

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

VINÍCIUS FERNANDO COELHO SAMPAIO

**CARACTERIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS TÉRMICOS PARA  
A APLICAÇÃO DO REJEITO JAROSITA**

Belo Horizonte

2022

UFMG/ICEX/DQ 1.525

D. 829

Vinícius Fernando Coelho Sampaio

CARACTERIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS TÉRMICOS PARA A  
APLICAÇÃO DO REJEITO JAROSITA

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Professor Rochel Montero Lago

Belo Horizonte

2022

## Ficha Catalográfica

Sampaio, Vinícius Fernando Coelho.

Caracterização e desenvolvimento de processos térmicos para a aplicação do rejeito jarosita [manuscrito] / Vinícius Fernando Coelho Sampaio. 2022.

84 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Rochel Montero Lago.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 79-84.

1. Química ambiental – Teses. 2. Zinco – Minas e mineração – Teses. 3. Resíduos – Reaproveitamento – Teses. 4. Hidrometalurgia – Teses. 5. Viabilidade econômica – Teses. 6. Termogravimetria – Teses. 7. Raios X –



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Caracterização e Desenvolvimento de Processos Térmicos Para A Aplicação do Rejeito Jarosita"**

**Vinícius Fernando Coelho Sampaio**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Rochel Montero Lago – Orientador  
UFMG

Profa. Patrícia Alejandra Robles -Azocar  
UFMG

Prof. Fabrício Vieira de Andrade  
UNIFEI

Belo Horizonte, 19 de dezembro de 2022.



---

Documento assinado eletronicamente por **Rochel Montero Lago, Professor do Magistério Superior**, em 28/12/2022, às 12:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



---

Documento assinado eletronicamente por **Patricia Alejandra Robles Azocar, Professora do Magistério Superior**, em 28/12/2022, às 14:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



---

Documento assinado eletronicamente por **Fabício Vieira de Andrade, Usuário Externo**, em 28/12/2022, às 18:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1966644** eo código CRC **00D7255E**.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Sônia e Luciano, por todo carinho, dedicação e por não medirem esforços para que eu sempre pudesse ter oportunidades de correr atrás dos meus objetivos, mesmo que houvesse dificuldades. Essa realização, hoje, não seria possível se eu não tivesse vocês em minha vida. Muito obrigado pela confiança e por tudo o que sempre fizeram e continuam fazendo por mim.

Aos meus familiares, minha irmã e minha tia Érica, que sempre estiveram presentes nos momentos em que estive fora de casa, desde a época da graduação, mesmo que fosse para uma simples ligação telefônica ou uma mensagem para saber como eu estava.

Ao meu orientador Rochel Montero Lago, agradeço imensamente a oportunidade de cursar o mestrado sob a sua orientação. Desde a primeira vez que conversamos, antes mesmo de tê-lo pedido para me orientar, inúmeros foram os aprendizados e continuam sendo uma base fundamental não somente para a minha construção acadêmica, mas também profissional. Admiro a sua inteligência, didática, habilidade em ter ideias e solucionar problemas. Você é uma referência pra mim e eu não poderia ter feito uma escolha melhor de orientador.

À professora Ana Paula por todo o carinho, simpatia e acolhimento no grupo de pesquisa. Obrigado pelos aprendizados nos projetos que estivemos juntos, pelas indicações em oportunidades de emprego e por ser uma importante referência para todos que tem a oportunidade de te conhecer.

Agradeço ao meu orientador de iniciação científica na Universidade Federal de Viçosa (UFV), Márcio José da Silva, por ter me indicado procurar o Rochel e pelos aprendizados que tive em seu laboratório durante a graduação.

Agradeço à Beatriz por tudo e por tanto, estar em Belo Horizonte com a sua presença foi um grande presente que eu tive. Obrigado por me ouvir, pelo companheirismo, amor, carinho, brincadeiras, risadas, viagens e até mesmo alguns puxões de orelha. Estar aqui e estar com você, fez com que tudo ficasse mais fácil e leve.

Agradeço ao meu amigo Lucas Lorezini, pela amizade, por ter dividido inúmeros momentos comigo, pessoais e de trabalho. Obrigado por todo o incentivo, por escutar as minhas reclamações quase que diárias e por estar sempre me apoiando.

Agradeço aos meus amigos, Lucas Nonato e Marcone Moreira, que apesar da distância física, sempre estiveram por perto, conversando e me proporcionando momentos felizes incontáveis vezes. Vocês contribuíram muito para a pessoa que eu sou hoje, obrigado.

Aos amigos e companheiros de laboratório, Ana Simões, Rubens, Rayane, Vívian e Vítor. Obrigado por não medirem esforços para me auxiliarem no desenvolvimento da pesquisa, pelo acolhimento, momentos de descontração no laboratório e por todo o apoio.

Agradeço ao Escalab, por ter me oferecido todo o suporte de realização dos experimentos e por ter contribuído efetivamente para a minha formação profissional, através de todo o conhecimento compartilhado em programas de inovação tecnológica e escalonamento de tecnologias.

À Patrícia Robles, Fabrício Vieira e Ana Paula por terem aceitado fazer parte dessa banca de defesa.

À Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e ao Departamento de Química, pela infraestrutura e condições de pesquisa amplamente oferecidas. Em especial ao Laboratório 141 e ao GRUTAM.

Ao Escalab – Centro de Escalonamento de Tecnologias e Modelagem de Negócios, pela criação do programa Mining Lab Beginnings em parceria com a mineradora de zinco, no qual tive a oportunidade de participar e receber todo o apoio necessário para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) e ao José Domingos, pelas análises de DRX e Mössbauer.

Ao Centro de Microscopia da UFFMG pelo fornecimento das imagens de MEV/EDS.

Ao laboratório da empresa Pedras Congonhas pelas análises de FRX.

## RESUMO

A atividade de mineração é responsável por inúmeros impactos ambientais, como as barragens de rejeitos. O zinco é um metal de apreciável valor econômico e a sua produção ocorre predominantemente por processos hidrometalúrgicos. A rota hidrometalúrgica RLE é utilizada pela mineradora relacionada com esta pesquisa e produz mensalmente enormes quantidades do rejeito jarosita. O objetivo deste trabalho foi estudar criteriosamente a jarosita e propor duas rotas de tratamento térmico em atmosfera oxidante e redutora, de forma a recuperar os gases de interesse  $\text{NH}_3$  e  $\text{SO}_3$  e buscar aplicações viáveis para o sólido formado ao final do aquecimento. Além disso, foi estudada a possibilidade de formar uma solução ácida a partir da dissolução do  $\text{SO}_3$  em  $\text{H}_2\text{O}$ . Inicialmente a jarosita foi caracterizada por diferentes técnicas físico-químicas, sendo essas: Análise Termogravimétrica (TG), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS), Fluorescência de Raios X (FRX), Análise Elementar por CHN, Análise Elementar por Absorção Atômica e Análise Elementar por ICP-OES. Essas caracterizações foram fundamentais para identificar as temperaturas onde ocorre a emissão dos gases, as características estruturais, morfológicas e químicas da jarosita. Duas atmosferas de tratamento térmico foram propostas: oxidante e redutora. Na atmosfera oxidante foi utilizado um fluxo de Ar e na redutora,  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ou CO, a partir da queima do carvão vegetal. As taxas de recuperação dos gases e da concentração da solução formada pela dissolução do  $\text{SO}_3$  em  $\text{H}_2\text{O}$ , foram quantificadas por titulações ácido-base. As amostras sólidas obtidas nas duas atmosferas de tratamento térmico, assim como a jarosita, foram caracterizadas por diferentes técnicas físico-químicas, no intuito de identificar as transformações cristalinas que ocorreram durante o aquecimento, a composição mineralógica e a quantificação das principais fases minerais presentes ao final das reações. Foi proposto um escalonamento da quantidade de jarosita submetida ao tratamento térmico com a utilização de um reator de aço sem fluxo controlado de gás e um forno rotativo industrial. Os materiais sólidos obtidos nesses novos sistemas também foram caracterizados. Por fim, um estudo de viabilidade técnica e econômica foi realizado para avaliar se as rotas térmicas propostas neste trabalho são capazes de gerar valor econômico para a mineradora e minimizar os impactos ambientais causados por sua atividade extrativa.

**Palavras-chave:** Mineração. Zinco. Rota Hidrometalúrgica. Jarosita.



## ABSTRACT

Mining activity is responsible for numerous environmental impacts, such as tailings dams. Zinc is a metal of appreciable economic value and its production occurs predominantly by hydrometallurgical processes. The RLE hydrometallurgical route is used by the mining company involved in this research and produces huge amounts of jarosite tailings monthly. The objective of this work was to carefully study jarosite and propose two thermal treatment routes in an oxidizing and reducing atmosphere, in order to recover the gases of interest  $\text{NH}_3$  and  $\text{SO}_3$  and seek viable applications for the solid formed at the end of heating. Furthermore, the possibility of forming an acid solution from the dissolution of  $\text{SO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  was studied. Initially, jarosite was characterized by different physicochemical techniques, namely: Thermogravimetric Analysis (TG), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy (EDS) Microanalysis, X-Ray Fluorescence (FRX), Elemental Analysis by CHN, Elemental Analysis by Atomic Absorption and Elemental Analysis by ICP-OES. These characterizations were fundamental to identify the temperatures where the emission of gases occurs, the structural, morphological and chemical characteristics of jarosite. Two heat treatment atmospheres were proposed: oxidizing and reducing. In the oxidizing atmosphere, an Ar flow was used and in the reducing one,  $\text{H}_2/\text{N}_2$  or CO, from the burning of charcoal. The gas recovery rates and the concentration of the solution formed by the dissolution of  $\text{SO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  were quantified by acid-base titrations. The solid samples obtained in the two heat treatment atmospheres, as well as the jarosite, were characterized by different physicochemical techniques, in order to identify the crystalline transformations that occurred during heating, the mineralogical composition and the quantification of the main mineral phases present in the end of reactions. It was proposed to scale the amount of jarosite subjected to heat treatment using a steel reactor without controlled gas flow and an industrial rotary kiln. The solid materials obtained in these new systems were also characterized. Finally, a technical and economic feasibility study was carried out to assess whether the thermal routes proposed in this work are capable of generating economic value for the mining company and minimizing the environmental impacts caused by its extractive activity.

**Keywords:** Mining. Zinc. Hydrometallurgical Route. Jarosite.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Fluxograma geral do processo eletrolítico <i>Roasting-Leaching-Electrowinning</i> de obtenção do zinco e precipitação da jarosita <sup>5</sup> . Adaptado pelo autor.....	19
<b>Figura 2.</b> Representação polidral da estrutura da jarosita de amônio, onde o tetraedro de SO <sub>4</sub> é cinza escuro, o octaedro de Fe é cinza claro, os átomos de N são esferas cinza escuro posicionadas desordenadamente, e os átomos de H são esferas brancas. Fonte: Basciano e Peterson <sup>22</sup> .....	22
<b>Figura 3.</b> Representação do primeiro sistema utilizado nos tratamentos térmicos. Elaborado pelo autor.....	24
<b>Figura 4.</b> Representação do segundo sistema utilizado nos tratamentos térmicos: Reator de aço sem controle de fluxo do gás de arraste. Elaborado pelo autor.....	25
<b>Figura 5.</b> Representação do terceiro sistema utilizado nos tratamentos térmicos. Elaborado pelo autor.....	25
<b>Figura 6.</b> Esquema das etapas desenvolvidas no trabalho. Elaborado pelo autor. ....	31
<b>Figura 7.</b> Curvas TG/DTG da amostra de jarosita. Atmosfera de ar comprimido, 50 mL.min <sup>-1</sup> . .....	32
<b>Figura 8.</b> Difratoograma de raios X da jarosita. ....	34
<b>Figura 9.</b> Espectro Mössbauer de <sup>57</sup> Fe obtido a temperatura ambiente para a jarosita. ....	35
<b>Figura 10.</b> Microscopia eletrônica de varredura da jarosita nas ampliações: a) 2.000x b)10.000x c) 20.000x d) 50.000x.....	36
<b>Figura 11.</b> Mapeamento químico da jarosita por EDS. a) Jarosita b) Fe c) S d) Ca e) Si f) O. .....	37
<b>Figura 12.</b> Espectro EDS obtido para a jarosita.....	37
<b>Figura 13.</b> Sistema inicial utilizado no tratamento térmico. ....	40
<b>Figura 14.</b> Mudança de coloração do rejeito após o tratamento térmico oxidante. ....	41
<b>Figura 15.</b> Sistema secundário utilizado no tratamento térmico. ....	43
<b>Figura 16.</b> Difratoograma de raios X do sólido após o tratamento térmico em atmosfera oxidante. ....	46
<b>Figura 17.</b> Microscopia eletrônica de varredura do sólido após o tratamento térmico em atmosfera oxidante nas ampliações: a) 2.000x b)12.000x c) 25.000x d) 50.000x. ....	47
<b>Figura 18.</b> Análise do tamanho de partícula do sólido após o tratamento térmico em atmosfera oxidante.....	48

<b>Figura 19.</b> Mapeamento químico do sólido após o tratamento térmico em atmosfera oxidante por EDS. a) Fe b) O c) Si d) S e) Zn f) Ca.10 .....	48
<b>Figura 20.</b> Espectro EDS obtido para o sólido após o tratamento térmico em atmosfera oxidante. ....	49
<b>Figura 21.</b> Mudança de coloração do rejeito após o tratamento térmico redutor. ....	53
<b>Figura 22.</b> Difratoograma de raios X do sólido após a redução térmica em atmosfera de H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . ....	55
<b>Figura 23.</b> Difratoograma de raios X do sólido após a redução térmica em atmosfera de CO. ....	57
<b>Figura 24.</b> Espectro Mössbauer de <sup>57</sup> Fe obtido a temperatura ambiente dos sólidos após a redução térmica em diferentes atmosferas. a) H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> e b) CO.10 .....	58
<b>Figura 25.</b> Microscopia eletrônica de varredura do sólido após a redução térmica em atmosfera de H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> magnificações: a) 5.000x b)10.000x c) 10.000x d) 50.000x. ....	60
<b>Figura 26.</b> Análise do tamanho de partícula do sólido após a redução térmica em atmosfera de H <sub>2</sub> .....	61
<b>Figura 27.</b> Mapeamento químico do sólido após a redução térmica em atmosfera de H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> por EDS. a) Fe b) Si c) Zn d) S e) O e f) Ca. ....	62
<b>Figura 28.</b> Espectro EDS obtido para o sólido após a redução térmica em atmosfera de H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . ....	62
<b>Figura 29.</b> Sistema terciário utilizado nos tratamentos térmicos – escala piloto.....	64
<b>Figura 31.</b> Difratoograma de raios X do sólido após a oxidação térmica – Amostra 2.....	65
<b>Figura 30.</b> Difratoograma de raios X do sólido após a oxidação térmica – Amostra 1.....	65
<b>Figura 32.</b> Difratoograma de raios X do sólido após a oxidação térmica – Amostra 3.....	66
<b>Figura 34.</b> Difratoograma de raios X do sólido após a redução térmica em atmosfera de CO – Amostra 2. ....	67
<b>Figura 33.</b> Difratoograma de raios X do sólido após a redução térmica em atmosfera de CO – Amostra 1. ....	67
<b>Figura 35.</b> Espectro Mössbauer de <sup>57</sup> Fe obtido a temperatura ambiente os sólidos após a redução térmica em atmosfera de CO. a) Amostra 1 e b) Amostra 2. ....	69

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer para a jarosita. ....	35
<b>Tabela 2.</b> Análise das fases minerais presentes na jarosita por FRX. ....	38
<b>Tabela 3.</b> Análise elementar da jarosita por CHN. ....	38
<b>Tabela 4.</b> Análise elementar da jarosita por Absorção Atômica. ....	39
<b>Tabela 5.</b> Análise elementar da jarosita por ICP-OES. ....	39
<b>Tabela 6.</b> Análise da variação de temperatura de aquecimento e período de estabilização na temperatura máxima na taxa de recuperação de NH <sub>3</sub> e SO <sub>3</sub> . ....	42
<b>Tabela 7.</b> Avaliação da acidez nas diferentes soluções produzidas a partir da recuperação do SO <sub>3</sub> em H <sub>2</sub> O. ....	44
<b>Tabela 8.</b> Análise das fases minerais presentes no sólido após o tratamento térmico em atmosfera oxidante por FRX. ....	49
<b>Tabela 9.</b> Análise elementar do sólido após o tratamento térmico em atmosfera oxidante por CHN. ....	50
<b>Tabela 10.</b> Análise elementar do sólido após o tratamento térmico em atmosfera oxidante por Absorção Atômica. ....	50
<b>Tabela 11.</b> Análise elementar do sólido após o tratamento térmico em atmosfera oxidante por ICP-OES. ....	51
<b>Tabela 12.</b> Avaliação da taxa de recuperação de NH <sub>3</sub> e SO <sub>3</sub> e acidez da solução formada a partir da reação do SO <sub>3</sub> com H <sub>2</sub> O. ....	52
<b>Tabela 13.</b> Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer para os sólidos após a redução térmica em atmosfera de H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> e CO. ....	58
<b>Tabela 14.</b> Análise das fases minerais presentes no sólido após a redução térmica nas atmosferas de H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> e CO por FRX. ....	63
<b>Tabela 15.</b> Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer para os sólidos após a redução térmica em atmosfera de CO. ....	70
<b>Tabela 16.</b> Equipamentos necessários para planta industrial: CAPEX e OPEX. ....	72
<b>Tabela 17.</b> Descritivo dos custos de implementação do projeto industrial: CAPEX. ....	73
<b>Tabela 18.</b> Descritivo dos custos operacionais do projeto industrial: OPEX. ....	73
<b>Tabela 19.</b> Avaliação dos indicadores financeiros de investimento. ....	74

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

RLE – *Roasting-Leaching-Electrowinning*

TG – Análise Termogravimétrica

DRX – Difração de Raios X

FRX – Fluorescência de Raios X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Microanálise por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia

EVTE – Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	15
1.1. Justificativa .....	17
1.2. Objetivos .....	18
1.2.1. Objetivo geral.....	18
1.2.2. Objetivos específicos .....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
2.1. Processo hidrometalúrgico <i>Roasting-Leaching-Electrowinning</i> .....	18
2.2. Jarosita .....	21
3 METODOLOGIA .....	23
3.1. Rejeito jarosita .....	23
3.2. Sistemas de tratamento térmico .....	24
3.2.1. Tratamento térmico em atmosfera oxidante.....	26
3.2.2. Tratamento térmico em atmosfera redutora.....	26
3.3. Titulações ácido-base .....	26
3.4. Produção de H <sub>2</sub> SO <sub>4(aq)</sub> .....	28
3.5. Caracterização dos materiais.....	28
3.3.1. Análise Termogravimétrica.....	28
3.3.2. Difração de Raios X (DRX).....	29
3.3.3. Fluorescência de Raios X (FRX).....	29
3.3.4. Análise Elementar CHN .....	29
3.3.5. Análise Elementar por ICP-OES .....	30
3.3.6. Análise Elementar por Absorção Atômica.....	30
3.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS) .....	30
3.3.8. Espectroscopia Mössbauer .....	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	31

4.1. Caracterização da jarosita .....	32
4.2. Tratamento térmico em atmosfera oxidante .....	40
4.3. Tratamento térmico em atmosfera redutora.....	51
4.4. Tratamento térmico oxidante e redutor em escala piloto .....	63
5 ESTUDO DE VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA (EVTE).....	71
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	76
REFERÊNCIAS .....	79

## 1 INTRODUÇÃO

Descoberto no século XVII, o zinco metálico ( $Zn^0$ ), foi isolado pela primeira vez em laboratório pelo químico alemão Andreas Marggraf em 1764. Esse metal é o 24º elemento mais abundante na crosta terrestre e possui, atualmente, um elevado consumo devido à sua versatilidade de aplicação nos setores de infraestrutura civil, automobilístico e de bens de consumo duráveis<sup>1,2</sup>.

A produção mundial de zinco metálico ocorre predominantemente por meio de processos hidrometalúrgicos<sup>2,3</sup>. Tais processos são responsáveis pela geração de milhões de toneladas de rejeitos classificados como perigosos, na maioria das vezes instáveis e que possuem significativa concentração de metais pesados como chumbo, zinco, cádmio, arsênio e mercúrio<sup>1-4</sup>.

No Brasil, uma companhia mineiro-metalúrgica possui operações ativas de extração do zinco em quatro grandes unidades dentro do estado de Minas Gerais, que produzem juntas cerca de 450.000 toneladas de zinco metálico por ano. O processo hidrometalúrgico *Roasting-Leaching-Electrowinning* (RLE)<sup>5</sup> é utilizado pela mineradora em suas unidades de produção e tem como principal consequência a formação de enormes barragens de rejeito contendo jarosita.

A jarosita é um complexo inorgânico que pode ser representado pela fórmula simplificada  $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ , onde M são cátions de diferentes estados de oxidação como  $Ag^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e até mesmo íons de Sc, Y, Th e U<sup>6-8</sup>. Esse rejeito é originado nas etapas de lixiviação por ácido sulfúrico durante a eletrodeposição dos produtos de zinco essencialmente formados, sulfeto de zinco ( $ZnS$ ) e óxido de zinco ( $ZnO$ ), e é precipitado, posteriormente, com o objetivo de remoção dos cátions  $Fe^{3+}$  e outros metais contaminantes que interferem no processo de obtenção do  $Zn^0$ <sup>4,9-11</sup>.

Neste trabalho será estudada a jarosita de amônio  $NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ . Essa variação dentro do grupo de compostos cristalinos da jarosita, é mais estável termodinamicamente e possui alta capacidade de adsorção superficial<sup>3,5</sup>, o que proporciona a interação com diversos elementos metálicos e outros compostos inorgânicos durante o processo de precipitação, ocasionando a formação de um rejeito heterogêneo em características morfológicas e químicas<sup>12-14</sup>.



As barragens e os depósitos a seco são um dos principais riscos associados à atividade de mineração<sup>15</sup>. Por esse motivo, seguindo as práticas e legislações ambientais, a mineradora em questão busca o desenvolvimento de tecnologias capazes de reaproveitar os rejeitos depositados nesses locais e que sejam viáveis nos aspectos técnicos e econômicos.

Posto isso, o objetivo deste trabalho é entender criteriosamente o comportamento térmico da jarosita sob duas atmosferas de tratamento controlado, oxidante e redutora, suas transformações estruturais, a liberação de amônia (NH<sub>3</sub>) e trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>), as possibilidades de recuperação e uso desses gases de interesse, assim como do sólido que será formado ao final do aquecimento.

Conforme mencionado, a jarosita possui afinidade nas interações físico-químicas com outros elementos/compostos devido às suas propriedades de superfície<sup>9-11</sup>. Nesse sentido, pesquisas foram realizadas com a intenção de desenvolver e otimizar técnicas de recuperação desses metais que podem estar disponíveis. As principais abordagens envolvem basicamente tratamentos térmicos sob alta temperatura em atmosfera oxidante e lixiviação ácida.

Os processos pirometalúrgicos utilizam altas temperaturas de reação para desencadear mudanças estruturais no rejeito, de forma atingir sua temperatura de fusibilidade e possibilitar a recuperação dos metais na forma de gás<sup>16</sup>. Uma das vantagens apresentadas nessa metodologia de tratamento, é a formação de um sólido livre de contaminantes e que pode ser amplamente utilizado no setor civil, como na incorporação de materiais cimentícios<sup>9,17</sup>. Todavia, existem desvantagens como o alto consumo energético, a necessidade de sistemas sofisticados que possibilitem recuperar os metais de forma seletiva e a poluição secundária devido à emissão de gases tóxicos derivados do enxofre<sup>16,18</sup>.

A lixiviação ácida é um dos procedimentos mais utilizados para a recuperação dos metais presentes na jarosita, uma vez que permite a codissolução dos íons metálicos *in situ* e a separação da solução contendo o concentrado dos cátions de Fe<sup>3+</sup><sup>3,7,19</sup>. Além dos métodos convencionais com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido clorídrico (HCl) e cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl) como agentes lixiviantes, Palden *et.al*<sup>20</sup> demonstrou que a extração em fase orgânica por meio de líquidos iônicos, aumenta a seletividade e taxa de recuperação dos metais de interesse.

Levando em consideração a aplicação industrial dessas tecnologias de lixiviação, o processo convencional é beneficiado pela melhor disponibilidade de adaptação na própria rota

hidrometalúrgica RLE de obtenção do zinco metálico, podendo ser anexado logo após a etapa de *roasting*<sup>3</sup>. Por outro lado, a utilização de líquidos iônicos torna a recuperação mais cara devido ao custo dos reagentes, o que pode ser um fator de inviabilidade econômica<sup>20</sup>.

Diante desses argumentos iniciais, fica evidente a necessidade em desenvolver tecnologias que sejam capazes de tratar de forma sustentável a jarosita, garantindo que a sua reutilização apresente viabilidade técnica, econômica e que os impactos causados pela mineração sejam minimizados.

### 1.1. Justificativa

A companhia mineiro-metalúrgica relacionada a este trabalho, possui operações ativas no Brasil e no Peru, que têm como objetivo principal a produção de zinco metálico e o óxido de zinco. Em 2020, o saldo produtivo desses produtos à base de zinco totalizou 585,4 mil toneladas, conseqüentemente, um grande volume de resíduo metalúrgico foi gerado e destinado às devidas condições de armazenamento.

Como mencionado, a rota RLE (*Roasting-Leaching-Electrowinning*) é responsável por cerca de 90% da produção mundial de zinco metálico e seu principal rejeito é a jarosita<sup>21</sup>, um resíduo de classe II A – não inerte, segundo a ABNT NBR 10.004. Em uma das unidades ativas da mineradora em estudo, são gerados mensalmente, em média, 8 mil m<sup>3</sup> desse material, o que reforça a necessidade de se buscar alternativas que proporcionem sua transformação e reaproveitamento como produtos de maior valor agregado.

Alguns estudos vêm sendo desenvolvidos para a aplicação direta da jarosita, como sua utilização na fabricação de granitos sintéticos e materiais vitrocerâmicos<sup>22,23</sup>. Entretanto, mais propostas viáveis tecnicamente e economicamente precisam ser elaboradas, pois a elevada quantidade de rejeito gerada, não envolve apenas questões de regulamentação com aterros e gastos logísticos de descarte, mas principalmente aspectos ambientais.

Nesse contexto, o presente trabalho propõe a elaboração de uma rota de tratamento térmico no rejeito que possibilite a recuperação de NH<sub>3(g)</sub> e SO<sub>3(g)</sub>, o estudo para melhor aplicação desses gases, como na própria cadeia produtiva da empresa, gerando economia circular, e, a caracterização dos sólidos finais, de forma a alcançar um segmento de mercado onde possam ser utilizados e rentáveis.

## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. *Objetivo geral*

Realizar a caracterização físico-química do rejeito jarosita e desenvolver sua aplicação através de processos térmicos controlados.

