

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Jhannes Amaral Soares Toledo

**Estudo das propriedades espectroscópicas, estruturais e térmicas da jarosita
proveniente de subprodutos da mineração de zinco**

Juiz de Fora

2024

Jhannes Amaral Soares Toledo

**Estudo das propriedades espectroscópicas, estruturais e térmicas da jarosita
proveniente de subprodutos da mineração de zinco**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Ciência dos Materiais

Orientadora: Profa. Dra. Zélia Maria Da Costa Ludwig

Juiz de Fora

2024

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Toledo, Jhonnes Amaral Soares .

Estudo das propriedades espectroscópicas, estruturais e térmicas da jarosita proveniente de subprodutos da mineração de zinco / Jhonnes Amaral Soares Toledo. -- 2024.

148 p. : il.

Orientadora: Zélia Maria Da Costa Ludwig

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2024.

1. Mineração. 2. Zinco. 3. Jarosita. 4. Espectroscopia. 5. Tratamento Térmico. I. Ludwig, Zélia Maria Da Costa, orient. II. Título.

Jhannes Amaral Soares Toledo

Estudo das propriedades espectroscópicas, estruturais e térmicas da jarosita proveniente de subprodutos da mineração de zinco

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física.

Aprovada em 25 de setembro de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Zélia Maria Da Costa Ludwig - Orientadora

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Antonio Carlos Fontes dos Santos

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Profa. Dra. Maria Teresa Gomes Barbosa

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 25/10/2024.



Documento assinado eletronicamente por **Zelia Maria da Costa Ludwig, Membro**, em 25/10/2024, às 12:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Carlos Fontes dos Santos, Usuário Externo**, em 30/10/2024, às 10:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Teresa Gomes Barbosa, Professor(a)**, em 02/11/2024, às 14:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **2062297** e o código CRC **OCDA9697**.

Dedico este trabalho com profunda gratidão a todos que acreditaram em mim, servindo como fonte constante de inspiração e apoio, contribuindo para que eu pudesse superar desafios e alcançar mais um marco significativo em minha jornada acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero expressar minha gratidão aos meus familiares por todo o apoio e estímulo ao longo deste percurso. Agradeço especialmente à minha mãe, Terezinha, e ao meu pai, Geraldo, por terem proporcionado a oportunidade de realizar uma pós-graduação, realizando um dos grandes sonhos da minha vida.

Quero expressar minha profunda gratidão à professora Zélia Maria da Costa Ludwig por ter aceitado o desafio de me acolher em seu laboratório. Desde os tempos da graduação, ajudando com ajustes de matrícula, e agora mais uma vez foi crucial para que eu concluísse o mestrado. Sem sua presença, certamente não teria conseguido finalizar essa etapa ou, talvez, teria desistido (apesar de ser difícil, porque *'money'*, que é *'good'* nós não *'have'*). Obrigado por me acolher no laboratório e grupo, pelos presentes, lembranças e ensinamentos!

Ao Grupo de Síntese e Caracterização de Materiais Nanoestruturados da UFJF, sob a coordenação da professora Zélia Maria Da Costa Ludwig e do professor Valdemir Eneias Ludwig, por abrir as portas do laboratório e por proporcionar um ambiente com pessoas excepcionais, possibilitando a realização do meu trabalho de pesquisa. Além disso, agradeço o suporte oferecido, incluindo a disponibilização dos equipamentos necessários para realização de medidas e tratamento de amostras.

Aos amigos que conheci ao entrar no programa de pós-graduação, que além de dividir sala, pude compartilhar experiências, momentos, fofocas e grande parte desta trajetória. Agradeço imensamente a cada um de vocês: Alan, Alessandro, André, Antonio, Anna Luísa, Andrezza, Benny, Diego, Felipe, Gabriel, Henrique, Ilza, Isaac Santence (valeu demais, rs), Marina, Marlon (o Karateka), Rodrigo, Victor Hugo, Vinicius, Yuri.

Aos meus amigos que, embora não tenham estado presentes na rotina do mestrado, estiveram sempre ao meu lado, oferecendo conselhos, apoio, momentos de bebedeira entre outros, pois são tantas histórias que caberiam num livro. Esses amigos são verdadeiros companheiros de longa data, parceiros de todas as horas. Agradeço imensamente: Davi, Gabriel, Guilherme, Henrique, Jean, Jefim, João Vitor (Bené), João Vitor (Sarapó), Jonas, Patrick, Paulo Henrique, Pedro Henrique, Ramon, Vanessa, Victor, Vitor.

Aos amigos Anna Luísa, Bismark e Victor Hugo por terem dedicado parte do seu tempo e contribuído para a realização das medidas. Sua ajuda foi valiosa e fundamental para esse processo.

Aos professores Dra. Celly Mieko Shinohara Izumi e Dr. Alexandre Cuin por me receberem nos Laboratórios de Espectroscopia Vibracional e Difração de Raios-X, respectivamente, do departamento de Química da UFJF. Com generosidade, disponibilizaram parte do seu tempo e compartilharam conhecimentos valiosos, possibilitando medições essenciais para este trabalho. Com a ajuda de vocês, pude dar mais um passo em minha jornada acadêmica. O meu mais sincero obrigado!

Ao Programa de Pós-Graduação em Física, bem como aos professores coordenadores Dr. Maikel Yusat Ballester Furones e Dr. Welber Gianini Quirino, e aos secretários Sr. Domingos e Gustavo, meu agradecimento por todo o apoio e assistência oferecidos ao longo desta trajetória.

Ao Laboratório Multiusuário de Bioprodutos e Bioprocessos (CENTRALBIO), localizado na Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) que me permitiu realizar medidas que foram importantes para conclusão desse trabalho.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica, junto ao Sr. Pedro Loureiro, pela enorme ajuda e atenção que me ofereceu em momentos de aperto na hora das realizações das medidas que faltam para concluir este estudo.

Às agências de fomento à pesquisa CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro concedido, o qual foi fundamental para realização este trabalho.

À UFJF, meu profundo agradecimento pelo suporte oferecido, pela oportunidade de cursar uma pós-graduação em uma das mais conceituadas universidades do país.

“Valeu a pena? Tudo vale a pena se a alma não é pequena.”
(Pessoa, Fernando., 1934, p. 64).

RESUMO

As atividades de mineração desempenham um papel crucial na economia, mas frequentemente apresentam desafios ambientais significativos, incluindo incidentes como rompimentos de barragens e o descarte inadequado de resíduos. No processo de purificação do zinco, uma série de subprodutos residuais são geradas, sendo a jarosita o principal resíduo resultante desse procedimento. Estes resíduos, contendo jarosita, muitas vezes carregam consigo altas concentrações de metais pesados, representando um potencial impacto ambiental e ecológico. A metodologia empregada neste trabalho envolveu a análise de amostras de jarosita recebidas da empresa Nexa, amostras essas que primeiramente receberam tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. A análise térmica foi aplicada para monitorar as mudanças nas propriedades térmicas durante esse tratamento. Outras técnicas de caracterização como Difração de Raios – X (DRX), espectroscopia vibracional (Raman e Infravermelho), Análise Termogravimétrica (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram utilizadas para determinar a estrutura cristalina, os parâmetros cristalográficos, a disposição atômica, os grupos funcionais, as ligações químicas, a morfologia e a estrutura superficial da jarosita. Os resultados obtidos mostraram modificações significativas na estrutura da jarosita após passarem por tratamentos térmicos, evidenciando mudanças na tonalidade e na cor do material. Essas transformações indicam um potencial de melhoria nas propriedades da jarosita, tornando-a um candidato promissor para aplicações específicas, como seu uso na criação de pigmentos de tintas. Os resultados obtidos a partir deste estudo contribuiu para um entendimento mais profundo das propriedades da jarosita e a identificação de possíveis aplicações e valorização desse resíduo. Os resultados apresentados apontam uma possível potencialidade para a utilização sustentável desse material, visando reduzir impactos ambientais gerados por resíduos provenientes de mineração.

