas variações na composição do minério e mesmo nas condições de operação do minério ao longo da vida útil da mina (PRESOTTI, 2002).

No Brasil, em geral, os rejeitos de minério de ferro são transportados e dispostos sob a forma de polpa, o que reduz substancialmente o custo do transporte desses materiais. Todavia,

podem ainda ser dispostos após passarem por processos de espessamento, constituindo as “pastas” e o rejeito “a granel” (FERREIRA, 2007).

A constituição do rejeito é caracterizada pela presença bem definida de uma fração líquida e sólida. A fração sólida é formada por partículas com granulometria fina, abrangendo partículas que variam de areia a coloide, com características variadas e diretamente condicionadas às características da jazida e ao processo de beneficiamento do minério de ferro.

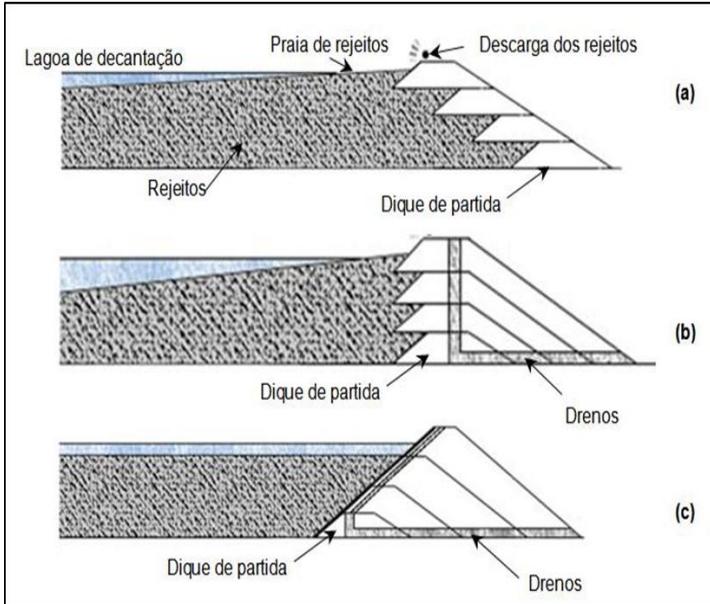
### ***1.6.1. Barragens de Rejeito***

As barragens de rejeito são estruturas construídas com a finalidade de armazenar os materiais provenientes da lavra e beneficiamento de minérios. Devido à grande diversidade de minérios processados e dos tratamentos adotados, podem ser encontrados rejeitos com variadas características e propriedades geológicas e geotécnicas (D'AGOSTINO, 2008).

Isto ocorre em função das variações significativas de concentração de polpa, mistura de sólido e água, das características físicas e químicas dos materiais e, portanto, notadamente do comportamento reológico. Os rejeitos depositados podem ser muito plásticos, tradicionalmente denominado lamas, compostos essencialmente por material argiloso, ou ainda, materiais não plásticos, tais como siltes e areias que apresentam granulometria mais grossa que são denominados rejeitos granulares (ESPÓSITO, 2000).

O comportamento geotécnico dos rejeitos está ligado às características do material, natureza do depósito e na forma como foi depositado. Estes depósitos resultam em duas classes distintas de material: areias lançadas hidraulicamente, que compõem preferencialmente a praia de rejeitos, e lamas depositadas por sedimentação na área da lagoa, que é o caso do rejeito da mineração de ferro utilizado neste trabalho. Usualmente o tamanho de partícula é considerado a característica mais importante do material, determinando o comportamento do rejeito (D'AGOSTINO, 2008).

Existem três métodos básicos para o alteamento de uma barragem de contenção de rejeitos: método de montante, método de jusante e método de linha de centro, mostrados na figura 3 abaixo:



**Figura 3 - Sequência de alteamento de barragens de rejeito pelo método de montante (a), linha de centro (b) e jusante (c). (Fonte: D'Agostino, 2008).**

O fluxograma apresentado na figura 4 ilustra o processo de beneficiamento do itabirito, composto basicamente pelas operações de britagem primária, secundária e terciária (mandíbula, cônico, rolo liso), classificação, separação, deslamagem, flotação e espessamento. Ao longo do processo de beneficiamento são gerados rejeitos principalmente após a flotação.

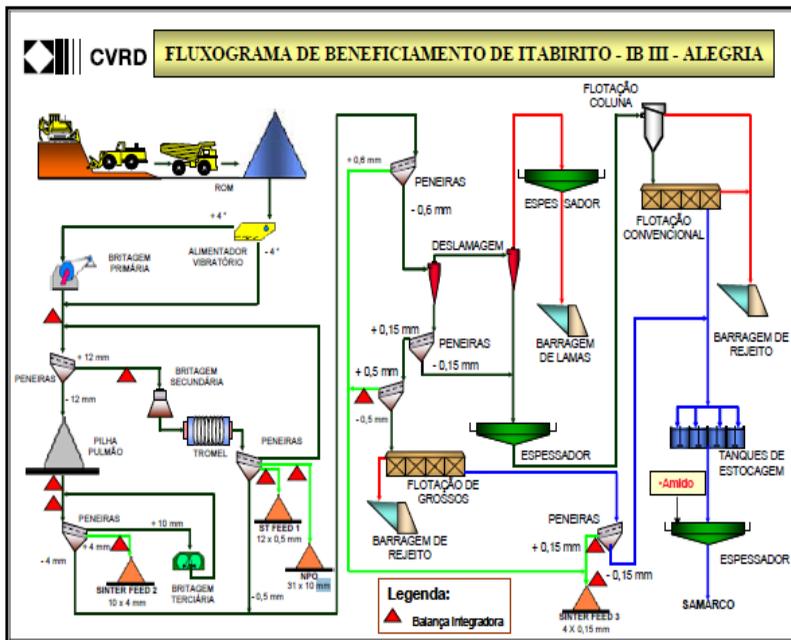


Figura 4 - Fluxograma do processo de beneficiamento da Mina de Alegria, CVRD.

(Fonte: D'Agostino, 2008).

### 1.7. Questões Ambientais

A geração de riquezas de um país geralmente vem acompanhada por fatores que têm uma interferência direta no bem estar da comunidade, principalmente devido à geração de produtos que não agregam valor comercial. Destaca-se a atividade de extração mineral como um setor que está diretamente associado a mudanças radicais no meio ambiente, principalmente devido à enorme quantidade de resíduos que são gerados (CHAVES, 2009).

A deposição dos resíduos provenientes de uma unidade de beneficiamento constitui uma tarefa delicada, quer por razões econômicas, quer por razões ambientais, levando-se em consideração aos problemas relacionados ao tipo de minério e ao tipo de operação adotada. Na maioria dos casos, a maior fração do minério lavado se torna resíduo por não possuir valor comercial e precisa ser descartado da forma mais econômica possível, minimizando, porém, os impactos ambientais resultantes (CHAVES, 2009).

O projeto de atividade mineral deve explicitar os métodos de controle de poluição, recomposição, recuperação e o destino posterior da área explorada. No caso do minério de ferro estão cada vez mais presentes algumas medidas, como reciclagem do aço e a melhoria nos processos que geram um consumo menor de minérios virgens, extraídos diretamente da mina. Outras medidas são tomadas, tais como: cuidados técnicos ambientais necessários, incluindo providências em relação à recuperação da vegetação, paisagismo, levantamentos sobre a flora e fauna; reabilitação e monitoramento ambiental, estabilização de taludes e barragens, hidrogeologia, climatologia e aspectos sociais (FORGGIATTO; LIMA, 2004).

Com um conceito cada vez mais forte de desenvolvimento sustentável, faz-se necessário um programa eficiente de disposição de resíduos gerados por parte da mineração, pois de uma forma geral, precisa-se fazer uso dos bens minerais no momento, porém mantendo-se um meio ambiente adequado para as futuras gerações (SILVA, 2007).

As figuras abaixo mostram a extensão de terra que as lagoas de deposição de rejeito ocupam. Através dessas imagens é possível ter uma noção do quanto a exploração de minério agride o meio ambiente e o quão grande é a importância do processo de recuperação do resíduo produzido após o beneficiamento do minério.



**Figura 5 - Foto aérea da barragem de rejeitos de Campo Grande, CVRD S/A, Mariana. (Fonte: D'Agostino, 2008).**



**Figura 6 - Vista geral a partir do ponto de lançamento da praia de rejeitos da barragem de Campo Grande, CVRD S/A, Mariana. (Fonte: D'Agostino, 2008).**



## 2 SULFATO FERROSO

O sulfato ferroso é encontrado na natureza nas formas sempre hidratadas. O grau de hidratação pode ser de 1 ; 4 ; 5 ou 7 moléculas de água. Respectivamente chamados de mono, tetra, penta ou heptahidratados. Mineralogicamente o sulfato ferroso tem o nome de zsolmolnokita (mono); Siderotil (penta) e melanterita (heptahidratado).

A partir do sulfato ferroso heptahidratado pode-se produzir o sulfato ferroso monohidratado e o sulfato anidro (sem água de hidratação) (PETERSON, 2008). A figura 6 mostra os cristais de sulfato ferroso heptahidratado:



**Figura 7 - Cristais de sulfato ferroso heptahidratado.**  
(Fonte: VIGÂNICO, 2010).

O sulfato ferroso no estado heptahidratado, estado de hidratação mais comumente encontrado, é um pó cristalino verde claro ou cristais verde azulado, inodoros, de sabor adstringente, eflorescentes ao ar seco. Oxida-se rapidamente em contato com ar úmido, formando sulfato férrico básico amarelo-amarronzado. É facilmente solúvel em água e insolúvel em etanol.