### 1.2.2. *Objetivos específicos*

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Proporcionar a caracterização completa do rejeito jarosita fornecido pela mineradora parceira.
- Estudar o comportamento térmico do rejeito jarosita sob condições controladas de aquecimento em atmosfera oxidante (ar) e redutora (CO ou H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>).

Os resultados obtidos com as taxas de recuperação dos principais gases de interesse, NH<sub>3</sub> e SO<sub>3</sub>, irão contribuir com as possibilidades de geração de insumos agrícolas, solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e economia circular na cadeia produtiva da mineradora. Além disso, todos os sólidos finais de ambos os processos térmicos serão caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas e suas aplicações serão desenvolvidas. No caso de novos materiais serem produzidos, esses também passarão pelos estudos previamente mencionados.

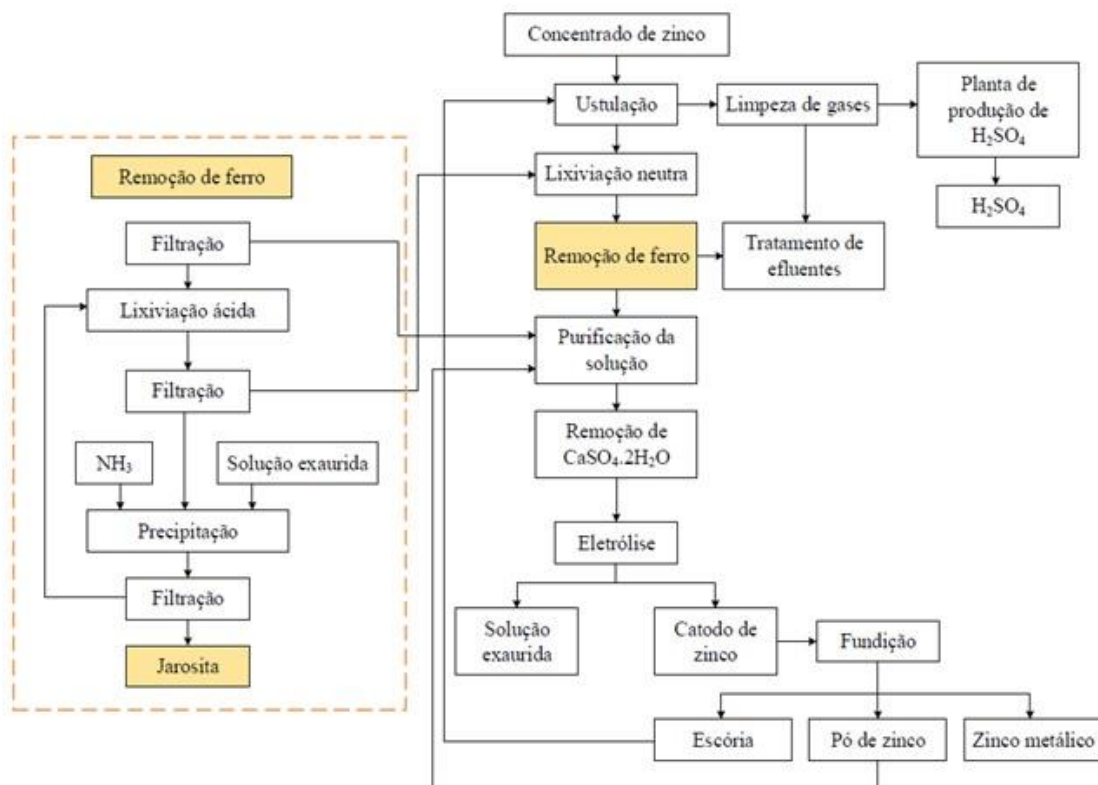
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Processo hidrometalúrgico *Roasting-Leaching-Electrowinning*

Os diferentes processos desenvolvidos para a produção de zinco estão diretamente relacionados com a Revolução Industrial ocorrida entre meados do século XVIII e XIX. Especificamente no norte da Europa e da América, sistemas distintos já vinham sendo estudados para reduzir o minério, condensar o vapor e coletar o zinco em sua forma metálica (Zn<sup>0</sup>)<sup>24</sup>.

As indústrias de fundição criaram cinco metodologias básicas para a obtenção de zinco: processo eletrolítico (RLE), fusão em alto forno, destilação vertical, horizontal e eletrotérmica. Todavia, as melhores condições de processamento do óxido/sulfeto de zinco e seus derivados, e o maior retorno econômico, transformaram a rota hidrometalúrgica RLE, na principal fonte produtiva do metal<sup>5,21,25</sup>.

O fluxograma apresentado na Figura 1 descreve as principais etapas do processo RLE<sup>5</sup>.



**Figura 1.** Fluxograma geral do processo eletrolítico *Roasting-Leaching-Electrowinning* de obtenção do zinco e precipitação da jarosita<sup>5</sup>. Adaptado pelo autor.

Os sistemas eletrolíticos utilizados para a obtenção do zinco metálico são baseados em dissoluções do metal em meio sulfato, formando uma solução concentrada de sulfato de zinco (ZnSO<sub>4</sub>) que é aquecida, usualmente, entre 900 e 1000°C para a eliminação do dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e formação do óxido de zinco (ZnO). Essa primeira etapa do processo, denominada *Roasting*, também possibilita a recuperação do SO<sub>2</sub> e a sua conversão em ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sup>1,2,5</sup>.

Durante o aquecimento da solução, os sulfetos de ferro também presentes, são transformados em óxidos e se combinam com o ZnO formando a ferrita de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ). Esse mineral é insolúvel em meio ácido diluído, logo, uma condição ácida mais agressiva a partir da adição de mais  $H_2SO_{4(l)}$  e o aumento da temperatura, são requeridos para a dissolução do ferro<sup>5</sup>.

Para que a eletrodeposição de zinco seja bem sucedida, é necessário que haja uma purificação do eletrólito visando a remoção do máximo de impurezas mais eletropositivas que o zinco, como o Fe(III)<sup>5</sup>. Sendo assim, a lixiviação (*leaching*), é um estágio do processo, tipicamente dividido em duas etapas, que adequa a solução pós-*roasting* às condições de tratamento elétrico<sup>2,5</sup>.

A primeira etapa consiste em uma lixiviação neutra onde o objetivo é recuperar parte do zinco que está presente na ferrita, através da sua redissolução para  $ZnSO_{4(aq)}$ . Logo após, o resíduo passa por uma lixiviação secundária com a adição de ácido concentrado e água quente, garantindo a recuperação máxima de  $Zn^{2+}$ .

Uma vez que o procedimento é agressivo e também possibilita a dissolução completa do ferro, elemento indesejável nas etapas seguintes, a sua eliminação deve ocorrer por um dos vários processos de precipitação via jarosita, goethita, paragoethita e etc<sup>5</sup>.

Por último, um sistema simples e aberto, composto por células eletroquímicas de chumbo e alumínio são utilizados para induzir a eletrodeposição do zinco metálico. Porém, existe uma competição entre as reações para descarga dos íons no cátodo, uma vez que tanto o  $Zn^0$  quanto o  $H_2$  podem ser depositados (Equações 1 e 2)<sup>5</sup>.



Como o zinco possui um potencial de eletrodo padrão mais negativo que o do hidrogênio, a deposição dos íons de  $H_2$  devem ocorrer preferencialmente, o que sugere a inviabilidade da eletrodeposição de zinco a partir de uma solução aquosa de  $ZnSO_4$ . Desse modo, a aplicação de um maior potencial elétrico reversível possibilita o favorecimento da Equação 1 em relação à Equação 2, e o  $Zn^0$  é formado no cátodo<sup>5</sup>.

A sensibilidade da etapa final na rota RLE também está relacionada com a presença de impurezas metálicas na solução de  $\text{ZnSO}_4$ , como o  $\text{Fe(III)}$ , uma vez que podem atuar como sítios de sobrepotencial de  $\text{H}_2$ , fazendo com que a eficiência da corrente elétrica aplicada para auxiliar a deposição do  $\text{Zn}^0$  seja diminuída, logo, o equilíbrio termodinâmico desloca-se em favor da eletrodeposição dos íons de  $\text{H}_2^{2,5}$ .

Nesse contexto, é notável que os parâmetros reacionais nas etapas de *roasting* e *leaching* devem ser bem controlados, de forma a minimizar as dificuldades inerentes à própria natureza química do metal que se deseja eletrodepositar.

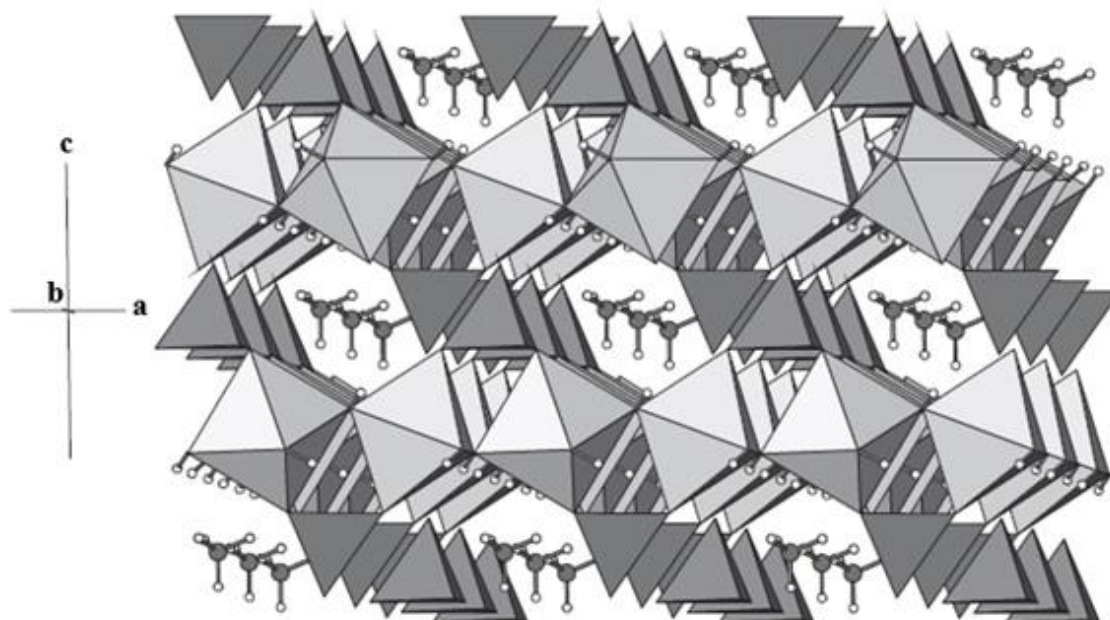
## 2.2. Jarosita

A primeira descoberta dos minerais pertencentes à classe jarosita ocorreu no ano de 1852, pelo mineralogista alemão August Breithaupt, nas montanhas da costa sudeste da Espanha<sup>26</sup>. A jarosita de amônio,  $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , especificamente, foi encontrada pela primeira vez nos Estados Unidos em meio ao xisto, na região de Utah. Alguns traços desse mineral também foram encontrados na Alemanha, Canadá, Áustria, México, Argentina, Venezuela e Japão<sup>5,14</sup>.

Esses compostos inorgânicos são genericamente representados pela fórmula  $\text{AB}_3(\text{XO}_4)_2(\text{OH})_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , sendo  $\text{B}=\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{X}=\text{S}$  e  $n=6$ <sup>26</sup>. A variabilidade química está relacionada com as possibilidades de substituição dos cátions que ocupam a posição A, uma vez que podem ser monovalentes ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ), trivalentes ou quadrivalentes (íons de Sc, Y, Th e U)<sup>14,27</sup>.

As jarositas possuem a estrutura cristalina característica do grupo espacial  $R\bar{3}m$ , com uma célula unitária hexagonal de  $Z=3$ <sup>14</sup>. Os cristais são basicamente constituídos por dois tetraedros de  $\text{SO}_4$ , um octaedro distorcido de  $\text{Fe}^{3+}$  que forma planos perpendiculares ao eixo c axial, um grupo  $\text{NH}_4^+$  que contém duas possíveis orientações espaciais de igual probabilidade, onde o nitrogênio é alocado na posição 3a com orientações cartesianas (0,0,0) e coordenado aos 4 átomos de hidrogênio formando um tetraedro. Além disso, o cátion monovalente, é rodeado por 12 ânions, sendo 6 átomos de oxigênio e 6 grupos hidroxila<sup>14,26</sup>.

A Figura 2 esquematiza um modelo de representação poliedral da estrutura da jarosita de amônio.



**Figura 2.** Representação poliedral da estrutura da jarosita de amônio, onde o tetraedro de  $\text{SO}_4$  é cinza escuro, o octaedro de Fe é cinza claro, os átomos de N são esferas cinza escuro posicionadas desordenadamente, e os átomos de H são esferas brancas. Fonte: Basciano e Peterson<sup>22</sup>.

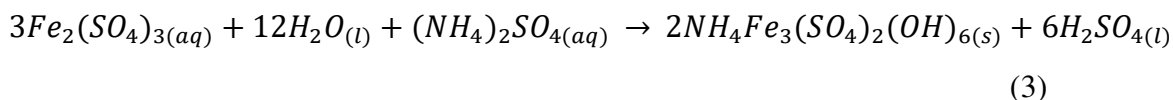
Em relação ao processo industrial de precipitação da jarosita, os primeiros experimentos ocorreram na década de 60 e desenvolveram técnicas que até hoje representam um grande avanço nos processos eletrolíticos de obtenção do zinco metálico<sup>5</sup>. Nesse contexto operacional, as jarositas de sódio e amônio são preferencialmente precipitadas por possuírem melhor viabilidade econômica<sup>10,12</sup>.

Formados majoritariamente por sulfato de ferro, esses complexos minerais, requerem condições específicas de formação, como: solução com o concentrado de ferro próxima à temperatura de ebulição e acidez relativamente baixa<sup>1</sup>. Jarositas mais estáveis, como as que possuem cátions de  $\text{K}^+$  ou  $\text{NH}_4^+$ , são precipitadas em meio mais ácido e com concentrações menores de ferro, o que facilita o pós-*leaching* na rota RLE<sup>5,28</sup>.

Todavia, a utilização de compostos do grupo jarosita como forma de remoção do  $\text{Fe}^{3+}$  e outros metais contaminantes durante o processo de obtenção do  $\text{Zn}^0$ , apresenta boas vantagens, que são: menor temperatura reacional; desnecessidade de neutralização, uma vez que a precipitação ocorre em meio ácido; facilidade de filtração do sólido final; eliminação de

chumbo e prata do zinco, aumentando a qualidade do produto de interesse; rota operacional simples<sup>1,5,26</sup>.

A reação química básica para a formação da jarosita de amônio é apresentada pela Equação 3.



Nota-se que para cada 1 mol de ferro precipitado, um mol de ácido sulfúrico é formado, ou seja, para que a reação ocorra continuamente, é necessário que esse produto seja neutralizado<sup>5,10</sup>. A adição de amônia (NH<sub>3</sub>) ao invés de mais sulfato de amônio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] favorece a continuidade da reação, porém, requer uma etapa suplementar de neutralização que pode utilizar bases calcílicas como reagente, por exemplo<sup>5,7,29</sup>.

Essa reação possui dependências críticas para a manutenção do equilíbrio químico, seja pelo teor de ferro em solução ligado à concentração de ácido formado, ou a influência da temperatura na taxa de precipitação da jarosita<sup>29</sup>. Tal aspecto, justifica a variedade das propriedades químicas do grupo jarosita como rejeito de processos em escala industrial.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1. Rejeito jarosita

A amostra do rejeito jarosita foi coletada na barragem da mineradora e transportada sob as condições adequadas para Belo Horizonte – Departamento de Química da UFMG.

Devido à elevada umidade do material, foi realizado um procedimento de secagem em estufa por 12 horas, na temperatura de 100°C. Então, o material seco foi caracterizado por Análise Termogravimétrica (TG), Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Análise Elementar CHN, Análise Elementar por ICP-OES, Análise Elementar por Absorção Atômica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS) e Espectroscopia Mössbauer.



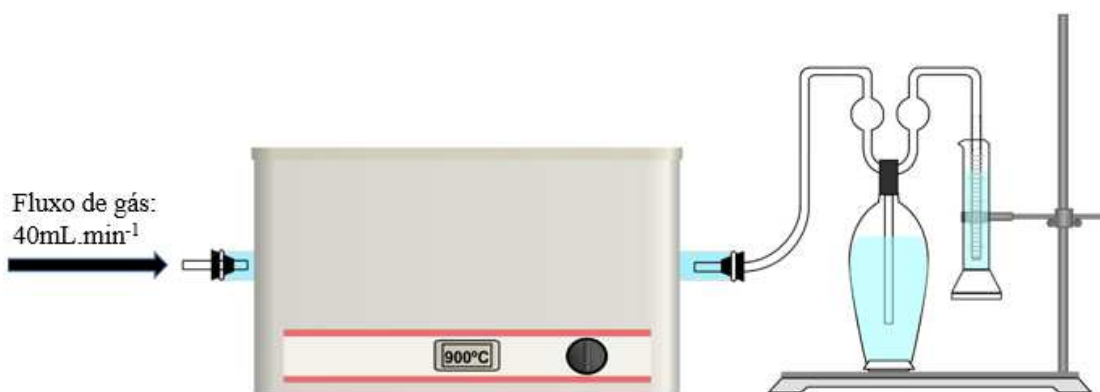
### 3.2. Sistemas de tratamento térmico

Os tratamentos térmicos da jarosita ocorreram em condições variadas de temperatura, atmosfera e reator, com o objetivo de recuperar  $\text{NH}_3(\text{g})$  e  $\text{SO}_3(\text{g})$  e caracterizar o sólido final obtido.

Para a recuperação dos gases foram necessárias duas etapas de tratamento térmico:

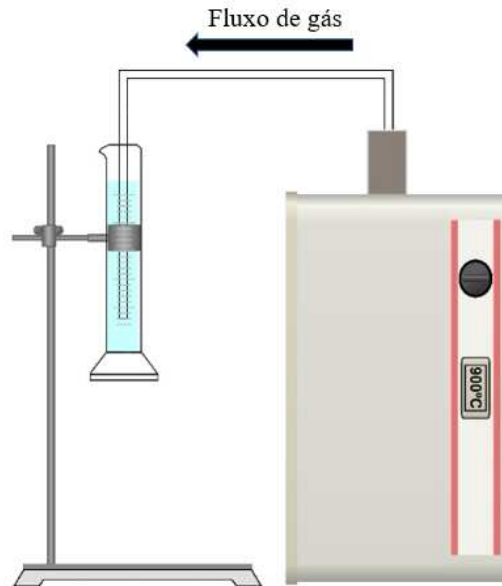
- $\text{NH}_3(\text{g})$ : aquecimento do rejeito até  $400^\circ\text{C}$ , em uma taxa de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e estabelecendo uma isoterma na temperatura máxima durante 1 hora.
- $\text{SO}_3(\text{g})$ : o aquecimento foi de  $400$  até  $900^\circ\text{C}$ , em uma taxa de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e estabelecendo uma isoterma na temperatura máxima durante 2 horas.

Inicialmente, os experimentos foram realizados em tubos de quartzo, em um forno horizontal tubular, utilizando de 3 a 9g de amostra, sob fluxo de Ar ou  $\text{H}_2/\text{N}_2$  de  $40\text{mL}/\text{min}$  e com a saída dos gases trapeada em uma proveta com solução ácida ou básica, de acordo com a etapa de aquecimento. A Figura 3 apresenta o sistema utilizado no início do trabalho.



**Figura 3.** Representação do primeiro sistema utilizado nos tratamentos térmicos. Elaborado pelo autor.

Com o avanço dos resultados, as reações passaram a ser realizadas em um reator de aço, sem fluxo de gás de arraste e com variações de massa do rejeito de 50 a 100g. Além disso, o sistema apresentado na Figura 4, possibilitou os tratamentos em atmosfera oxidante (ar) e redutora (CO).



**Figura 4.** Representação do segundo sistema utilizado nos tratamentos térmicos: Reator de aço sem controle de fluxo do gás de arraste. Elaborado pelo autor.

Por último, os tratamentos foram realizados em um forno industrial rotativo Sanchis, onde as massas de jarosita utilizadas variaram de 500 a 600g, sob atmosfera oxidante (ar) e redutora (CO), a partir do aquecimento do carvão vegetal por 1 hora em temperatura de 470 °C. A Figura 5 apresenta o sistema utilizado.



**Figura 5.** Representação do terceiro sistema utilizado nos tratamentos térmicos. Elaborado pelo autor.

### 3.2.1. Tratamento térmico em atmosfera oxidante

O tratamento térmico em atmosfera oxidante, sob o fluxo de ar de  $40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , foi utilizado para a recuperação de  $\text{NH}_{3(\text{g})}$ , com o aquecimento do rejeito até  $400^\circ\text{C}$ , em uma taxa de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e com a estabilização da temperatura máxima por 1 hora.

Já para a recuperação do  $\text{SO}_{3(\text{g})}$ , o aquecimento foi de  $400$  até  $900^\circ\text{C}$ , em uma taxa de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e a temperatura máxima foi mantida por 2 horas.

### 3.2.2. Tratamento térmico em atmosfera redutora

O tratamento térmico de redução do material ocorreu sob o fluxo de  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ,  $40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , e sob a atmosfera redutora de monóxido de carbono (CO), a partir do aquecimento de carvão vegetal triturado com a amostra.

Novamente, para a recuperação de  $\text{NH}_{3(\text{g})}$ , o rejeito foi aquecido até  $400^\circ\text{C}$ , em uma taxa de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e a temperatura máxima foi estabilizada por 1 hora. Para a recuperação do  $\text{SO}_{3(\text{g})}$ , o aquecimento foi de  $400$  até  $900^\circ\text{C}$ , em uma taxa de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , com a temperatura máxima sendo mantida por 2 horas.

### 3.3. Titulações ácido-base

Os teores de  $\text{NH}_{3(\text{g})}$  e  $\text{SO}_{3(\text{g})}$  em número de mols, foram quantificados a partir das reações de neutralização em soluções ácida e básica e posterior titulação.

Para a neutralização da amônia, foi preparado uma solução ácida de  $200\text{mL}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$  na concentração de  $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , e para neutralizar o trióxido de enxofre, foi preparada uma solução básica de  $200\text{mL}$  de  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ , na concentração de  $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

A titulação foi dividida em duas etapas:

a) Determinação do rendimento na recuperação de  $\text{NH}_{3(\text{g})}$

Em um erlenmeyer foram adicionados 20mL da solução onde foram borbulhados os gases durante a primeira etapa do tratamento térmico e o indicador fenolftaleína. O teor de  $\text{NH}_3(\text{g})$  foi determinado pela titulação com solução a solução de  $\text{NaOH}(\text{aq})$   $0.5\text{mol.L}^{-1}$ , de acordo com as Equações 4, 5, 6 e 7.

$$n^{\circ} \text{ de mols de } H_2SO_4(\text{aq}) = \frac{n^{\circ} \text{ de mols de } NaOH(\text{aq})}{2} \quad (4)$$

$$NT_{H_2SO_4(\text{aq})} \text{ neutralizado} = NT_{H_2SO_4(\text{aq})} - NT_{H_2SO_4(\text{aq})} \text{ titulado} \quad (5)$$

$$n^{\circ} \text{ de mols de } NH_3(\text{g}) = 2 \times NT_{H_2SO_4(\text{aq})} \text{ neutralizado} \quad (6)$$

$$\% NH_3(\text{g}) = \left( \frac{\text{Rendimento teórico}}{\text{Rendimento obtido}} \right) \times 100 \quad (7)$$

Sendo:

$NT_{H_2SO_4(\text{aq})}$  *neutralizado*: o número de mols total neutralizado pela reação ácido-base com o  $\text{NH}_3(\text{g})$ ;

$\% NH_3(\text{g})$ : o percentual de rendimento total da recuperação de  $\text{NH}_3(\text{g})$  durante o tratamento térmico.

#### b) Determinação do rendimento na recuperação de $\text{SO}_3(\text{g})$

Em um erlenmeyer foram adicionados 20mL da solução onde foram borbulhados os gases durante a segunda etapa do tratamento térmico e o indicador fenolftaleína. O teor de  $\text{SO}_3(\text{g})$  foi determinado pela titulação com solução a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$   $0.5\text{mol.L}^{-1}$ , de acordo com as Equações 8, 9, 10 e 11.

$$n^{\circ} \text{ de mols de } NaOH(\text{aq}) = 2 \times n^{\circ} \text{ de mols de } H_2SO_4(\text{aq}) \quad (8)$$

$$NT_{NaOH(\text{aq})} \text{ neutralizado} = NT_{NaOH(\text{aq})} - NT_{NaOH(\text{aq})} \text{ titulado} \quad (9)$$

$$n^{\circ} \text{ de mols de } SO_3(\text{g}) = NT_{NaOH(\text{aq})} \text{ neutralizado} \quad (10)$$

$$\% SO_3(\text{g}) = \left( \frac{\text{Rendimento teórico}}{\text{Rendimento obtido}} \right) \times 100 \quad (11)$$

Sendo:

$NT_{NaOH(\text{aq})}$  *neutralizado*: o número de mols total neutralizado pela reação ácido-base com o  $\text{NH}_3(\text{g})$ ;

%  $SO_{3(g)}$ : o percentual de rendimento total da recuperação de  $SO_{3(g)}$  durante o tratamento térmico.

### 3.4. Produção de $H_2SO_{4(aq)}$

Após a avaliação do percentual de  $SO_{3(g)}$  recuperado durante os tratamentos térmicos e o aumento na escala de 3 a 9g de jarosita por reação, para 50 a 100g, em um reator maior e sem fluxo de gás de arraste, foram iniciados testes de recuperação do trióxido de enxofre em água, com o objetivo de formar  $H_2SO_{4(aq)}$ .

Nessa fase experimental, foi utilizado um trap e provetas contendo 200 e 500mL de  $H_2O_{(l)}$  para receber o  $SO_{3(g)}$  liberado durante o aquecimento. Além disso, foi realizado um acompanhamento do pH com o uso do pHmetro, e as soluções obtidas foram tituladas com  $NaOH_{(aq)}$   $0.1\text{mol.L}^{-1}$ .

A concentração das soluções ácidas foi calculada a partir da Equação 12.

$$C_{H_2SO_{4(aq)}} \text{ mol. L}^{-1} = \frac{NT_{H_2SO_{4(aq)}}}{VT} \quad (12)$$

Sendo:

$NT_{H_2SO_{4(aq)}}$ : o número de mols de total neutralizados pela titulação;

VT: volume total da proveta que reagiu com o  $SO_{3(g)}$ .

### 3.5. Caracterização dos materiais

#### 3.3.1. Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas, TG, foram obtidas em um equipamento Shimadzu Simultaneous TGA/DTA Analyzer DTG-60H, no Laboratório de Tecnologias Ambientais (GruTAm), do Departamento de Química - UFMG. As análises foram feitas em um cadinho de alumina e as seguintes programações do forno foram utilizadas: razão de aquecimento de

10°C.min<sup>-1</sup>, iniciando na temperatura ambiente até 900°C, em atmosfera de ar comprimido sob o fluxo de 50mL.min<sup>-1</sup>. As massas de amostras pesadas foram em torno de 2 a 5 mg.

