

Produção de ferrita de cálcio a partir de rejeito de mineração e casca de ovo para adsorção de corantes em efluentes

Luana P. da Silva (IC)¹, Ana Júlia B. Dias (IC)¹, João Guilherme A. Botti (IC)¹, Jane S. de Medeiros (PQ)¹,
Cristiane P. C. Ferreira (PG)¹, Maria de Fátima F. Lelis* (PQ)¹

¹ Universidade Federal do Espírito Santo - Campus Goiabeiras

Resumo: A ferrita de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) foi produzida a partir da mistura de casca de ovo calcinada e rejeito de mineração de ferro. A mistura submetida à calcinação e o material resultante foi caracterizado por difração de Raios X, indicando a presença da ferrita, de quartzo e de resíduos da síntese, atribuídos à ausência de lavagem. Os ensaios de adsorção do corante azul de metileno e a análise UV-Vis confirmaram a eficiência do material adsorvente, apresentando um bom desempenho na adsorção do corante em solução.

Palavras-chave: Rejeito, casca de ovo, ferrita de cálcio, reciclagem, adsorção.

Introdução

O Brasil é um dos principais produtores de minério de ferro do mundo, e a geração de resíduos proveniente desta prática, representa elevado risco ambiental (Araújo et al., 2020). Os resíduos sólidos gerados em maior volume são os estéreis, sem valor econômico, e os rejeitos do beneficiamento do minério (Braga; Ribeiro, 2022) na forma de lamas e polpas, rico em sílica e metais tóxicos, armazenados em barragens. A área de impactos ambientais pode ocorrer a distâncias variáveis do entorno da mineração, sendo um equívoco comparar a área ocupada pela atividade e o alcance de seus impactos, que podem ser interestaduais e intermunicipais (Braga; Ribeiro, 2022).

Um dos principais desafios da mineração de ferro é a necessidade de redução de resíduos enviados a barragens de rejeitos, no aproveitamento e a otimização dos recursos naturais. Uma proposta envolve a produção de ferrita de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$), um adsorvente de corantes em meio aquoso, a partir de rejeito de minério de ferro e casca de ovo calcinada (adaptada de Araújo et al., 2020). A casca de ovo, composta principalmente por carbonato de cálcio (CaCO_3) (Vieira et al., 2017), ao ser calcinada, gera óxido de cálcio (CaO), que reage com o óxido de ferro para formar a ferrita.

Levando em consideração sua cristalografia, as ferritas são divididas em quatro grupos, sendo eles: *Espinélio*, *Magnetoplumbita*, *Granadas* e *Perovskita* (Amorim, 2011). A ferrita de cálcio se encaixa no grupo derivado das Perovskitas cúbicas, mas pela sua estrutura cristalina ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) pertence ao tipo *Brownmillerita* sem falha de oxigênio.

A ferrita de cálcio apresenta propriedade adsortiva, concentrando substâncias em sua superfície sólida (Almeida, 2016). A adsorção varia conforme temperatura, natureza da substância, estado do adsorvente e concentração. Pode ocorrer por quimissorção (química) ou fisissorção (física) (Almeida, 2016). O azul de metileno é um corante catiônico solúvel em água, que não se decompõe em meio ácido e adere a superfícies eletricamente carregadas. Diante disso, o objetivo foi produzir ferrita de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) a partir de casca de ovo calcinada e rejeito de minério de ferro, visando seu uso como adsorvente de poluentes em água.

Metodologia

Preparo da amostra

O preparo da ferrita iniciou-se com a coleta e trituração das cascas de ovo seguido de calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h30 para obtenção de CaO. O material calcinado foi misturado ao rejeito de minério na proporção de 10% m/m, com adição de ácido clorídrico diluído (36% m/m) e aquecimento a $90\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 1h. Em seguida, a mistura foi mantida em repouso por 24h, sem aquecimento. A mistura foi calcinada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h. Após o resfriamento, a ferrita foi pulverizada em grau de ágata para reduzir a granulometria.

A amostra de rejeito de mineração de ferro foi coletada em um aterro de empilhamento da Fazenda Floresta, onde mantém-se o material dragado da Usina Hidrelétrica Risoleta Neves (Candongá) – MG, após o rompimento da barragem de “Fundão” no subdistrito de Bento Rodrigues. A coleta foi feita seguindo a norma ABNT NBR 10007:2004 para amostragem de resíduos sólidos. Em seguida, passada por peneiras de diâmetro de malha de 2,00 mm - ASTM 200 mesh/Tyler para obtenção de uma amostra de granulometria mais fina e uniforme.

Para a caracterização da ferrita obtida, foi realizada a análise de difração de Raios X (DRX) da ferrita, usando um difratômetro D8 Discover (Bruker, EUA), com radiação, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406$), com taxa de varredura de $1,0^\circ \text{ min}^{-1}$, com ângulo 2θ no intervalo de 10° e 90° .