Abaixo são listadas algumas utilizações do sulfato ferroso:

### *a) Medicina e Alimentos*

Tratamento médico da anemia como reforço de ferro para o organismo humano. Torres et al (1994) realizaram um estudo da utilização de sulfato ferroso em unidades básicas de saúde para o tratamento da carência de ferro. As crianças neste estudo ingeriram uma média de 12mg/dia de ferro elementar na forma de sulfato ferroso. A conclusão que os pesquisadores chegaram foi a de que o sulfato ferroso é eficiente para o aumento da concentração de ferro no organismo. O

fator negativo é que deve haver uma constância na ingestão do medicamento por parte dos pacientes para que seja percebida alguma melhora.

Nabeshima et al (2005) fizeram um estudo comparativo da adição de 3 fontes de ferro (sulfato ferroso, ferro reduzido e pirofosfato de ferro) na produção de pães. De acordo com características físicas e sensoriais dos pães produzidos os resultados demonstraram que todas estas fontes de ferro podem ser utilizadas para a adição de ferro elementar em massas de pães comerciais, não ocorrendo a alteração de cor nem sabor e também permanecendo características físicas de produção.

Cocato et al (2007) estudaram a utilização de sulfato ferroso em substituição ao ferro eletrolítico para alimentação. O estudo verificou que o sulfato ferroso deve ser encapsulado para evitar oxidação, a mudança de características organolépticas (sabor, odor e cor) e também sua biodisponibilidade.

Tanto o Ferro eletrolítico ( $Fe^o$ ) e o fosfato ferroso tem boa característica organoléptica não apresentando boa absorção pelo organismo. Os melhores resultados de absorção do ferro pelo organismo foram apresentados quando o sulfato ferroso foi micro encapsulado em uma camada de alginato um polissacarídeo natural.

#### *b) Tratamento de Efluentes*

O sulfato ferroso também pode ser utilizado em substituição ao sulfato de alumínio como coagulante em tratamento de efluentes e águas.

O processo Fenton utilizado por estes autores utiliza a combinação de peróxido de hidrogênio e o íon Ferroso ( $Fe^{++}$ ) para formação do radical  $-OH$  (hidroxila) potente oxidante para efluentes orgânicos.

#### *c) Rações de animais*

O sulfato ferroso também é utilizado em adição a formulações de rações para animais. Bertechini, et al (2000) estudaram a adição de sulfato ferroso para ração de poedeiras e seus efeitos na qualidade dos ovos (PETERSON, 2008).

### 3. TRATAMENTO DE DOENÇAS

O sulfato ferroso é um dos sais de ferro mais utilizados nas formulações de medicamentos empregados no tratamento de anemias ferropriva e outras condições onde haja deficiência nutricional do elemento Ferro (FERREIRA, 2008).

As anemias nutricionais constituem o maior problema nutricional da atualidade, estimando-se que 2,15 bilhões de pessoas, quase 40% da população mundial, apresentam carência de ferro ou níveis baixos de hemoglobina. É consenso entre os estudiosos que a deficiência de ferro é o principal responsável pelas anemias nutricionais (BATISTA FILHO, et al, 1996).

Um estudo elaborado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) mostrou que a anemia ferropriva afeta 24,8% da população mundial, sendo que a maior prevalência ocorre em crianças da faixa etária pré-escolar (47,4%).

Estudos brasileiros têm demonstrado um aumento na prevalência e na gravidade da anemia ferropriva nos últimos 30 anos, independentemente da região estudada ou do nível socioeconômico das amostras. Na década de 70, a prevalência dessa patologia entre menores de 5 anos era de 23%, aproximadamente; na década de 80 chegava a 35% em uma amostra representativa da cidade de São Paulo. Atualmente, cerca de 45% a 50% das crianças brasileiras apresentam anemia por deficiência de ferro, que deve então ser classificada como um problema de saúde pública grave. Quando consideramos a deficiência de ferro com ou sem anemia, esses números podem chegar a mais de 70% (FERRAZ, 2011).

O sulfato ferroso está presente como monodroga ou em associações em diferentes formas farmacêuticas destinadas à administração oral, como xaropes, gotas, cápsulas, comprimidos, etc. Contudo, o sulfato ferroso está disponível em diferentes formas químicas, como sulfato ferroso anidro, sulfato ferroso dessecado (sinonímia: sulfato ferroso monohidratado) e como sulfato ferroso heptahidratado. Ao se manipular um medicamento com este ingrediente ativo, é preciso que o farmacêutico conheça qual forma química empregar em função da forma farmacêutica desejada (FERREIRA, 2008).

É também importante ressaltar que a diferença do conteúdo do elemento ferro e a solubilidade irão variar em função da forma química escolhida. A forma farmacêutica prescrita determina a forma de sulfato a ser utilizada. Em formas farmacêuticas sólidas (ex. cápsulas,

comprimidos, etc.) emprega-se, preferencialmente, o sulfato de ferroso dessecado e, raramente, o sulfato ferroso anidro. Além disso, a utilização o sulfato ferroso dessecado apresentará maior estabilidade em preparações sólidas comparativamente à forma heptahidratada, minimizando a possibilidade de eflorescência em meio ambiente de umidade muito baixa (ar seco) ou da oxidação em virtude da exposição ao ar úmido (TRISSEL, 2000).

Já para formas farmacêuticas líquidas o sulfato ferroso heptahidratado é preferido por apresentar maior solubilidade em relação as outras formas de sulfato ferroso. O sulfato ferroso matéria-prima e os produtos preparados com suas formas químicas devem ser armazenados em recipientes bem vedados e protegidos da luz. O sulfato ferroso é susceptível à oxidação e a velocidade desta reação de degradação é aumentada na presença de álcalis e com a exposição à luz ou ao calor (TRISSEL, 2000).

O Instituto de Tecnologia em Fármacos (Far-Manguinhos/Fiocruz) aprimorou a fórmula de sulfato ferroso, e desenvolveu um medicamento mais agradável ao paladar, para uma melhor aceitação das crianças com necessidade de doses diárias do medicamento. O sabor laranja, o aspecto amarelo-claro, a consistência de mel fino e a nova concentração fazem do xarope de sulfato ferroso um produto ideal para crianças. O gosto de metal e o aspecto escuro do produto, tradicionalmente utilizado na rede de saúde, são os maiores entraves para a assimilação do medicamento. O produto desenvolvido por Far-Manguinhos difere dos disponíveis no mercado. A faixa etária até 2 anos é de grande vulnerabilidade biológica à anemia porque a criança tem um crescimento acelerado e o ferro ingerido na alimentação é insuficiente para repor as necessidades dessa fase. O frasco de 100ml de xarope, com copinho para a dose e transporte até a unidade de saúde, sairá em torno de R\$ 2 para a rede pública (FIOCRUZ, 2004).

## 4. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE SULFATO FERROSO

A literatura mostra vários trabalhos que relacionam reações que tem como produtos o sulfato ferroso. Os trabalhos concordam que esta não é uma reação única, mas sim um conjunto de reações paralelas com vários outros subprodutos dependendo das condições operacionais.

### *4.1. Obtenção de sulfato ferroso a partir do ferro puro*

No laboratório, é razoavelmente fácil a obtenção desta substância por meio da reação de ferro e solução de ácido sulfúrico. Segundo mostrado na reação (1) abaixo:



A solução deve ser aquecida em banho maria até que a reação cesse, após a solução deve ser filtrada para separar as partículas sólidas que restarem na solução. Para obter o sulfato ferroso sólido deve-se adicionar etanol para que ocorra a precipitação, pois o sulfato ferroso é insolúvel em álcool. Após a precipitação do sulfato ferroso deve-se realizar uma filtração a vácuo.

Para obter o sulfato ferroso puro é necessário utilizar excesso de um dos reagentes da solução preparada de ácido sulfúrico. A água deverá ser eliminada para que se obtenha o produto desejado na forma sólida.

### *4.2. Obtenção de sulfato ferroso a partir do óxido de ferro (FeO)*

O óxido de ferro II ou óxido ferroso (FeO), é encontrado na natureza assim como a hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Com o óxido de ferro II é simples a obtenção do sulfato ferroso. Como visto no item (4.1), o ferro no estado puro é reagido com o ácido sulfúrico formando o sulfato ferroso, também neste caso é utilizado o ácido sulfúrico, segundo a reação (2) mostrada abaixo:



### 4.3. Obtenção de sulfato ferroso a partir do ataque com ácido sulfúrico do mineral ilmenita

O sulfato ferroso pode ser produzido comercialmente a partir do processo de produção do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) que é utilizado principalmente como pigmento branco na indústria de fabricação de tintas, plásticos, borrachas, papel, produtos têxteis, alimentícios e fármacos. O ataque por ácido sulfúrico à rocha de ilmenita ( $\text{FeOTiO}_2$ ) produz um licor concentrado em sulfato ferroso que após resfriamento cristaliza na forma de sulfato ferroso heptahidratado (PETERSON, 2008). O processo sulfato como é chamado, envolve todos os processos químicos clássicos, exceto a destilação, e é uma operação industrial complexa de múltiplo estágio. O minério bruto de titânio é reagido com ácido sulfúrico e o sulfato de titanila obtido é hidrolisado, obtendo-se um óxido hidratado que é calcinado a  $900^\circ\text{C}$  para produzir o dióxido de titânio pigmentar. Após esse processo o produto pode ser moído e embalado ou sofrer tratamento superficial para lhe conferir melhorias em suas propriedades, como dispersibilidade e durabilidade. As reações envolvidas no processo são:



No processo de digestão, que é a primeira etapa do processo de produção do dióxido de titânio, obtém-se o sulfato ferroso como subproduto de acordo com a reação (3).