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

As análises de DRX foram realizadas pelo método do pó empregando-se o difratômetro Rigaku, modelo DMAX-Ultimat, tubos de raios X com anodo de Pd, intensidade máxima de corrente 60mA, e tensão 60KV e potência máxima de 3KW. As medidas foram feitas utilizando-se radiação K $\alpha$  do cobre, com comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 1,54178Å, e velocidade de varredura de 1°.min<sup>-1</sup>. A identificação das fases foi efetuada por comparação do difratograma obtido com os padrões de difração do banco de dados disponibilizados pelo Joint Committee for Chemical Analysis by Powder Diffraction Methods/ International Centre for Diffraction Data (JCPDS/ICDD).

### **3.3.3. Fluorescência de Raios X (FRX)**

A análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX) foi obtida em um espectrômetro Shimadzu EDX-720 sob vácuo. As medidas foram realizadas no laboratório da empresa Pedras Congonhas Ltda.

### **3.3.4. Análise Elementar CHN**

As análises elementares de determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foram realizadas no analisador elementar – Perkin Elemer 2400 series ii, na Central Analítica do Instituto de Química da USP. O método utilizado foi o Pregl-Dumas, no qual as amostras são sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão, são quantificados em um detector TCD (detector de condutividade térmica).

### ***3.3.5. Análise Elementar por ICP-OES***

As quantificações elementares foram obtidas, após a digestão ácida (ou abertura), no Espectrômetro Óptico de Emissão Atômica com Plasma indutivamente acoplado – Spectro, modelo Arcos com visão radial (SOP), na Central Analítica do Instituto de Química da USP.

### ***3.3.6. Análise Elementar por Absorção Atômica***

As análises de absorção atômica foram realizadas no Laboratório de Espectrometria de Absorção Atômica, no Departamento de Química da UFMG, utilizando o Espectrômetro VARIAN AA240FS com Atomizador por Chamas.

### ***3.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)***

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no microscópio FEG com Sistema de Nanofabricação FIB - Quanta FEG 3D FEI do Centro de Microscopia da UFMG. Simultaneamente foram adquiridas análises por Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia.

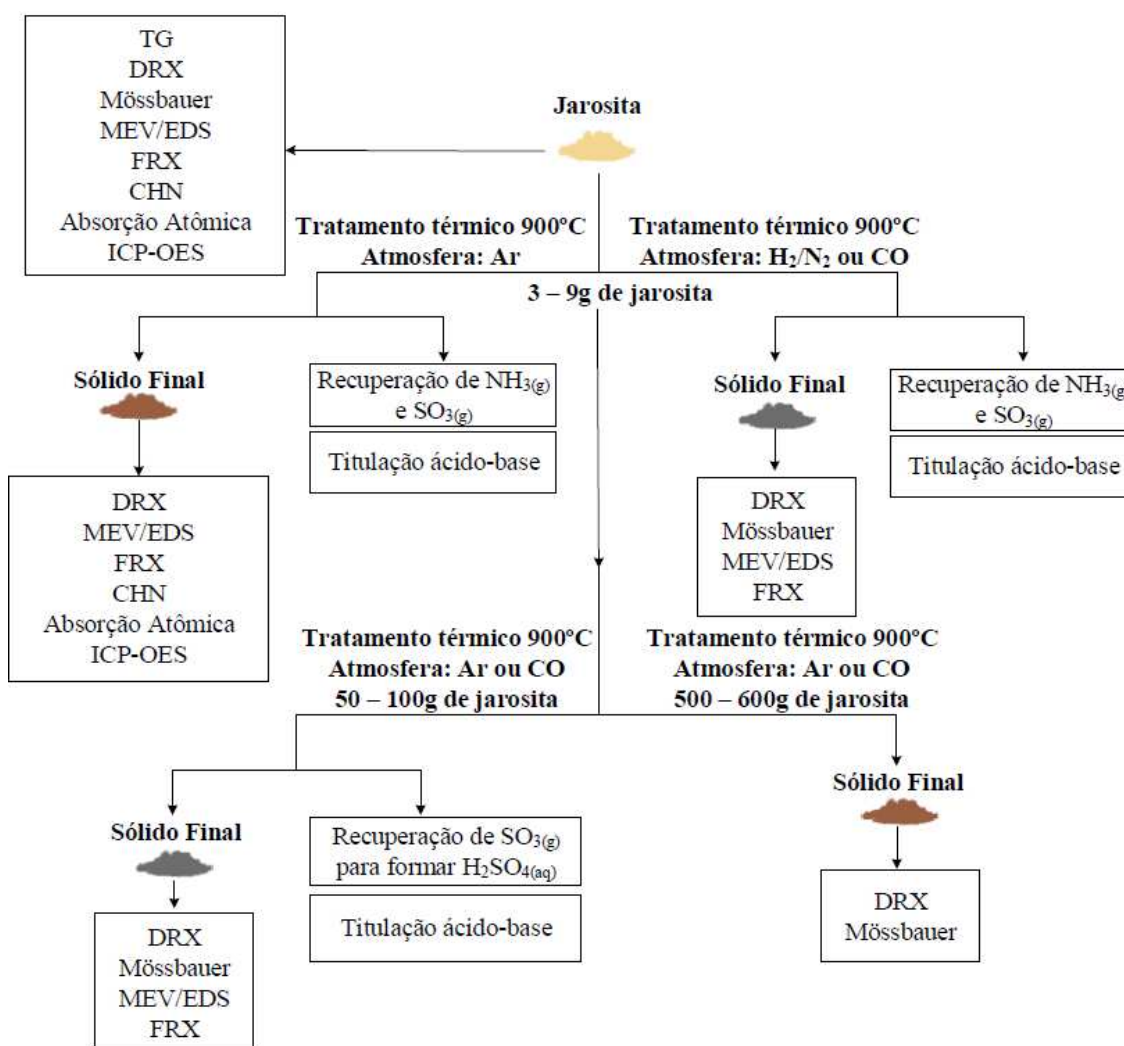
### ***3.3.8. Espectroscopia Mössbauer***

Os espectros Mössbauer foram obtidos a partir de um espectrômetro convencional adquirido da empresa Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Starnberg-Alemanha, com aceleração constante, fonte de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rh mantida a temperatura ambiente e geometria de transmissão. As medidas foram realizadas no Laboratório de Física Aplicada do CDTN sem aplicação de campo magnético externo, à temperatura do ambiente (RT), 80 e 20K. Os espectros foram ajustados usando um programa numérico desenvolvido pelo R. A. Brand, denominado de “NORMOS”. Os desvios isoméricos (IS) foram padronizados em

relação Fe natural ( $\alpha$ -Fe). Nas medidas foram utilizados porta amostras com absorvedores com cerca de 10mg de Fe/cm<sup>2</sup>.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 6 apresenta as etapas de desenvolvimento da pesquisa realizada neste trabalho de dissertação.



**Figura 6.** Esquema das etapas desenvolvidas no trabalho. Elaborado pelo autor.

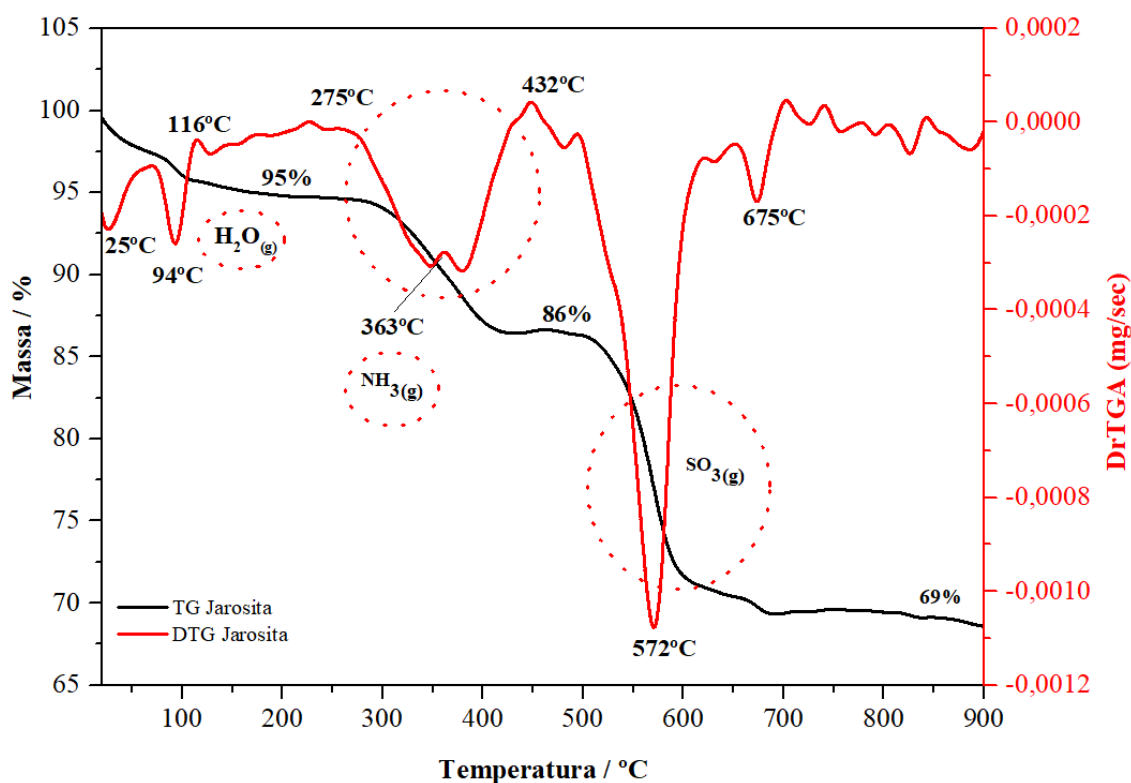
Inicialmente a jarosita foi caracterizada por TG, DRX, Espectroscopia Mössbauer, MEV, EDS, FRX, CHN, Absorção Atômica e ICP-OES. Logo após, iniciou-se o desenvolvimento experimental de tratamento térmico controlado com as seguintes abordagens: variação na atmosfera de aquecimento, recuperação de  $\text{NH}_3(\text{g})$  e  $\text{SO}_3(\text{g})$ , produção de  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  e de um sólido final rico em ferro.



Foram realizadas titulações para quantificar a taxa de recuperação dos gases de interesse e calcular a concentração da solução ácida obtida a partir da dissolução do  $\text{SO}_{3(g)}$  em  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ . Além disso, os produtos sólidos foram caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas.

#### 4.1. Caracterização da jarosita

A amostra de jarosita foi caracterizada, inicialmente, por análise termogravimétrica, com objetivo de avaliar sua estabilidade térmica e identificar os estágios de aquecimento onde são liberados os gases de interesse:  $\text{NH}_{3(g)}$  e  $\text{SO}_{3(g)}$ . A Figura 7 apresenta as curvas termogravimétricas TG/DTG.



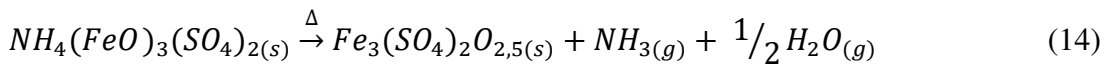
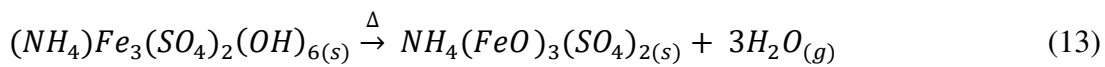
**Figura 7.** Curvas TG/DTG da amostra de jarosita. Atmosfera de ar comprimido,  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

O tratamento térmico da jarosita e a sua decomposição, apresenta 3 etapas fundamentais: desidratação, desidroxilação/perda de  $\text{NH}_3$  e dessulfatação<sup>30</sup>.

A desidratação corresponde ao evento que inicia em temperatura ambiente e estende-se até  $116^\circ\text{C}$ , aproximadamente, onde as moléculas de água de hidratação que estão ligadas à

estrutura cristalina do material evaporam sem que ocorra a formação de uma nova fase sólida<sup>30</sup>. Essa perda de massa de 5%, em média, é a menor durante o aquecimento e está relacionada com as condições de precipitação da jarosita<sup>31</sup>.

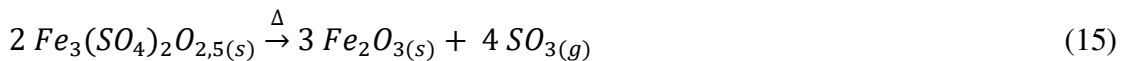
De acordo com as curvas TG e DTG, entre 275 e 432°C, acontece a desidroxilação da jarosita. Esse fenômeno corresponde à liberação  $H_2O_{(g)}$  a partir do despreendimento dos seis ânions hidroxila ( $OH^-$ ) presentes na matriz, e da transformação do cátion  $NH_4^+$  em  $NH_{3(g)}$ , em torno de 363°C. As Equações 13 e 14 apresentam o balanço de massa e as mudanças estruturais na jarosita durante essa etapa de tratamento térmico<sup>30,32</sup>.



Os valores teóricos de perda de massa da amônia e dos íons hidroxila são 3,5 e 11,3%, respectivamente<sup>31,32</sup>. Entretanto, houve uma diferença entre o percentual teórico e o obtido na análise da amostra, sendo a perda de massa total durante esse evento, de aproximadamente 9%. Tal discrepância, evidencia a existência de outras fases mineralógicas no rejeito, e sugere que outras análises físico-químicas sejam realizadas para identificá-las.

A etapa final de decomposição térmica da jarosita é a dessulfatação e ocorre entre 572 e 675°C, com a liberação de  $SO_{3(g)}$ . Além disso, também ocorre a formação de um produto sólido usualmente composto por hematita,  $Fe_2O_{3(s)}$ <sup>30-33</sup>.

A Equação 15 apresenta o balanço estequiométrico para a formação de óxido de ferro(III) e trióxido de enxofre<sup>30,32</sup>.



Teoricamente, a perda de massa nessa etapa deve ser aproximadamente 33%<sup>31,32</sup>, porém, o resultado obtido pela TG foi de 13%, o que indica, novamente, a presença de outros compostos minerais na jarosita.

Embora tenham sido identificadas diferenças de perda de massa nas etapas de desidroxilação e dessulfatação, quando os resultados obtidos são comparados aos dados teóricos, as curvas termogravimétricas foram essenciais para a identificação dos estágios de aquecimento onde o  $NH_{3(g)}$  e  $SO_{3(g)}$ , são liberados, e contribuição no desenvolvimento da metodologia de recuperação desses gases de interesse.

Como mencionado anteriormente, foi necessário um estudo mais detalhado acerca da composição química presente na estrutura cristalina do rejeito. A difração de raios X (DRX) permite a identificação dessas fases minerais e foi utilizada para caracterizar a amostra de jarosita.

Os dados de DRX obtidos foram analisados com o software Search Match<sup>®</sup> e comparados com o banco de dados JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies). A Figura 8 apresenta o difratograma da jarosita.

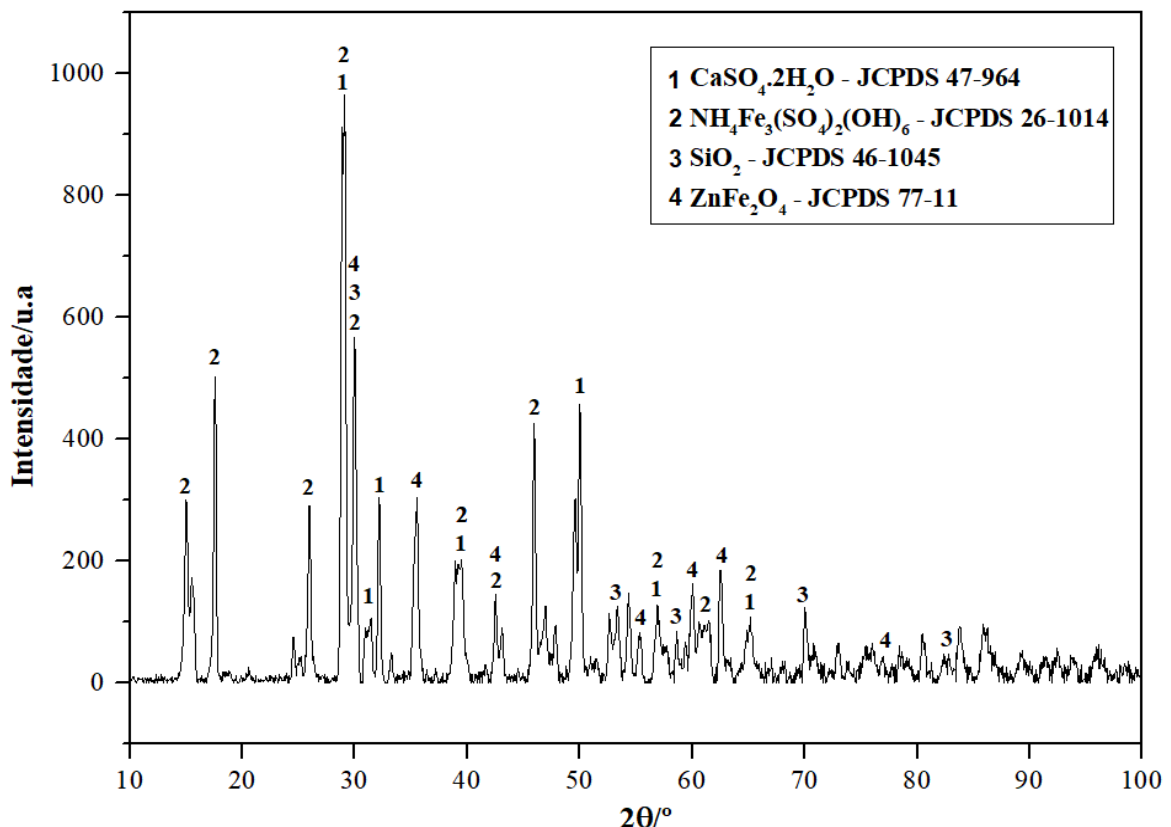


Figura 8. Difratograma de raios X da jarosita.

Conforme observado, a jarosita é composta majoritariamente por 4 fases mineralógicas: sulfato de cálcio hidratado ou gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), jarosita ( $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e ferrita de zinco ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ). A sobreposição dos picos intensos de gesso e quartzo dificulta a identificação dos demais elementos minoritários presentes na matriz<sup>34</sup>.

Mesmo sendo uma técnica de caracterização qualitativa, o resultado de DRX contribuiu para a melhor compreensão nas diferenças de perdas de massa identificadas na

análise termogravimétrica, visto que o rejeito possui outras três fases sólidas abundantes em sua composição, e que podem contribuir para as alternâncias nos percentuais de perda obtidos.

A espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  foi utilizada como fonte adicional de caracterização do estado de oxidação e coordenação geométrica das fases de ferro presentes na jarosita. O espectro e os parâmetros hiperfinos Mössbauer estão apresentados na Figura 9 e Tabela 1, respectivamente.

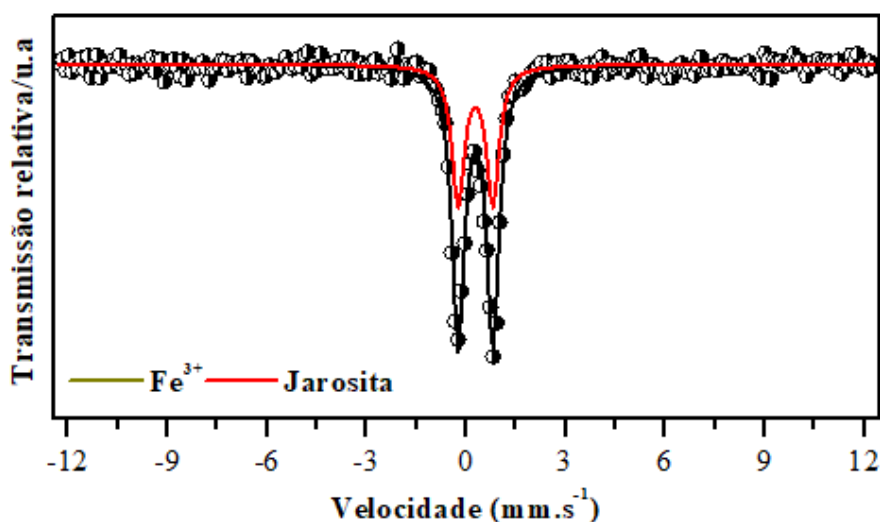


Figura 9. Espectro Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  obtido a temperatura ambiente para a jarosita.

Tabela 1. Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer para a jarosita.

Amostra	Sítio	$\delta (\pm 0.05)$ / $\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon (\pm 0.05)$ / $\text{mm s}^{-1}$	$B_{\text{HF}} (\pm 0.5)$ T	RA ( $\pm 1$ ) / %
Jarosita	$\text{Fe}^{3+}$	0.37	1.04	-	100

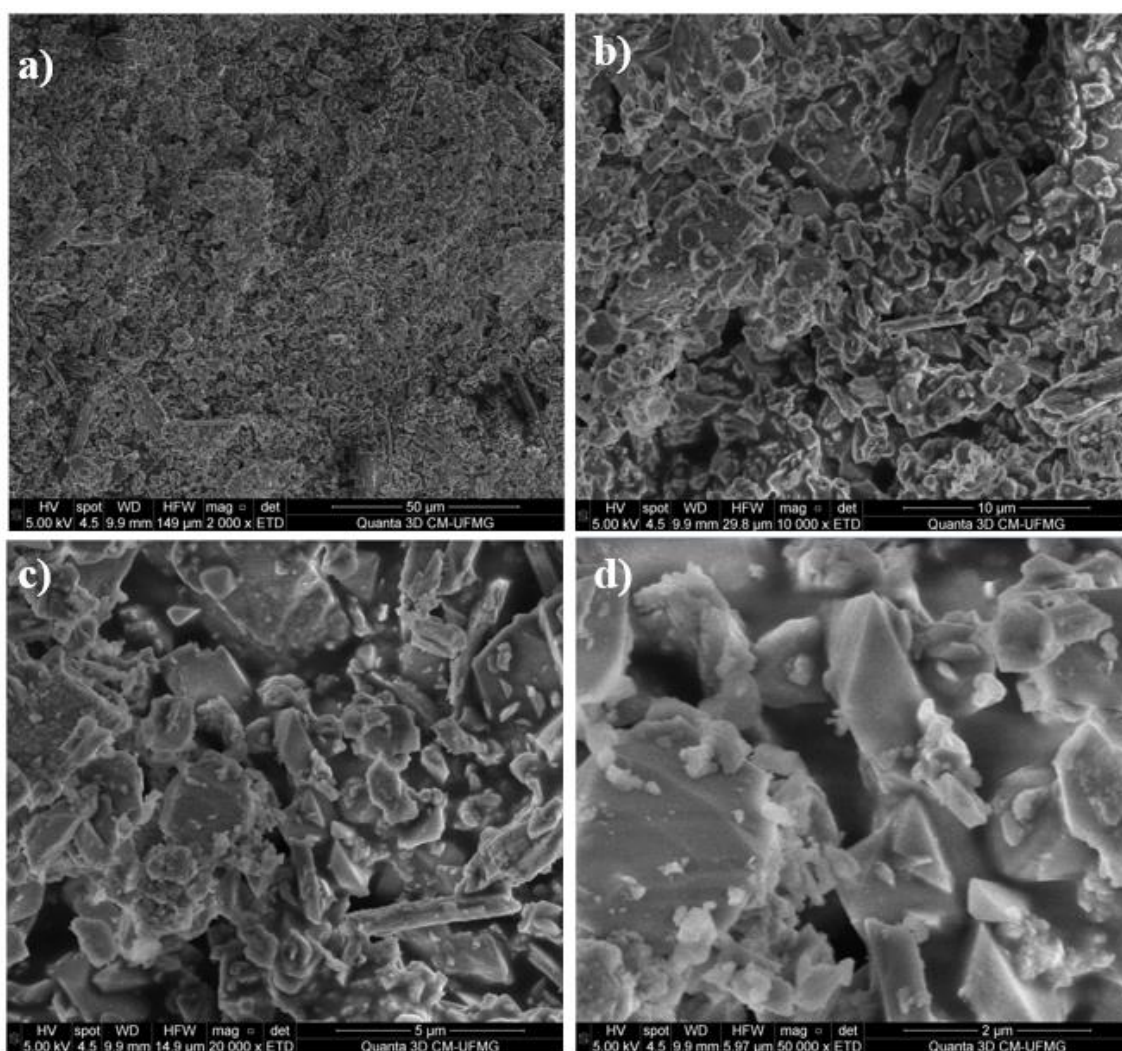
$\delta$  = desvio isomérico para  $\alpha\text{-Fe}$ ;  $\Delta$  = deslocamento quadrupolar;  $\varepsilon$  = desdobramento quadrupolar; BHF = campo hiperfino; RA = área espectral relativa.

O espectro Mössbauer exibe um duplete férrico característico com deslocamento isomérico  $0,37\text{mm.s}^{-1}$  e área espectral de 100%, que comprovam a presença da fase  $\text{Fe}^{3+}$  superparamagnético no material. A alta divisão de quadropolo observada, evidencia existência de distorções no arranjo octaédrico em torno do átomo de ferro<sup>35,36</sup>.