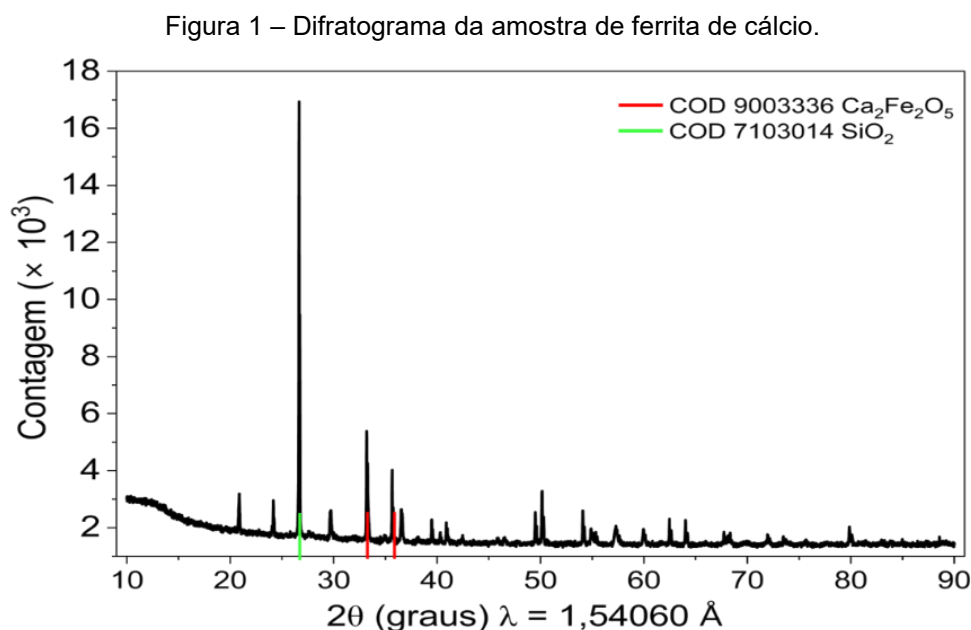
Ensaio de adsorção

Para avaliar a eficiência de adsorção da ferrita de cálcio, foi preparada uma solução de azul de metileno na concentração de 1000mg/L, e efetuada as devidas diluições para a obtenção de soluções de azul de metileno em cinco concentrações diferentes, denominadas A1, A2, A3, A4 e A5 de concentração 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L, respectivamente.

A adsorção do corante azul de metileno utilizando a ferrita sintetizada como adsorvente foi avaliada empregando 10,0mL das soluções preparadas e adição de 100mg da ferrita em cada amostra. O sistema foi colocado em repouso por 24h, observando-se a translucidez crescente devido à adsorção. Após este período, as amostras foram filtradas. O sólido filtrado representa o adsorvente contendo o adsorvato e foi armazenada para devido descarte. O líquido foi analisado por espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) para avaliação da eficiência da adsorção.

Resultados e Discussão

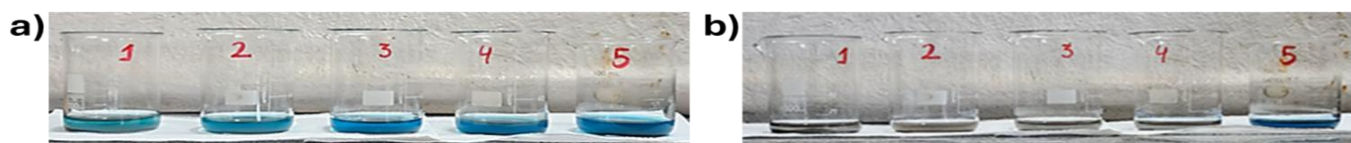
A análise da amostra por difratometria de Raios X (DRX) é apresentada na Figura 1. A caracterização da composição por DRX indica um material com boa cristalinidade, evidenciando picos característicos da Brownmillerita (ferrita), presença de quartzo em $2\theta = 27^\circ$ (COD 7103014) e resíduos da síntese, sugerindo a necessidade de lavagem prévia do material para remoção de impurezas. A fase ferrita $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (COD 9003336) é observada pela presença dos picos em torno de $2\theta = 33^\circ$ e 36° .



Fonte: Próprio autor.

As figuras 2a e 2b apresentam a diferença na coloração das soluções contidas nos béqueres (1 a 5) antes e após a adsorção do azul de metileno pela ferrita. No início, as soluções de azul de metileno foram mantidas em contato com o adsorvente até atingirem o equilíbrio, sob ausência de luz, para avaliação do processo de adsorção (Figura 2a). Após esse período, foi observado o desaparecimento da cor azul nas amostras menos concentradas (amostras 1, 2, 3 e 4) e uma redução gradual da cor na amostra mais concentrada (amostra 5), conforme ilustrado na Figura 2b.