Segundo Martins e Almeida (1999), o licor apresenta, inicialmente, uma alta concentração de ferro na forma de  $\text{Fe}^{3+}$  podendo, de forma indesejável, precipitar com o dióxido de titânio, levando à produção de um pigmento fora do padrão. Portanto, para evitar estes problemas, este íon de ferro é convertido através de uma reação de redução onde se obtém  $\text{Fe}^{2+}$ , sendo desta forma retirado do processo através da cristalização.

A reação química ocorre através da reação de ferro metálico com o licor ácido conforme mostra a reação (6):





Observa-se que a reação global é a do sulfato férrico com o ferro metálico produzindo o sulfato ferroso. No entanto, ela ocorre em duas etapas: na primeira, ocorre a liberação do íon  $\text{H}^+$ , que em contato com o sulfato férrico, o reduz produzindo o sulfato ferroso. Nesta etapa também ocorre a reação entre os íons  $\text{H}^+$  produzindo hidrogênio  $\text{H}_2$ , diminuindo, assim, a eficiência da reação (MARTINS E ALMEIDA, 1999).

A partir do sulfato ferroso heptahidratado pode-se produzir o sulfato ferroso monohidratado e o sulfato anidro (sem água de hidratação). A  $90^\circ\text{C}$ , o sulfato heptahidratado perde água da hidratação, de maneira a formar um monohidrato incolor, que também é chamado de "vitriolo verde", por sua relação histórica com a produção do ácido sulfúrico.

#### ***4.4. Obtenção de sulfato ferroso a partir da pirita***

Alguns trabalhos também sugerem a produção do sulfato ferroso a partir da pirita por processos pirometalúrgicos. Ferrow et al (2005) publicaram um estudo sobre a cinética de transformação da pirita em sulfato ferroso. A investigação foi conduzida com pirita presente em rejeitos de uma mineração de metais preciosos. Os autores realizaram os experimentos em atmosfera normal (ar) e com tempos de reação de até 256h. A temperatura utilizada foi em torno de  $300^\circ\text{C}$ .

A reação estudada foi a seguinte:



Os autores conseguiram resultados de conversão da pirita a sulfato ferroso na ordem de 50% para um tempo 166h. A partir deste instante a reação deixa de acontecer.

Peterson (2008), por sua vez, estudou a oxidação térmica da pirita e apresentou um novo processo de produção do sulfato ferroso n-hidratado, baseado na moagem da pirita e seu processamento térmico em forno com atmosfera controlada com lixívia e filtragem, para posterior cristalização do sulfato ferroso. Foram utilizadas duas atmosferas para a ustulação da pirita,  $\text{SO}_2$  e ar sintético. A conversão máxima a sulfato ferroso do mineral pirita foi de

5,73% em massa, atingida com tempo de 5 horas, 50% de SO<sub>2</sub> e temperatura de 300°C (VIGÂNICO, 2010).

#### ***4.5. Obtenção de sulfato ferroso através da lixiviação ácida da rocha ilmenita com ácido clorídrico***

De acordo com a pesquisa de Lanyon et al (1999), o ferro pode ser lixiviado do concentrado de ilmenita com ácido clorídrico. Esses processos de lixiviação ácida consistem em um tratamento térmico pré-lixiviação, que é realizada com o ácido clorídrico que extrai cloreto ferroso produzido na lixiviação. A ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>) é o óxido natural de ferro e titânio, sendo composto de 52,6% de TiO<sub>2</sub> e 47,4% de FeO.

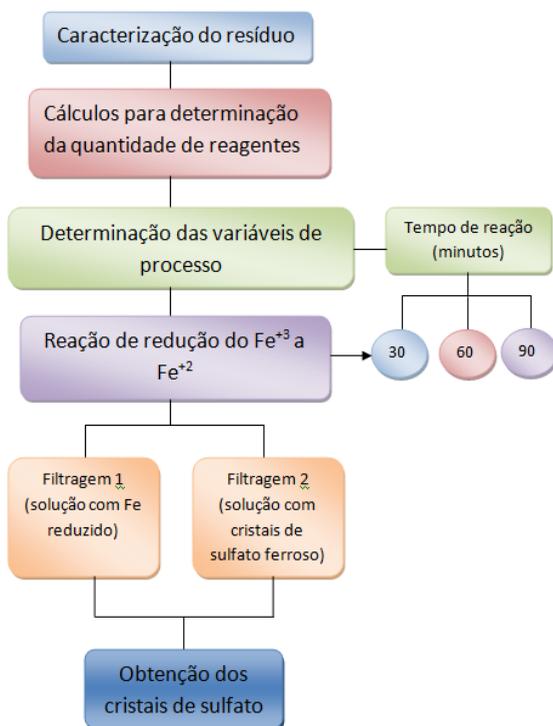
O cloreto ferroso quando reagido com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) forma o sulfato ferroso de acordo com a reação (10) apresentada abaixo:



## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento experimental desta pesquisa.

A metodologia utilizada neste trabalho foi dividida em 6 etapas: (a) caracterização do resíduo da mineração de ferro; (b) cálculos para determinação da quantidade de reagentes; (c) definição das variáveis de processo de obtenção; (d) reação de redução do  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$ ; (e) filtração das soluções obtidas; (f) obtenção dos cristais de sulfato ferroso. A figura 8 ilustra de forma esquemática o planejamento experimental:



**Figura 8 - Fluxograma do planejamento experimental.**

### **5.1. Materiais / Equipamentos**

A parte experimental deste trabalho foi realizada no Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC) localizado no campus da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos:

- Vidrarias gerais de laboratório;
- Estufa de laboratório;
- Balança analítica (resolução de 0,001g);
- Termômetros;
- Bomba a vácuo (filtragem);
- Kitasato (filtragem);
- Funil de Buchner;
- Papel de filtro;
- Chapa de aquecimento (Max. 100°C);
- Vidros de relógio;

### **5.2. Caracterização do Resíduo**

É fundamental o conhecimento da composição química das matérias primas para que seja feita uma caracterização criteriosa, de modo que venha a contribuir com informações importantes para a interpretação dos resultados obtidos. A análise química do resíduo foi feita através da técnica de caracterização chamada de fluorescência de raios X (FRX).

A tabela 2 apresenta a composição química do resíduo proveniente do tratamento do minério de ferro da Samarco Mineração S/A. Estes resultados foram realizados como semi-quantitativa, portanto os resultados podem apresentar uma variação de até  $\pm 10\%$ .

O subproduto do minério de ferro é basicamente formado por hematita e quartzo, com um pequeno teor de alumina.



A tabela 3 mostra os resultados da composição mineralógica do subproduto da Samarco Mineração S/A. A composição mineralógica do material, indica que o material é formado em sua maior parte por, goethita (FeOOH), hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e quartzo (SiO<sub>2</sub>). Foi encontrada também Caulinita (Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>).

**Tabela 3 - Composição Mineralógica do Subproduto da Samarco Mineração S/A.**

<b>Mineral</b>	<b>Fórmula</b>
Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Goethita	Fe <sup>+++</sup> O(OH)
Quartzo	SiO <sub>2</sub>
(Caulinita)	Si <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>

### 5.3. Reagentes Utilizados

Os reagentes utilizados na síntese do sulfato ferroso estão listados na tabela 4.

**Tabela 4 - Reagentes Utilizados.**

<b>Reagentes</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Pureza (%)</b>
Ácido Sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98
Álcool Etilico	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	99,5
Pó de Ferro	Fe	99

As figuras 10 e 11 mostram respectivamente o resíduo da mineração de ferro seco e o pó de ferro utilizado na reação para obtenção do sulfato ferroso.



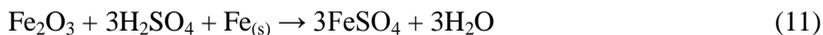
**Figura 10 - Resíduo da mineração de ferro seco.**



**Figura 11 – Pó de ferro utilizado para a redução do  $\text{Fe}^{+3}$ .**

#### ***5.4. Procedimento Experimental***

O procedimento experimental para a obtenção do sulfato ferroso foi relativamente simples. Foram estabelecidas as quantidades necessárias de cada reagente partindo da reação química principal mostrada abaixo:



Como há 71% de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) na composição química do resíduo da mineração de ferro os cálculos foram feitos para uma quantidade de 100 gramas de hematita na reação química. Então para

termos 100 gramas de hematita são necessárias 141 gramas do resíduo de mineração de ferro seco. O ferro metálico é utilizado como redutor do  $\text{Fe}^{+3}$  da hematita para  $\text{Fe}^{+2}$ , onde desta forma promove a formação do produto de interesse, o sulfato ferroso. Na tabela 5 são apresentadas as quantidades de reagentes usadas para realizar a reação.