Estudo prévios sobre a natureza magnética e estrutural da jarosita, indicaram que mudanças no cátion monovalente ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{Na}^+$ ), não alteram a coordenação local

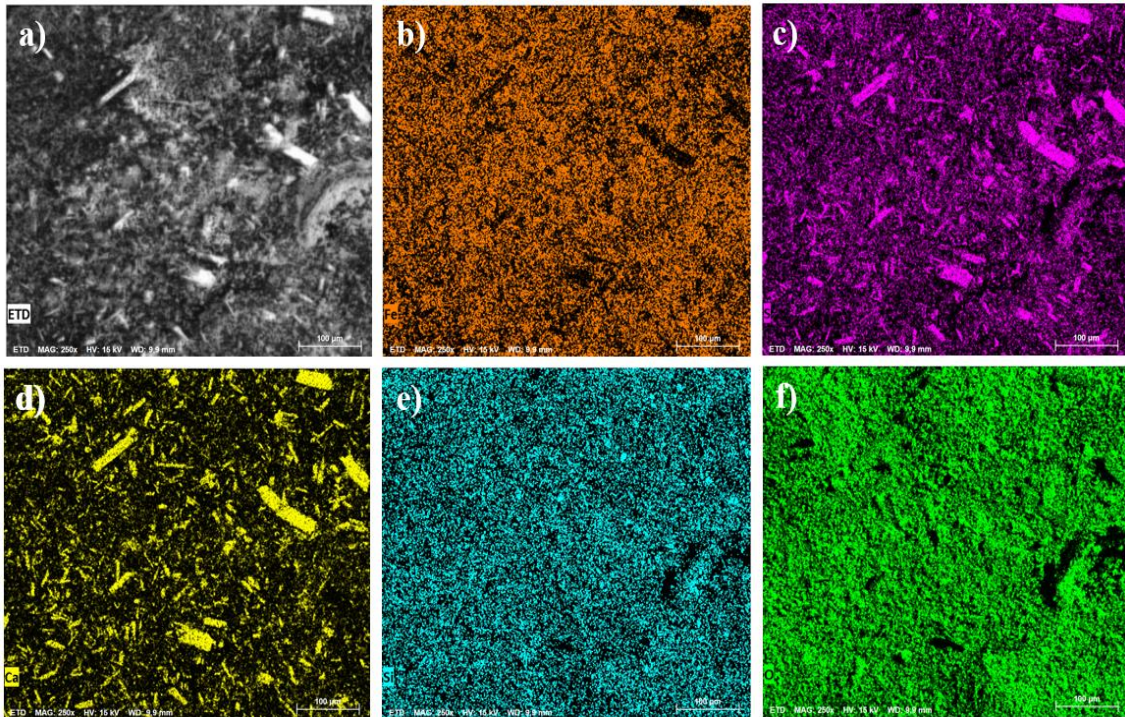
dos octaedros de  $\text{FeO}_6$ . Sendo assim, as interações magnéticas comportamentais do material são três tipos de acoplamento: antiferromagnético entre íons  $\text{Fe}^{3+}$  dentro do plano kagomé, ferromagnético intracamada de spins inclinados e antiferromagnético intercamada de spins inclinados<sup>37</sup>.

Posteriormente, a jarosita foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o objetivo de fazer um mapeamento qualitativo da estrutura morfológica e da distribuição das fases minerais na matriz. A Figura 10 apresenta as imagens obtidas e claramente nota-se a heterogeneidade microestrutural do rejeito, devido à presença de estruturas de faces nítidas e facilmente identificáveis que possuem tamanhos e formas distintas<sup>8,38</sup>.

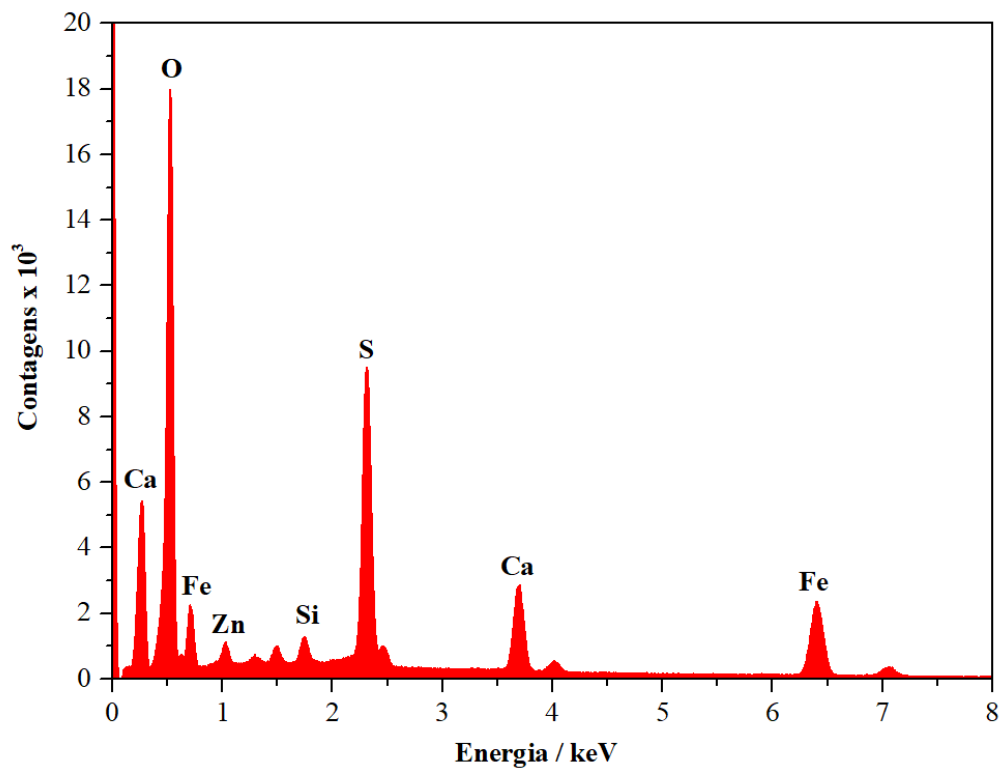


**Figura 10.** Microscopia eletrônica de varredura da jarosita nas magnificações: a) 2.000x b) 10.000x c) 20.000x d) 50.000x.

As Figuras 11 e 12 apresentam o mapeamento químico por EDS e caracterizam a distribuição homogênea principalmente de Fe, S, Ca, Si e O, em toda área superficial da amostra. Além disso, é possível identificar pequenas distinções para o Ca e o S, devido à grande quantidade de sulfato de cálcio presente no rejeito.



**Figura 11.** Mapeamento químico da jarosita por EDS. a) Jarosita b) Fe c) S d) Ca e) Si f) O.



**Figura 12.** Espectro EDS obtido para a jarosita.

No intuito de comprovar os elementos químicos predominantes na jarosita em estudo, foi realizada uma análise de fluorescência de raios X (FRX), como pode ser visto na Tabela 2. Os teores minerais obtidos para o Fe, S, Ca, Zn e Si, estão quantificados e em acordo com o espectro EDS.

**Tabela 2.** Análise das fases minerais presentes na jarosita por FRX.

Fase mineral	Teor /%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40
SO <sub>3</sub>	34
CaO	12
ZnO	4
SiO <sub>2</sub>	4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5
PbO	1.2
MnO	0.4
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1

As fases minerais mais abundantes, especificamente o SO<sub>3</sub>, indica o potencial de recuperação do gás durante o tratamento térmico do rejeito, o que justifica parte dos objetivos propostos para o desenvolvimento desse trabalho<sup>32</sup>.

Além do trióxido de enxofre, a obtenção NH<sub>3(g)</sub> também é de suma importância para se avaliar a aplicabilidade da decomposição térmica da jarosita. Sendo assim, foi realizada uma análise elementar por CHN, a fim de quantificar os teores de C, N e H, como pode ser visto na Tabela 3.

**Tabela 3.** Análise elementar da jarosita por CHN.

Amostra	% Carbono	% Hidrogênio	% Nitrogênio
1	0.23	1.62	0.90
2	0.16	1.56	0.61
<b>Média</b>	0.20	1.59	0.76

Teoricamente, o percentual de nitrogênio na jarosita é de 2,9%, entretanto, o resultado de CHN, foi de apenas 0,8%N, em média. A discordância acentuada entre o valor teórico e o real, expõe que, possivelmente, as condições de depósito do rejeito podem estar influenciando no teor de nitrogênio, visto que as barragens estão sujeitas a fenômenos físico-químicos naturais e às intempéries climáticas.

Por último, foram realizadas as caracterizações por absorção atômica e ICP-OES, a fim de quantificar por outras técnicas, os principais elementos que constituem esse rejeito: Fe, S, Ca, Si e Zn. As Tabelas 4 e 5 apresentam os resultados.

**Tabela 4.** Análise elementar da jarosita por Absorção Atômica.

Amostra	Fe %(m/m)	Zn %(m/m)
1	17.0	3.2
2	15.6	4.5
3	16.7	3.8
<b>Média</b>	16.4	3.8

**Tabela 5.** Análise elementar da jarosita por ICP-OES.

Elemento	Resultado 1 (%)	Resultado 2 (%)	Média (%)
Al	0.58	0.59	0.59
Ca	7.55	7.56	7.57
Fe	23.05	23.23	23.14
K	0.07	0.07	0.07
Mg	0.03	0.03	0.03
Mn	0.15	0.15	0.15
Pb	0.77	0.74	0.76
S	12.79	12.84	12.82
Si	0.90	0.94	0.92
Zn	2.78	2.78	2.78

Considerando os resultados das caracterizações, pode-se concluir que, apenas 30 a 40% do rejeito é a jarosita na sua forma  $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{6(s)}$ , perto de 30% é



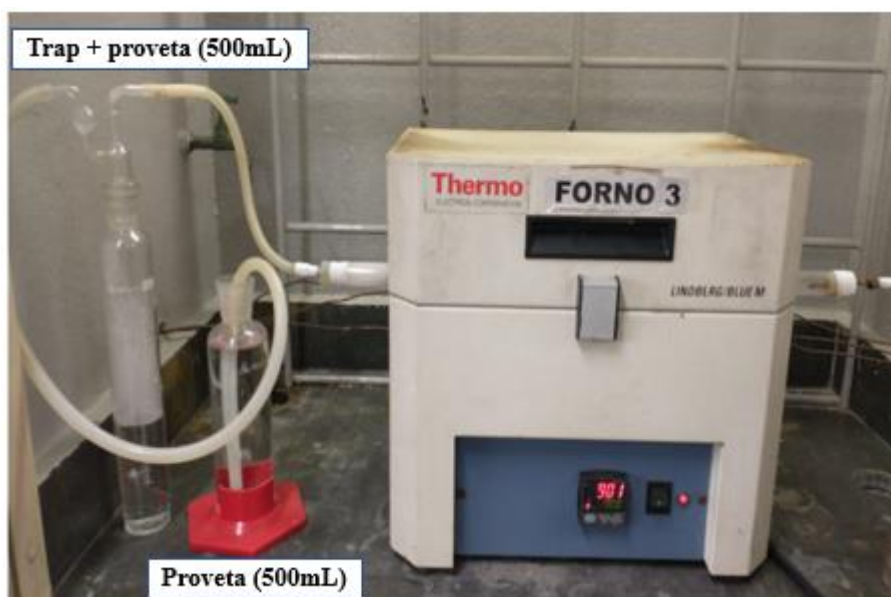
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ , 4% é  $\text{ZnO}_{(s)}$ , 4% é  $\text{SiO}_2_{(s)}$  e existe uma porcentagem analítica de 1,15% de  $\text{PbO}$  como contaminante.

Ademais, as fases mineralógicas presentes influenciam diretamente no tratamento térmico e nas taxas de recuperação dos gases de interesse, como previsto na análise termogravimétrica. Uma vez que a matriz é diversa, a decomposição térmica do mineral passa a requerer um estudo mais detalhado de viabilidade técnica e econômica.

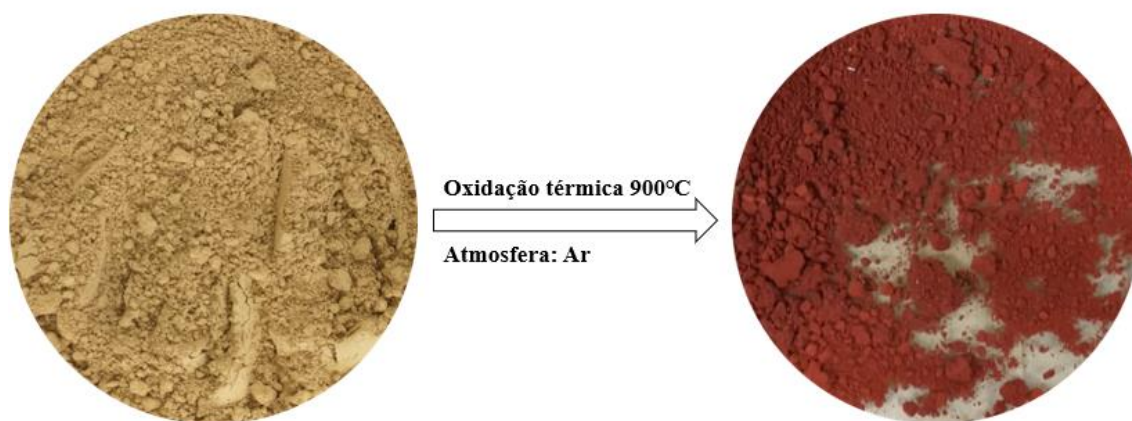
#### 4.2. Tratamento térmico em atmosfera oxidante

Conforme descrito na metodologia, inicialmente, o rejeito passou por uma série de tratamentos térmicos utilizando pequenas quantidades de amostra, cerca de 3 a 9g. Esses experimentos foram importantes para a determinação das taxas de recuperação de  $\text{NH}_3$  e  $\text{SO}_3$ , e, a quantificação da concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4_{(aq)}$  possivelmente formado. Além disso, foi possível obter dados do balanço de massas da jarosita quando tratada termicamente, e realizar a caracterização do sólido final por diferentes técnicas físico-químicas.

A Figura 13 apresenta o sistema de tratamento térmico utilizado primeiramente e a Figura 14, apresenta a mudança de coloração do rejeito após o aquecimento sob atmosfera oxidante.



**Figura 13.** Sistema inicial utilizado no tratamento térmico.



**Figura 14.** Mudança de coloração do rejeito após o tratamento térmico oxidante.

Como pode ser observado, o rejeito que inicialmente possuía uma coloração de tom amarelo, após o tratamento térmico, adquiriu uma tonalidade de cor vermelho/marrom escuro. Tal resultado já era esperado, uma vez que a caracterização da jarosita por TG/DTG, em atmosfera de ar comprimido, permitiu a visualização da mudança de cores no cadinho de amostra do equipamento.

No intuito de quantificar a taxa de recuperação dos gases de interesse, os primeiros tratamentos térmicos foram utilizados para padronizar as temperaturas máximas de aquecimento e o período de estabilização, de acordo com a liberação de  $\text{NH}_3$  e  $\text{SO}_3$ , respectivamente. Esses gases foram capturados em soluções ácidas ou básicas e, posteriormente titulados, fornecendo os resultados analíticos que estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Análise da variação de temperatura de aquecimento e período de estabilização na temperatura máxima na taxa de recuperação de  $\text{NH}_3$  e  $\text{SO}_3$ .

Experimento	Massa (g)	T <sup>1</sup> (°C)	Tempo <sup>1</sup> (min)	T <sup>2</sup> (°C)	Tempo <sup>2</sup> (min)	RNH <sub>3</sub> (mmol/g)	RSO <sub>3</sub> (mmol/g)
1	3	400	60	800	150	0.07	2.77
2	3	400	60	800	150	0.07	2.67
3	3	400	75	900	120	0.07	3.20
4	6	400	75	900	120	0.05	3.19
5	6	400	90	900	90	0.05	3.18
6	9	400	90	1000	90	0.06	3.24
7	9	400	90	1000	90	0.04	3.12

T<sup>1</sup>: temperatura máxima de aquecimento para a recuperação de  $\text{NH}_3$ ; Tempo<sup>1</sup>: período de estabilização na temperatura máxima; T<sup>2</sup>: temperatura máxima de aquecimento para a recuperação de  $\text{SO}_3$ ; Tempo<sup>2</sup>: período de estabilização na temperatura máxima; RNH<sub>3</sub>: quantidade de mmol de  $\text{NH}_3$  recuperado por grama de jarosita; RSO<sub>3</sub>: quantidade de mmol de  $\text{SO}_3$  recuperado por grama de jarosita.

Observa-se que a temperatura máxima de recuperação de  $\text{NH}_3$  permaneceu constante em todos os experimentos. Tal aspecto é justificado pela caracterização inicial da jarosita por termogravimetria, uma vez que o resultado da análise evidenciou a perda de massa referente a esse gás em torno de 363°C, logo, um gasto energético maior nessa primeira etapa do tratamento térmico, não se faz necessário.

O período de estabilização da temperatura em 400°C passou por mudanças como uma alternativa de aumentar o potencial de recuperação de amônia, este, não ultrapassou 0.07mmol por grama de jarosita. Todavia, as características químicas do rejeito, como a baixa de concentração de nitrogênio (cerca de 0.90%), demonstrada pela análise elementar de CHN, não possibilitaram a melhor recuperação do gás, mesmo com o aumento de tempo nessa etapa de aquecimento. Sendo assim, 60 minutos de estabilização na temperatura máxima, foi escolhido para a continuidade dos tratamentos térmicos.

Em relação à segunda etapa do tratamento térmico, a dessulfatação, houve um incremento de 100°C, em alguns experimentos, com o objetivo de também aumentar a recuperação do  $\text{SO}_3$ , que teve seu valor máximo de aproximadamente 3.24mmol por grama de

jarosita. Já o tempo de estabilização, foi diminuído à medida que a temperatura máxima aumentou, pois, as análises de DRX e FRX comprovaram a variedade de fases mineralógicas e a grande concentração principalmente de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , no rejeito da mineradora.

As características estruturais do gesso implicam em condições mais severas de tratamento térmico ( $1200^\circ\text{C}$  a  $1300^\circ\text{C}$ ) para se obter a decomposição completa do sulfato ( $\text{SO}_4$ )<sup>39</sup>. Entretanto, por se tratar de um sistema sem a presença de um catalisador que diminua essa faixa de temperatura, e por não ser um processo de aquecimento voltado especificamente para esse material, o maior consumo de energia resultaria em inviabilidade econômica do projeto. Desse modo, a temperatura de  $900^\circ\text{C}$  foi escolhida como padrão para os próximos experimentos.

Após a otimização das temperaturas máximas de recuperação dos gases, os experimentos avançaram para uma etapa de produção de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e aumento na quantidade de rejeito tratado, a partir da modificação do sistema reacional para um reator de aço inox, sem fluxo de gás de arraste e com capacidade de aquecer até 150g de amostra por vez (Figura 15).



**Figura 15.** Sistema secundário utilizado no tratamento térmico.

O acompanhamento dos experimentos de 8 a 13, voltados para a formação da solução ácida, foi realizado com o auxílio do pHmetro e novamente, titulação ácido-base, para mensurar a concentração de  $H_2SO_{4(aq)}$  possivelmente formado. A tabela 7 apresenta os resultados obtidos.

**Tabela 7.** Avaliação da acidez nas diferentes soluções produzidas a partir da recuperação do  $SO_3$  em  $H_2O$ .

Produção de $H_2SO_{4(aq)}$					
Experimento	Massa (g)	pH	Volume (mL)	$RSO_3$ (mmol/g)	$[H_2SO_4]$ mol.L <sup>-1</sup>
8	6	1.46	200	0.5	0.03
9	9	1.32	200	0.5	0.05
10	50	0.64	500	1.4	0.30
11	50	0.52	500	1.6	0.34
12	100	0.48	500	1.4	0.58
13	100	0.38	500	1.5	0.61

$RSO_3$ : quantidade de mmol de  $SO_3$  recuperado por grama de jarosita.

Os dados indicam que quantidades relativamente pequenas de amostra já produzem uma solução com acidez considerável, aspecto que está alinhado com um dos objetivos específicos deste trabalho: a utilização do  $SO_3$  diretamente na etapa de precipitação da jarosita na rota hidrometalúrgica. No entanto, os parâmetros físico-químicos de cinética de interação e associação entre as moléculas no estado gasoso e líquido devem ser ressaltados, pois como pode ser observado na tabela, a quantidade molar de recuperação do  $SO_3$  em  $H_2O$  é baixa, o que traduz a necessidade de compreensão do mecanismo de formação da solução ácida.

De acordo com Lovejoy *et al.*<sup>40</sup> e Harza *et al.*<sup>41</sup>, existe uma barreira de energia de ativação que deve ser transposta para que a reação intramolecular de isomerização do complexo  $H_2O.SO_3$  aconteça, e, conseqüentemente, a molécula de  $H_2SO_4$  seja formada.

As reações envolvidas estão descritas nas Equações 16 e 17 abaixo:



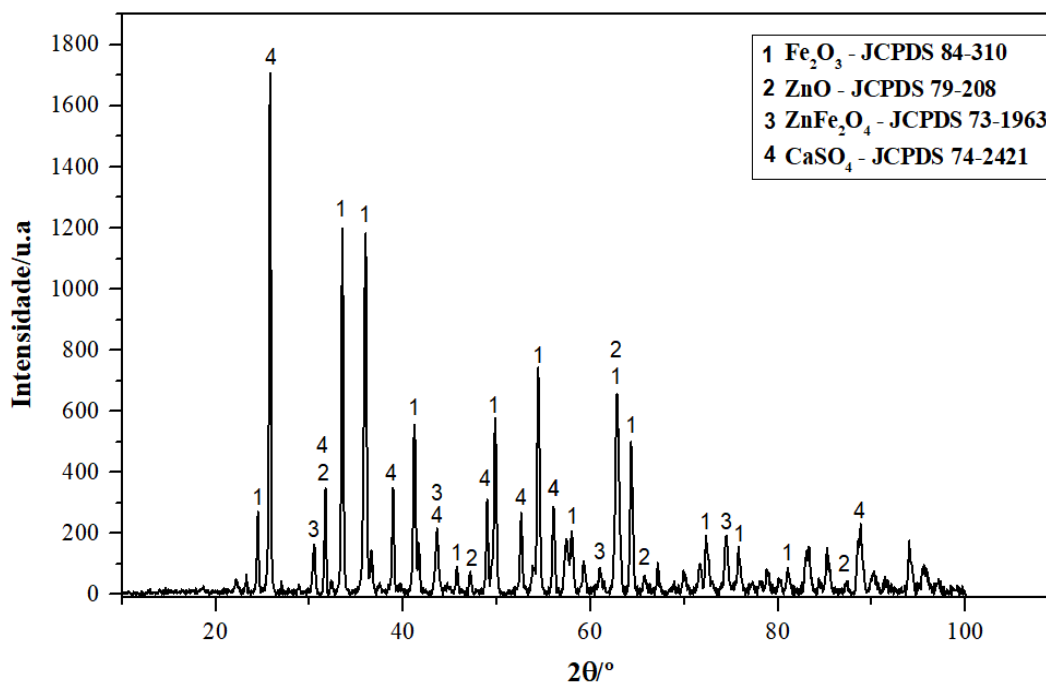
A reversibilidade da Equação 16 e grande energia de ativação para se alcançar o ácido desejado, segundo Steudel<sup>42</sup>, inviabiliza a possibilidade de ocorrência da reação. No entanto,

estudos computacionais realizados por Ignatov *et al.*<sup>43</sup>, comprovaram que quando os dímeros de H<sub>2</sub>O reagem com uma molécula de SO<sub>3</sub>, produzem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com facilidade. Além disso, Akhmatskaya *et al.*<sup>44</sup>, através de simulações Monte Carlo, estudou e demonstrou que 12 moléculas de água, é o número mínimo e necessário para a solvatação do SO<sub>3</sub> e sua conversão em ácido sulfúrico.

De acordo com a literatura, não se pode afirmar que a solução ácida que está sendo formada pelo borbulhamento do gás SO<sub>3</sub> em água, durante o aquecimento térmico, é de fato, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, uma vez que também pode ser H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Entretanto, esse produto de reação apresenta um elevado potencial de aplicação no processo de lixiviação da rota *Roasting-Leaching-Electrowinning*, uma vez que essa etapa é crucial para a melhor recuperação de zinco e demanda um pH extremamente ácido no meio<sup>2</sup>. Ou seja, os ganhos de sua utilização diretamente no processo hidrometalúrgico, podem gerar impactos positivos na economia circular da empresa.

Em relação à fase sólida dos tratamentos térmicos descritos acima, no propósito de conhecer sua composição mineralógica, morfológica e seus principais elementos constituintes, foi realizada uma caracterização físico-química pelas seguintes técnicas: DRX, MEV/EDS, FRX, CHN, absorção atômica e ICP-OES.

O difratograma apresentado na Figura 16, evidencia as quatro principais fases mineralógicas do sólido após o tratamento térmico em atmosfera oxidante: óxido de ferro (III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de zinco (ZnO), ferrita de zinco (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>).



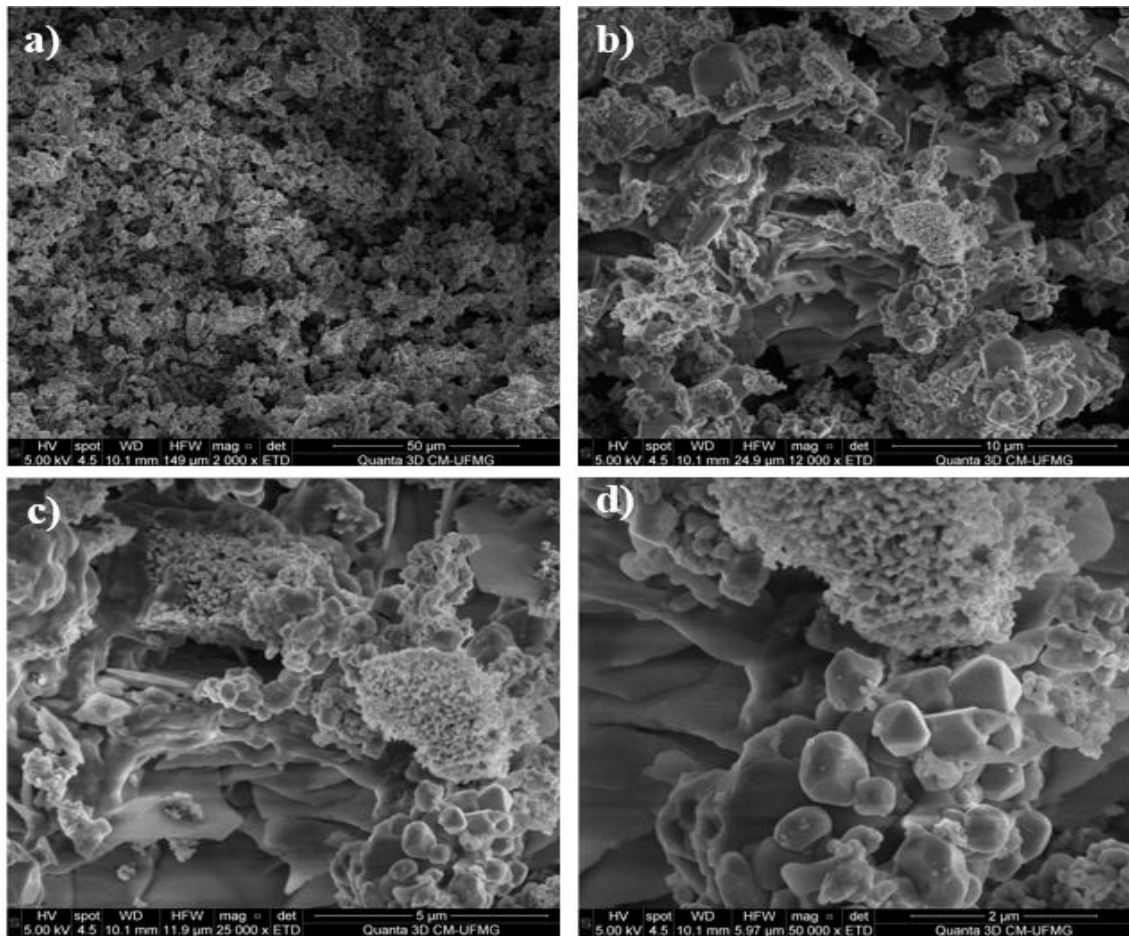
**Figura 16.** Difratoograma de raios X do sólido após o tratamento térmico em atmosfera oxidante.