Palavras-chave: mineração, zinco, jarosita, espectroscopia, tratamento térmico.

ABSTRACT

Mining activities play a crucial role in the economy but often pose significant environmental challenges, including incidents such as dam failures and improper waste disposal. In the zinc purification process, a series of residual byproducts are generated, with jarosite being the main residue resulting from this procedure. These jarosite-containing residues often carry high concentrations of toxic metals, representing a potential environmental and ecological impact. The methodology employed in this work involved the analysis of jarosite samples received from the company Nexa, which were first subjected to thermal treatments at different temperatures. Thermal analysis was applied to monitor changes in thermal properties during this treatment. Other characterization techniques such as X-ray Diffraction (XRD), vibrational spectroscopy (Raman and Infrared), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Thermal Analysis (DTA), and Scanning Electron Microscopy (SEM) were used to determine the crystal structure, crystallographic parameters, atomic arrangement, functional groups, chemical bonds, morphology, and surface structure of jarosite. The results obtained showed significant modifications in the structure of jarosite after undergoing thermal treatments, evidencing changes in the material's hue and color. These transformations indicate a potential for improving the properties of jarosite, making it a promising candidate for specific applications, such as its use in creating paint pigments. The results obtained from this study contributed to a deeper understanding of the properties of jarosite and the identification of possible applications and valorization of this residue. The presented results point to a possible potential for the sustainable use of this material, aiming to reduce environmental impacts generated by mining waste.

Keywords: mining, zinc, jarosite, thermal treatment, spectroscopy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | | |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.1 | – Diagrama geral do método eletrolítico RLE para extração de zinco e precipitação da jarosita | 28 |
| Figura 2.2 | – Representação da estrutura cristalina da jarosita de amônio nos eixos: (a) a e (b) c | 34 |
| Figura 3.1 | – Esquema de um sistema com dois níveis de energia quantizados | 41 |
| Figura 3.2 | – Sistemas massa – mola: (a) Massa m conectada a uma parede rígida e (b) duas massas distintas conectadas por uma mola | 42 |
| Figura 3.3 | – Tipos de vibrações moleculares | 44 |
| Figura 3.4 | – Diagrama dos níveis de energia do espalhamento <i>Rayleigh</i> e Raman | 46 |
| Figura 3.5 | – Esquema de um espectrômetro micro-Raman onde a iluminação e a coleta são realizadas através da objetiva do microscópio | 47 |
| Figura 3.6 | – Divisão das regiões do espectro infravermelho e suas sub-regiões | 48 |
| Figura 3.7 | – Representação esquemática de um espectrofotômetro por transformada de Fourier | 49 |
| Figura 3.8 | – Principais configurações experimentais empregadas na aquisição de espectros FTIR | 51 |
| Figura 3.9 | – Esquema básico da absorção de luz por uma amostra | 52 |
| Figura 3.10 | – Representação de uma rede cristalina cúbica: (a) representação de uma célula unitária; (b) rede tridimensional | 53 |
| Figura 3.11 | – Representação esquemática de um cristal | 54 |
| Figura 3.12 | – Representação esquemática das 14 diferentes redes de <i>Bravais</i> | 54 |
| Figura 3.13 | – Principais planos atômicos e seus índices de <i>Miller</i> em uma rede cúbica | 55 |
| Figura 3.14 | – Representação esquemática da lei de <i>Bragg</i> | 56 |
| Figura 3.15 | – Representação esquemática da geometria <i>Bragg-Brentano</i> | 58 |
| Figura 3.16 | – Representação esquemática dos componentes de um Microscópio Eletrônico de Varredura | 59 |
| Figura 3.17 | – Representação esquemática das interações dos elétrons com a matéria | 60 |
| Figura 3.18 | – Esquema do Espectrômetro de Dispersão de Energia | 62 |

| | | |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 3.19 | – Exemplo das curvas TG e DTG utilizando linguagem em <i>Python</i> | 65 |
| Figura 3.20 | – Esquema de um equipamento de análise termogravimétrica | 66 |
| Figura 3.21 | – Exemplo de uma curva de DTA utilizando linguagem em <i>Python</i> | 67 |
| Figura 3.22 | – Esquema de um equipamento de DTA | 68 |
| Figura 4.1 | – Amostras de jarosita: (a) sólidas e (b) trituradas | 69 |
| Figura 5.1 | – Mudança nas cores da jarosita de acordo com tratamento térmico..... | 72 |
| Figura 5.2 | – Deconvolução dos espectros Raman das amostras de jarosita presentes neste estudo | 75 |
| Figura 5.3 | – Espectro Raman da jarosita sem tratamento térmico e suas atribuições | 76 |
| Figura 5.4 | – Espectro Raman da jarosita tratada a 100°C e suas atribuições | 79 |
| Figura 5.5 | – Espectro Raman da jarosita tratada a 200°C e suas atribuições | 79 |
| Figura 5.6 | – Espectro Raman da jarosita tratada a 300°C e suas atribuições | 80 |
| Figura 5.7 | – Espectro Raman da jarosita tratada a 400°C e suas atribuições | 81 |
| Figura 5.8 | – Espectro Raman da jarosita tratada a 500°C e suas atribuições | 84 |
| Figura 5.9 | – Espectro Raman da jarosita tratada a 600°C e suas atribuições | 84 |
| Figura 5.10 | – Espectro Raman da jarosita tratada a 700°C e suas atribuições | 86 |
| Figura 5.11 | – Espectro Raman da jarosita tratada a 800°C e suas atribuições | 87 |
| Figura 5.12 | – Espectro Raman da jarosita tratada a 1000°C e suas atribuições | 88 |
| Figura 5.13 | – Espectro FTIR da jarosita sem tratamento térmico e suas atribuições | 91 |
| Figura 5.14 | – Espectro FTIR da jarosita tratada a 100°C e suas atribuições | 94 |
| Figura 5.15 | – Espectro FTIR da jarosita tratada a 200°C e suas atribuições | 94 |
| Figura 5.16 | – Espectro FTIR da jarosita tratada a 300°C e suas atribuições | 95 |
| Figura 5.17 | – Espectro FTIR da jarosita tratada a 400°C e suas atribuições | 98 |
| Figura 5.18 | – Espectro FTIR da jarosita tratada a 500°C e suas atribuições | 101 |
| Figura 5.19 | – Espectro FTIR da jarosita tratada a 600°C e suas atribuições | 101 |
| Figura 5.20 | – Espectro FTIR da jarosita tratada a 700°C e suas atribuições | 102 |
| Figura 5.21 | – Espectro FTIR da jarosita tratada a 800°C e suas atribuições | 103 |
| Figura 5.22 | – Espectro FTIR da jarosita tratada a 900°C e suas atribuições | 105 |
| Figura 5.23 | – Espectro FTIR da jarosita tratada a 1000°C e suas atribuições | 105 |
| Figura 5.24 | – Difratograma da jarosita sem tratamento térmico e suas fases cristalográficas | 108 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 5.25 – Difratoograma da jarosita tratada a 100°C e suas fases cristalográficas | 110 |
| Figura 5.26 – Difratoograma da jarosita tratada a 200°C e suas fases cristalográficas | 111 |
| Figura 5.27 – Difratoograma da jarosita tratada a 300°C e suas fases cristalográficas | 111 |
| Figura 5.28 – Difratoograma da jarosita tratada a 400°C e suas fases cristalográfica | 112 |
| Figura 5.29 – Difratoograma da jarosita tratada a 500°C e suas fases cristalográficas | 114 |
| Figura 5.30 – Difratoograma da jarosita tratada a 600°C e suas fases cristalográficas | 115 |
| Figura 5.31 – Difratoograma da jarosita tratada a 700°C e suas fases cristalográficas | 116 |
| Figura 5.32 – Difratoograma da jarosita tratada a 800°C e suas fases cristalográficas | 117 |
| Figura 5.33 – Difratoograma da jarosita tratada a 900°C e suas fases cristalográficas | 117 |
| Figura 5.34 – Difratoograma da jarosita tratada a 1000°C e suas fases cristalográficas | 118 |
| Figura 5.35 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita sem tratamento térmico | 121 |
| Figura 5.36 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita tratada a 100°C | 121 |
| Figura 5.37 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita tratada a 200°C | 122 |
| Figura 5.38 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita tratada a 300°C | 122 |
| Figura 5.39 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita tratada a 400°C | 123 |
| Figura 5.40 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita tratada a 500°C | 124 |
| Figura 5.41 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita tratada a 600°C | 124 |
| Figura 5.42 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita tratada a 700°C | 125 |
| Figura 5.43 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita tratada a 800°C | 125 |
| Figura 5.44 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita tratada a 900°C | 126 |
| Figura 5.45 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita tratada a 1000°C | 126 |