**Tabela 5 - Quantidade de Reagentes.**

<b>Reagente</b>	<b>Quantidade (g)</b>
Resíduo	141
Pó de Ferro	35
Ácido Sulfúrico	184

Como mostrado na reação química (11) é necessária uma solução 3 molar de ácido sulfúrico. Para a preparação da solução ácida são necessários 184 gramas de ácido sulfúrico como mostrado na tabela 5. Para definir o volume necessário foi utilizada a equação (1) abaixo:

$$D = m/V \quad (1)$$

Onde:

$D$  = Densidade;

$m$  = Massa;

$V$  = Volume.

A densidade do ácido sulfúrico é  $D_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,8356 \text{ g/cm}^3$  e a massa  $m = 184$  gramas, então:

$$V = \frac{184 \text{ g}}{1,8356 \text{ g/cm}^3} \rightarrow V = 100,3 \text{ cm}^3 \text{ de H}_2\text{SO}_4$$

Para uma solução 3 molar tem-se de calcular a quantidade de água a ser usada através da equação (2) abaixo:

$$m = \frac{MM \cdot V}{MM} \quad (2)$$

Onde:

$m$  = concentração molar (mols/litro ou molar);

$m$  = massa do soluto;

$MM$  = massa molar do soluto;

V = Volume.

$$V = \frac{184 \text{ g}}{98 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \rightarrow V = 0,625 \text{ L} = 625 \text{ mL}$$

O volume obtido através da equação (2) é o volume total da solução, ou seja, o volume de (ácido sulfúrico + o volume de água destilada) necessário para uma solução 3 molar. Especificamente são 100 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluídos em 525 mL de água destilada.

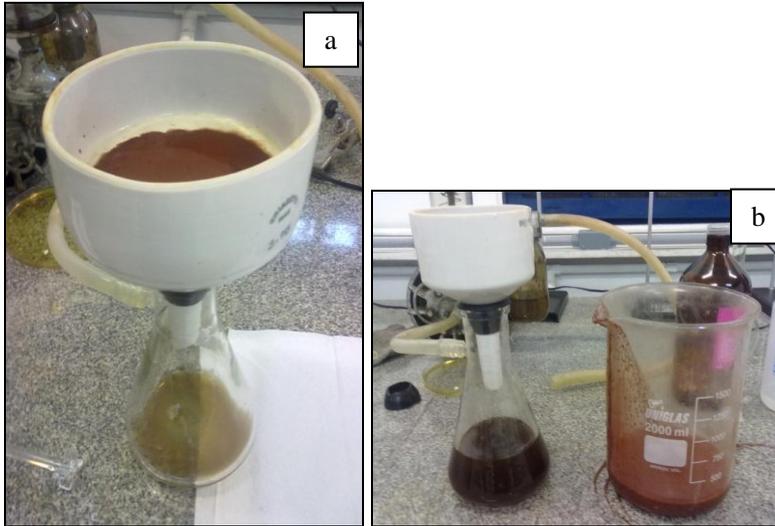
Para realizar a reação para obtenção do sulfato ferroso foram utilizados 141 gramas de resíduo e 35 gramas de pó de ferro diluídos em 625 mL de solução de ácido sulfúrico 3 molar.

A reação foi realizada a uma temperatura média de 100°C ± 5°C utilizando uma chapa de aquecimento segundo a figura 12. A variável do processo foi o tempo (30, 60 e 90 minutos).



**Figura 12 - Processo de obtenção de sulfato ferroso (etapa de redução do Fe<sup>+3</sup> à Fe<sup>+2</sup>).**

A solução obtida é filtrada ainda aquecida com uma bomba a vácuo, de acordo com a figura 13:



**Figura 13 - Filtragem a vácuo da solução 1 (fig. (a) início da filtragem; fig. (b) final da filtragem).**

Após a filtragem da solução 1 contendo o resíduo da mineração é necessário adicionar álcool etílico à solução 2 para que ocorra a precipitação dos cristais de sulfato ferroso. Durante a primeira filtragem já ocorre a precipitação de alguns cristais, porém a adição de álcool etílico promove uma maior precipitação aumentando o rendimento. O álcool também é utilizado para lavar o sulfato ferroso durante o processo de filtragem e também protege contra a oxidação.

A quantidade de álcool utilizada foi 400 mL. É necessário deixar a solução com álcool em repouso por alguns minutos e geralmente 5 minutos são suficientes. Após o repouso promover uma leve agitação para que os cristais decantem.

Uma segunda filtração tem que ser realizada, onde os cristais de sulfato ferroso irão ficar retidos no papel filtro conforme a figura 14:



**Figura 14 - Cristais de sulfato ferroso retidos no papel filtro.**

Os cristais devem ser raspados cuidadosamente do papel filtro quando já estiverem aparentemente secos. Na figura 15 são mostrados os cristais de sulfato ferroso retirados do papel filtro.



**Figura 15 - Sulfato ferroso obtido.**

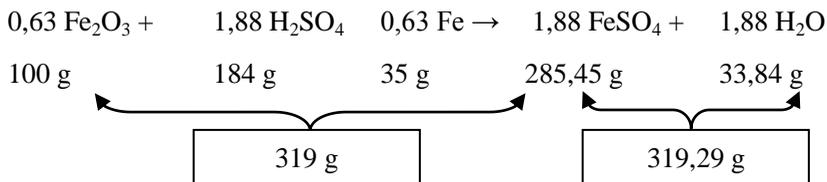
Nas variações de tempo realizadas para a síntese do sulfato ferroso, obtiveram-se quantidades diferentes do produto segundo a tabela 6:

**Tabela 6 - Quantidade de FeSO<sub>4</sub> obtida em cada reação.**

Tempo de reação (minutos)	Quantidade de FeSO <sub>4</sub> (g)
30	89,27
60	106,92
90	62,83
<b>Média</b>	<b>86,34</b>

De acordo com a tabela 6 pode-se verificar que o tempo de reação de 60 minutos proporcionou um melhor rendimento de sulfato ferroso. Com 30 minutos de reação obtêm-se um rendimento intermediário e com 90 minutos há uma diminuição na formação dos cristais de sulfato ferroso. Também foi observado um escurecimento do sulfato obtido com 90 minutos de reação, este escurecimento pode estar relacionado à uma possível degradação do produto.

Abaixo segue o cálculo do rendimento teórico, pois o rendimento real não pode ser determinado devido a grande perda do produto formado durante o processo de obtenção.

**Balanco de massa estequiométrico (reação realizada)****Tabela 7 - Rendimento teórico.**

Composto	PM (g/mol)	Rendimento teórico (g)	Média rendimento obtido (g)	Rendimento (%)
FeSO <sub>4</sub>	151,85	285,45	86,34	30,25

O baixo rendimento pode ser explicado devido ao fato de haver uma grande perda durante o processo de filtração das duas soluções. Na reação de redução de Fe<sup>+3</sup> da hematita para Fe<sup>+2</sup> já começam a precipitar alguns cristais de sulfato ferroso à medida que a

solução vai resfriando. Como a filtragem é muito lenta ocorre uma grande perda do produto não sendo possível definir o rendimento real. Se o processo for otimizado, realizado em um reator e a filtragem das duas soluções for mais eficiente, será possível obter um rendimento muito maior, pois não haverá perda de produto durante o processo de obtenção.

Porém o foco desta pesquisa não é o rendimento e sim o desenvolvimento de uma rota viável de obtenção de sulfato ferroso a partir do resíduo da mineração de ferro com qualidade para aplicação na área da saúde.

#### ***5.4. Técnicas de Caracterização das Amostras***

Neste tópico serão comentadas as técnicas de caracterização utilizadas para analisar as amostras obtidas no procedimento experimental. A estrutura cristalina, bem como o grau de hidratação do sulfato ferroso obtido é determinada pela técnica de caracterização conhecida como difração de raios X (DRX). Para a detecção de elementos químicos indesejáveis como o chumbo é utilizada a técnica de espectrometria de absorção atômica (EAA) e a fluorescência de raios X (FRX). Para a análise morfológica do sulfato ferroso produzido foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

##### ***5.4.1. Difração de Raios X (DRX)***

A difração de raios X é uma excelente técnica para extrair dados de materiais cristalinos, além de ser muito útil no estudo de materiais amorfos. Características como rapidez e a não destruição das amostras tornam a difração de raios X uma técnica versátil na caracterização de materiais. Esta é uma técnica de caracterização que fornece informações sobre a estrutura cristalina dos sólidos, tais como parâmetros de rede, tamanho e orientação dos cristais (PADILHA E FILHO, 2004).

A identificação dos componentes mineralógicos através da difração de raios X, onde cada espécie mineral cristalina tem um modelo de difração específico, proporciona uma informação precisa, mesmo quando se tem misturas com outras espécies minerais. (CHAVES, 2009)

A difração de raios X é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética e a matéria ordenada. No material cristalino, a sequência ordenada e periódica de átomos pode ser observada como um conjunto de planos denominados planos cristalográficos.

Para que a difração de raios X aconteça, o comprimento de onda do feixe incidente deve ser da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material a ser analisado. Quando os raios X incidem no material eles são desviados em todas as direções pela estrutura cristalina. Em algumas direções, as ondas espalhadas sofrem interferências destrutivas, resultando em mínimos de intensidade e em outras as ondas espalhadas sofrem interferências construtivas, resultando em máximos de intensidade (CULLITY, 1978; PADILHA E FILHO, 2004).