Durante a fase inicial do tratamento térmico, que corresponde à liberação das moléculas de água de hidratação em temperatura de até 280°C, a estrutura cristalina da jarosita é essencialmente preservada<sup>30,45</sup>. As principais mudanças estruturais ocorrem com a perda dos seis ânions hidroxila (OH<sup>-</sup>) na etapa de desidroxilação, ocasionando a formação de uma fase intermediária de óxido de ferro [Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2,5</sub>]<sup>32,34</sup>. Esse último, é reestruturado durante a dessulfatação, e se transforma em uma das fases minerais mais abundantes no material, o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>46</sup>.

Conforme mencionado, a grande concentração de CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O na jarosita, demanda um processo térmico com elevada temperatura final de tratamento, a fim de garantir a sua decomposição completa<sup>39</sup>. Os picos intensos e numerosos de CaSO<sub>4</sub> observados, indicam que a temperatura de 900°C não é suficiente para a conversão do sulfato do gesso em SO<sub>3</sub>. Por esse motivo, as alterações na matriz cristalina são mínimas, já que se referem, majoritariamente, à perda das moléculas de água adsorvidas no sulfato de cálcio hidratado<sup>34</sup>.

A presença dos compostos ZnO e ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> são inerentes ao tratamento térmico oxidativo da jarosita, que possibilita o aumento da concentração de zinco no sólido final. Entretanto, segundo Mustafa *et al.*, devido às semelhanças de estrutura cristalográfica entre a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e a ferrita de zinco, apesar da aparição dos picos no difratograma de DRX, não se pode afirmar, com certeza, que são do mineral ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>34</sup>.

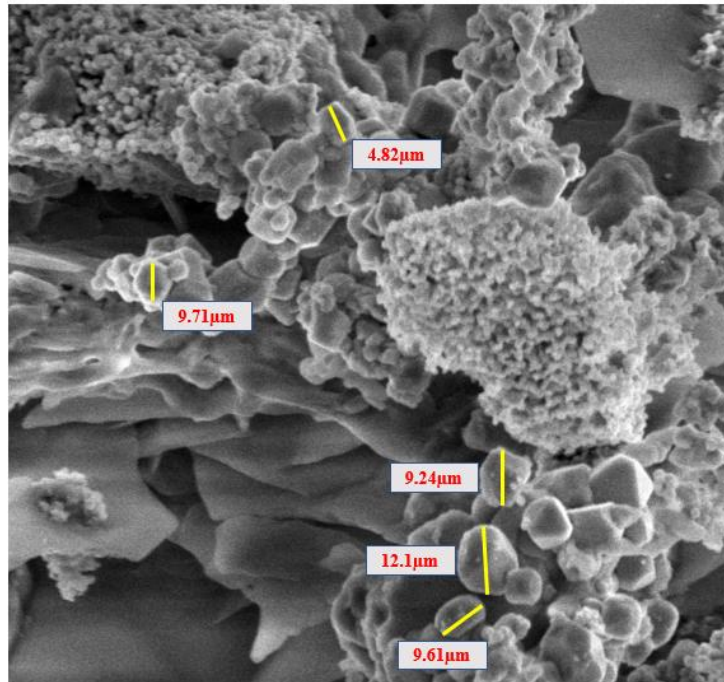
As características morfológicas do sólido após a oxidação térmica foram mapeadas qualitativamente por MEV, conforme apresentado nas Figuras 17.



**Figura 17.** Microscopia eletrônica de varredura do sólido após o tratamento térmico em atmosfera oxidante nas magnificações: a) 2.000x b)12.000x c) 25.000x d) 50.000x.

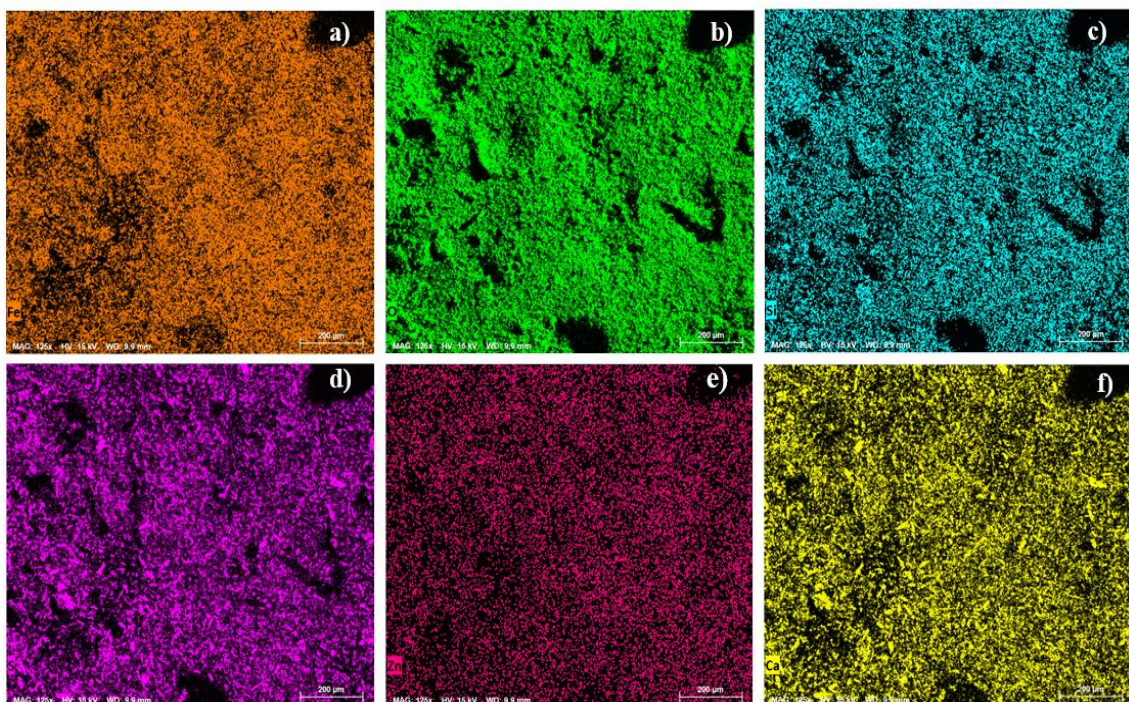
Assim como na amostra de jarosita analisada, observa-se uma heterogeneidade na conformação, tamanho e forma das microestruturas presentes<sup>34</sup>. Essas partículas possuem tamanho, em média, inferior a 15μm (Figura 18) e embora seja um aglomerado de irregularidades microestruturais e alguns pontos amorfos, a distribuição na matriz é ampla e visualmente identificável.





**Figura 18.** Análise do tamanho de partícula do sólido após o tratamento térmico em atmosfera oxidante.

Os resultados de mapeamento químico por EDS (Figura 19 e 20) demonstram, assim como no rejeito precursor, a distribuição homogênea de principalmente Fe, O, Si, S, Zn e Ca, em toda a área superficial do sólido tratado termicamente em atmosfera oxidante.



**Figura 19.** Mapeamento químico do sólido após o tratamento térmico em atmosfera oxidante por EDS.  
a) Fe b) O c) Si d) S e) Zn f) Ca.

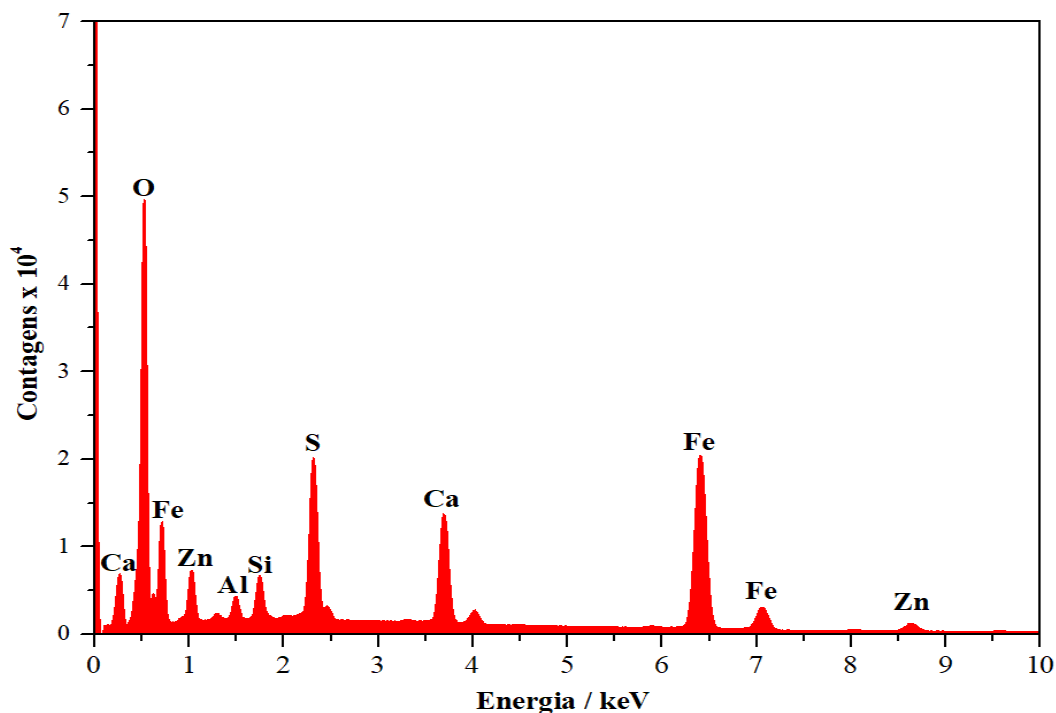


Figura 20. Espectro EDS obtido para o sólido após o tratamento térmico em atmosfera oxidante.

Em acordo com o espectro EDS, os teores minerais dos compostos que contém Fe, S, Ca, Zn e Si, obtidos pela análise de FRX, estão apresentados na Tabela 8. Esses resultados demonstram os elementos predominantes no sólido após a oxidação térmica da jarosita, e a influência da temperatura em relação ao percentual medido.

Tabela 8. Análise das fases minerais presentes no sólido após o tratamento térmico em atmosfera oxidante por FRX.

Variações na % de fase mineral e temperatura		
Fase mineral	Teor /%	Teor /%
	800°C	900°C
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	50
SO <sub>3</sub>	21	22
CaO	14	15
ZnO	5	5
SiO <sub>2</sub>	3	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	2
PbO	1	1
MnO	0.5	0.5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.1

Nota-se que o aumento de 100°C na temperatura final de tratamento da jarosita, não provocou grandes mudanças nos teores de, principalmente, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, CaO e ZnO, no sólido produzido. Essa disparidade mínima entre os teores desses compostos em 800°C e 900°C, sobretudo quando se trata do SO<sub>3</sub>, está em acordo com a dificuldade de decomposição do gesso na faixa de aquecimento proposta nesse trabalho.

A análise elementar por CHN realizada na jarosita inicialmente, confirmou a diferença percentual de N, entre o valor teórico (2.92%) e o real, que teve a média de 0.76%. Tendo em vista essa característica do material, foi realizada uma caracterização por CHN no sólido final, para verificar se o processo térmico possibilitou a remoção completa da pequena parcela de nitrogênio disponível.

A Tabela 9 apresenta os resultados e pode-se concluir que o nitrogênio foi praticamente removido por completo, uma vez que a média percentual foi de apenas 0.05%.

**Tabela 9.** Análise elementar do sólido após o tratamento térmico em atmosfera oxidante por CHN.

<b>Amostra</b>	<b>% Carbono</b>	<b>% Hidrogênio</b>	<b>% Nitrogênio</b>
1	0.05	0.06	0.05
2	0.09	0.06	0.04
<b>Média</b>	0.07	0.06	0.05

Por último, foram realizadas análises elementares por absorção atômica e ICP-OES, a fim de quantificar e comprovar, por outras técnicas, os principais elementos constituintes do sólido após o tratamento térmico oxidativo da jarosita.: Fe, S, Ca, Si e Zn. As Tabelas 10 e 11 apresentam os resultados.

**Tabela 10.** Análise elementar do sólido após o tratamento térmico em atmosfera oxidante por Absorção Atômica.

<b>Amostra</b>	<b>Fe %(m/m)</b>	<b>Zn %(m/m)</b>
1	28.1	5.8
2	25.7	4.9
3	25.1	4.1
<b>Média</b>	26.3	4.9

**Tabela 11.** Análise elementar do sólido após o tratamento térmico em atmosfera oxidante por ICP-OES.

Elemento	Resultado 1 (%)	Resultado 2 (%)	Média (%)
Al	0.82	0.83	0.83
Ca	11.00	11.15	11.08
Fe	32.43	32.44	32.44
K	0.16	0.12	0.14
Mg	0.05	0.06	0.06
Mn	0.26	0.21	0.24
Pb	1.10	1.11	1.11
S	8.99	8.59	8.79
Si	1.32	1.31	1.32
Zn	3.71	3.97	3.84

Os resultados dessas caracterizações evidenciam, principalmente, o aumento da concentração de ferro e zinco no sólido final. Além disso, o considerável teor de enxofre indica, mais uma vez, que temperaturas de dessulfatação mais altas são necessárias para que o rejeito se decomponha por completo.

Vale ressaltar que o processo térmico não possibilitou a eliminação de metais pesados já presentes na jarosita. O chumbo, por exemplo, apesar do percentual médio ser 1.11%, afeta fortemente na utilização do material produzido para fins agrários, como na produção de fertilizantes.

Sendo o precursor em estudo uma fonte complexa e diversa em fases mineralógicas, os dados apresentados estão coerentes com a caracterização inicialmente realizada. Ademais, os objetivos específicos do tratamento térmico, seja em atmosfera oxidante ou redutora, e suas expectativas de reprodutibilidade, dependem da natureza química e física desse rejeito.

### 4.3. Tratamento térmico em atmosfera redutora

O estudo do comportamento térmico da jarosita sob atmosfera de  $H_2/N_2$  e CO, foi realizado conforme descrito na metodologia, e teve como objetivos principais a identificação e compreensão das possíveis diferenças nas taxas de recuperação dos gases de interesse, na

concentração da solução ácida formada, e nas características cristalográficas, morfológicas e químicas do sólido final, quando se modifica o processo de oxidante para redutor.

Desse modo, as primeiras reações foram realizadas com pequenas quantidades de amostra, cerca de 6 a 9g, sob o fluxo de  $H_2/N_2$  ( $40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e no mesmo sistema utilizado para o tratamento térmico em atmosfera de ar. Posteriormente, 50 a 100g do rejeito, foram utilizadas nos procedimentos térmicos no reator de aço sem fluxo e sob atmosfera de CO, proveniente da queima do carvão vegetal.

A quantificação das taxas de  $NH_3$  e  $SO_3$  recuperados e a concentração do produto ácido estão apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12.** Avaliação da taxa de recuperação de  $NH_3$  e  $SO_3$  e acidez da solução formada a partir da reação do  $SO_3$  com  $H_2O$ .

Variações na atmosfera redutora, taxa de recuperação dos gases e acidez							
Experimento	Massa (g)	Gás	$R_{NH_3}$ (mmol/g)	$R_{SO_3}$ (mmol/g)	pH	Volume (mL)	$[H^+]$ mol.L <sup>-1</sup>
14	6	$H_2/N_2$	0.05	3.18	1.13	200	0.04
15	9	$H_2/N_2$	0.07	3.33	1.08	200	0.06
16	50	CO	0.06	2.84	0.61	500	0.32
17	50	CO	0.06	3.06	0.52	500	0.57
18	100	CO	0.07	3.12	0.44	500	0.62

Condição da redução térmica: obtenção de  $NH_3$  e  $SO_3$ , em  $400^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ , respectivamente.

$R_{NH_3}$ : quantidade de mmol de  $NH_3$  recuperado por grama de jarosita;  $R_{SO_3}$ : quantidade de mmol de  $SO_3$  recuperado por grama de jarosita.

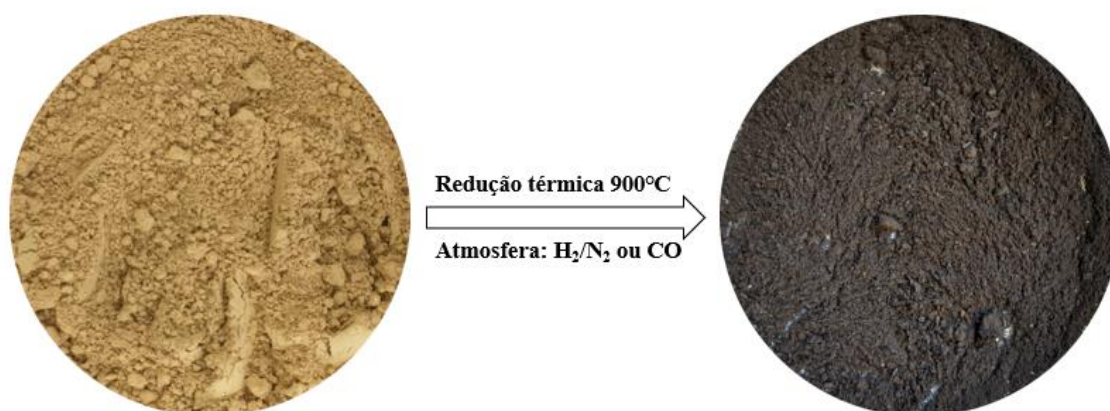
Os dados apresentados contextualizam que assim como no tratamento térmico oxidante, a recuperação de amônia não ultrapassou 0.07mmol por grama de jarosita, mesmo com a substituição da atmosfera  $H_2/N_2$  por CO. Além disso, o resultado máximo de 3.33mmol/g de jarosita para o  $SO_3$ , está próximo do obtido previamente em ar (3.24mmol). Logo, a variação do gás redutor utilizado não ocasionou grandes diferenças nos teores de  $NH_3$  e  $SO_3$  que puderam ser recuperados e, posteriormente, quantificados por titulação ácido-base.

Em relação ao  $\text{NH}_3$  não há muito o que ser feito, uma vez que a análise inicial de caracterização do rejeito por CHN demonstrou o baixo teor de N presente. Já em relação ao  $\text{SO}_3$ , temperaturas mais elevadas de estabilização na etapa de dessulfatação possibilitariam, possivelmente, a decomposição completa do sulfato de cálcio e uma melhor obtenção do trióxido de enxofre<sup>39</sup>.

Esse contexto evidencia, mais uma vez, que as características estruturais e químicas da jarosita, como a variabilidade mineralógica, a alta concentração de gesso e a baixa concentração de nitrogênio, influenciam diretamente na recuperação e reaproveitamento dos gases de interesse. No entanto, de modo análogo ao ocorrido nos experimentos térmicos oxidantes, as pequenas quantidades de jarosita utilizadas foram suficientes para produzir soluções de acidez considerável.

Apesar desse produto de reação do  $\text{SO}_3$  com  $\text{H}_2\text{O}$  apresentar um potencial econômico de reutilização diretamente na etapa de lixiviação da rota RLE, a cinética reacional entre o gás e água, assim como a transposição da barreira energética intramolecular para a formação das moléculas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Equações 16 e 17), não permitem assegurar que esse último, de fato, é formado<sup>40-42</sup>.

Um fato a se ressaltar, é a mudança de coloração do sólido após o tratamento térmico em atmosfera redutora. Diferentemente do tom vermelho/marrom escuro, característico do grande teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , quando o processo é oxidante, com a utilização das atmosferas de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  e  $\text{CO}$ , o material adquiriu uma tonalidade de preto acinzentado. A Figura 21 explicita a alteração de cor.

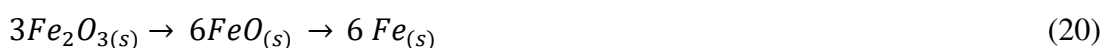
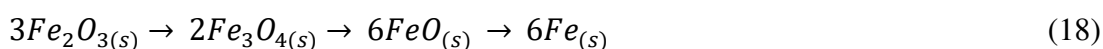


**Figura 21.** Mudança de coloração do rejeito após o tratamento térmico redutor.

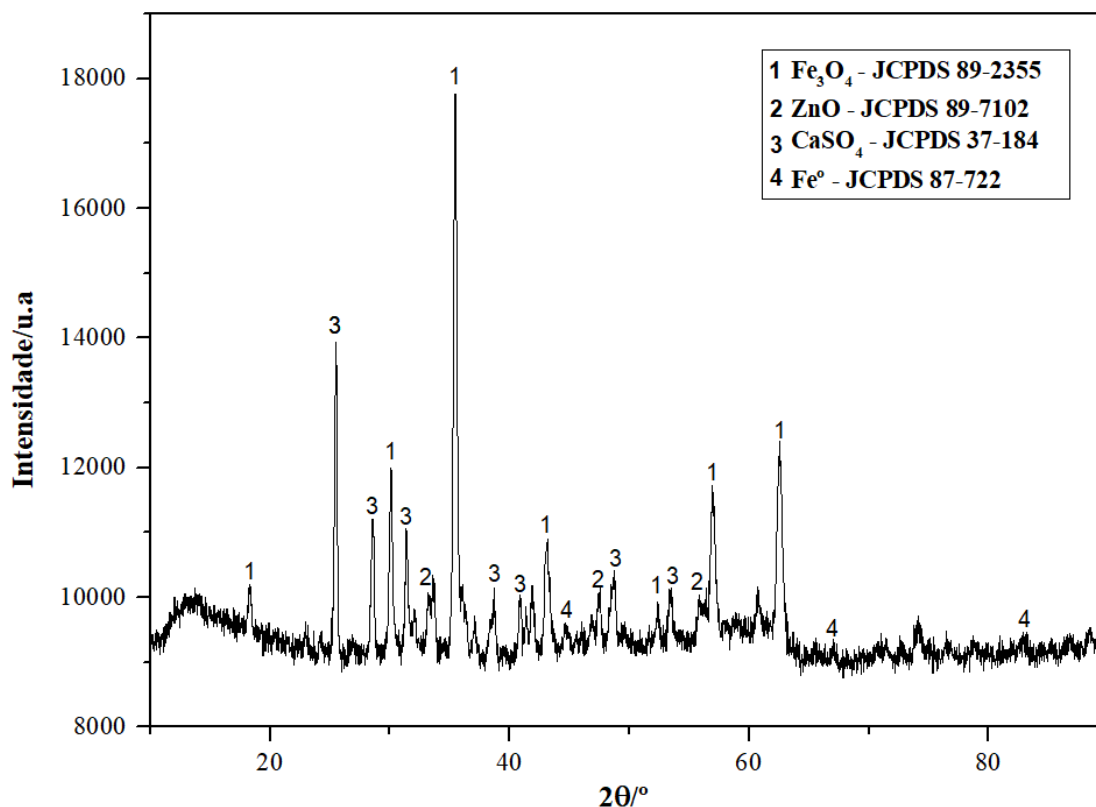
A caracterização termogravimétrica da jarosita permitiu a identificação da faixa de temperatura, entre 572 e 675°C, onde é formado um dos principais compostos presentes no sólido final, o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Equação 15). A hematita possui a melhor estabilidade termodinâmica dentre os óxidos que podem ser formados com o ferro, e, tal característica, influencia na sua capacidade catalítica e de adsorção<sup>47,48</sup>.

O processo de redução do óxido de ferro (III) envolve uma complexidade de fatores da reação sólido-gás<sup>47,49</sup>. Logo, a cinética química e as transformações da matéria durante a redução térmica, estão fundamentalmente relacionadas com o tamanho das partículas, suas propriedades de superfície, a rampa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo e a concentração do gás redutor, e a existência ou não, de contaminantes e catalisadores no material<sup>47,49,50</sup>.

Estudos prévios comprovaram que os mecanismos de transformação das fases do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante o tratamento térmico sob atmosfera de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO, diferem-se em número de etapas e produtos intermediários<sup>49</sup>. Usualmente, três propostas são aceitas quando o gás redutor é o hidrogênio, conforme descrevem as Equações 18, 19 e 20 a seguir<sup>51-53</sup>.



Posto isso, a técnica de caracterização mineralógica de DRX foi utilizada para fornecer informações da estrutura cristalina do sólido após o processo térmico redutor com H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. A Figura 22 apresenta o difratograma e a análise dos sinais obtidos.



**Figura 22.** Difratoograma de raios X do sólido após a redução térmica em atmosfera de  $H_2/N_2$ .

De acordo com o resultado de DRX, as principais fases mineralógicas do sólido final são magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e sulfato de cálcio ( $CaSO_4$ ). Sinais de baixa intensidade podem indicar a presença de óxido de zinco ( $ZnO$ ) e ferro metálico ( $Fe^0$ ).

Assim como no tratamento térmico sob atmosfera oxidante, em baixas temperaturas não acontecem mudanças estruturais na jarosita do ponto de vista cristalográfico<sup>30,45</sup>. Além disso, até que ocorra a desidrolixação com a formação do intermediário  $Fe_3(SO_4)_2O_{2,5}$  e sua posterior reestruturação, durante a dessulfatação, para formar a hematita<sup>32,34</sup>, as transformações no rejeito são substancialmente iguais em ambos os tratamentos.

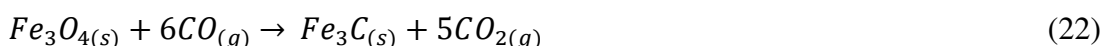
Segundo Tahari *et al.*<sup>54</sup>, o  $Fe_2O_3$  é completamente reduzido para  $Fe_3O_4$  e  $Fe^0$  em temperaturas abaixo de  $800^\circ C$ . Jozwiak *et al.*<sup>47</sup>, também comprovou por estudos de redução termoprogramada (TPR) e DRX, que a redução do óxido de ferro (III) passa por etapas distintas, de acordo com a estabilidade termodinâmica das fases de ferro formadas entre temperaturas de  $450$  a  $680^\circ C$ , ante o estágio final de formação da magnetita e do ferro metálico. Portanto, os picos característicos de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^0$  devem ser identificados no difratograma, como posposto no caso em estudo.



Os picos de  $\text{CaSO}_4$  já eram esperados no sólido após o procedimento de redução térmica, uma vez que temperaturas acima de  $1200^\circ\text{C}$  são requeridas para a completa transformação na estrutura cristalina desse composto<sup>39</sup>. Embora existam pesquisas evidenciando a diminuição na temperatura de decomposição do gesso sob atmosfera redutora de  $\text{H}_2$  ou  $\text{CO}$ <sup>55,56</sup>, a variedade mineralógica da jarosita não permitiu alcançar tal resultado.