| | | | |
|-------------|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 5.46 | – | Porcentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita sem tratamento térmico | 128 |
| Figura 5.47 | – | Porcentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita tratada a 100°C | 129 |
| Figura 5.48 | – | Porcentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita tratada a 200°C | 129 |
| Figura 5.49 | – | Porcentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita tratada a 300°C | 130 |
| Figura 5.50 | – | Porcentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita tratada a 400°C | 130 |
| Figura 5.51 | – | Porcentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita tratada a 500°C | 131 |
| Figura 5.52 | – | Porcentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita tratada a 600°C | 132 |
| Figura 5.53 | – | Porcentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita tratada a 700°C | 132 |
| Figura 5.54 | | Porcentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita tratada a 800°C | 133 |
| Figura 5.55 | | Porcentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita tratada a 900°C | 133 |
| Figura 5.56 | | Porcentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita tratada a 1000°C | 134 |
| Figura 5.57 | | Processo de decomposição térmica da jarosita | 135 |
| Figura 5.58 | | Curvas TG/DTG e DTA da amostra de jarosita | 136 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 2.1 | – Diferentes tipos de jarosita e suas versões sintéticas | 32 |
| Tabela 2.2 | – Parâmetros de rede para jarosita de amônio | 33 |
| Tabela 2.3 | – Diferenças fundamentais entre pigmentos e corantes | 36 |
| Tabela 3.1 | – Comprimento de onda característico para o Cobre | 57 |
| Tabela 3.2 | – Comparação das técnicas de análise térmica utilizadas neste estudo..... | 63 |
| Tabela 3.3 | – Fatores que afetam uma curva TG | 64 |
| Tabela 3.4 | – Fatores que afetam o formato de uma curva DTA | 66 |
| Tabela 5.1 | – Amostras de jarosita com seus códigos de cor em RGB | 73 |
| Tabela 5.2 | – Parâmetros espectrais das bandas Raman da jarosita sem tratamento térmico | 78 |
| Tabela 5.3 | – Parâmetros espectrais das bandas Raman da jarosita após tratamento térmico a 400°C | 83 |
| Tabela 5.4 | – Parâmetros espectrais das bandas Raman da jarosita após tratamento térmico a 1000°C | 89 |
| Tabela 5.5 | – Parâmetros espectrais das bandas de absorção no Infravermelho da jarosita sem tratamento térmico | 93 |
| Tabela 5.6 | – Parâmetros espectrais das bandas de absorção no Infravermelho da jarosita tratada a 400°C | 100 |
| Tabela 5.7 | – Parâmetros espectrais das bandas de absorção no Infravermelho da jarosita tratada a 1000°C | 106 |
| Tabela 5.8 | – Parâmetros Cristalinos da Jarosita sem tratamento térmico | 109 |
| Tabela 5.9 | – Parâmetros cristalinos da jarosita tratada a 400°C | 113 |
| Tabela 5.10 | – Parâmetros cristalinos da jarosita tratada a 900°C | 119 |
| Tabela 5.11 | – Composição elementar (%) da jarosita de amônio | 127 |
| Tabela 5.12 | Composição elementar (%) da magnetita obtida pelo tratamento térmico da jarosita de amônio | 134 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AE | <i>Auger electrons</i> (Elétrons Auger) |
| ATR | <i>Attenuated Total Reflectance</i> (Reflexão Total Atenuada) |
| BSE | <i>Backscattered electrons</i> (Elétrons retroespalhados) |
| CCD | <i>Charge-Coupled Device</i> (Dispositivo de Carga Acoplada) |
| CL | Cátodo luminescente |
| COD | <i>Crystallography Open Database</i> |
| CRT | <i>Cathode Ray Tube</i> (Cátodo de Raios Tubulares) |
| DRX | Difração de Raios-X |
| DTA | <i>Differential Thermal Analysis</i> (Análise Térmica Diferencial) |
| DTG | <i>Derivative Thermogravimetry</i> (Termogravimetria Derivada) |
| EBIC | <i>Electron Beam Induced Current</i> (Corrente Induzida por Feixe de Elétrons) |
| EDS | <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> (Microscopia de Dispersão de Energia) |
| EIA | Estudo de Impacto Ambiental |
| FTIR | <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier) |
| ICSD | <i>Inorganic Crystal Structure Database</i> |
| IV | Infravermelho |
| IVD | Infravermelho Distante |
| IVM | Infravermelho Médio |
| IVP | Infravermelho Próximo |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| RLE | <i>Roasting-Leaching-Electrowinning</i> (Ustulação-Lixiviação-Eletrólise) |
| SE | <i>Secondary electrons</i> (Elétrons secundários) |
| TG | Termogravimetria |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|--------------|---------------------------------------------|
| ν | Frequência |
| c | Velocidade da luz / Concentração da amostra |
| λ | Comprimento de onda |
| $\bar{\nu}$ | Número de onda |
| ΔE | Variação de energia |
| h | Constante de Planck |
| E_1 | Energia no autoestado 1 |
| E_2 | Energia no autoestado 2 |
| \vec{F} | Força |
| k | Constante elástica |
| m | Massa |
| x | Deslocamento |
| \vec{a} | Aceleração |
| x_0 | Amplitude do deslocamento |
| φ | Ângulo de fase |
| \vec{p} | Momento de dipolo induzido |
| α | Polarizabilidade |
| \vec{E} | Campo elétrico |
| E_0 | Amplitude do campo elétrico |
| ν_{rad} | Frequência da radiação incidente |
| t | Tempo |
| ν_{vib} | Frequência vibracional |
| q | Coordenada generalizada |
| q_0 | Amplitude vibracional |
| μ | Momento dipolar intrínseco |
| Q | Carga |
| r | Distância |
| μ_0 | Momento de dipolo permanente |
| δ | Diferença de caminho óptico |
| $I'(\delta)$ | Intensidade do feixe no detector |

