



Materiais Carbonáceos à base de Rejeito da Flotação Catiônica Reversa do Minério de Ferro para Tratamento de Contaminantes Emergentes

João P. T. Silva (G)^{1*}, Luzia Sergina de França Neta (PQ)¹, Ângela M. Ferreira (PQ)¹, Raquel V. Mambrini (PQ)¹.

¹ Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), Departamento de Química, Belo Horizonte, MG, Brasil. E-mail: joaopaulo.tavares@outlook.com.br

RESUMO

Este trabalho investigou a valorização de rejeitos da flotação catiônica reversa do minério de ferro para produção de materiais carbonáceos aplicáveis na remoção de contaminantes emergentes. Os materiais foram obtidos por pirólise (800 °C, 3 h, em atmosfera de N₂) de rejeitos enriquecidos com amido (50% e 75%, m/m), visando maior teor de carbono. A caracterização por TGA/DTA, DRX e Raman confirmou a formação de uma matriz carbonácea porosa e com fases minerais como quartzo e magnetita. A capacidade de adsorção foi avaliada com fármacos modelo (diclofenaco, ciprofloxacina e norfloxacina, 50 mg L⁻¹). O material com 75% de amido (AFR@C75) apresentou melhor desempenho, removendo 79% de diclofenaco, 75% de ciprofloxacina e 63% de norfloxacina em 180 min. Os resultados mostram o potencial de adsorventes sustentáveis derivados de rejeitos para o tratamento de contaminantes e gestão ambiental.

Palavras-chave: Rejeitos de mineração; materiais carbonáceos; Adsorção; Remoção de Contaminantes emergentes.

Introdução

A crescente geração de rejeitos de mineração e o alto consumo de água nos processos de flotação comprometem a eficiência do reaproveitamento industrial. Na flotação catiônica reversa do minério de ferro, processo mais utilizado notadamente pela sua elevada eficiência e pela viabilidade econômica, reagentes como eteramina, amido e cal permanecem nas correntes líquidas e sólidas, reduzindo a qualidade da água recirculada e a eficiência da separação mineral (1). Nesse contexto, a valorização de rejeitos de mineração, ricos em óxidos de ferro e compostos orgânicos como o amido, por meio da pirólise, constitui uma estratégia promissora para a obtenção de materiais carbonáceos com propriedades adsorptivas e catalíticas, aplicáveis ao tratamento ambiental (2). Esses materiais mostram-se eficazes na remoção de contaminantes emergentes — substâncias naturais ou sintéticas, como fármacos e agrotóxicos, que, mesmo em baixas concentrações, apresentam toxicidade significativa e são pouco removidos por processos convencionais, tornando-se um desafio para a gestão da qualidade da água (3).

Experimental

Foram coletados sólidos suspensos representativos do processo de flotação catiônica reversa do minério de ferro e a água filtrada do resíduo (AFR) foi filtrada para separação dos sólidos suspensos, os quais foram secos a 120 °C por 24 horas. O sólido seco foi então misturado com amido (0, 50 e 75% m/m), resultando nos materiais AFR@C, AFR@C50 e AFR@C75, respectivamente. A mistura foi então submetida à pirólise a 800 °C por 3 horas, sob atmosfera de nitrogênio, promovendo a decomposição de compostos orgânicos e a formação de estruturas porosas de carbono. Os materiais foram

caracterizados por DRX, TGA, DTA e RAMAN. Os materiais foram testados em ensaios de adsorção com soluções aquosas de contaminantes emergente, como o Diclofenaco (DCF) 50 mg L⁻¹, e o melhor material foi testado também com Ciprofloxacina (CIPRO) e Norfloxacina (NOR) (50 mg L⁻¹). Em cada experimento, 30 mg do material carbonáceo foram adicionados a 10 mL da solução contaminante. A cinética de adsorção foi monitorada por espectrofotometria UV-Vis nos tempos de 0, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos, sendo a quantificação dos fármacos realizada por absorbância, com base em curvas de calibração adequadas.

Resultados e Discussão

Durante o processo de pirólise o carbono foi depositado e as fases de ferro reduzidas, gerando um material magnético com carbono. A análise termogravimétrica (TG) (Figura 1) demonstrou que o comportamento térmico dos materiais é diretamente influenciado pelo teor de amido na síntese.

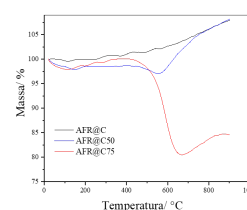


Figura 1. Análise TGA dos materiais sintetizados.

Para o material AFR@C, observa-se um aumento de massa acima de 500 °C, indicando oxidação de óxidos metálicos do rejeito, sem perda de carbono observada. A amostra AFR@C50 exibe um perfil intermediário, com perda de massa entre 400-600 °C devido à

combustão de carbono amorfo, e um pequeno ganho de massa sobreposto, associado à oxidação de minerais metálicos. Em contraste, o AFR@C75 demonstra a maior perda de massa total, 17%, na faixa de 400 a 650 °C, resultado do alto conteúdo de carbono.

Os espectros Raman obtidos (Figura 2a) apresentam as bandas D (1350 cm^{-1}) e G (1580 cm^{-1}), que são características de materiais carbonáceos, nos materiais AFR@C50 e AFR@C75. A banda G, localizada em aproximadamente 1580 cm^{-1} , está associada às vibrações de carbono grafitico (sp^2), indicando a presença de estruturas de anéis de carbono ordenadas. Por outro lado, a banda D, observada em cerca de 1350 cm^{-1} , reflete a presença de defeitos e desordem na rede cristalina do carbono. Conforme ilustrado na Figura 2a, os materiais AFR@C50 e AFR@C75 exibem uma predominância de carbono amorfo e baixo grau de grafitação em todas as amostras. Enquanto a amostra AFR@C75 apresenta um leve aumento na intensidade relativa da banda G, sugerindo uma estrutura ligeiramente mais ordenada, possivelmente devido à menor quantidade de carbono desordenado da pirólise do amido.