A interferência construtiva da radiação emergente se dá quando a diferença de caminhos entre os feixes resulta em um número inteiro ( $n$ ) do comprimento de onda ( $\lambda$ ). Essa explicação se deve a W. L. Bragg, que apresentou em 1913 a equação conhecida como lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4)$$

Na lei de Bragg,  $\theta$  (ângulo de incidência e reflexão) é denominado ângulo de Bragg,  $\lambda$  é o comprimento de onda;  $n$  é um inteiro ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) e  $d$  é a separação entre os planos do cristal (GONÇALVES, 2007).

As análises de DRX foram realizadas no Iparque/UNESC em um aparelho da marca Shimadzu, modelo XRD-6000 com radiação Cu K $\alpha$   $\lambda=1,5418\text{\AA}$  a 40 kV e 20 mA.

#### 5.4.2. *Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)*

Existem várias técnicas e/ou métodos analíticos aplicados na análise de materiais, dentre eles um dos mais usados é a espectrometria de absorção atômica, isto se justifica pela alta rapidez, alta precisão e confiabilidade desta técnica de caracterização.

É uma técnica analítica elementar, com elevada seletividade. Durante a execução da análise a amostra solubilizada é aspirada na forma de pequenas gotas para uma chama. Na chama ocorre uma sequência de reações iniciando com a evaporação do solvente, o material da amostra que estava dissolvido passa para a forma de átomos, os quais absorvem energia fornecida por uma lâmpada de cátodo oco do analito. A quantidade de energia absorvida é diretamente proporcional à concentração do analito. Esta técnica baseia-se na absorção de energia radiante característica, nas regiões do ultravioleta e do visível, por átomos neutros e não excitados em estado gasoso (PICCOLI, 2006).

É o método de análise usado para determinar quantitativamente a presença de metais em amostras diversas. O método consiste em determinar a presença e quantidade de um determinado metal em uma solução qualquer, usando como princípio a absorção de luz pelos átomos em análise. O desenvolvimento da EAA, embora monoelementar revolucionou o campo da química analítica na década de 50, com o primeiro protótipo de absorção atômica proposto por Alan Walsh em 1953.

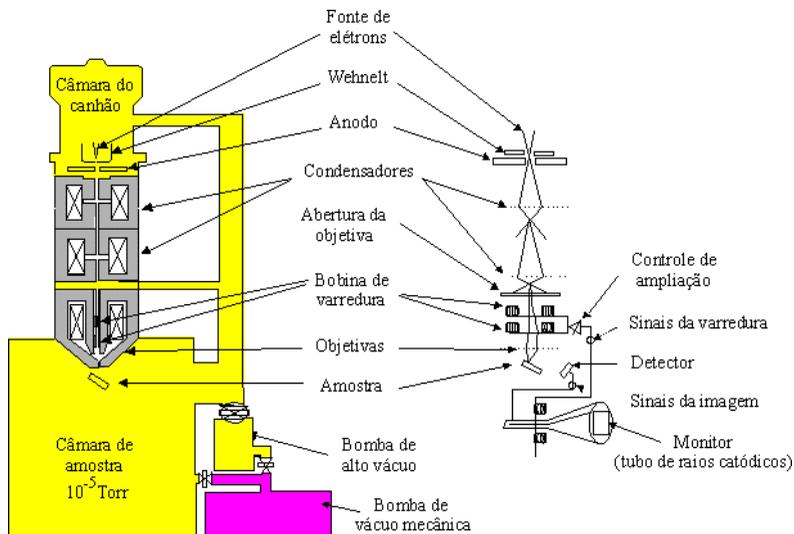
Atualmente a EAA é uma técnica bem estabelecida e suficientemente robusta para ser implantada em laboratórios envolvidos com análises químicas em larga escala.

As principais vantagens desta técnica são: alta especificidade; alta sensibilidade; robustez; baixos limites de detecção para vários elementos em diferentes amostras e baixo custo relativo. A EAA é empregada exclusivamente para análise de elementos metálicos, preferencialmente em baixa concentração (<1%). É largamente utilizada nas indústrias química, farmacêutica, alimentícia, metalúrgica, cerâmica, de derivados de petróleo, em centros de pesquisa, em análises ambientais entre outras (PICCOLI, 2006).

As análises químicas do sulfato ferroso obtido foram realizadas no SENAIsc/Criciúma em um espectrômetro de absorção atômica UNICAM modelo SOLAR 969.

#### ***5.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura MEV/EDS***

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a obtenção de uma imagem ampliada e tridimensional da amostra a partir da interação de um feixe de elétrons com o material, desde que este seja não transparente aos elétrons. O feixe de elétrons (elétrons primários) gerado por efeito termo iônico é acelerado através de uma diferença de potencial e colimado através de uma coluna ótico-eletrônica sendo conduzido à câmara que contém a amostra. Este feixe de elétrons ao focalizar um ponto da amostra gera sinais que são captados e amplificados fornecendo um sinal elétrico que gera a imagem. Conforme o feixe varre a área em análise, uma imagem virtual vai sendo formada ponto a ponto.



**Figura 16 - Diagrama representativo de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura convencional.**

(Fonte: <http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part01>)

As análises de MEV/EDS foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME, localizado no campus da UFSC. Foi utilizado um MEV **JEOL JSM-6390L**. A este equipamento está acoplada uma micro-sonda EDS para análise pontual (qualitativa) e ainda a análise do perfil de concentração de um determinado elemento químico presente. A amostra foi deixada ao ar livre por 10 horas para evaporação natural do álcool etílico que é utilizado para proteger o sulfato ferroso contra oxidação. Depois de seca a amostra foi analisada utilizando recobrimento de carbono.

#### 5.4.5. Fluorescência de Raios X (FRX)

A espectroscopia por fluorescência de raios X (FRX) é um método não destrutivo para análise da constituição química de sólidos e líquidos. Nesta técnica de análise a amostra é irradiada por um feixe intenso de raios X que causa a emissão de fluorescência. O espectro da fluorescência emitida é detectado utilizando um detector que faz a separação por energia dispersiva ou por comprimento de onda. A FRX é um método de análise para determinação quantitativa e qualitativa da concentração de elementos em uma ampla variedade de tipos de

amostras. Os elementos na amostra são identificados pelo comprimento de onda da fluorescência emitida e as concentrações pela intensidade desta radiação (GOMES, 2006).

As análises químicas foram realizadas por um equipamento de FRX da marca Philips modelo PW 2400, equipamento disponível no SENAIsc/Criciúma. Espectrômetro por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) com tubo de 3 kW e alvo de Ródio.

#### **5.4.6. Análise Termogravimétrica (TGA)**

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada.

O termo Análise Termogravimétrica (TGA) é comumente empregado, particularmente em polímeros, no lugar de TG por ser seu precedente histórico e para minimizar a confusão verbal com  $T_g$ , a abreviação da temperatura de transição vítrea. Problemas adicionais podem ocorrer em pesquisas computadorizadas, já que ambas as abreviaturas são aceitas pela IUPAC.

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma micro balança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás (<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>).

A análise foi realizada no IPEN em um equipamento Setsys 1750, da marca Setaram. As condições do ensaio foram: atmosfera de ar sintético com vazão de 1 litro/hora e taxa de aquecimento de 10°C/min.



## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, os resultados da caracterização por DRX, espectrometria de absorção atômica (EAA), FRX, MEV-EDS e a análise térmica (TGA) das amostras preparadas pelo método de síntese proposto neste trabalho são apresentados.

As amostras foram numeradas segundo a tabela 9 com o intuito de facilitar a identificação das amostras analisadas.

**Tabela 8 - Amostras analisadas.**

<b>Amostra</b>	<b>Tempo de reação</b>
1	30 minutos de reação
2	60 minutos de reação
3	90 minutos de reação

### ***6.1. Resultado análise de DRX***

Os ensaios de DRX tiveram como objetivo a identificação do sulfato ferroso formado após a etapa de filtração e cristalização.

Os gráficos de DRX indicaram a presença de Melanterita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) que é chamado mais comumente de sulfato ferroso heptahidratado.