| | |
|------------------|----------------------------------------------------|
| $I(\bar{\nu}_0)$ | Intensidade na fonte |
| $B(\bar{\nu})$ | Constante |
| d_p | Profundidade da penetração da radiação |
| n_1 | Índice de refração da amostra |
| n_2 | Índice de refração do elemento de reflexão interna |
| θ | Ângulo de incidência da radiação |
| I | Intensidade do feixe incidente |
| I_0 | Intensidade do feixe transmitido |
| ε | Coefficiente de absorção molecular |
| d | Comprimento da célula / Profundidade |
| $T(\%)$ | Transmissão percentual |
| A | Absorbância |
| \log | Logaritmo |
| Å | Angstrom |
| \vec{R}_n | Combinação linear |
| (hkl) | Índices de <i>Miller</i> |
| d_{hkl} | Distância interplanar |
| n | Ordem de reflexão |
| η | Coefficiente dos elétrons retroespalhados |
| η_{BSE} | Número de elétrons retroespalhados |
| η_B | Número de elétrons incidentes |
| i_B | Corrente do feixe incidente na amostra |
| i_{BSE} | Corrente do elétron retroespalhado |
| Z | Número atômico |
| P | Probabilidade de escape dos elétrons secundários |
| \sim | Aproximadamente |
| T | Temperatura |
| T_i | Temperatura inicial |
| T_f | Temperatura final |
| T_R | Temperatura de referência |
| T_A | Temperatura da amostra |
| ΔT | Diferença de temperatura |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 21 |
| 1.1 | JUSTIFICATIVA | 23 |
| 1.2 | OBJETIVOS | 24 |
| 1.2.1 | Objetivo geral | 24 |
| 1.2.2 | Objetivos específicos | 25 |
| 2 | ZINCO E JAROSITA: EXPLORAÇÃO E FORMAÇÃO | 27 |
| 2.1 | METALURGIA EXTRATIVA DO ZINCO | 27 |
| 2.1.1 | Zinco: Importância, reservas, geologia e mineralogia | 27 |
| 2.1.2 | Processo hidrometalúrgico | 27 |
| 2.2 | JAROSITA: FORMAÇÃO, ESTRUTURA E CARACTERÍSTICAS | 31 |
| 2.2.1 | Formação e características da jarosita | 31 |
| 2.2.2 | Estrutura cristalina da jarosita | 33 |
| 2.3 | IMPACTOS AMBIENTAIS RELACIONADOS AO DESCARTE DA JAROSITA | 34 |
| 2.4 | POTENCIAIS APLICAÇÕES DO RESÍDUO JAROSITA | 35 |
| 2.4.1 | Pigmentos | 36 |
| 2.4.2 | Aplicação da jarosita em pigmentos | 38 |
| 3 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 40 |
| 3.1 | ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL | 40 |
| 3.2 | ESPALHAMENTO RAMAN | 44 |
| 3.3 | ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) | 48 |
| 3.4 | DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX) | 52 |
| 3.5 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) | 59 |
| 3.6 | ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS) | 62 |
| 3.7 | ANÁLISE TÉRMICA | 63 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 69 |
| 4.1 | JAROSITA | 69 |
| 4.2 | TRATAMENTO TÉRMICO | 79 |
| 4.3 | ESPECTROSCOPIA RAMAN | 70 |
| 4.4 | ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) | 70 |

| | | |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.5 | DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX) | 70 |
| 4.6 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) | 71 |
| 4.7 | ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS) | 71 |
| 4.8 | ANÁLISE TÉRMICA | 72 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 72 |
| 5.1 | TRATAMENTO TÉRMICO | 72 |
| 5.2 | ESPECTROSCOPIA RAMAN | 73 |
| 5.3 | ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) | 90 |
| 5.4 | DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX) | 107 |
| 5.5 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) | 120 |
| 5.6 | ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS) | 127 |
| 5.7 | ANÁLISE TÉRMICA | 135 |
| 6 | CONCLUSÃO | 139 |
| | REFERÊNCIAS | 141 |

1 INTRODUÇÃO

O zinco é um metal amplamente utilizado em vários setores, como a construção civil, a indústria automotiva, a fabricação de armamentos e eletrodomésticos, sendo sua principal aplicação na galvanização (Guimarães, 2005). Além disso, o zinco em forma de óxido e pó é empregado em produtos químicos, cosméticos, borrachas, explosivos, tintas e papel (Lima; Sobral; Oliveira, 2016). Esse elemento ocupa a quarta posição dentre os metais de maior produção mundial, tendo um aumento significativo em sua demanda ao longo dos anos devido à sua ampla utilização em diversos segmentos industriais (Yoshida, 2012; Li et al., 2017).

O processo mais comum na produção de zinco é por meio da rota hidrometalúrgica, que corresponde cerca de 87% da produção desse metal. O processo conhecido como RLE (*Roasting-Leaching-Electrowinning*) é a principal técnica utilizada nessa rota, sendo responsável por aproximadamente 72% da produção global (Gonçalves, 2020). Esse processo envolve a queima do concentrado de sulfeto de zinco, seguida por uma lixiviação em condições atmosféricas, remoção de impurezas e deposição eletrolítica do metal. Uma das principais vantagens desse método é a obtenção de zinco com alto grau de pureza (Mahon, 2016).

Para assegurar a pureza do licor resultante da lixiviação, é essencial remover o ferro e outros elementos que coprecipitam com ele (Mahon, 2016). Uma das formas é através do método da precipitação da jarosita ($(Na/NH_4)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$), sendo este o principal resíduo metalúrgico gerado durante a extração de zinco. Nesse processo de purificação, o ferro dissolvido na forma de ferritas é precipitado, originando cristais pertencentes ao grupo de compostos de jarosita e carregando consigo outras impurezas (Pappu; Saxena; Asolekar, 2006).

O processo da jarosita é considerado o mais rentável para a remoção do ferro, apesar de gerar uma maior quantidade de resíduos (Sinclair, 2005). Dentro desse contexto, as jarositas de sódio e amônio são mais comumente usadas por apresentarem uma viabilidade econômica mais favorável (Dutrizac; Jambor, 2000; Eftekhari et al., 2020).

O estudo da jarosita tem se consolidado como uma área de crescente interesse científico, dado seu papel crucial em processos geológicos, ambientais e industriais, particularmente na hidrometalurgia de metais como o zinco. Pesquisas recentes têm se concentrado em diversas abordagens, incluindo a síntese, a caracterização

estrutural e as propriedades termoquímicas da jarosita e suas variantes. (Xu et al., 2009; Wills et al., 2000; Cruells; Roca, 2022).

Embora tenham sido realizados vários estudos sobre a caracterização e as propriedades da jarosita, ainda existem algumas lacunas a serem preenchidas. A compreensão dos mecanismos de formação, estabilidade e reatividade em diversos ambientes ainda é limitada. A busca por novas aplicações da jarosita como matéria-prima na produção de novos materiais requer investigações minuciosas sobre a sua estrutura cristalina e suas propriedades eletrônicas (Frost et al., 2006; Eftekhari et al., 2020).

Além disso, é um desafio urgente avaliar os riscos ambientais relacionados à disposição inadequada dos resíduos de jarosita e desenvolver tecnologias para tratar e remediar esse resíduo. Essas questões motivaram este estudo que visa sugerir uma possível aplicação da jarosita como pigmento em tintas (Kerolli-Mustafa; Ćurković, 2016).

A abordagem utilizada nesta pesquisa envolve submeter as amostras de jarosita a diferentes tratamentos térmicos, variando as temperaturas de 100°C a 1000°C. Após esses procedimentos, as amostras foram analisadas por diversas técnicas para avaliar suas características e identificar a faixa ideal de temperatura na qual a jarosita se torna mais adequada para ser utilizada como pigmento.

A caracterização realizada por meio de técnicas como espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho (IV), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), Análises Termogravimétricas (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) revelou informações importantes sobre a composição química, estrutura cristalina e estabilidade térmica da jarosita.

Os resultados encontrados mostraram que a estrutura cristalina da jarosita permaneceu estável após o tratamento térmico em uma temperatura específica. Durante esse processo de tratamento térmico houve mudanças de fase resultando na formação de hematita e conferindo ao material um novo visual avermelhado. Os produtos gerados têm um tamanho de partículas adequado para serem usados como pigmentos e destacam o potencial da jarosita como matéria-prima em formulações de tintas.