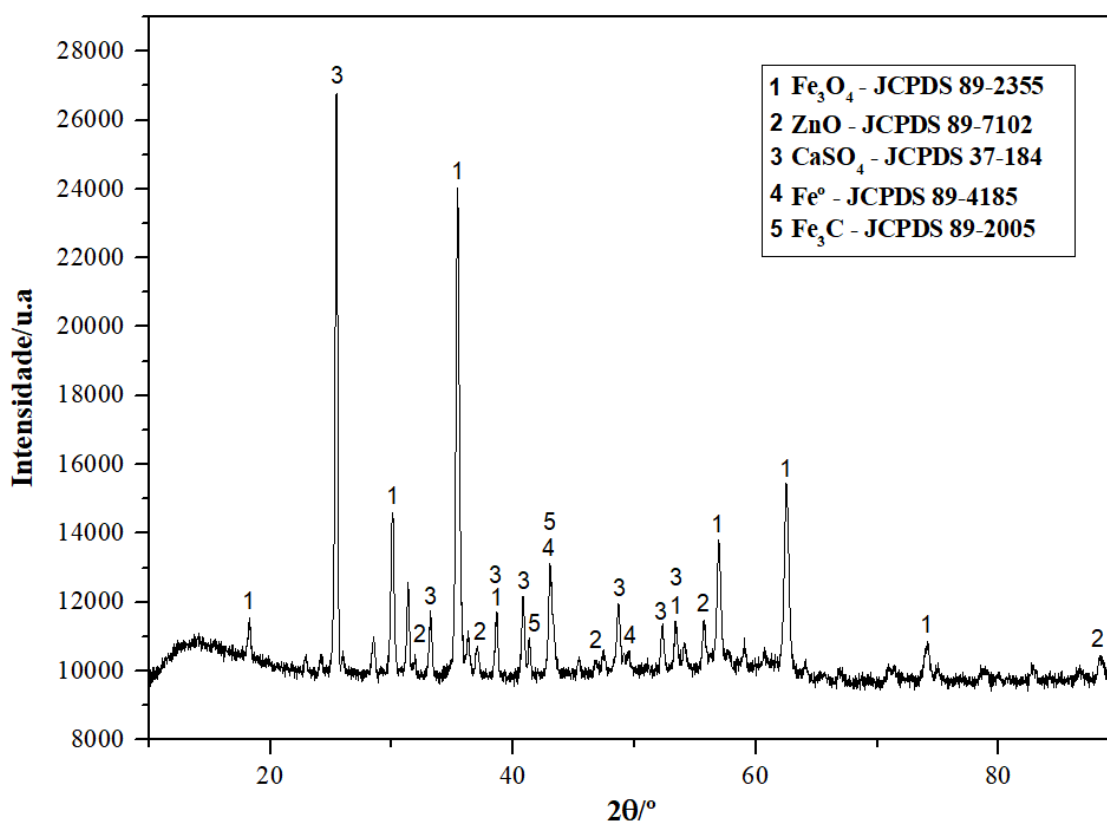
Por fim, a presença do  $\text{ZnO}$ , semelhantemente ao processo térmico sob o fluxo de ar, está relacionada com o aumento da concentração de zinco no sólido, à medida que os gases de interesse são liberados e as modificações estruturais e morfológicas ocorrem.

Como dito anteriormente, existem particularidades entre as etapas de redução do óxido de ferro (III) quando se faz a substituição da atmosfera de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  por  $\text{CO}$ , principalmente por ocorrência da reação redox de Boudouard (Equação 21) e o fenômeno de carbonetação (Equação 22).



Dwyer e Hardenbergh<sup>57</sup>, Zhang *et al.*<sup>58</sup> e Tahari *et al.*<sup>54</sup>, afirmam que as propriedades catalíticas da hematita e a forte adsorção superficial das moléculas de  $\text{CO}$ , são responsáveis pela melhor interação sólido-gás durante o processo de redução. Além de influenciar positivamente na cinética química do processo, o carbono disponível em alta temperatura proporciona a formação não somente de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}^0$ , mas também de produtos grafiticos e do carboneto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ).

Portanto, a fim de avaliar se ocorreram variações nas fases mineralógicas com a substituição do gás redutor, uma amostra do sólido final foi submetida à caracterização por DRX, conforme pode ser observado na Figura 23.

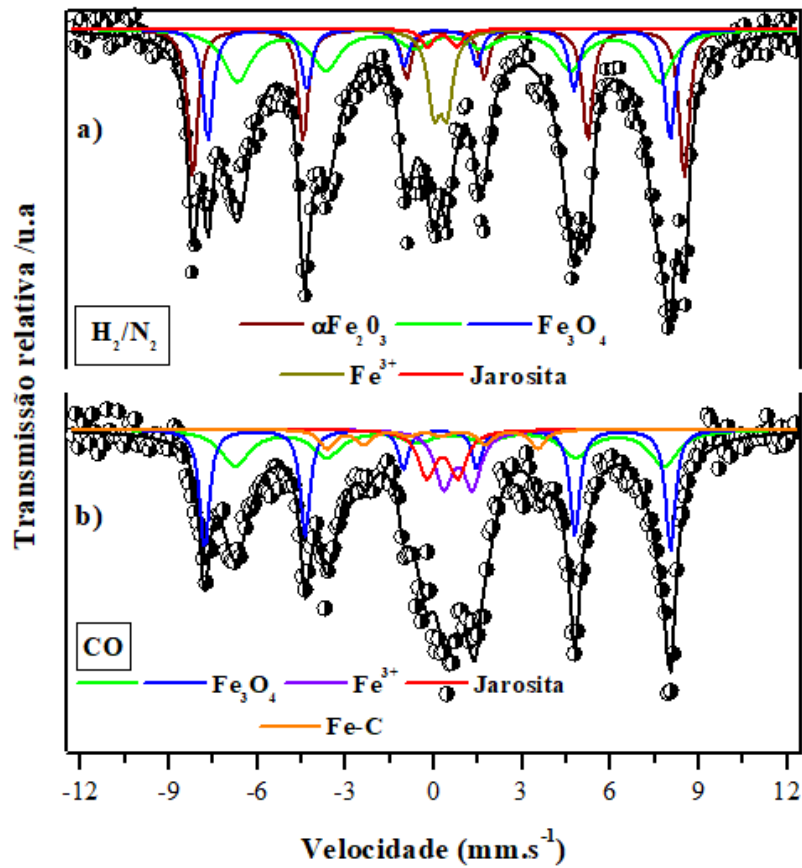


**Figura 23.** Difratoograma de raios X do sólido após a redução térmica em atmosfera de CO.

O único composto presente no material que se diferencia do tratamento térmico utilizando  $H_2$  como redutor, é o  $Fe_3C$ . Esse aspecto confirma a ocorrência da reação de carbonetação mesmo com a formação da atmosfera de monóxido de carbono à base da queima de carvão vegetal. Além disso, as formas reduzidas do  $Fe^{3+}$  ( $Fe_3O_4$  e  $Fe^0$ ) foram identificadas, assim como o  $ZnO$  e o  $CaSO_4$ .

Logo, a similaridade das fases cristalinas detectadas por DRX nas duas atmosferas redutoras, com exceção do carboneto de ferro nessa última, sugere que a argumentação teórica e bibliográfica utilizada para justificar os constituintes do sólido final quando se dispõe do fluxo de  $H_2/N_2$  durante o tratamento térmico, sejam pertinentes para os resultados obtidos com ambiente redutor de CO.

Posteriormente, com o objetivo de obter informações quantitativas do estado de oxidação e da coordenação geométrica das fases de ferro presentes nos sólidos, após a redução térmica com os dois gases, as amostras foram submetidas à espectroscopia Mössbauer. Os espectros e os parâmetros hiperfinos estão apresentados na Figura 24 e na Tabela 13.



**Figura 24.** Espectro Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  obtido a temperatura ambiente dos sólidos após a redução térmica em diferentes atmosferas. a)  $\text{H}_2/\text{N}_2$  e b)  $\text{CO}$ .

**Tabela 13.** Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer para os sólidos após a redução térmica em atmosfera de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  e  $\text{CO}$ .

Amostra	Sítio	$\delta (\pm 0.05)$	$\varepsilon (\pm 0.05)$	$\text{B}_{\text{HF}} (\pm 0.5)$	RA ( $\pm 1$ )
		/ $\text{mm s}^{-1}$	/ $\text{mm s}^{-1}$	T	/ %
$\text{H}_2/\text{N}_2$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.25	-0.02	49.1	21
		0.64	-0.01	45.1	54
	$\text{Fe}^{2+}$	0.91	0.96	-	14
	Jarosita	0.37	1.05	-	11
$\text{CO}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.28	0.04	48.9	15
		0.54	-0.07	44.5	55
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.36	-0.23	51.7	20
	Jarosita	0.37	1.04	-	8
	$\text{Fe}^{3+}$	0.31	0.44	-	2

$\delta$  = desvio isomérico para  $\alpha\text{-Fe}$ ;  $\Delta$  = deslocamento quadrupolar;  $\varepsilon$  = desdobramento quadrupolar;  $\text{B}_{\text{HF}}$  = campo hiperfino; RA = área espectral relativa.

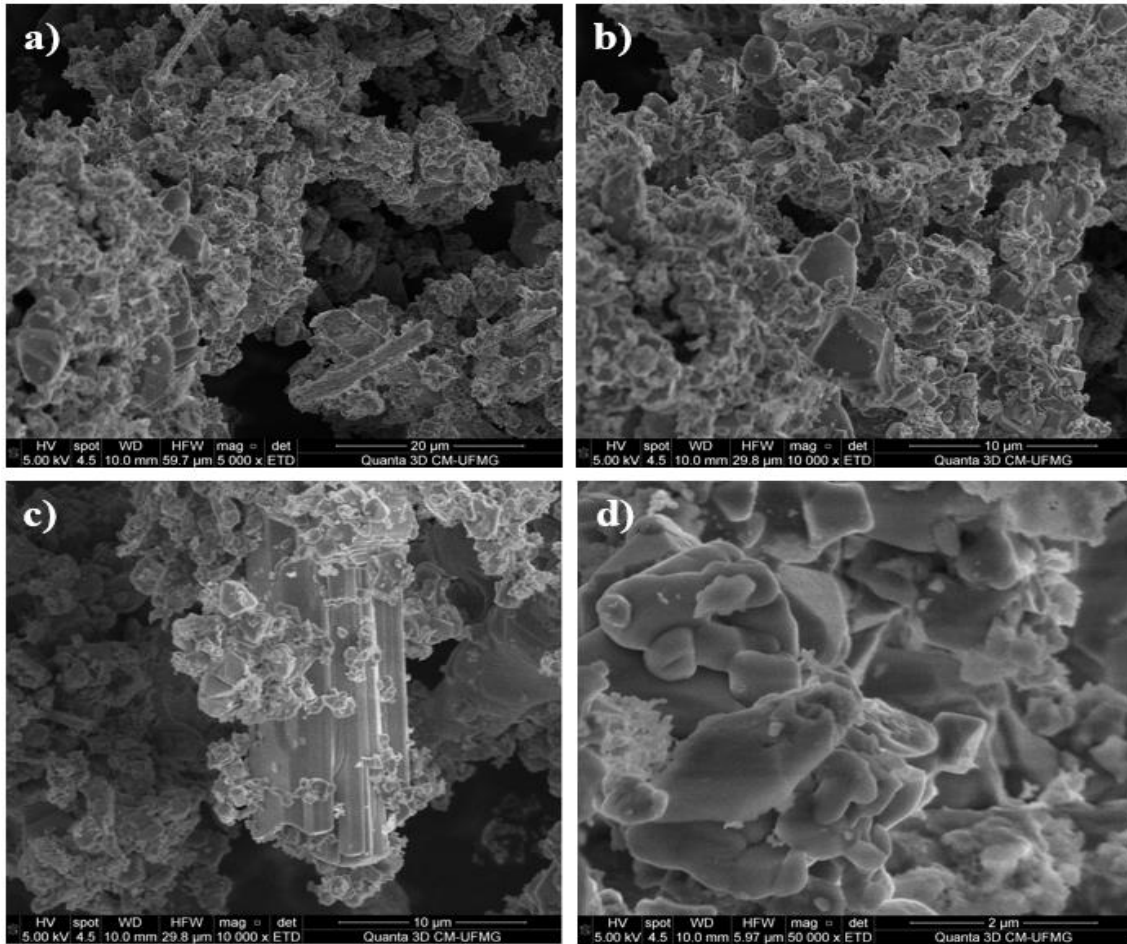
Os espectros Mössbauer das amostras consistem em dois padrões de linhas estreitas e relativamente próximas, formando os sextetos característicos da magnetita<sup>59,60</sup>. Essa, possui a estrutura cristalina formada por células unitárias cúbicas de face centrada, contendo os cátions ferro nos de oxidação  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , que compõem um arranjo espacial formado por sítios tetraédricos e octaédricos. Os tetraedros são ocupados exclusivamente pelos cátions  $\text{Fe}^{2+}$ , enquanto os octaedros possuem uma razão de 1:2 de ocupação pelos cátions  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ <sup>59,61,62</sup>. As ligações entre os íons ferro dessas duas conformações, formam duas sub-redes cristalinas com spins antiparalelos e que caracterizam as propriedades ferromagnéticas desse material<sup>59,63</sup>.

Em relação aos resultados numéricos de parâmetros hiperfinos dos sólidos após a redução térmica em atmosfera de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  e CO, o desvio isomérico para  $\alpha\text{-Fe}$  e a intensidade de campo magnético estão próximos dos valores encontrados na literatura para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>59</sup>. Logo, pode-se concluir que utilizando hidrogênio e monóxido de carbono como redutores, 65% e 60% do sólido são, respectivamente, constituídos por magnetita.

No espectro referente à redução térmica com CO, é possível observar uma linha base de cor alaranjada com baixa transmissão relativa, mas que, aparentemente, forma um sexteto do produto de carbonetação<sup>64</sup>. Para Liu *et al.*<sup>65</sup>, o  $\text{Fe}_3\text{C}$  é um carboneto de estrutura cristalina ortorrômbica e são necessários dois sextetos e um dubleto para confirmar a sua presença no material via espectroscopia Mössbauer. Todavia, os traços do carboneto de ferro são evidentes no sólido final, uma vez que também foram detectados pela difração de raios-X.

A presença da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  no espectro b, pode ser explicada pela dificuldade em controlar a atmosfera redutora a partir da queima do carvão vegetal, pois não sendo possível ter um fluxo contínuo do gás dentro do reator, a espécie de ferro predominante no mineral precursor não é completamente reduzida.

As características morfológicas do sólido, após a redução térmica com foram mapeadas qualitativamente por microscopia eletrônica de varredura (Figura 25).

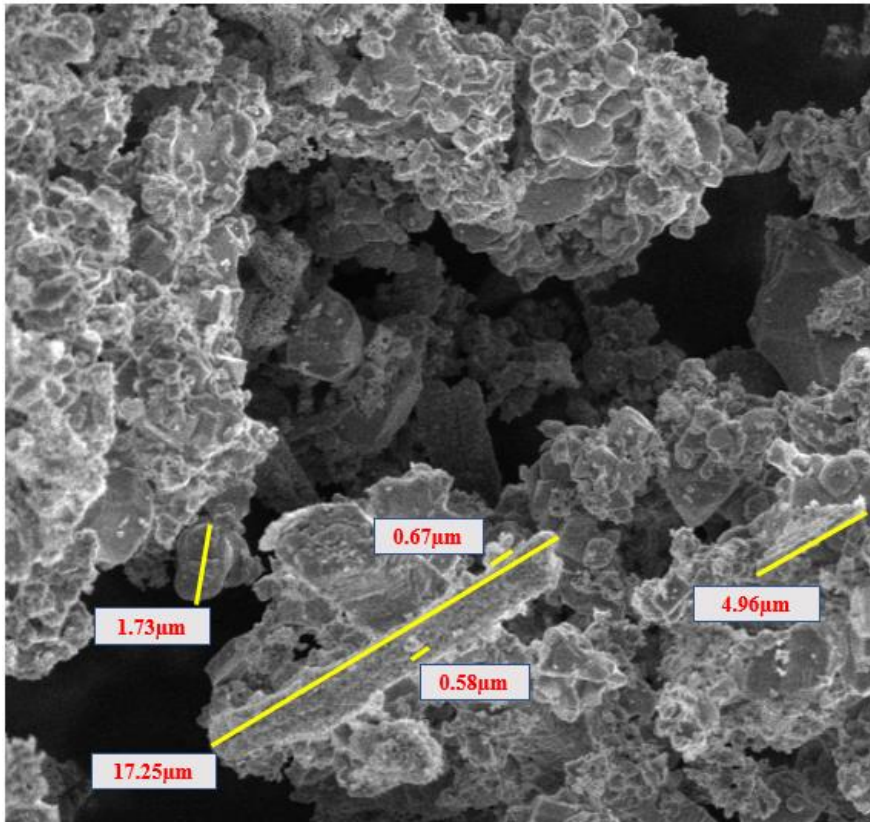


**Figura 25.** Microscopia eletrônica de varredura do sólido após a redução térmica em atmosfera de  $H_2/N_2$  magnificações: a) 5.000x b) 10.000x c) 10.000x d) 50.000x.

Um aglomerado de partículas com formatos basicamente polidrais e de diferentes proporções de tamanhos e arestas, é facilmente identificado ao se observar a imagens. Tahari *et al.*<sup>49</sup> afirma que durante o processo de redução da hematita as moléculas de hidrogênio são adsorvidas na superfície, de acordo com a estabilidade termodinâmica da fase de ferro formada e da concentração do gás redutor. No caso da wustita ( $FeO$ ), a interação do oxigênio com o  $H_2$ , produz moléculas de água e, conseqüentemente, as partículas de ferro metálico são geradas na superfície do sólido.

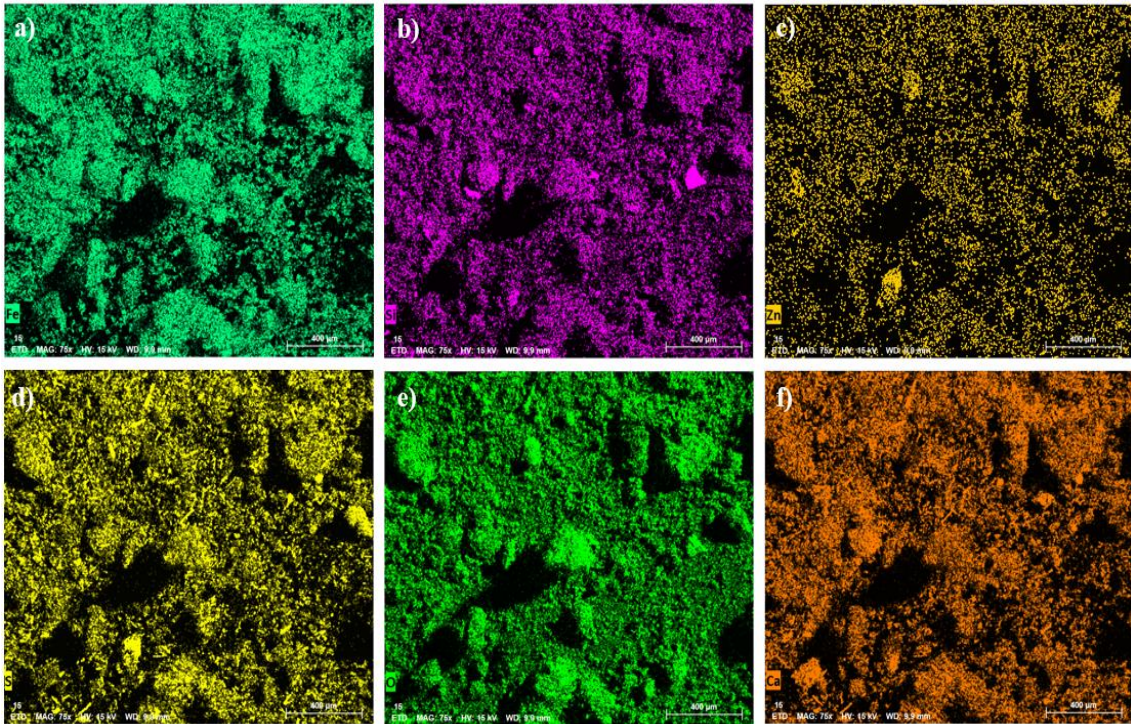
Analisando de forma comparativa os resultados de MEV do tratamento térmico sob atmosfera oxidante e redutora, também é possível observar um aumento no tamanho das partículas finais. Inicialmente, essas possuíam comprimento espacial de até  $15\mu m$ , mas como

pode ser visto na Figura 26, houve uma alteração de valores para 1.73  $\mu\text{m}$ , 4.96 $\mu\text{m}$  e até mesmo 17.25 $\mu\text{m}$ . Além disso, os fragmentos de menor tamanho, 0.58 $\mu\text{m}$  e 0.67 $\mu\text{m}$ , podem,

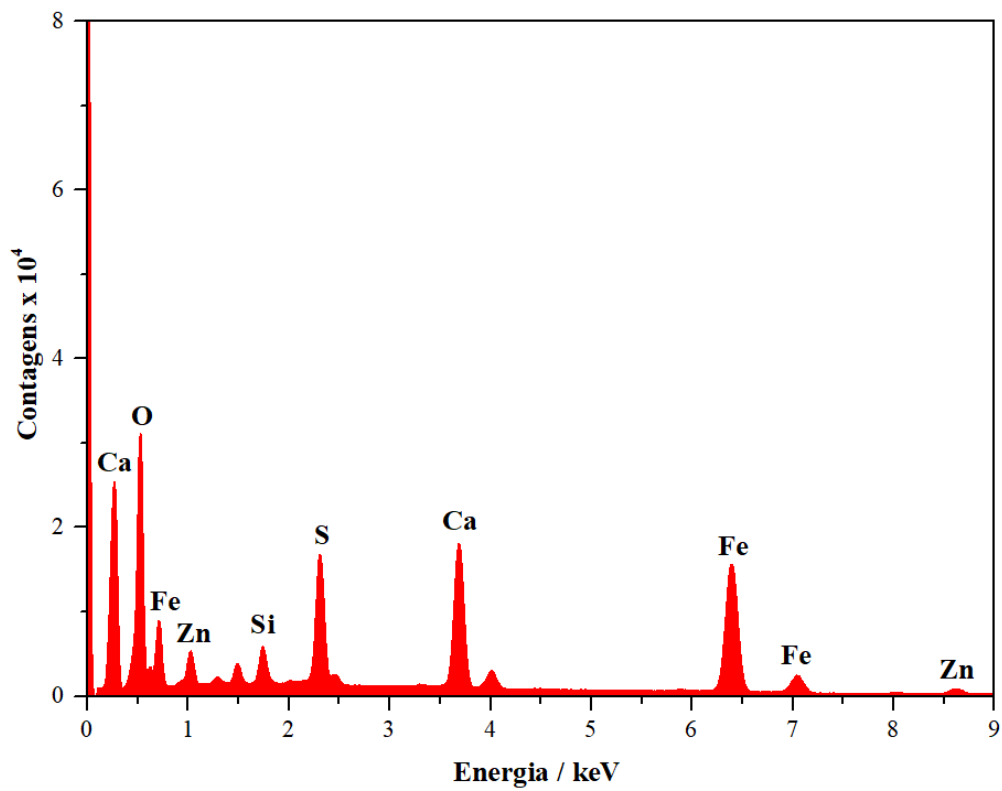


**Figura 26.** Análise do tamanho de partícula do sólido após a redução térmica em atmosfera de  $\text{H}_2$ .  
possivelmente, representar o  $\text{Fe}^0$  superficialmente formado.

Os resultados de mapeamento químico por EDS (Figura 27 e 28) demonstram a distribuição homogênea de principalmente Fe, Si, Zn, S, O e Ca, em toda a área superficial do sólido no tratamento térmico sob atmosfera redutora. Tal característica também foi verificada na oxidação térmica, logo, de um ponto de vista qualitativo, ambos os tratamentos produzem materiais superficialmente similares.



**Figura 27.** Mapeamento químico do sólido após a redução térmica em atmosfera de  $H_2/N_2$  por EDS.  
a) Fe b) Si c) Zn d) S e) O e f) Ca.



**Figura 28.** Espectro EDS obtido para o sólido após a redução térmica em atmosfera de  $H_2/N_2$ .

Por último, análises de fluorescência de raios X foram realizadas nos sólidos finais termicamente reduzidos em atmosfera de  $H_2/N_2$  e CO, como pode ser visto na Tabela 14.

**Tabela 14.** Análise das fases minerais presentes no sólido após a redução térmica nas atmosferas de  $H_2/N_2$  e CO por FRX.

Variações na % de fase mineral e atmosfera redutora		
Fase mineral	Teor /%	Teor /%
	$H_2/N_2$	CO
$Fe_2O_3$	52	51
$SO_3$	17	21
CaO	16	14
ZnO	5	5
$SiO_2$	4	3
$Al_2O_3$	2	2
PbO	1	1
MnO	0.5	0.5
$Cr_2O_3$	0.1	0.1

As diferenças quantitativas observadas, principalmente em relação aos teores minerais de  $SO_3$ , CaO e ZnO, não são suficientes para caracterizar que cada gás redutor possui, particularmente, uma vantagem na decomposição térmica do sulfato e do gesso hidratado, uma vez que os percentuais de  $SO_3$  e CaO, estão acima de 15% e 10%, respectivamente. Portanto, a mesma dificuldade encontrada na temperatura final de tratamento para a completa remoção do enxofre presente no rejeito, quando o processo é oxidante, também ocorre em viés redutor.

#### 4.4. Tratamento térmico oxidante e redutor em escala piloto

A última etapa deste trabalho teve como objetivo a avaliação da reprodutibilidade dos experimentos realizados em menor escala, nas duas atmosferas de tratamento térmico, oxidante e redutora, levando em consideração apenas o sólido final produzido. Portanto,



conforme mencionado na metodologia, um forno industrial rotativo e com sistema de inclinação, foi utilizado para o aquecimento de 500 a 600g de jarosita por reação (Figura 29).



**Figura 29.** Sistema terciário utilizado nos tratamentos térmicos – escala piloto.

Os primeiros experimentos foram realizados sob atmosfera de ar, porém, sem um fluxo contínuo gás, pois a intenção era comprovar a ocorrência do processo oxidativo do rejeito com o próprio fluido atmosférico presente no interior da câmara de aquecimento do forno.

Nesse sentido, as características mineralógicas de 3 amostras do sólido final foram obtidas por DRX. As Figuras 30, 31 e 32, apresentam os difratogramas e as respectivas análises dos picos de difração.