Figura 2 – a) Início do ensaio de adsorção do azul de metileno. b) Após o acompanhamento do ensaio de adsorção do azul de metileno.



Fonte: Próprio autor.

A eficácia do processo de adsorção foi avaliada utilizando o espectrofotômetro UV/Visível, realizando uma leitura no comprimento de onda único de 665 nm (comprimento de absorção máxima do azul de metileno). Analisou-se as cinco soluções, inicialmente preparadas e após o ensaio de adsorção (Tabela 1).

Tabela 1 – Análise por UV/Visível nas soluções iniciais e após os ensaios de adsorção.

Amostra	Absorbância	Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbância	Concentração (mg L ⁻¹)
	inicial	inicial	final	final
A1	0,891	10,781	-0,007	-2,878
A2	1,612	21,749	-0,004	-2,829
A3	2,436	34,291	-0,002	-2,795
A4	2,780	39,519	0,022	-2,423
A5	3,00	52,869	0,517	5,105

Fonte: Próprio autor.

A análise por UV-Vis indicou adsorção eficiente nas amostras A1 a A4, com remoção quase total do corante. Os valores negativos de absorbância observados provavelmente resultam de falhas na correção com o branco, etapa essencial para o ajuste da linha de base do espectrofotômetro. A inadequação dessa correção pode gerar leituras distorcidas, sem relação com a real concentração do analito. Assim, os resultados negativos refletem interferência instrumental, e não falhas no processo de adsorção.

A eficiência de adsorção pode ser calculada pela capacidade máxima de adsorção com base na Equação 1. Caso as leituras espectrais da Tabela 1 refletissem de forma correta a concentração de equilíbrio das soluções, a Equação 1 poderia ser aplicada diretamente para quantificar a eficiência de adsorção máxima da ferrita sintetizada para cada uma das cinco amostras.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

onde C_0 (mg L⁻¹) é a concentração inicial e C_e (mg L⁻¹) a concentração de equilíbrio da solução de azul de metileno.

Considerações Finais

Diante dos resultados apresentados nesse trabalho, foi possível a obtenção de ferrita de cálcio, produzida a partir de materiais reciclados como casca de ovo e rejeito de minério de ferro, para atuar como material adsorvente de corantes em efluentes. Avaliando o processo de ensaio de adsorção, observa-se que a ferrita de cálcio apresentou uma boa eficiência na adsorção do corante azul de metileno em solução aquosa. É importante ressaltar que o material ainda é preliminar e mais amostras serão produzidas utilizando esta metodologia a fim de caracterizar de modo mais assertivo a ferrita de cálcio. Assim, podemos concluir que a utilização do rejeito de mineração de ferro e casca de ovo se apresenta como uma estratégia eficaz para reduzir os impactos ambientais, e contribuir para a promoção da economia circular, garantindo a sustentabilidade ambiental.

Agradecimentos

Os autores expressam seus agradecimentos ao Laboratório de Difração de Raios X (LDX-CCE) pelas análises de DRX realizadas, conforme Acordo de Cooperação Técnica nº CT-Infra 01/2007-FINEP 0202/08, bem como ao Departamento de Química/CCE/Ufes pelo suporte fornecido para a execução deste trabalho. Também agradecem a todas as pessoas que contribuíram para o desenvolvimento das atividades na disciplina de Tratamento de Resíduos em Meio Ambiente, ministrada pela Professora Maria de Fátima Fontes Lelis.

Referências

- ARAÚJO, M. H. P.; ARDISSON, J. D.; KROHLING, A. C.; LAGO, R. M.; GUIMARÃES JÚNIOR, W.; TRISTÃO, J. C. Calcium ferrites for phosphate adsorption and recovery from wastewater. **Rsc Advances**, v. 14, n. 3, p. 1612-1624, 2024.
- BRAGA, R. F.; RIBEIRO, J. C. J. Alternativas para disposição de rejeitos de mineração face às catástrofes com barragens. **Revista de Direito e Sustentabilidade**, v. 8, n. 1, p. 94-99, 2022.
- VIEIRA, L. A. F.; PINHO, M. D.; PINHEIRO, I. P.; SILVA, S. N. da. Obtenção de óxido de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1159-1166, 22 set. 2017.
- AMORIM, B. F. **Síntese e caracterização estrutural e magnética da ferrita de cálcio**. 2011. 84 f. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada; Astrofísica e Cosmologia; Física da Ionosfera) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- ALMEIDA, T. S. **Remoção de azul de metileno utilizando um compósito magnético**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, maio de 2016.