1.1 JUSTIFICATIVA

A *Nexa Resources* é uma empresa global de mineração e metalurgia de metais não-ferrosos, com foco na produção de zinco e cobre. Com o intuito de construir uma mineração mais sustentável e, em parceria com *Escalab*[®], a companhia lançou um programa de inovação aberta que busca por soluções tecnológicas provenientes de pesquisadores, cujo objetivo é trabalhar distintos desafios, promovendo o desenvolvimento em conjunto e proporcionando a oportunidade de escalonar trabalhos científicos ao nível industrial com o apoio da empresa.

O *Mining Lab*, programa criado pela companhia, propôs o desafio da jarosita, ao qual o Grupo de Síntese e Caracterização de Materiais Nanoestruturados (GSCNano), liderado pela Professora Dra. Zélia Ludwig e sua equipe de estudantes e professores, do Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Os alunos João Paulo de Souza e Diogo Rúbio Sant'Anna das Dores venceram o desafio e foram selecionados para participarem do programa.

A refinaria de zinco de Juiz de Fora, em operação desde 1980, produz anualmente cerca de 81,1 mil toneladas de zinco metálico. Conforme informações apresentadas no Estudo de Impacto Ambiental (EIA), a geração de rejeito para uma produção de zinco de 76 mil toneladas/ano é da ordem de 8 mil m³ por mês (Parecer nº 61/SEMAD/SUPRAM MATA-DRRA, 2021). Como qualquer produção industrial, uma fração dos insumos não é aproveitada como o caso deste material que é acumulado em depósitos até que se possa identificar alternativas viáveis para seu descarte. O principal resíduo proveniente do processo metalúrgico do zinco e objetivo deste estudo é a jarosita (Dutrizac; Jambor, 2000).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 10004, 2023) classifica a jarosita como resíduo classe I – Perigoso. Os principais constituintes químicos da jarosita são sulfatos metálicos, contendo ferro, zinco, chumbo, cobre, prata e cádmio, entre outros. Devido à presença destes metais pesados em sua constituição química, tal material apresenta riscos à saúde e ao meio ambiente (Kerolli-Mustafa; Ćurković, 2016).

Seu descarte em barragens, embora regulamentado, não é uma solução definitiva, pois apresenta limitações como a ocupação de grandes áreas e a liberação gradual de elementos tóxicos. A lixiviação desses elementos pode contaminar recursos hídricos e solos, impactando ecossistemas e comunidades. Diante desse

cenário, a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias para o tratamento e a valorização da jarosita são cruciais para minimizar seus impactos negativos e promover a sustentabilidade ambiental (Kerolli-Mustafa; Ćurković, 2016).

Atualmente, vários estudos buscam desenvolver um método sustentável para tratar os resíduos de jarosita. Alguns desses estudos exploram possíveis aplicações, como em materiais de construção civil, pigmentos de tintas, produtos vitrocerâmicos, entre outros (Pappu; Saxena; Asolekar, 2006; Li et al., 2019; Palden et al., 2019). Contudo, a quantidade de estudos publicados sobre os usos potenciais da jarosita ainda é limitada. É fundamental, portanto, apresentar propostas viáveis tanto em termos técnicos quanto econômicos e sustentáveis para esse problema. Isso possibilitaria a redução dos resíduos, permitindo futuras aplicações que transformem a jarosita em um produto ambientalmente seguro, possibilitando sua comercialização e uso de forma segura (Eftekhari et al., 2020).

Neste estudo, buscou-se transformar e aplicar uma série de tratamentos térmicos para investigar as etapas de decomposição térmica da jarosita. O objetivo foi analisar suas propriedades espectroscópicas e estruturais, visando determinar a faixa de temperatura na qual a jarosita demonstra maior estabilidade. Além disso, pretende-se compreender como suas tonalidades e intensidades se alteram nessas condições visando uma possível aplicação desse material como pigmento para tintas buscando um uso para esse resíduo (Yulianto et al., 2019).

.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Investigar as propriedades espectroscópicas, estruturais e térmicas da jarosita com o propósito de compreender suas características físico-químicas incluindo estabilidade térmica, estrutura cristalina, morfologia e composição elementar, e sugerir a utilização da jarosita como pigmento sugerindo alternativas sustentáveis no uso desse material e contribuindo para reduzir os impactos ambientais relacionados à sua produção e descarte.

1.2.2 Objetivos específicos

A seguir, serão apresentados os objetivos específicos desta deste trabalho, que visaram investigar as propriedades da jarosita para sugerir uma possível aplicação:

- Aplicar tratamentos térmicos à jarosita em diferentes temperaturas específicas, com o intuito de investigar e caracterizar suas propriedades térmicas;
- Utilizar métodos de espectroscopia vibracional, como o espalhamento Raman e a absorção no infravermelho (FTIR), para identificar os modos vibracionais, os grupos funcionais, as ligações químicas e as eventuais mudanças na estrutura molecular da jarosita antes e depois da aplicação dos tratamentos térmicos específicos, com o intuito de descrever as modificações estruturais resultantes do tratamento;
- Utilizar a técnica de difração de raios – X (DRX) para examinar os picos difratados e determinar as fases cristalinas da jarosita, identificando as distintas fases presentes no material, juntamente com os parâmetros de rede (espaçamentos interplanares, simetria) e a orientação cristalina por meio dos índices de *Miller*;
- Analisar a morfologia e a estrutura superficial da jarosita por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o intuito de identificar elementos como a geometria e dimensão dos grãos, textura, imperfeições, além de modificações na forma, variações na aparência e deterioração da estrutura após o tratamento térmico;
- Realizar uma análise elementar dos elementos presentes na jarosita utilizando Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), com o objetivo de obter informações sobre a composição química e a porcentagem desses elementos na amostra, bem como identificar possíveis alterações na composição elementar das amostras antes e após o tratamento térmico.
- Empregar análises térmicas por meio de métodos como Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) para examinar a estabilidade e decomposição térmica da jarosita, e Análise Térmica Diferencial (DTA) para identificar eventuais mudanças de fase e reações (exotérmicas ou endotérmicas) que ocorrem na amostra.

- Sugerir o uso da jarosita como pigmento natural devido seu grande potencial, devido as suas características físico-químicas, como cor, brilho, estabilidade química e térmica, oferecendo uma solução sustentável com baixo impacto ambiental para uso desse resíduo.

2 ZINCO E JAROSITA: EXPLORAÇÃO E FORMAÇÃO

2.1 METALURGIA EXTRATIVA DO ZINCO

2.1.1 Zinco: Importância, reservas, geologia e mineralogia

O zinco é um elemento essencial para a vida e uma parte natural do meio ambiente, sendo o 24º elemento mais comum na crosta terrestre. Atualmente, é o quarto metal mais utilizado, seguindo o ferro, alumínio e cobre (Abkhoshk et al., 2014). Sua principal aplicação está na proteção contra corrosão ou galvanização do aço, formando uma barreira de superfície que se corrói preferencialmente em relação ao aço subjacente. Além disso, o zinco é empregado na formulação de borracha como óxido, em fertilizantes e em várias aplicações farmacêuticas e médicas menores (Sinclair, 2005).

Os minerais de zinco são geralmente encontrados combinados com enxofre e oxigênio, sob a forma de sulfeto ou óxido, podendo estar associados ao chumbo (PbS), cobre ($CuFeS_2$), prata (Ag_2S) e ferro (Fe_2S). A esfarelita ($(Zn.Fe)S$) ou blenda de zinco é sua forma mais comum e ocorre principalmente em rochas calcárias (Ober, 2018).