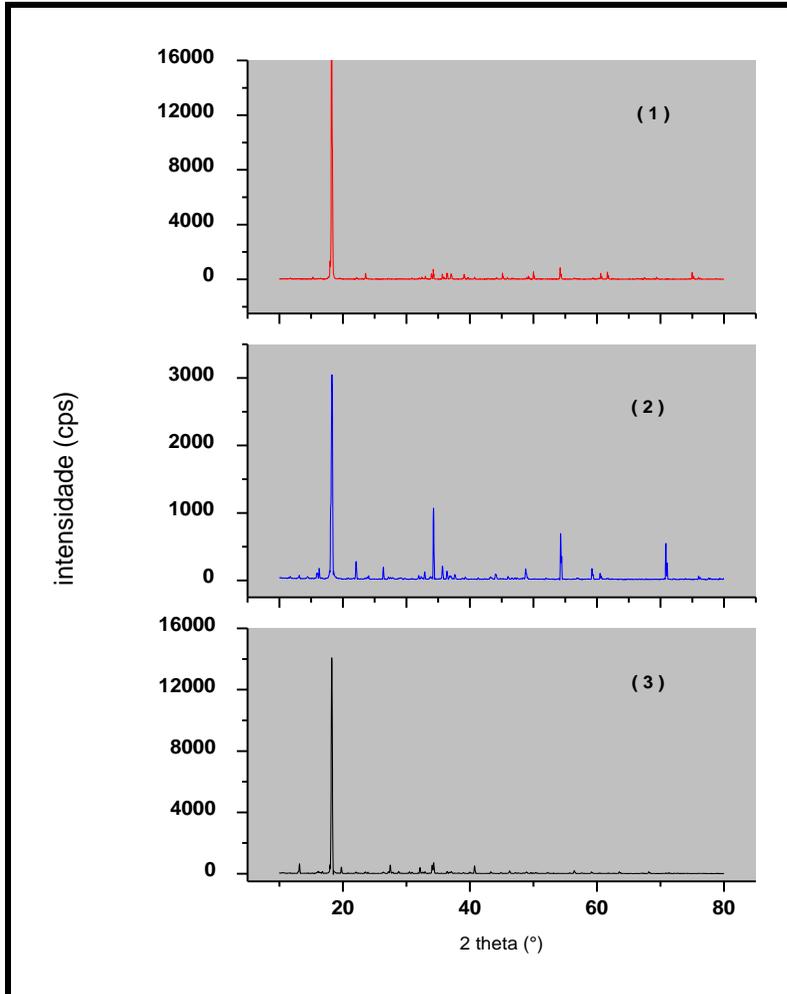


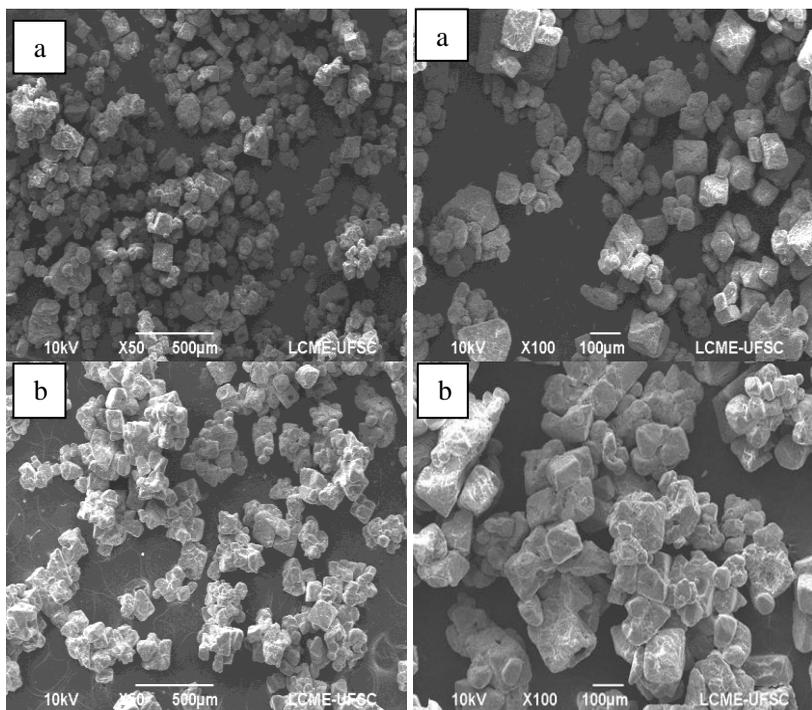
Figura 17 - DRX das amostras 1, 2 e 3.

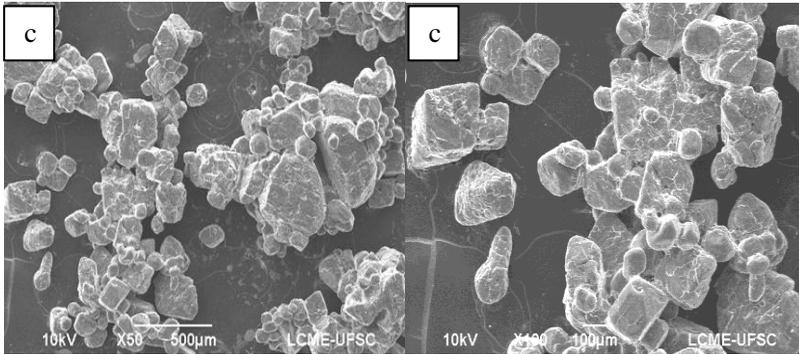
## 6.2. Análises de MEV/EDS

Para uma melhor caracterização da amostra foi realizado junto à análise morfológica dos cristais de sulfato ferroso (MEV), a técnica de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) para uma análise química qualitativa. As amostras (1, 2, 3) foram analisadas com

aumento de 50 e 100 vezes cada uma para uma melhor visualização da morfologia dos cristais formados.

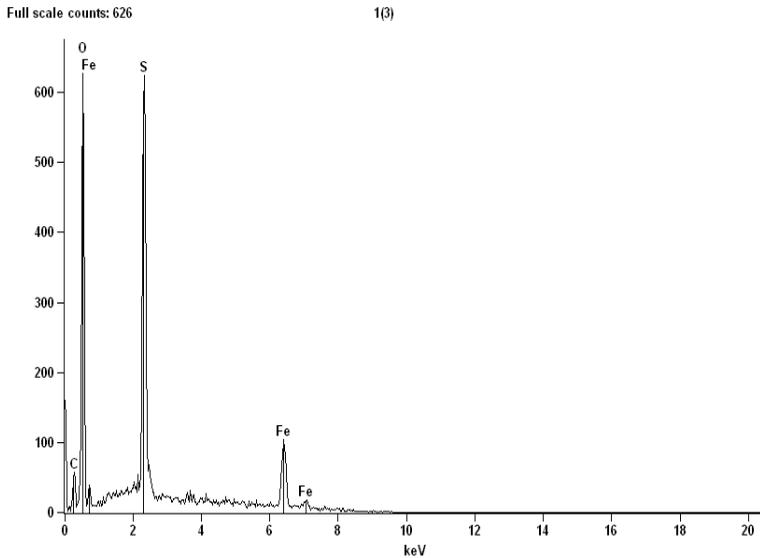
As imagens de MEV da amostra 1 mostram uma heterogeneidade no tamanho e na forma das partículas, mas é possível verificar que na sua maioria são de formato cúbico. Nas imagens obtidas da amostra 2 percebe-se uma aglomeração dos cristais, mas de forma geral as partículas apresentam certa homogeneidade no tamanho e na forma. Nas imagens da amostra 3 observa-se que há uma grande heterogeneidade no tamanho e na forma das partículas, na sua maioria apresentam o formato cúbico, porém, também apresentou partículas com formato arredondado.





**Figura 18 - MEV ampliação 50x e 100x; (a) amostra 1; (b) amostra 2; (c) amostra 3.**

Foram realizadas análises de EDS para verificar a presença de elementos químicos contaminantes nas amostras. As figuras 19, 20 e 21 mostram os gráficos de EDS. Para a análise usou-se o carbono para o recobrimento da amostra por isso irá aparecer a presença de carbono nos gráficos.



**Figura 19 - EDS amostra 1.**

Full scale counts: 1651

1(6)

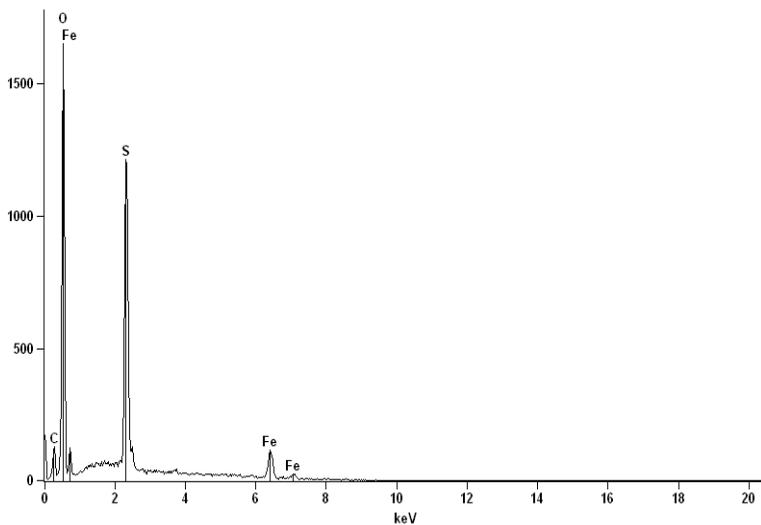


Figura 20 – EDS amostra 2.