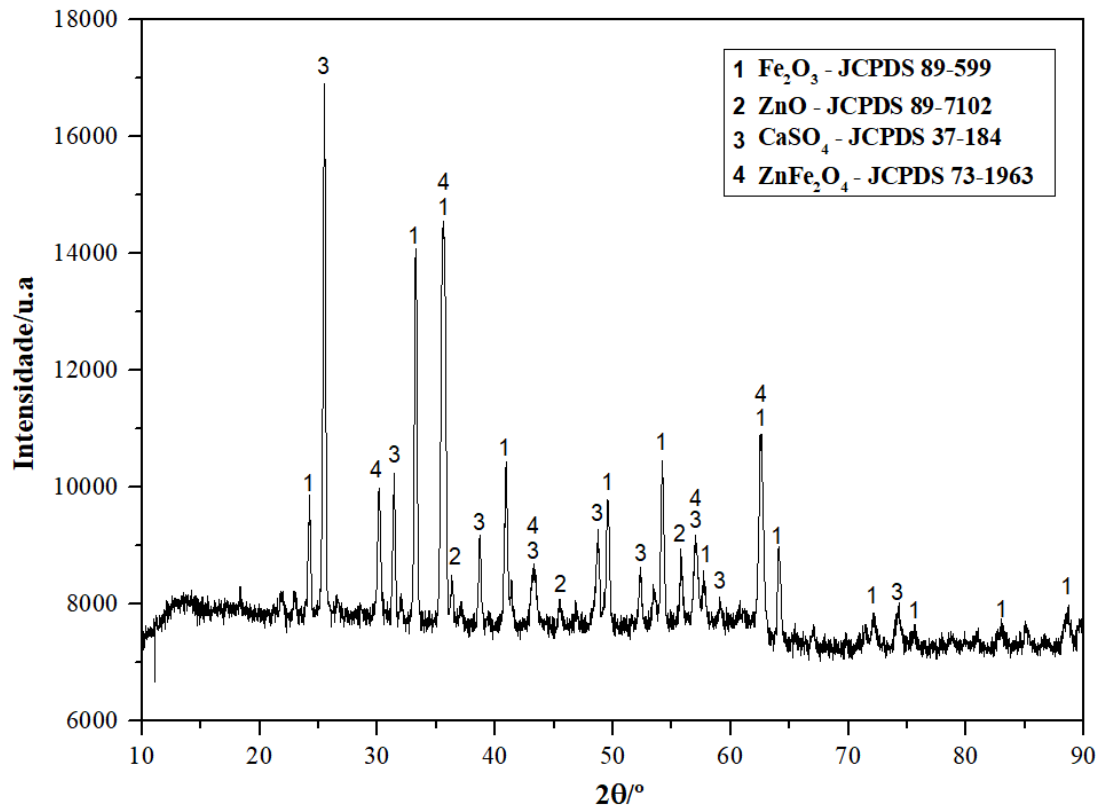


Figura 31. Difratoograma de raios X do sólido após a oxidação térmica – Amostra 1.

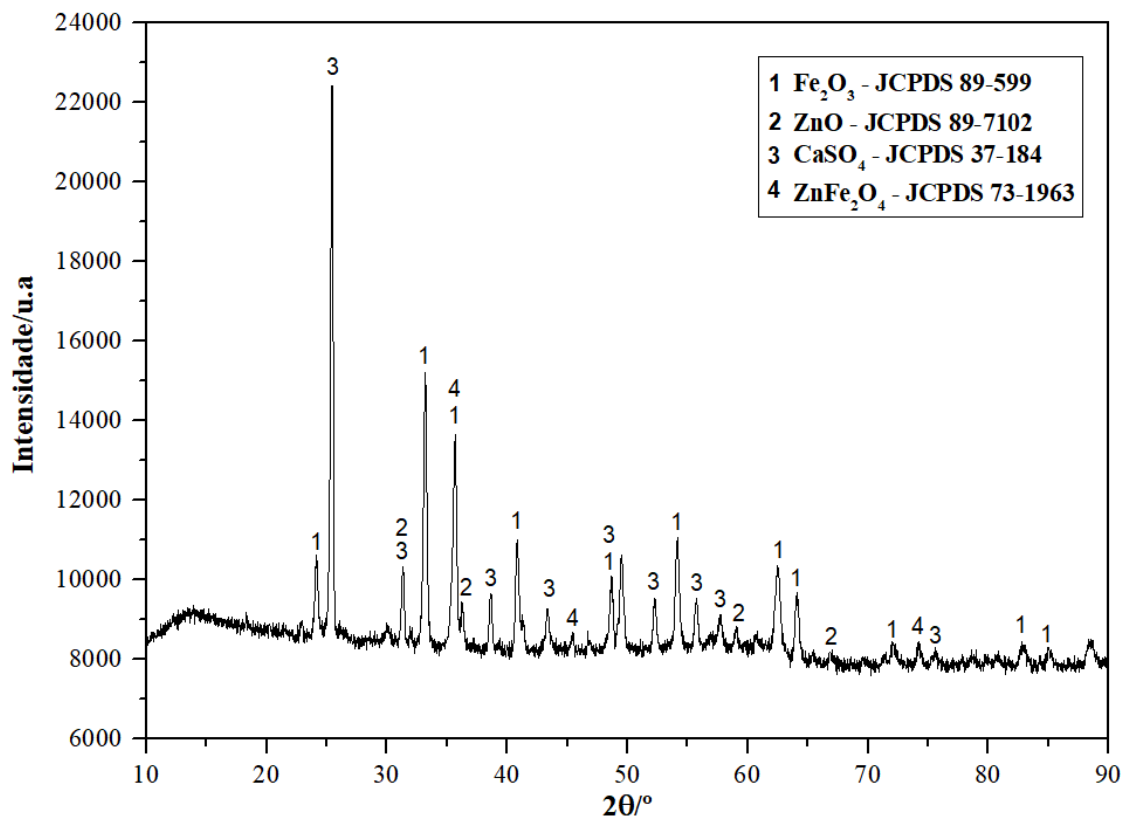
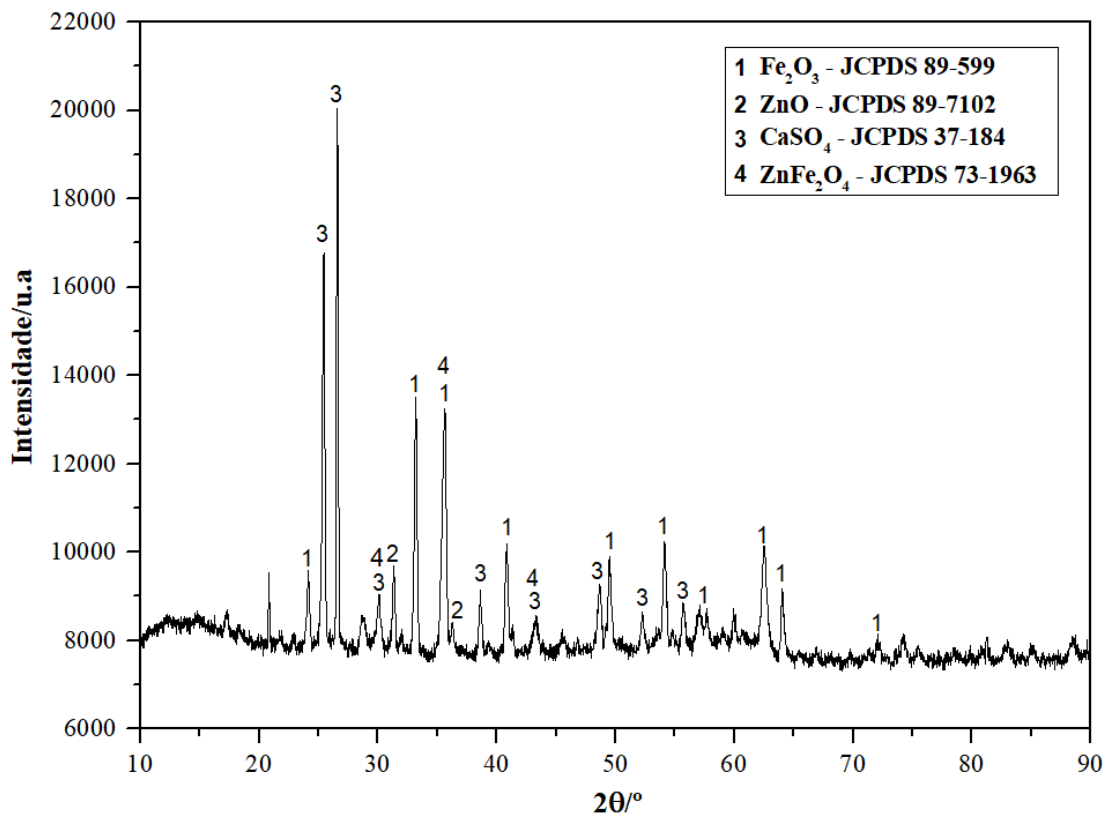


Figura 30. Difratoograma de raios X do sólido após a oxidação térmica – Amostra 2.



**Figura 32.** Difratoograma de raios X do sólido após a oxidação térmica – Amostra 3.

Como pode ser observado, assim como nos primeiros experimentos em pequena escala realizados em laboratório, as quatro principais fases minerais do sólido após a oxidação térmica são: óxido de ferro (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), ferrita de zinco ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) e sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ). A identidade dos resultados confirma que o forno industrial é uma fonte confiável para tratamentos térmicos utilizando maiores quantidades de jarosita.

Posteriormente, a fim de verificar se os resultados da redução térmica utilizando o carvão vegetal como matéria prima para a geração da atmosfera de monóxido de carbono, são reprodutíveis, novos experimentos foram realizados. Nesses, 100 gramas de carvão foram inicialmente adicionadas ao reator e aquecidas até a temperatura de ignição desse mineral, cerca de  $470^\circ\text{C}$ , por 60 minutos. Em seguida, 500 a 600g de rejeito foram inseridas e a reação continuou normalmente sua faixa de aquecimento e período de estabilização na temperatura máxima de redução,  $900^\circ\text{C}$ .

Duas amostras das reduções térmicas foram caracterizadas por DRX e os difratogramas analisados estão apresentados nas Figuras 33 e 34.

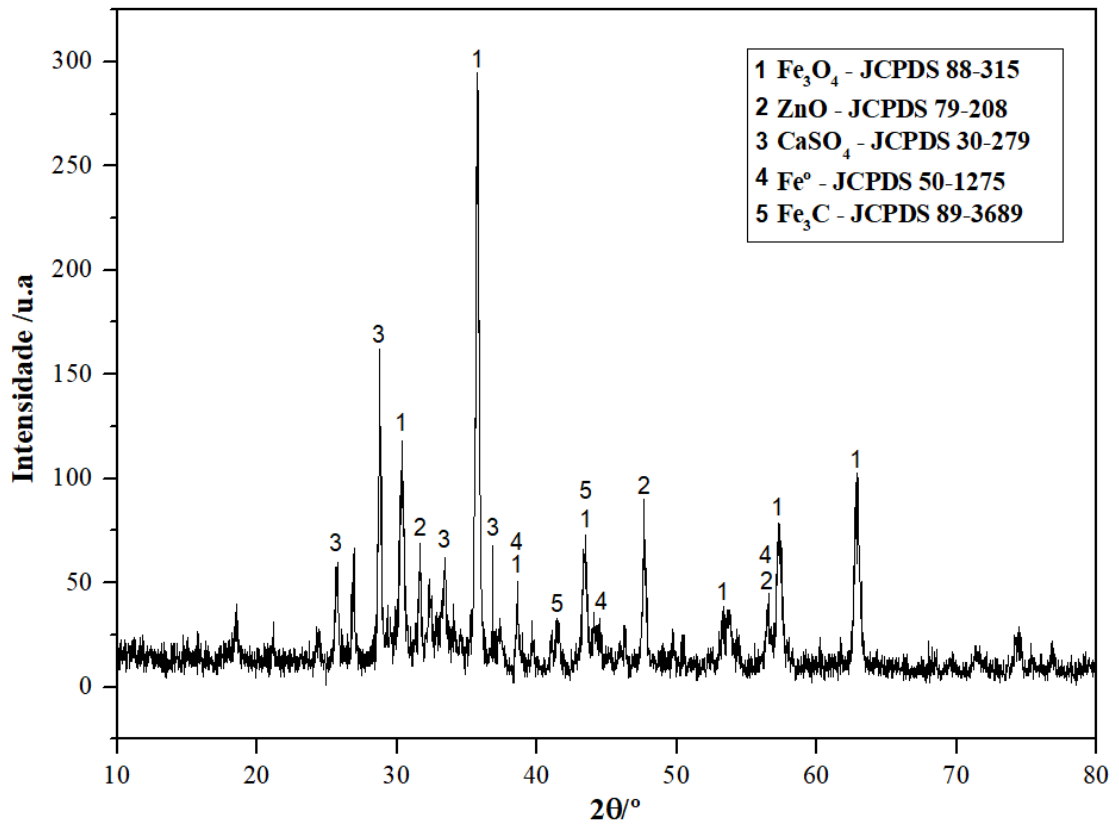


Figura 34. Difratoograma de raios X do sólido após a redução térmica em atmosfera de CO – Amostra 1.

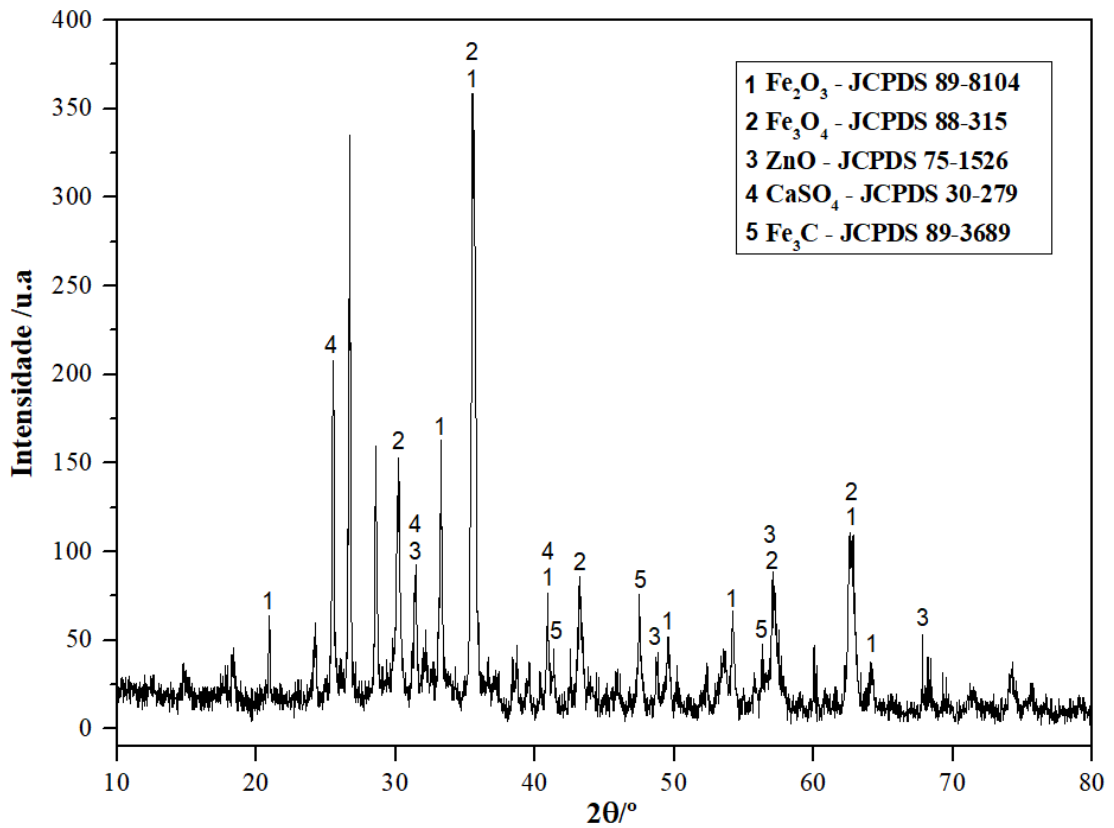


Figura 33. Difratoograma de raios X do sólido após a redução térmica em atmosfera de CO – Amostra 2.

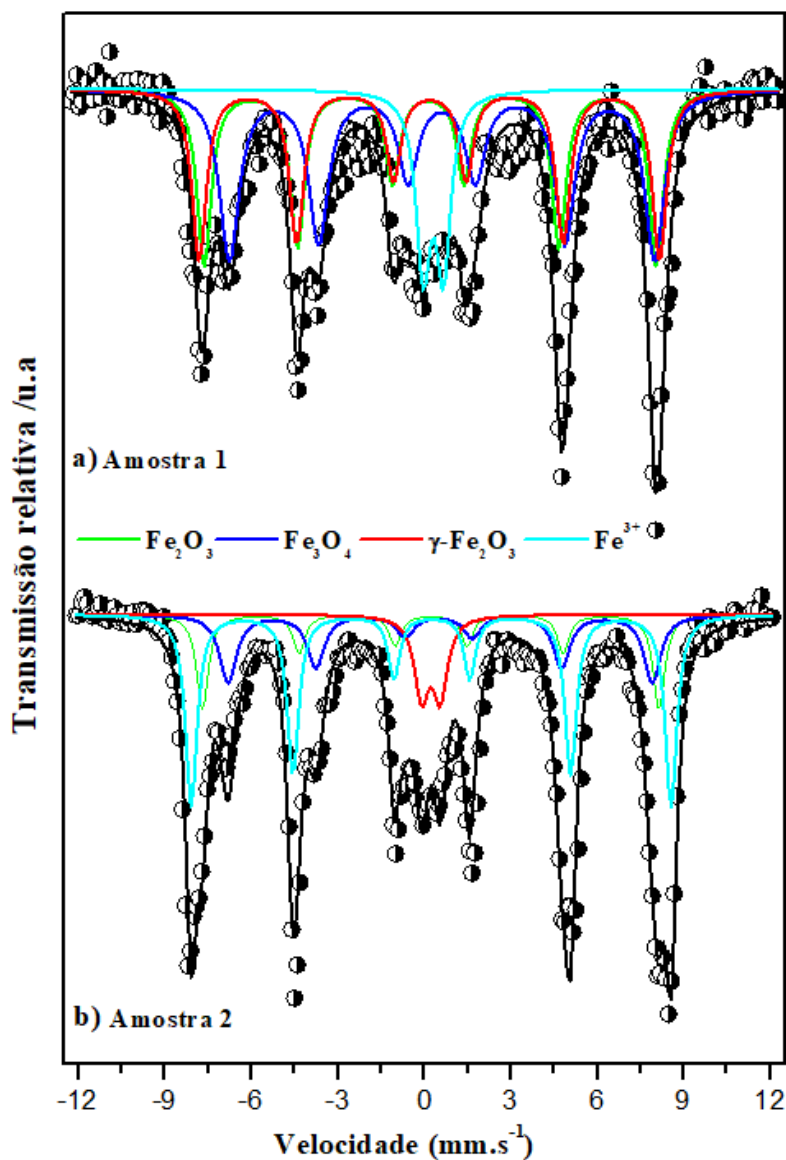
De acordo com o resultado de DRX, as amostras apresentam basicamente as mesmas fases mineralógicas, sendo essas: magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ), ferro metálico ( $\text{Fe}^\circ$ ) e carboneto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). A única diferença observada foi a presença de alguns traços de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) no sólido final da amostra 2 e do  $\text{Fe}^\circ$  na amostra 1.

Foi mencionado anteriormente que os dois processos térmicos de tratamento, oxidação e redução, estão condicionados à estabilidade termodinâmica das fases de ferro que são formadas durante o aquecimento<sup>47,49</sup>. No caso da redução com atmosfera de CO, especificamente, as possíveis transformações estruturais da hematita em temperaturas abaixo de  $800^\circ\text{C}$ , justificam não somente a ocorrência dos compostos  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}^\circ$ , mas também o fenômeno de carbonetação e a formação do  $\text{Fe}_3\text{C}$ , devido às propriedades de adsorção superficial das moléculas de CO e a reação Boudouard<sup>54,57,58</sup>.

Os picos de difração do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , embora sejam minoritários, podem ser justificados pela dificuldade de se criar uma atmosfera redutora homogênea dentro do reator, a partir da queima do carvão vegetal, pois sendo o volume interno grande, mesmo que haja a rotação do material durante o aquecimento, parte do CO disponível em alta temperatura consegue escapar pelas conexões do sistema ou difundir para zonas de calor onde o rejeito não está presente.

Já a presença do  $\text{CaSO}_4$  e do  $\text{ZnO}$ , assim como nas caracterizações anteriores por DRX, das duas condições possíveis condições de tratamento térmico, se dá pela inviabilidade de decomposição completa do gesso<sup>39</sup> na temperatura de trabalho utilizada nesses experimentos e o aumento da concentração de zinco no sólido final à medida que a  $\text{NH}_3$  e o  $\text{SO}_3$  são liberados.

Dando sequência ao estudo das amostras de sólido reduzido, a espectroscopia Mössbauer foi aplicada como fonte adicional de informações sobre o estado de oxidação das fases de ferro, suas coordenações geométricas e propriedades magnéticas. Os espectros Mössbauer e os parâmetros hiperfinos, estão apresentados nas Figuras 35 e na Tabela 15.



**Figura 35.** Espectro Mössbauer de <sup>57</sup>Fe obtido a temperatura ambiente os sólidos após a redução térmica em atmosfera de CO. a) Amostra 1 e b) Amostra 2.

**Tabela 15.** Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer para os sólidos após a redução térmica em atmosfera de CO.

Amostra	Sítio	$\delta (\pm 0.05)$	$\varepsilon (\pm 0.05)$	$B_{HF} (\pm 0.5)$	RA ( $\pm 1$ )
		/ mm s <sup>-1</sup>	/ mm s <sup>-1</sup>	T	/ %
Amostra 1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.66	-0.07	45.7	43
		0.27	0.04	48.6	24
	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	-0.01	49.5	23
	Fe <sup>3+</sup>	0.41	0.70	-	12
Amostra 2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.62	-0.01	30.0	30
		0.30	0.04	49.1	17
	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	-0.03	49.5	41
	Fe <sup>3+</sup>	0.39	0.70	-	12

$\delta$  = desvio isomérico para  $\alpha$ -Fe;  $\varepsilon$  = deslocamento quadrupolar;  $B_{HF}$  = campo hiperfino; RA = área espectral relativa.

Os espectros Mössbauer das amostras 1 e 2 apresentam os padrões de linhas estreitas que formam os sextetos característicos da magnetita<sup>59,60</sup>. Os sextetos mais externos, em cada espectro, são atribuídos aos sítios tetraédricos ocupados pelos cátions Fe<sup>2+</sup>, já os mais internos, referem-se aos sítios octaédricos preenchidos pelos cátions Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup><sup>59,62,63</sup>. Uma vez que os íons de ferro dessas duas conformações estão interligados para a formação da estrutura cristalina espinélica, suas orientações antiparalelas de spin, justificam as propriedades ferromagnéticas observadas<sup>59,63</sup>.

Para as duas amostras os valores de desvio isomérico para  $\alpha$ -Fe e a intensidade do campo magnético em torno de 49.5 T, estão de acordo com os valores encontrados na literatura para o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>59</sup>. Desse modo, os sólidos reduzidos 1 e 2, são constituídos por 67% e 47% de magnetita, respectivamente.

Outra fase de ferro de forte sinal identificada nos espectros foi a maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), um óxido de propriedades cristalinas e magnéticas idênticas às da magnetita, sendo considerado então, a forma oxidada desse último<sup>59,66</sup>. Seu percentual foi de 23% na amostra 1 e 41% na amostra 2.

Por último, assim como ocorreu nos experimentos de menor escala em laboratório com o reator de aço sem fluxo contínuo de gás, devido à dificuldade de se controlar a atmosfera redutora, um percentual de 12%, atribuído à hematita, está presente no sólido final de ambas as amostras.

As caracterizações dos sólidos após os tratamentos térmicos em atmosfera oxidante e redutora, demonstraram a reprodutibilidade morfológica dos resultados de bancada. Logo, o forno rotativo apresenta um avanço na quantidade de jarosita que pode ser tratada termicamente por batelada, o que colabora para o escalonamento do processo que está sendo desenvolvido para um nível industrial.

## **5 ESTUDO DE VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA (EVTE)**

Inovação, segundo Boer H. e Daring W.E.<sup>67</sup>, é a exploração de novas ideias com sucesso. Nesse sentido, o presente estudo buscou o desenvolvimento de uma tecnologia capaz de ser reproduzida em ambiente industrial, de forma a não somente solucionar a condicionante ambiental de aterros e barragens provenientes do processo de precipitação da jarosita, mas também de proporcionar a geração de valor econômico para a mineradora.

O EVTE faz parte de um caminho complexo e diverso em metodologias que possuem um objetivo comum: a transferência de tecnologias em estágio de laboratório para a escala industrial e comercial. Esse amplo caminho é conceituado escalonamento e, em meio às suas diferentes denominações, do ponto de vista químico, está a reprodutibilidade técnica de resultados experimentais de bancada para maiores escalas, de modo a se obter um novo produto de mercado<sup>68</sup>. Thorpe e Ridgman<sup>69</sup>, afirmam que o aumento de escala ou *scale up*, pertence a um ciclo de inovação, aprendizagem e expansão.

Dentro da análise de EVTE, dois conceitos fundamentais são muito importantes: CAPEX e OPEX. Derivado do termo inglês *Capital Expenditure*, o CAPEX refere-se às despesas de capital base para a infraestrutura de operação de uma empresa, como os gastos com equipamentos e instalações. Já o OPEX, abreviatura do termo *Operational Expenditure*, está relacionado com os investimentos essenciais para a sustentabilidade da empresa, como despesas de manutenção dos equipamentos, contas de água e luz, serviços de terceiros e mão de obra<sup>68</sup>.



Os objetivos específicos deste trabalho estão relacionados com o reaproveitamento de  $\text{NH}_3$  e  $\text{SO}_3$ , independente da atmosfera de tratamento térmico utilizada, pois são gases que apresentam um elevado potencial de aplicação no setor agrícola, como insumos básicos para a formulação de fertilizantes. Além disso, ambos podem circular economicamente dentro do próprio processo hidrometalúrgico da mineradora, seja na precipitação da jarosita durante a etapa que requer amônia, ou na lixiviação ácida da rota RLE, a partir da transformação do trióxido de enxofre em ácido sulfúrico. Além disso, o sólido produzido ao final do tratamento térmico possui um potencial de aplicação nos setores agrícola e siderúrgico.

Assumindo essas premissas de ganhos econômicos com o desenvolvimento da tecnologia abordada, foi realizado um estudo de viabilidade técnica e econômica com a mineradora parceira para a implementação de uma planta industrial de tratamento térmico, considerando uma geração anual de 42.000 toneladas de rejeito. A Tabela 16 apresenta os equipamentos necessários de CAPEX e seus custos de OPEX, respectivamente.

**Tabela 16.** Equipamentos necessários para planta industrial: CAPEX e OPEX.

<b>Equipamentos</b>	<b>Capacidade</b>	<b>Unidade</b>	<b>CAPEX (US\$)</b>	<b>OPEX (US\$/ano)</b>
Forno rotativo	42.000	ton/ano	5.000.000,00	500.000,00
Forno de secagem	2.43	m <sup>3</sup> - 5h	320.014,55	32.001,46
Peneiras	-	-	18.988,51	9.259,86
Moinho	-	-	596.650,48	66.461,30
Agitador	50	L	34.700,00	1.31
Pressurizador de gás	20-66	L.min <sup>-1</sup>	31.200,00	1.11
<b>Custo total dos equipamentos</b>			<b>US\$ 6.001.554,00</b>	

A seguir, as Tabelas 17 e 18, apresentam os custos unitários de instalação e operacionalização do tratamento térmico em escala industrial.