A presença do Brasil no mercado global de produção de zinco ainda é limitada em comparação com os principais produtores, como China, Peru, Austrália, Índia e Estados Unidos. Em conjunto, esses países respondem por aproximadamente 65% da produção mundial (Ober, 2018; USGS, 2019).

De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (2016), o Brasil possui apenas 0,9% das reservas mundiais de zinco, concentradas principalmente em Minas Gerais (~80% da reserva nacional), Rio Grande do Sul, Mato Grosso do Sul e Bahia.

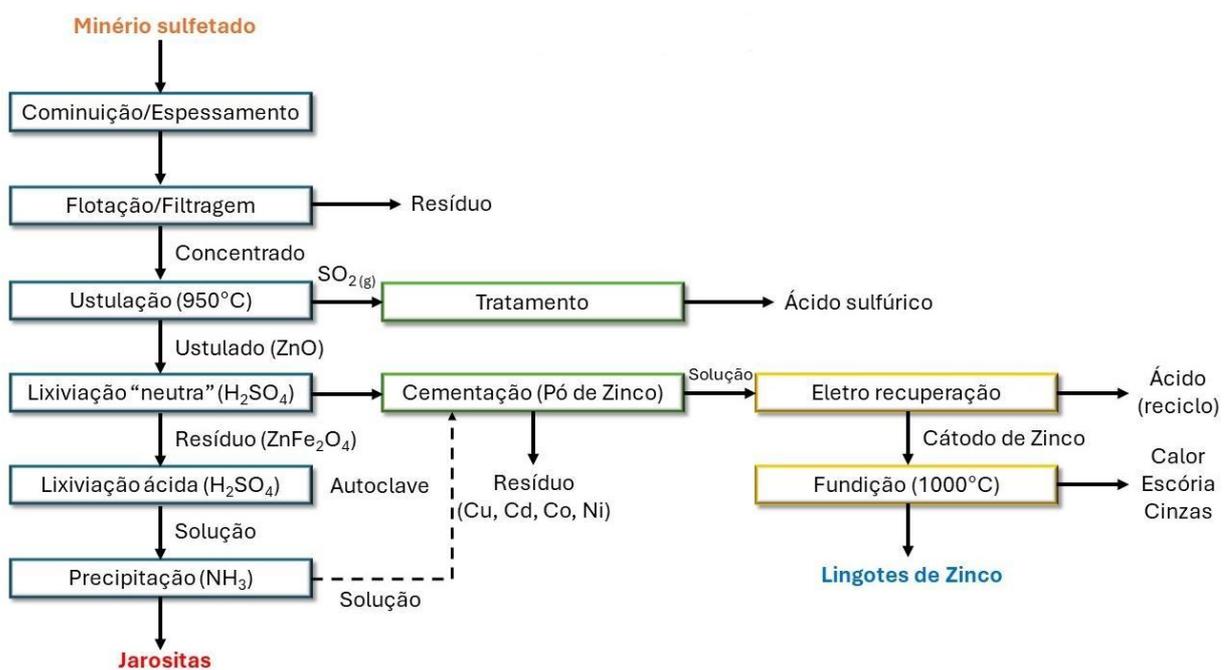
2.1.2 Processo hidrometalúrgico

Existem duas maneiras principais de obter zinco: o método hidrometalúrgico (realizado principalmente em solução aquosa) e o método pirometalúrgico (que envolve altas temperaturas), este último apresentando maiores desafios econômicos e operacionais devido à necessidade de trabalhar em temperaturas elevadas e em

uma atmosfera controlada. A produção mundial de zinco por esse método representa cerca de 13% do total (Feneau, 2002).

A rota hidrometalúrgica, também conhecida como processo eletrolítico, sendo essa abordagem a mais significativa na produção de zinco, contribuindo com aproximadamente 87% da produção global deste metal. Neste estudo, dentro da rota hidrometalúrgica, será explorado o processo RLE (Roasting–Leaching–Electrowinning), que corresponde a cerca de 72% da produção mundial de zinco, enquanto os demais processos como lixiviação atmosférica e sob pressão respondem pelo restante. O diagrama apresentado na Figura 2.1 descreve as principais etapas do processo RLE no processo de extração do zinco metálico (Campolina; Achilles, 2009).

Figura 2.1 – Diagrama geral do método eletrolítico RLE para extração de zinco e precipitação da jarosita.

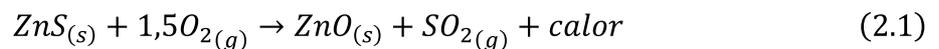


Fonte: Adaptado de (Campolina; Achilles, 2009). Imagem criada no PowerPoint®.

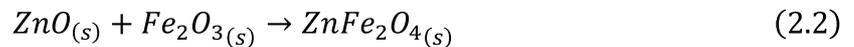
O método Ustulação-Lixiviação-Eletrólise (ou RLE) permite a obtenção de zinco metálico com elevado grau de pureza. Esse processo é composto pelas seguintes etapas (Abkhoshk et al., 2014):

I. Ustulação

A ustulação é a primeira etapa do processo de obtenção de zinco metálico por via hidrometalúrgica e geralmente é realizada em um reator de leito fluidizado, onde o minério na forma de sulfeto de zinco reage com oxigênio em temperaturas elevadas. O produto principal desta etapa é o ustulado, composto principalmente por óxido de zinco (ZnO) e dióxido de enxofre (SO_2). A Eq. (2.1) representa a principal reação, embora os sulfetos dos demais metais presentes (Fe, Cu, Pb) também reajam de maneira semelhante.



Uma reação secundária, indesejável, que ocorre no processo de ustulação é a formação de ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$), fase pouco solúvel em meio ácido.



O ustulado é submetido à lixiviação enquanto os gases são encaminhados para a etapa de lavagem e, em seguida, para a produção de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Esse procedimento envolve três etapas: a primeira consiste na purificação do SO_2 , a segunda na retenção de partículas arrastadas com os gases no forno e a terceira na conversão do SO_2 em SO_3 na presença de um catalisador.

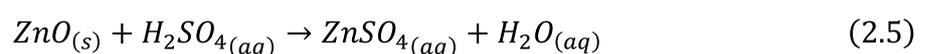


Por fim, ocorre a absorção do SO_3 em ácido sulfúrico diluído (96%), resultando na obtenção de um ácido concentrado (98%).

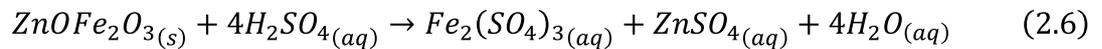


II. Lixiviação

A segunda fase do processo envolve a lixiviação (neutra e ácida) do material calcinado ou ustulado. Durante essa etapa, ocorrem as reações de dissolução do zinco oxidado e das ferritas de zinco ($ZnO.Fe_2O_3$). Enquanto o óxido de zinco passa por um processo de lixiviação neutra, as partes que contêm ferrita de zinco são submetidas à lixiviação ácida, permitindo a dissolução do ferro, que deve ser removido posteriormente antes da recuperação eletrolítica do metal. Ambas as reações são realizadas em meio ácido; o termo “lixiviação neutra” é apenas usado para descrever condições menos ácidas. A Eq. (2.5) descreve a reação principal da lixiviação neutra na qual ocorre a 80°C e tem uma entalpia padrão de -90kJ/mol .