Full scale counts: 1223

1(8)

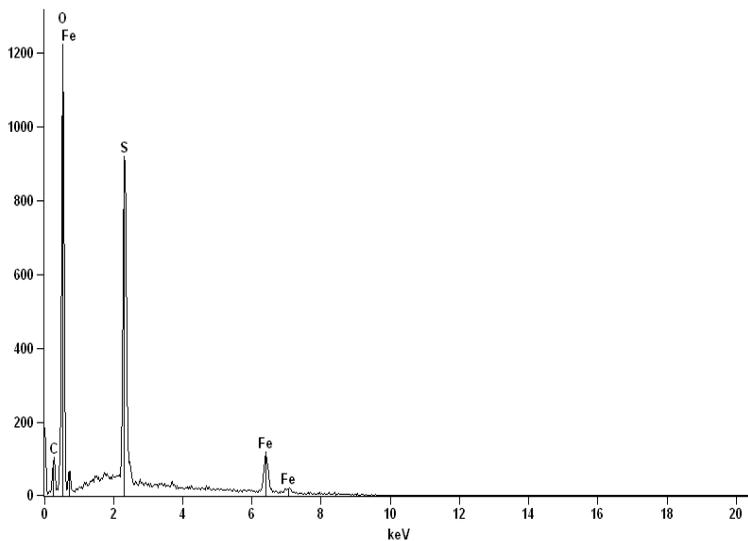
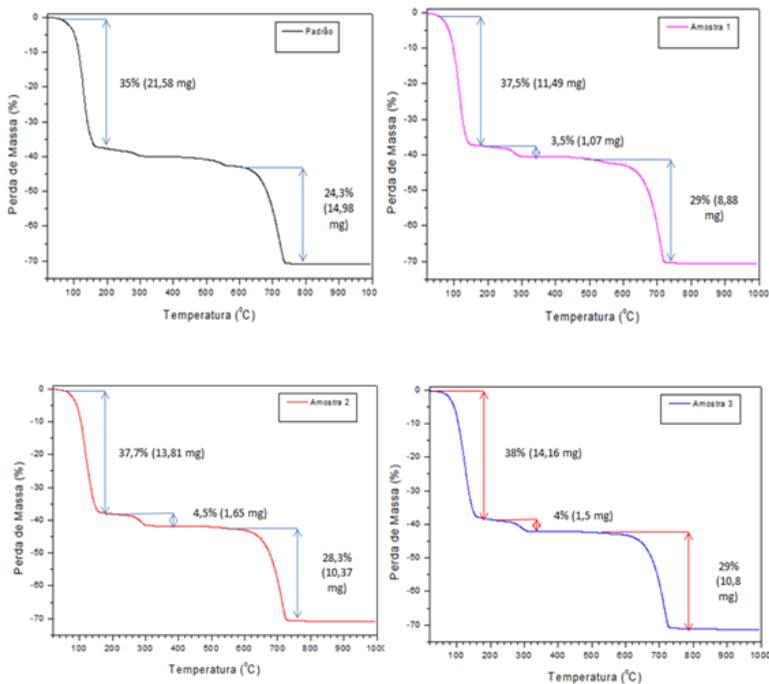


Figura 21 – EDS amostra 3.

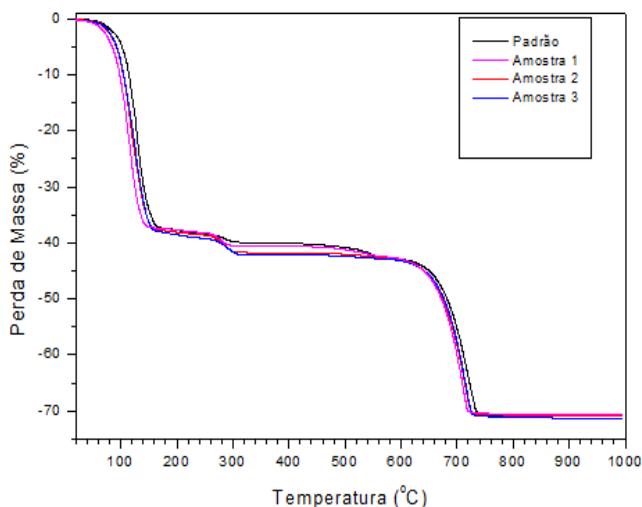
Como pode ser observado nos gráficos de EDS somente os elementos químicos ferro, enxofre e oxigênio foram detectados estando de acordo com a composição química da amostra. Vale ressaltar que a análise de EDS é somente uma análise qualitativa onde é possível verificar elementos químicos fora da composição da amostra somente superficialmente.

### 6.3. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica – ATD/TG

As figuras 22 e 23 apresentam o ATD/TG do sulfato ferroso obtido.



**Figura 22 – Gráficos de perda de massa (TG) das amostras de sulfato ferroso**



**Figura 23 - Gráfico TG com todas as amostras**

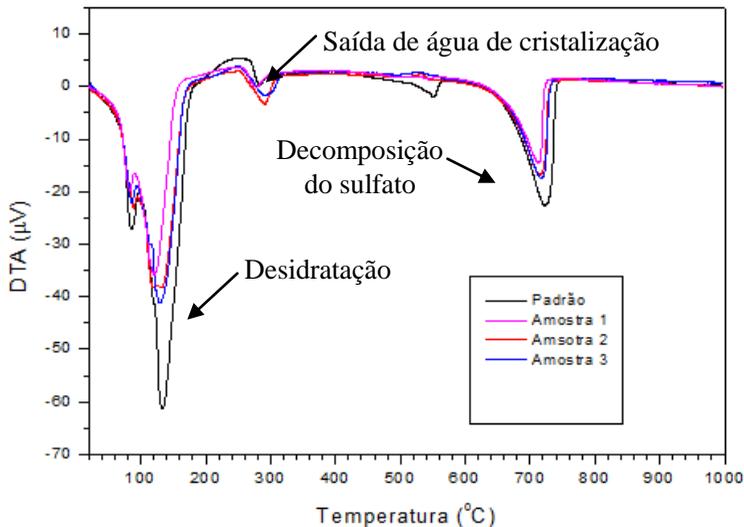
Os resultados das amostras analisadas foram praticamente iguais como pode ser observado nas figuras 22 e 23. Ocorreram mínimas variações que podem ser consideradas desprezíveis, pois os eventos de maior importância ocorreram nas mesmas condições para todas as amostras, inclusive na amostra padrão, caracterizando assim a qualidade do sulfato ferroso obtido em laboratório. Na tabela abaixo estão os resultados do percentual de perda de massa total.

**Tabela 9 - Percentual de perda de massa.**

<b>Amostras</b>	<b>Massa Inicial (mg)</b>	<b>Massa final (mg)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
Padrão	61, 649	36, 649	59,45
1	30, 637	21, 5622	70,4
2	36, 639	25, 9751	70,9
3	37, 259	26, 5545	71,3
<b>Média</b>			<b>68,55</b>

O percentual de perda de massa ficou em torno de 70% nas amostras analisadas, isto pode ser verificado claramente na figura 23,

onde a partir de 700°C as amostras estabilizam e não ocorre mais perda de massa.



**Figura 24 - ATD do sulfato ferroso formado.**

Através dos gráficos de ATD/TG acima é possível acompanhar as reações exotérmicas e endotérmicas e também as reações de perda ou ganho de massa das amostras em função da temperatura. A figura 24 mostra um evento endotérmico com início em torno dos 100°C relativo a uma reação de desidratação do sulfato ferroso heptahidratado, a partir de aproximadamente 250°C ocorre mais perda de água de cristalização. Outro evento endotérmico ocorre a partir dos 700°C caracterizando a decomposição do sulfato ferroso.

#### **6.4. Análise Química – EAA e FRX**

Segundo o Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais - LDCM responsável pela a análise, não foi possível quantificar os elementos químicos, portanto na tabela abaixo segue somente o resultado de uma análise química qualitativa.

**Tabela 10 - Resultado análise química qualitativa.**

<b>Amostra</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Elementos Majoritários	Fe, S;	Fe, S;	Fe, S;
Elementos em pequeno percentual	---	---	Mn.
Perda ao fogo (massa inicial = 30g)	53,60%	52,90%	53,50%

O limite de detecção da análise de espectrofotometria de absorção atômica por chama é de 0,05%. Não foi detectado o elemento chumbo nas amostras analisadas. O chumbo foi analisado pois o produto em questão será destinado para utilização na área da saúde, sendo assim é importante que se faça a verificação deste elemento no produto formado. Segundo Mavropoulos (1999) os níveis de chumbo toleráveis para os seres humanos para uma ingestão diária é de 3 mg por semana para uma pessoa adulta ou ainda 400/450 µg/dia. Para o tratamento da anemia a dose terapêutica habitual de ferro, é de cerca de 200 mg por dia (2 a 3mg/kg), baseando-se no conteúdo de ferro da preparação. Sendo assim, o sulfato ferroso obtido em laboratório partindo do resíduo da mineração de ferro está apto para o consumo. Ou seja, se for considerado que em 30 gramas (quantidade de amostra analisada) de sulfato ferroso contenha 0,015 gramas de chumbo, para uma dose diária de 200 mg de sulfato ferroso uma pessoa irá ingerir cerca de 0,1 mg de chumbo, e em uma semana 0,7 mg de chumbo não ultrapassando o nível de tolerância de ingestão que é de 3 mg por semana.



## 7. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesta pesquisa mostraram que é possível obter o sulfato ferroso partindo do resíduo da mineração de ferro. O rendimento real não pode ser calculado, pois ocorrem muitas perdas durante o processo de obtenção. As análises realizadas indicaram bons resultados quanto à qualidade do produto obtido em laboratório, visto que não foram encontradas grandes quantidades de elementos químicos contaminantes, pelas análises químicas realizadas, apenas traços de alguns elementos foram identificados. O chumbo que era o elemento de maior preocupação, pois a principal aplicação do sulfato ferroso é em fármacos e no enriquecimento de farinhas para o combate da anemia, não apareceu em nenhuma das análises realizadas.