**Tabela 17.** Descritivo dos custos de implementação do projeto industrial: CAPEX.

<b>CAPEX</b>	<b>Custo (US\$)</b>
Equipamentos	6.001.554
Infraestrutura	600.155
Engenharia	300.077
Construção	1.200.310
Gestão	300.077
Contingência	600.155
<b>CAPEX Total</b>	<b>US\$ 9.002.328,00</b>

**Tabela 18.** Descritivo dos custos operacionais do projeto industrial: OPEX.

<b>OPEX</b>	<b>Custo (US\$)</b>
Equipe	16.800
Manutenção	171.900
Materiais	1.335.654
Testes	133.565
<b>OPEX Total</b>	<b>US\$ 1.655.919,00</b>

Como pode ser observado, o projeto industrial apresenta um elevado CAPEX e OPEX de investimento inicial. Por isso, alguns pontos positivos foram assumidos para que a tecnologia possuísse viabilidade econômica: capacidade de reprodução da planta de tratamento térmico em mais de uma unidade da companhia; potencial ganho com a utilização do SO<sub>3</sub> diretamente no processo de precipitação da jarosita; diminuição no consumo de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; possibilidade de utilização do sólido final no setor agrícola ou siderúrgico com valor de mercado estipulado em R\$1.000,00 por tonelada e o descomissionamento das barragens de rejeitos.

Posteriormente, foi realizado um estudo financeiro estipulando que a instalação da planta industrial ocorreria em 2024, com projeção de ganhos e investimentos em CAPEX e OPEX até 2055. A Tabela 19 apresenta os principais parâmetros econômicos avaliados pela mineradora.

**Tabela 19.** Avaliação dos indicadores financeiros de investimento.

NPV (Milhões de US\$%)	26.5
IRR	37%
Payback <sup>1</sup>	5.8
Payback <sup>2</sup>	6.3
Profitability Index	3.0
EBITDA (Milhões de US\$/ano)	6.9

O NVP (*Net Present Value*) é uma forma de avaliação contábil que determina níveis de segurança em investimentos e o valor de um negócio. Para que o projeto seja viável, o valor do NVP deve estar acima de 0, ou seja, sua implementação traz benefícios. Em paralelo, o IRR (*Internal Rate of Return*), deve ter uma taxa percentual acima de 15% para que o projeto possibilite uma potencial rentabilidade para o investidor.

Além do NVP e do IRR, o *Payback* é uma métrica essencial para avaliar o período necessário para que o investimento realizado apresente retorno financeiro para o investidor. O índice de rentabilidade (*Profitability Index*) e o EBITDA (*Earning Before Interest, Taxes, Depreciation and Amortization*), são métricas que avaliam o lucro para cada valor monetário investido e quanto o negócio irá gerar de receita com a sua principal atividade. Para que o projeto seja exequível, ambos os valores devem ser positivos.

Embora as previsões econômicas tenham apresentado bons resultados até o momento, é necessário que seja realizada uma avaliação criteriosa da parte técnica do projeto para a conclusão do EVTE.

Inicialmente foi analisada a taxa de recuperação dos gases. Os valores molares recuperados de NH<sub>3</sub> e SO<sub>3</sub> não ultrapassaram 0.05 e 3.33 mmol por grama de jarosita, respectivamente. Mesmo sendo justificados pela variabilidade estrutural e química do rejeito, uma vez que apenas 40% do material é a jarosita na sua forma NH<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, esses resultados contribuem para uma inviabilidade técnica na destinação desses gases para o setor agrícola como reagentes de base na produção de fertilizantes.

Em relação à produção de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> via dissolução do SO<sub>3</sub> em H<sub>2</sub>O, foi comprovado, com base na literatura, que existe uma grande dificuldade energética a nível de reação intramolecular e, por isso, de se alcançar o ácido de interesse<sup>40,41</sup>. Mesmo assim, levando em consideração a capacidade de produção em larga escala de uma solução aquosa com o pH

abaixo de 1, o EVTE deixa margem para que estudos posteriores de laboratório sejam realizados para determinar se essa solução ácida é capaz ou não de adaptar-se ao processo RLE de obtenção do zinco metálico e, conseqüentemente, à mineradora.

As caracterizações mineralógicas realizadas nos sólidos finais dos tratamentos térmicos em atmosfera oxidante e redutora, evidenciaram que são constituídos majoritariamente por óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaSO}_4$ . Os elementos ferro, zinco, cálcio e enxofre, por exemplo, são micronutrientes essenciais para o desenvolvimento das plantas, logo, o material produzido pode ser uma fonte suplementar de fertilização de solos para plantio.

Soubantika *et.al*<sup>70</sup> e Fahad *et.al*<sup>71</sup>, realizaram estudos com nanopartículas (NPs) de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , comprovando seus impactos positivos na germinação, crescimento, processos metabólicos e até mesmo na mitigação de absorção de metais pesados do solo, como chumbo e cádmio. Resultados similares também foram obtidos por Singh *et.al*<sup>72</sup> em sua pesquisa com NPs de  $\text{ZnO}$ . Entretanto, apesar de existirem evidências das vantagens de utilização desses óxidos de ferro e zinco, as rotas de tratamento térmico propostas neste trabalho não buscaram sintetizar nanopartículas, até mesmo pelo fato de o sólido final produzido conter uma pluralidade de fases minerais. Além disso, o processo bioquímico de absorvidade dos cátions  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  a partir do solo, é limitado pela insolubilidade dos óxidos no meio e pelo tamanho das estruturas cristalinas<sup>71</sup>. Contudo, não é possível atestar a viabilidade técnica desse material no cultivo de plantas antes de uma aplicação preliminar em estudo controlado, como em casas de vegetação.

Apesar das considerações a respeito do uso óxidos de ferro e zinco provocarem uma expectativa acerca da geração de valor econômico, é importante ressaltar que a presença dos contaminantes  $\text{PbO}$ ,  $\text{MnO}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , nos teores 1.0, 0.5 e 0.1%, respectivamente, inviabilizam a aplicação do sólido produzido no solo, antes da remoção completa desses óxidos. Uma alternativa para melhorar a qualidade do material, seria a utilização de metodologias de lixiviação, entretanto, devido às características de contaminação, o cenário atual não apresenta condições favoráveis de viabilidade técnica e econômica para essa aplicabilidade.

Outra proposta avaliada foi a utilização desses sólidos ricos em óxidos de ferro no setor siderúrgico. De forma geral, a produção do ferro gusa em escala industrial ocorre através da redução do minério de ferro (hematita) pelo coque e a adição de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ )<sup>73</sup>. O gusa é a matéria-prima básica para a produção de diferentes qualidade de aço,

logo, existem especificidades em sua composição que devem ser consideradas, como a presença do enxofre<sup>74</sup>.

Durante o processo de redução do minério em alta temperatura, o enxofre é facilmente solúvel no ferro líquido e se precipita na forma de sulfeto de ferro (FeS), quando o material é solidificado. A interação entre os grãos de FeS e Fe<sup>o</sup> ocasiona a perda de coesão intergranular nas ligações entre as partículas de ferro metálico e, conseqüentemente, a fragilidade do aço durante o seu processo de formação<sup>73,74</sup>. Uma alternativa utilizada na prevenção desse fenômeno de fragilização, é a adição de manganês (Mn) para que o enxofre do FeS reaja com o Mn, e se transforme em MnS. Nesse contexto, o objetivo é que o teor máximo de enxofre no aço seja 0.05% em peso<sup>74,75</sup>.

As análises físico-químicas dos sólidos obtidos sob as duas atmosferas de tratamento térmico, demonstraram que a presença do CaSO<sub>4</sub> proporciona um teor de S acima de 8.0% em todas as amostras. É evidente que esse elevado teor, têm como causa a objeção em decompor termicamente o sulfato de cálcio na temperatura utilizada neste trabalho, devido à suas características cristalinas. Sendo assim, apesar da siderurgia do aço apresentar por si só traços de contaminação por enxofre a partir do coque, a utilização desses materiais oxidados (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou reduzidos (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), causariam impactos tanto no procedimento de minimização desse contaminante com a adição de manganês, quanto na qualidade final do aço e em seu processo produtivo.

Todos esses fatores abordados em relação ao setor siderúrgico, permitem concluir que os sólidos não correspondem aos requisitos necessários para serem utilizados como insumos no processo de produção do aço. Entretanto, apesar da inviabilidade técnica e econômica apresentada até agora, novos estudos podem ser realizados nesses materiais a fim de adequá-lo à aplicação desejada.

## **6 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

O estudo das características físico-químicas da jarosita e seu comportamento térmico sob condições de atmosfera oxidante e redutora, possibilitaram a compreensão dos resultados de duas rotas propostas para o reaproveitamento do rejeito de forma a gerar valor econômico e minimizar os impactos ambientais causados pela hidrometalurgia do zinco.

Logo nas primeiras caracterizações do rejeito foi identificado que o material é composto por uma diversidade de fases mineralógicas, sendo que apenas 40% é a jarosita na sua forma  $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ . Essas características cristalinas influenciaram diretamente na temperatura de aquecimento máxima necessária para a decomposição completa do sulfato presente no  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e, conseqüentemente, na taxa de recuperação do  $\text{SO}_3$ . Além disso, foi observado que o percentual de N é muito inferior ao valor teórico, possivelmente pela própria condição de depósito do rejeito.

Em relação à parte experimental, após a otimização da temperatura final de aquecimento durante os primeiros tratamentos térmicos em atmosfera oxidante, as taxas de recuperação de  $\text{NH}_3$  e  $\text{SO}_3$  foram quantificadas, assim como a concentração da solução formada pela dissolução do  $\text{SO}_3$  em  $\text{H}_2\text{O}$ . Vale ressaltar que a mudança do sistema reacional de pequena escala para o reator de aço sem fluxo de gás contínuo, demonstrou reprodutibilidade nos resultados obtidos em ar e  $\text{CO}$ .

As caracterizações dos sólidos por técnicas mineralógicas, morfológicas e quantitativas, comprovaram o aumento da concentração de ferro ao final do processo térmico oxidante e redutor, sendo as principais fases  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , respectivamente. A ocorrência da carbonetação também foi observada na redução da jarosita via monóxido de carbono, proveniente da queima do carvão vegetal. Entretanto, de um modo geral, não houve diferenças significativas nos teores minerais de ambos os tratamentos, principalmente no que se refere ao enxofre e contaminantes, como os óxidos de chumbo e cromo.

Conforme mencionado, a mudança no sistema de tratamento térmico inicial para o reator de aço, não provocou mudanças nas características dos sólidos finais e, em virtude do aumento de massa de jarosita tratada por reação, proporcionou melhor recuperação dos gases de interesse e acidez da solução formada a partir da dissolução do  $\text{SO}_3$ . Por fim, as reações realizadas no forno industrial compartilharam a reprodutibilidade dos resultados alcançados em laboratório, do ponto de vista mineralógico, evidenciando que o sistema é apto para os testes em escala piloto.

Embora as metodologias de escalonamento aplicadas nas duas rotas de tratamento térmico tenham alcançado resultados positivos, o EVTE não demonstrou viabilidade de aplicação dos sólidos obtidos nos dois segmentos de mercado que foram prospectados. Essa inviabilidade foi justificada pelas próprias características do rejeito, que pelo fato de conter diversas impurezas, acabou limitando a recuperação dos gases e a utilização desses materiais

oxidados e reduzidos nos setores agrícola e siderúrgico. Entretanto, a possibilidade do reaproveitamento circular da solução formada a partir da dissolução do  $\text{SO}_3$  em  $\text{H}_2\text{O}$ , deixou uma alternativa para que estudos posteriores possam ser realizados a fim de otimizar essa recuperação do gás e, assim, adaptar esse produto reacional à rota hidrometalúrgica RLE da mineradora.

Portanto, mesmo que o desenvolvimento deste trabalho não cause um impacto imediato na rentabilidade da mineradora e sua expectativa em minimizar uma condicionante ambiental imposta pelas barragens, o conhecimento técnico adquirido sobre as características físico-químicas da jarosita e seu comportamento térmico, colabora cientificamente para pesquisas relacionadas com essa área que busca desenvolver processos viáveis tecnicamente e economicamente para o reaproveitamento de rejeitos.

## REFERÊNCIAS

1. FILIPPOU, Dimitrios. Innovative hydrometallurgical processes for the primary processing of zinc. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 25, n. 3, p. 205-252, 2004.
2. ABKHOSHK, E. et al. Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores. **Hydrometallurgy**, v. 149, p. 153-167, 2014.
3. JU, Shaohua et al. Clean hydrometallurgical route to recover zinc, silver, lead, copper, cadmium and iron from hazardous jarosite residues produced during zinc hydrometallurgy. **Journal of hazardous materials**, v. 192, n. 2, p. 554-558, 2011.
4. TANG, Lei et al. A cleaner process for valuable metals recovery from hydrometallurgical zinc residue. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 764-773, 2018.
5. SINCLAIR, Roderick J. The extractive metallurgy of zinc. Victoria: **Australasian Institute of Mining and Metallurg**, 2005.
6. CALLA-CHOQUE, D.; LAPIDUS, G. T. Acid decomposition and silver leaching with thiourea and oxalate from an industrial jarosite sample. **Hydrometallurgy**, v. 192, p. 105289, 2020.
7. WU, Jiahui et al. Fe (II)-induced transformation of Jarosite residues generated from zinc hydrometallurgy: Influence on Metals Behaviors During Acid Washing. **Hydrometallurgy**, v. 200, p. 105523, 2021.
8. REYES, Iván A. et al. Dissolution rates of jarosite-type compounds in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium: A kinetic analysis and its importance on the recovery of metal values from hydrometallurgical wastes. **Hydrometallurgy**, v. 167, p. 16-29, 2017.
9. WANG, Rong et al. Metal mobility and toxicity of zinc hydrometallurgical residues. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 144, p. 366-371, 2020.
10. DUTRIZAC, John E.; JAMBOR, John L. Jarosites and their application in hydrometallurgy. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 40, n. 1, p. 405-452, 2000.
11. KEROLLI-MUSTAFA, Mihone et al. Analysing the characteristics and application potentials of jarosite waste in kosovo. **Global NEST Journal**, v. 18, n. 1, p. 89-97, 2016.
12. EFTEKHARI, Nasim et al. A review on various aspects of jarosite and its utilization potentials. **Ann. Chim.-Sci. Mat**, v. 44, n. 1, p. 43-52, 2020.
13. CHEN, Jietong et al. Morphology and distribution of cemented product formed via cementation over Zn in zinc sulfate solution relevant to roast-leach-electrowin process. **Hydrometallurgy**, v. 210, p. 105847, 2022.
14. BASCIANO, L. C.; PETERSON, R. C. The crystal structure of ammoniojarosite, (NH<sub>4</sub>) Fe<sub>3</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (OH) and the crystal chemistry of the ammoniojarosite–hydronium jarosite solid-solution series. **Mineralogical Magazine**, v. 71, n. 4, p. 427-441, 2007.



15. DA SILVA, Mariza Ferreira. Análise espacial dos impactos socioambientais provocados pelo rompimento de duas barragens de rejeitos de mineração: Fundão, na cidade de Mariana e Córrego do Feijão, no município de Brumadinho (Minas Gerais–Brasil). **Territorium**, n. 28 (I), p. 67-92, 2021.
16. RÄMÄ, Minna et al. Thermal processing of jarosite leach residue for a safe disposable slag and valuable metals recovery. **Metals**, v. 8, n. 10, p. 744, 2018.
17. CREEDY, Stefanie et al. Outotec® Ausmelt technology for treating zinc residues. **World Metall Erzmetall**, v. 66, n. 4, p. 230-235, 2013.
18. HUGHES, Stephen et al. Ausmelt technology for lead and zinc processing. **Lead and zinc**, v. 2008, p. 147-162, 2008.
19. CALLA-CHOQUE, D.; LAPIDUS, G. T. Acid decomposition and silver leaching with thiourea and oxalate from an industrial jarosite sample. **Hydrometallurgy**, v. 192, p. 105289, 2020.
20. PALDEN, Thupten et al. Selective metal recovery from jarosite residue by leaching with acid-equilibrated ionic liquids and precipitation-stripping. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 4, p. 4239-4246, 2019.
21. WOOD, Jacob et al. The Outotec® Direct zinc smelting process. In: **Proceedings of EMC**. 2015. p. 1.
22. SHARMA, Piyush. Feasibility study of industrial jarosite waste as vital material for construction: positive and negative aspects. **Malaysian Journal of Civil Engineering**, v. 28, n. 1, 2016.
23. RANGEL, Brites Fontoura et al. Thermal characterization of a new green ceramic material by heating microscopy, thermogravimetry and differential thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 121, n. 1, p. 115-125, 2015.
24. CRADDOCK, Paul Terence. The origins and inspirations of zinc smelting. **Journal of materials science**, v. 44, n. 9, p. 2181-2191, 2009.
25. HOANG, J. et al. Top submerged lance direct zinc smelting. **Minerals Engineering**, v. 22, n. 9-10, p. 742-751, 2009.
26. EFTEKHARI, Nasim et al. A review on various aspects of jarosite and its utilization potentials. **Ann. Chim.-Sci. Mat**, v. 44, n. 1, p. 43-52, 2020.
27. DUTRIZAC, J. E.; CHEN, T. T. The behaviour of scandium, yttrium and uranium during jarosite precipitation. **Hydrometallurgy**, v. 98, n. 1-2, p. 128-135, 2009.
28. DUTRIZAC, J. E. The behaviour of the rare earths during the precipitation of sodium, potassium and lead jarosites. **Hydrometallurgy**, v. 73, n. 1-2, p. 11-30, 2004.
29. DUTRIZAC, J. E. Factors affecting the precipitation of potassium jarosite in sulfate and chloride media. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 39, n. 6, p. 771-783, 2008.

30. SPRATT, Henry et al. The thermal decomposition of hydronium jarosite and ammoniojarosite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 1, p. 101-109, 2014.
31. FLORES, Mizraim et al. The behavior of arsenic during the thermal and chemical decomposition of the ammonium–arsenic jarosite. **Preprints**, 2016.
32. FROST, Ray et al. Thermal decomposition of ammonium jarosite (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 84, n. 2, p. 489-496, 2006.
33. RISTIĆ, Mira; MUSIĆ, Svetozar; OREHOVEC, Zvonko. Thermal decomposition of synthetic ammonium jarosite. **Journal of Molecular Structure**, v. 744, p. 295-300, 2005.
34. KEROLLI-MUSTAFA, Mihone et al. Investigation of thermal decomposition of jarosite tailing waste. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 123, n. 1, p. 421-430, 2016.
35. MAJZLAN, Juraj et al. Vibrational, X-ray absorption, and Mössbauer spectra of sulfate minerals from the weathered massive sulfide deposit at Iron Mountain, California. **Chemical Geology**, v. 284, n. 3-4, p. 296-305, 2011.
36. KLINGELHOFER, G. et al. Jarosite and hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mossbauer spectrometer. **Science**, v. 306, n. 5702, p. 1740-1745, 2004.
37. KLEIN, Ryan A. et al. Impact of pressure on magnetic order in jarosite. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 38, p. 12001-12009, 2018.
38. CLAASSEN, J. O. et al. Iron precipitation from zinc-rich solutions: defining the Zincor Process. **Hydrometallurgy**, v. 67, n. 1-3, p. 87-108, 2002.
39. YAN, Zhiqiang et al. Decomposition and solid reactions of calcium sulfate doped with SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 113, p. 491-498, 2015.
40. LOVEJOY, Edward R.; HANSON, David R.; HUEY, L. Gregory. Kinetics and products of the gas-phase reaction of SO<sub>3</sub> with water. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 51, p. 19911-19916, 1996.
41. LARSON, Laura J.; KUNO, Mayuso; TAO, Fu-Ming. Hydrolysis of sulfur trioxide to form sulfuric acid in small water clusters. **The Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 20, p. 8830-8838, 2000.
42. STEUDEL, Ralf. Sulfuric acid from sulfur trioxide and water—a surprisingly complex reaction. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 34, n. 12, p. 1313-1315, 1995.
43. IGNATOV, Stanislav K. et al. Ab-initio and DFT Study of the Molecular Mechanisms of SO<sub>3</sub> and SOCl<sub>2</sub> Reactions with water in the Gas Phase. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 16, p. 3642-3649, 2004.

44. AKHMATSKAYA, E. V. et al. Hydrolysis of SO<sub>3</sub> and ClONO<sub>2</sub> in water clusters A combined experimental and theoretical study. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 93, n. 16, p. 2775-2779, 1997.
45. DROUET, Christophe; NAVROTSKY, Alexandra. Synthesis, characterization, and thermochemistry of K-Na-H<sub>3</sub>O jarosites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 11, p. 2063-2076, 2003.
46. FORRAY, Ferenc Lázár et al. Synthesis, characterization and thermochemistry of a Pb-jarosite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, n. 1, p. 215-224, 2010.
47. JOZWIAK, W. K. et al. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. **Applied Catalysis A: General**, v. 326, n. 1, p. 17-27, 2007.
48. KOCK, A. J. H. M.; FORTUIN, H. M.; GEUS, J. W. The reduction behavior of supported iron catalysts in hydrogen or carbon monoxide atmospheres. **Journal of Catalysis**, v. 96, n. 1, p. 261-275, 1985.
49. TAHARI, Maratun Najiha Abu et al. Influence of hydrogen and carbon monoxide on reduction behavior of iron oxide at high temperature: Effect on reduction gas concentrations. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 48, p. 24791-24805, 2021.
50. SPREITZER, Daniel; SCHENK, Johannes. Reduction of iron oxides with hydrogen—a review. **steel research international**, v. 90, n. 10, p. 1900108, 2019.
51. SLAGTERN, Åse et al. Catalytic partial oxidation of methane over Ni-, Co- and Fe-based catalysts. **Catalysis Today**, v. 46, n. 2-3, p. 107-115, 1998.
52. BAOLIN, Hou et al. Study on kinetics of iron oxide reduction by hydrogen. **Chinese journal of chemical engineering**, v. 20, n. 1, p. 10-17, 2012.
53. MUNTEANU, G.; ILIEVA, L.; ANDREEVA, D. Kinetic parameters obtained from TPR data for  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems. **Thermochimica Acta**, v. 291, n. 1-2, p. 171-177, 1997.
54. TAHARI, Maratun Najiha Abu et al. Influence of hydrogen and carbon monoxide on reduction behavior of iron oxide at high temperature: Effect on reduction gas concentrations. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 48, p. 24791-24805, 2021.
55. TIAN, Hongjing et al. Investigation into sulfur release in reductive decomposition of calcium sulfate oxygen carrier by hydrogen and carbon monoxide. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 11, p. 1640-1649, 2010.
56. ZHANG, Xuemei et al. Density functional theory study on the mechanism of calcium sulfate reductive decomposition by methane. **Fuel**, v. 110, p. 204-211, 2013.
57. DWYER, D. J.; HARDENBERGH, J. H. The catalytic reduction of carbon monoxide over iron surfaces: a surface science investigation. **Journal of Catalysis**, v. 87, n. 1, p. 66-76, 1984.

58. ZHANG, Ben et al. Characterization of precipitated carbon by XPS and its prevention mechanism of sticking during reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles in the fluidized bed. **ISIJ international**, v. 53, n. 3, p. 411-418, 2013.
59. WINSETT, Jeremy et al. Quantitative determination of magnetite and maghemite in iron oxide nanoparticles using Mössbauer spectroscopy. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 12, p. 1-8, 2019.
60. SHIPILIN, M. A. et al. Mössbauer studies of magnetite nanoparticles. **Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques**, v. 8, n. 3, p. 557-561, 2014.
61. GORSKI, Christopher A.; SCHERER, Michelle M. Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mossbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review. **American Mineralogist**, v. 95, n. 7, p. 1017-1026, 2010.
62. WRIGHT, Jon P.; ATTFIELD, J. Paul; RADAELLI, Paolo G. Charge ordered structure of magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> below the Verwey transition. **Physical Review B**, v. 66, n. 21, p. 214422, 2002.
63. WIDDRAT, Marc et al. Keeping Nanoparticles Fully Functional: Long-Term Storage and Alteration of Magnetite. **ChemPlusChem**, v. 79, n. 8, p. 1225-1233, 2014.
64. KNIEP, B. et al. An in-situ Mössbauer Study of the Formation of Cementite, Fe<sub>3</sub>C. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 629, n. 10, p. 1795-1804, 2003.
65. LIU, Xing-Wu et al. Mössbauer spectroscopy of iron carbides: From prediction to experimental confirmation. **Scientific reports**, v. 6, n. 1, p. 1-10, 2016.
66. KOLEN'KO, Yury V. et al. High-temperature magnetism as a probe for structural and compositional uniformity in ligand-capped magnetite nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 48, p. 28322-28329, 2014.
67. BOER, Harry; DURING, Willem E. Innovation, what innovation? A comparison between product, process and organizational innovation. **International Journal of Technology Management**, v. 22, n. 1-3, p. 83-107, 2001.
68. VASCONCELLOS, Elimar Pires et al. Escalonamento de tecnologias: desenvolvimento de produto e processo do laboratório à escala piloto conectado ao mercado (parte 1). **Química Nova**, v. 44, p. 377-384, 2021.
69. THORPE, Manjusha; RIDGMAN, Tom. Identifying and Sharing the Knowledge Required for Scaling Up Innovative Technologies in the Process Industry. **International Journal of Innovation and Technology Management**, v. 13, n. 06, p. 1750006, 2016.
70. PALCHOUDHURY, Soubantika et al. Enhanced legume root growth with pre-soaking in α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle fertilizer. **RSC advances**, v. 8, n. 43, p. 24075-24083, 2018.
71. FAHAD et al. Efficient mitigation of cadmium and lead toxicity in coriander plant utilizing magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanofertilizer as growth regulator and antimicrobial agent. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, p. 1-12, 2020.

72. SINGH, N. B. et al. Zinc oxide nanoparticles as fertilizer for the germination, growth and metabolism of vegetable crops. **Journal of Nanoengineering and Nanomanufacturing**, v. 3, n. 4, p. 353-364, 2013.
73. CHEN, Lingen; FENG, Huijun; XIE, Zhihui. Generalized thermodynamic optimization for iron and steel production processes: Theoretical exploration and application cases. **Entropy**, v. 18, n. 10, p. 353, 2016.
74. BHASKAR, Abhinav; ASSADI, Mohsen; NIKPEY SOMEHSARAEI, Homam. Decarbonization of the iron and steel industry with direct reduction of iron ore with green hydrogen. **Energies**, v. 13, n. 3, p. 758, 2020.
75. YELLISHETTY, Mohan; RANJITH, P. G.; THARUMARAJAH, A. Iron ore and steel production trends and material flows in the world: Is this really sustainable?. **Resources, conservation and recycling**, v. 54, n. 12, p. 1084-1094, 2010.