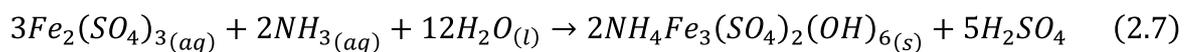
Após a neutra, os sólidos – principalmente compostos por ferritas de zinco – e o licor passam por um processo de filtragem e o licor é direcionado à etapa de purificação. Os sólidos seguem para etapa de lixiviação ácida, realizada a 100°C, onde ocorrem as reações conforme indicado na Eq. (2.6):



III. Precipitação

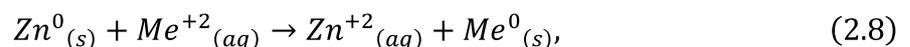
O licor resultante da etapa de lixiviação é direcionado para a fase de remoção do ferro, um estágio de purificação que pode empregar os métodos jarosita, goetita ou hematita. Independentemente do método escolhido para extrair o ferro, o objetivo principal desta etapa é produzir um precipitado cristalino com boa capacidade de filtragem e remover as impurezas *As*, *Ge* e *Sb*, além do ferro (Magalhães, 1998). A técnica da jarosita é a mais comum, sendo adotada por 85% das usinas que utilizam o processo hidrometalúrgico (Sakata et al., 2005).

O procedimento da jarosita envolve reações iônicas do ferro com compostos como amônio, sódio ou potássio para formar um precipitado sob a forma de jarosita $AFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, onde $A = NH_4^+, K^+, Na^+$. A forma mais amplamente utilizada ocorre por meio da interação com amônio devido ao seu custo acessível e manutenção simples, conforme descrito na Eq. (2.7). As condições ideais para a precipitação são $pH = 1,6$ e temperatura de 92°C; normalmente adiciona-se óxido de zinco para neutralizar a acidez gerada durante a reação.



IV. Purificação

A etapa seguinte à purificação do licor, que ocorre antes da eletrólise, tem como objetivo remover os metais mais nobres que o zinco, como o cobre, cádmio, chumbo, níquel e cobalto, através da reação de cementação (um processo de precipitação heterogênea - redução eletroquímica) com pó de zinco.



onde $Me = Cu, Cd, Pb, Co, Ni$.

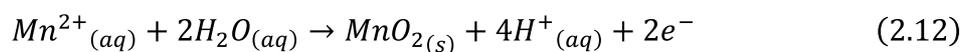
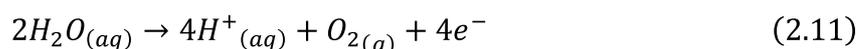
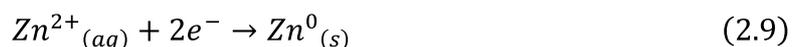
A força motriz para desencadear a reação é a diferença de potencial eletroquímico existente entre o metal mais nobre e o zinco. O meio reacional usado para as reações de cementação deve ter baixas concentrações de ácido para manter o pH da solução

em torno de 5, visando diminuir a seletividade da reação paralela que produz hidrogênio gasoso.

V. Eletrólise

A etapa final envolve a recuperação do zinco metálico por meio da eletrolise de uma solução de sulfato de zinco. Uma corrente elétrica contínua é direcionada ao ânodo, o que resulta no depósito de zinco puro no cátodo, preferencialmente feito de alumínio. A cada 24 – 72 horas, o zinco é removido do eletrodo, fundido e moldado em lingotes. é removido do eletrodo, fundido e moldado em lingotes. Esse metal final possui uma alta pureza, de aproximadamente 99,96%.

As reações fundamentais do processo são expressas pelas equações (2.9) e (2.10) no cátodo, e pelas equações (2.11) e (2.12) no ânodo (Feijo, 2007):



2.2 JAROSITA: FORMAÇÃO, ESTRUTURA E CARACTERÍSTICAS

2.2.1 Formação e características da jarosita

A jarosita foi descrita pela primeira vez em 1852 pelo mineralogista A. Breithaupt em "El Barranco del Jaroso", Almería, Espanha. Esse mineral pertence a um grupo caracterizado por uma notável versatilidade composicional, com fórmula geral $AFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, onde o sítio A pode ser ocupado por uma ampla gama de cátions, incluindo íons monovalentes (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+ , H_3O^+), divalentes (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}) e até mesmo tri e tetravalentes (Th^{4+} , U^{4+}) (Sinclair, 2005; Eftekhari et al., 2020).

A jarosita é um mineral de ocorrência natural que pode ser sintetizado tanto em laboratório quanto em processos industriais (Cruells; Roca, 2022). O termo 'jarosita' é, por convenção, atribuído à forma de potássio desse composto. o entanto, a composição química desse grupo mineral é bastante variável, permitindo a

substituição do potássio por outros cátions (Eftekhari et al., 2020). A Tabela 1 detalha os membros desse grupo mineral, incluindo suas respectivas fórmulas químicas.

Tabela 2.1 – Diferentes tipos de jarosita e suas versões sintéticas.

| Cátions | Nome do mineral | Equivalente Sintético | Fórmula molecular |
|----------------|------------------------|------------------------------|----------------------------|
| K^+ | Jarosita | Jarosita de potássio | $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ |
| NH_4^+ | <i>Amôniojarosita</i> | Jarosita de amônio | $(NH_4)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ |
| Na^+ | <i>Natrojarosita</i> | Jarosita de sódio | $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ |
| Ag^+ | <i>Argentojarosita</i> | Jarosita de prata | $AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ |
| H_3O^+ | Jarosita de hidrônio | Jarosita de hidrônio | $(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ |
| Tl^+ | <i>Dorallcharite</i> | Jarosita de tálio | $TlFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ |
| Rb^+ | Sem equivalência | Jarosita de rubídio | $RbFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ |
| $0,5Pb^{2+}$ | <i>Plumbojarosita</i> | Jarosita de chumbo | $PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$ |
| $0,5Hg^{2+}$ | Sem equivalência | Jarosita de mercúrio | $HgFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$ |

Fonte: Adaptado de (Eftekhari et al., 2020).

A formação da jarosita está associada a diversos processos naturais e antropogênicos. Segundo Smith et al. (2006), esses minerais são comumente encontrados em ambientes impactados pela atividade humana, como áreas de mineração, onde a oxidação de sulfetos gera soluções ácidas que propiciam a precipitação de jarositas. Além disso, a indústria metalúrgica, especialmente na hidrometalurgia do zinco, contribui significativamente para a formação desses minerais em resíduos e efluentes.

A identificação de jarosita na superfície de Marte pela missão *Opportunity*, em 2004, forneceu evidências robustas de que o planeta vermelho abrigou, em algum momento de sua história, condições ambientais propícias à presença de água líquida. A formação desse mineral, tipicamente associada a ambientes aquosos e oxidantes, sugere que a atmosfera marciana foi, no passado, mais úmida e reativa do que é atualmente (Elwood Madden et al., 2004; Spratt et al., 2013).

2.2.2 Estrutura cristalina da jarosita

Os membros do grupo da jarosita possuem uma estrutura cristalina que é caracterizada pelo grupo espacial $R\bar{3}m$ com número de átomo por célula unitária $Z = 3$. A estrutura básica do grupo da jarosita é composto por camadas perpendiculares ao eixo c que consistem em octaedros de FeO_6 que compartilham vértices entre si. Dentro dessas camadas estão os tetraedros SO_4 , que se apresentam em duas orientações diferentes alternando ao longo do eixo c . Os cátions monovalentes (como K^+ , Na^+ , NH_4^+ , etc.) ocupam posições em forma de icosaedro coordenada por seis átomos de oxigênio além de seis grupos hidroxila. No caso da jarosita de amônio, o cátion amônio mostra desordem ao ocupar duas posições com igual probabilidade e sendo coordenado tetraedricamente por quatro átomos de hidrogênio (Basciano; Peterson, 2007). A Tabela 2.2 resume os parâmetros de rede e a faixa dos índices de Miller (hkl) que caracterizam essa estrutura.