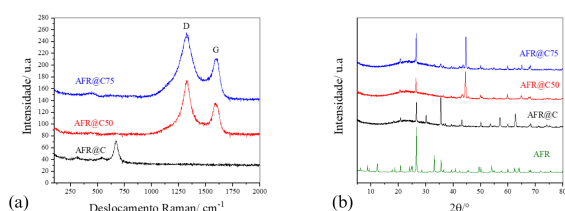


Figura 2. (a) Espectros Raman e (b) DRX para os materiais.

A análise de DRX (Figura 2b) revelou a presença de fases cristalinas associadas ao rejeito, atribuídas ao quartzo (SiO_2) e aos óxidos de ferro, como magnetita/maghemita ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Não foram observados picos característicos do carbono. Assim, as fases cristalinas do rejeito são preservadas mesmo após o tratamento térmico, enquanto a matriz carbonácea continua desordenada.

As amostras foram avaliadas quanto à capacidade de adsorção do fármaco DCF, utilizado como contaminante modelo. Inicialmente, foram realizados ensaios cinéticos para todas as amostras, cujos resultados mostraram que o material AFR@C75 apresentou o maior percentual de remoção de DCF atingindo 80% (Figura 3a). Esse desempenho superior pode estar associado ao maior grau de ordenamento estrutural do carbono e ao maior teor de carbono.

Dado esse resultado promissor frente ao DCF, o material AFR@C75 foi selecionado para estudos adicionais, com o objetivo de avaliar sua versatilidade na adsorção de outros fármacos. Foram então conduzidos novos testes utilizando CIPRO e NOR.

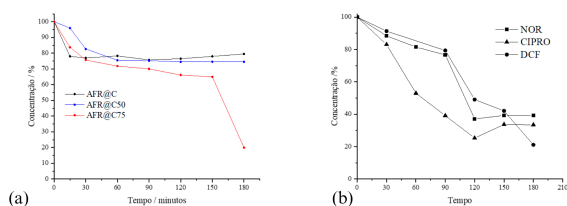


Figura 3. Cinética de adsorção de (a) DCF na presença dos materiais, e (b) DCF, CIPRO e NOR para o AFR@C75.

Os resultados da adsorção dos contaminantes (Figura 3b) demonstram uma acentuada redução, 79%, na concentração de DCF. Para a CIPRO revelou-se um perfil de remoção mais gradual com o tempo, alcançando 75%. Enquanto a NOR apresentou uma remoção de 63%.

Frente aos resultados promissores de remoção do DCF em comparação aos outros fármacos foram feitos testes com diferentes massas do AFR@C75 (15, 30 e 60 mg). Em seguida, avaliou-se o desempenho da massa mais eficiente em diferentes valores de pH (2, 4, 6, 8, 10 e 12), sendo o pH 6 correspondente ao valor inicial do meio reacional. Os resultados estão apresentados na Figura 4.

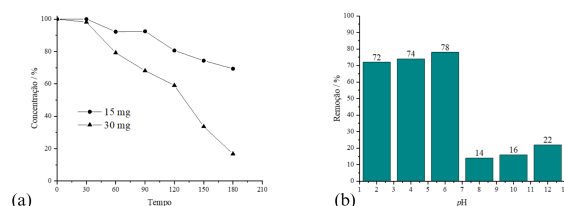


Figura 4. (a) Efeito da variação de massa do adsorvente na cinética de adsorção e (b) influência do pH na remoção de DCF.

A Figura 4a apresenta a variação da concentração de DCF ao longo do tempo para diferentes massas do adsorvente AFR@C75, em 15 mg a concentração de DCF diminui 30%, enquanto para 30 mg pode-se notar uma remoção de 80%. Como perspectiva futura serão feitos testes utilizando 60 mg de material para adsorção de DCF. Os resultados da Figura 4b indicam que a remoção de DCF é mais eficiente em condições de pH abaixo de 7, em meio ácido, com os maiores percentuais de remoção, à medida que o pH aumenta para valores alcalinos, a eficiência de remoção do DCF diminui drasticamente, atingindo percentuais de remoção significativamente menores. A redução da remoção em pHs mais altos sugere que, em condições alcalinas, a interação entre o DCF e os sítios ativos do AFR@C75 é menos favorável. O pH 6, que é o pH do meio inicial, ainda demonstra uma boa capacidade de remoção, o que é um resultado promissor para aplicações práticas.

Conclusões

Em suma, a pirólise de rejeitos da flotação catiônica reversa do minério de ferro, com a adição de 75% de amido, resultou na obtenção de um material carbonáceo híbrido, composto por carbono amorfo e óxidos de ferro. As análises de TGA/DTA, FTIR e DRX corroboraram a formação e a composição desse material. O material AFR@C75 demonstrou notável eficiência na remoção de fármacos modelo, alcançando até 79% de remoção em 180 minutos. Esses resultados evidenciam o sucesso da estratégia de transformar resíduos minerais em adsorventes eficazes para o tratamento de águas contaminadas por fármacos, reforçando o potencial de valorização de rejeitos industriais na busca por soluções inovadoras para desafios ambientais.

Agradecimentos

CEFET-MG, GCPT, FAPEMIG, CNPq e CAPES

Referências

1. K. Witecki *et al.*, *J. Water Process Eng.* **2022**, 45, 102509.
2. L. Gao *et al.*, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2022**, 29, 31567 – 31576.
3. A. S. B. Cartaxo *et al.*, *Braz. J. Dev.* **2020**, 6, 61814 – 61827.