A reação de conversão  $\text{Fe}^{+3}$  para  $\text{Fe}^{+2}$  ocorreu sem maiores problemas nas três variações de tempo 30, 60 e 90 minutos. Para as três amostras analisadas os resultados de caracterização foram muito similares, somente o aspecto visual foi diferenciado sendo que a amostra sintetizada com 60 minutos de reação apresentou-se com melhor aspecto quando comparada as outras duas. O DRX das amostras detectou somente a melanterita que é o sulfato ferroso heptahidratado. Na análise de MEV/EDS verificou-se homogeneidade no tamanho e na forma das partículas, e a EDS, mesmo sendo uma técnica somente qualitativa e de complementação de resultados, não identificou contaminação por outros elementos químicos estando presentes somente os elementos pertencentes à composição química do sulfato ferroso. No ensaio de ATD/TG os resultados também foram praticamente iguais para todas as amostras, sendo que o percentual de perda de massa total ficou em torno de 70%. A análise química confirmou que as amostras 1 e 2 estão de acordo com a composição química do sulfato ferroso garantindo que não há a presença de contaminantes. Somente a amostra 3 apresentou contaminação por Manganês em pequeno percentual.

A pesquisa atingiu o objetivo principal que era a produção do sulfato ferroso partindo do resíduo da mineração de ferro, mostrando-se eficiente o método de obtenção aqui proposto.



## 8. REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE FILHO, L. H. (2004). **Análise do Comportamento Geotécnico de Rejeitos em Pilhas e Barragens de Contenção Através de ensaios CPTU**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG. 175p.

BATISTA FILHO, M; FERREIRA, L. O. C. **Prevenção e tratamento da anemia nutricional ferropriva: novos enfoques e perspectivas**. Cad. Saúde Pública; Rio de Janeiro, 12(3): 411-415 Jul.-Set, 1996.

BORGES, Alysson A.; Luz, José Aurélio Medeiros.; Ferreira, Eliomar Evaristo. **Caracterização da Parcela Magnética de Minério Fosfático de Carbonatito**. REM: Revista Escola de Minas, Ouro Preto, 61 (1): 29 – 34. 2008.

CHAVES, L. F. M. (2009). **Estudo da Adição do Resíduo Proveniente da Extração de Minério de Ferro em Argilas do Rio Grande do Norte**. Tese de Doutorado. Natal, RN, 2009. 167p.

COCATO M.L; RÉ M.I; NETO M.A.T; CHIEBAO E.P; COLLI. C. **Avaliação por Métodos in Vitro e in Vivo da Biodisponibilidade de Sulfato Ferroso Micro encapsulado**. *Revista de Nutrição*. v. 20, n. 3, p. 239-247, jun. 2007.

CULLITY, B. D., **Elements of X-Ray Diffraction**, 2ª edição, Ed. Reading: Addison-Wesley, p. 555, 1978.

D'AGOSTINO, L. F. (2008). **Praias de Barragens de Rejeitos de Mineração: Características e Análise da Sedimentação**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, USP, São Paulo. 374p.

(DNPM) DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Economia Mineral do Brasil**. Brasília: Diretoria de Desenvolvimento e Economia Mineral, 2011.

ESPÓSITO, T. J. 2000. **Metodologia probabilística e observacional aplicada a barragens de rejeitos construídas por aterro hidráulico**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Civil. Universidade de Brasília. Brasília, DF. 363p.

FERNANDES, Gilberto (2005). **Comportamento de Estruturas de Pavimentos Ferroviários com Utilização de Solos Finos e/ ou Resíduos de Mineração de Ferro Associados à Geossintéticos**. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, UnB, Brasília. 250p.

FERRAZ, S. T. (2011). **Anemia ferropriva na infância: Uma revisão para profissionais da atenção básica**. Ver. APS; 2011; Jan/Mar; 14(1); 101 – 110.

FERREIRA, R. F. **Dimensionamento de um Pavimento Experimental para Tráfego de Caminhões Fora-de-estrada em Planta de Mina**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG. 277p, 2007.

FERREIRA, Anderson de Oliveira MSc. **Sulfato Ferroso: Qual forma química utilizar?** Dicas Farmacotécnicas. Artigos Técnicos. 2008.

FERROW, E.A.; MANESTRAND, M.; SJÖBERG, B. **Reaction Kinetics and Oxidation mechanisms of the Conversion of Pyrite to Ferrous Sulphate: A Mössbauer Spectroscopy Study**. Hyperfine Interactions, v. 163, p. 109-119, 2005.

FIOCRUZ, (2004). **Um xarope para prevenir a anemia**. Revista Manguinhos; Agosto/2004.

FORGGIATTO, B.; LIMA, J. R. B. **Análise Macroeconômica dos Principais Bens Minerais Brasileiros**. In: 11º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP – SIICUSP, 2004.

GONÇALVES, N. S. **Utilização da água de coco em pó na preparação de nanopartículas de ferrita**. Tese mestrado, Fortaleza (CE), Universidade Federal do Ceará. 46p, 2007.

GOMES, C. F. **Argilas – O que são e para que servem**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986.

GOMES, K. K. P. **Síntese e caracterização do carbetto de molibdênio nano-estruturado para fins catalíticos na reação de oxidação parcial do metano**. Dissertação de mestrado, Natal (RN), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 93p, 2006.

HUEBERS, H. A. Iron. MERIAN, E. (Ed.). **Metals and their compounds in the environment – occurrence, analysis and biological relevance**. Weinheim: VCH, 1991. Cap. II.14, p. 745 – 955.

[http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/12188/12188\\_5.PDF](http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/12188/12188_5.PDF),  
acessado em 22/07/2012.

<http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part01.pdf>, acessado em  
23/07/2012.

<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>, acessado em  
11/08/2012.

<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>,  
acessado em 12/08/2012.

<http://www.iqm.unicamp.br/~wloh/offline/gg661/2trab6.html>, acessado  
em 15/08/2012.

LANYON, Marshall R.; Lwin, Thaug.; Merritt, Richard R. **The Dissolution of iron in the hydrochloric acid leach of an ilmenite concentrate**. Elsevier. Hydrometallurgy 51 (299 – 323), 1999.

LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 527 p.

MAVROPOULOS, Elena. *A Hidroxiapatita como Absorvedor de Metais*. 1999. 105 f. Dissertação [Mestrado] – Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública.

MARTINS, G.; ALMEIDA, A. F. **Reuso e Reciclo de Águas em Indústria Química de Processamento Dióxido De Titânio**. Monografia, Salvador (BA), Universidade Federal da Bahia, Escola politécnica. 69p, 1999.

MONTE, M. B. M., PERES, A. E. C., "Química de Superfície na Flotação", In: LUZ, A.B., SAMPAIO, J. A., MONTE, M. B. M., ALMEIDA, S. L. M., *Tratamento de Minérios*, 3ª ed., Cap. 9, Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2002.

MONTEIRO, A. P. de M. **Influência do Método de Preparação nas Propriedades do Óxido de Ferro Suportado**. 2005. 71 f. Tese (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia.

NABESHIMA, E. H.; ORMENESE, R. C. S. C.; MONTENEGRO, F. M.; TODA E.;

SADHIRA, M. S. Propriedades Tecnológicas e Sensoriais de Pães Fortificados com Ferro. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 12, n. 3, p. 506-511, 2005.

SAMPAIO, J. A., LUZ, A.B., LINS, F.F., *USINAS DE BENEFICIAMENTO DE MINÉRIOS DO BRASIL*, RIO DE JANEIRO, CETEM/MCT, 2001.

SANTOS, I. D. DOS (2006). **Utilização do Ácido Húmico como Agente Depressor da Hematita na Flotação de Minério de Ferro**. Dissertação Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ. 71p

SASIKUMAR, C., RAO, D.S., SRIKANTH, S., RAVIKUMAR, B., MUKHOPADHYAY, N.K., MEHROTRA, S.P., 2007. **Dissolution studies of mechanically activated Manavalakurichi ilmenite with HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**. Hydrometallurgy 88, 154–169.

SILVA, J. P. S. **Impactos ambientais causados por mineração**. Revista Espaço da Sophia, nº8, 2007.

SILVA, R. G. O. da. **Estudo laboratorial do desempenho mecânico de misturas asfálticas com resíduos industriais de minério de ferro**. Tese Mestrado, Ouro Preto (MG), Escola de Minas/UFOP. 132p - 2010.

O'NEIL, P. **Major elements in the earth's crust – Iron**. In: (Ed.). Environmental chemistry. 2<sup>nd</sup>. Ed. New York: Chapman e Hall, 1994. Cap.9, p. 151 – 168.

PADILHA, F., FILHO, F.A., **Técnicas de análise microestrutural**. Ed. Hemus, Brasil, 2004.

PETERSON, M. **Produção de Sulfato Ferroso a Partir da Pirita: Desenvolvimento Sustentável**. Tese de Doutorado, Florianópolis (SC), Universidade Federal de Santa Catarina. 127p, 2008.

PICCOLI, R. et AL. **Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17º CBECIMat, 2006, Foz do Iguaçu, PR.

PRESOTTI, E. S. (2002). **Influencia do Teor de Ferro nos Parâmetros de Resistência de um Rejeito de Minério de Ferro.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG. 153p.

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

TRISSEL, L.A. Trissel's **Stability of Compounded Formulations.** 2nd ed. Washington,DC.: American Pharmaceutical Association, 2000. P.152-153.

UWE KONIG, Herbert Pollmann.; Angélica, Rômulo Simões. **O refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro.** REM: Ver. Esc. Minas, vol. 55. Nº 2, Ouro Preto, 2002.

VIGÂNICO, E. M. **Produção de Sulfato Ferroso a Partir de Rejeitos da Mineração de Carvão.** Prêmio Jovem Cientista. 2010.