Tabela 2.2 – Parâmetros de rede para jarosita de amônio.

| | |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Sistema cristalino | Hexagonal |
| Grupo espacial | $R\bar{3}m$ |
| Z | 3 |
| Parâmetros de rede | $a = 7,3177 \text{ \AA}, b = 7,3177 \text{ \AA}, c = 17,534 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ |
| Volume da célula unitária | $V = 813,15 \text{ \AA}^3$ |
| Faixa dos índices de Miller (hkl) | $-9 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 9$ $-22 \leq l \leq 22$ |

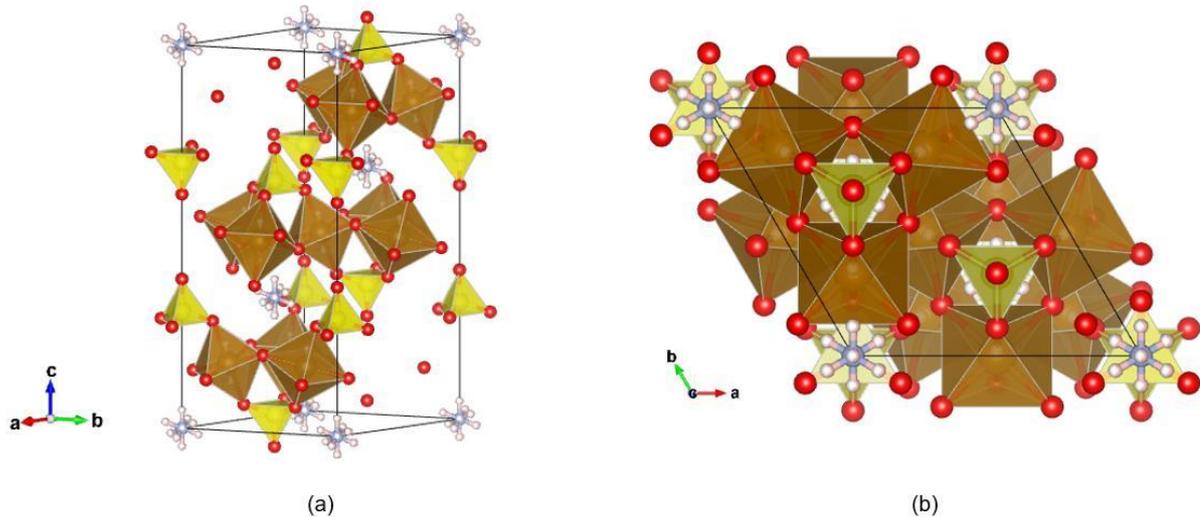
Fonte: Adaptado de (Basciano; Peterson, 2007).

Na Figura 2.2 é exibida a estrutura cristalina da jarosita que foi derivada dos dados de difratometria de raios-X armazenados *Crystallography Open Database* (COD), código 9011833, e visualizada utilizando o *software Vesta*[®]. Os tetraedros em amarelo representam as ligações SO_4 do grupo sulfato, os octaedros em marrom representam as ligações FeO_6 . Por meio das linhas pretas que delimitam a célula unitária é possível observar como os poliedros estão organizados tridimensionalmente

nessa estrutura cristalina específica desse mineral (Basciano; Peterson, 2007; Cruells; Roca, 2022).

Figura 2.2 – Representação da estrutura cristalina da jarosita de amônio nos eixos:

(a) *a* e (b) *c*.



Fonte: <http://www.crystallography.net/cod/cif/9/01/18/9011833.cif> (Base de dados gratuita).

A estrutura magnética da jarosita é influenciada pela rede *kagomé* de íons Fe^{3+} , que consiste em uma rede bidimensional formada por triângulos interligados, onde cada íon de ferro está coordenado a outros quatro íons de ferro. Essa geometria peculiar da rede *kagomé* confere à jarosita propriedades magnéticas complexas, resultantes de interações frustradas entre os spins dos íons de ferro. As interações magnéticas na jarosita envolvem acoplamentos antiferromagnéticos e ferromagnéticos entre os spins dos íons de ferro, dando origem a um comportamento magnético rico e variado (Wills et al., 2000; Xu et al., 2009). Uma ilustração mais clara da rede *kagomé* que mostra os octaedros de FeO_6 conectados pelos vértices, podendo envolver “furos” triangulares e hexagonais vista ao longo do eixo *c* do cristal pode ser vista pela Fig. 2.2(b).

2.3 IMPACTOS AMBIENTAIS RELACIONADOS AO DESCARTE DA JAROSITA

A jarosita é um desafio importante para a gestão ambiental devido às suas propriedades físico-químicas e potencial de contaminação como subproduto de processos hidrometalúrgicos. A deposição em barragens de rejeitos, além de ocupar

vastas áreas, expõe o meio ambiente a riscos de contaminação por metais pesados e outros elementos tóxicos encontrados nesta substância mineral (Kerolli-Mustafa; Ćurković, 2016).

A instabilidade da jarosita em contato com a água e o ar leva à oxidação de sulfetos e à subsequente produção de ácido sulfúrico. Esse processo conhecido como drenagem ácida de mina, acidifica o meio ambiente, impactando adversamente a qualidade da água, a fertilidade do solo além de afetar a biodiversidade aquática. A acidificação estimula a liberação de metais pesados e outros elementos prejudiciais, aumentando os perigos para a saúde humana e ambiental.

A exposição direta à jarosita pode resultar em complicações respiratórias e danos à saúde quando exposto em áreas de mineração ou durante a manipulação desse material. A gestão ambiental da jarosita requer o desenvolvimento de novas tecnologias para utilizar esse resíduo como matéria-prima em outros setores industriais, visando reduzir os impactos no meio ambiente e assegurar a proteção das comunidades locais (Campolina; Achilles, 2009; Cruells; Roca, 2022).

2.4 POTENCIAIS APLICAÇÕES DE USO DO RESÍDUO JAROSITA

O descarte inadequado da jarosita, mineral de alta toxicidade, constitui um grave problema ambiental. A necessidade de encontrar soluções eficazes para o manejo desse resíduo tem impulsionado a pesquisa por tecnologias limpas e economicamente viáveis. Dada a sua elevada concentração de ferro, a reciclagem da jarosita apresenta-se como uma alternativa promissora para mitigar os impactos ambientais e gerar valor econômico a partir desse material (Pappu; Saxena; Asolekar, 2006; Li et al., 2019; Palden et al., 2019).

A jarosita tem sido alvo de intensas pesquisas visando sua valorização em diversas aplicações, como a produção de materiais cerâmicos, construtivos, nanopartículas, catalisadores, fertilizantes e adsorventes (Pappu; Saxena; Asolekar, 2006; Li et al., 2019; Palden et al., 2019; Eftekhari et al., 2020). No entanto, apesar do potencial da jarosita, a recuperação do ferro presente nesse material ainda é um desafio, e os riscos de contaminação ambiental persistem (Li et al., 2019; Palden et al., 2019; Eftekhari et al., 2020; Kushwaha et al., 2023). Neste estudo, é proposto a utilização da jarosita como pigmento, oferecendo uma solução economicamente viável e ecologicamente correta para o manejo desse resíduo industrial.

2.4.1 Pigmentos

Os pigmentos são sólidos insolúveis, sejam orgânicos ou inorgânicos, misturados em um meio (ligante) e que não interajam quimicamente ou fisicamente com ele (Bondioli et al., 1998). A distinção fundamental entre pigmentos e corantes reside no tamanho das partículas e na capacidade de dissolução no meio em que são colocados (Saron; Felisberti, 2006). A tabela 2.2 mostra as principais diferenças entre pigmentos e corantes (Cavalcanti, 2021)

Tabela 2.3 - Diferenças fundamentais entre pigmentos e corantes.

| Características | Pigmentos | Corantes |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Natureza da substância | Sólidos orgânicos ou inorgânicos, com partículas pretas, brancas, coloridas ou fluorescentes | Substâncias orgânicas coloridas ou fluorescentes |
| Solubilidade | Geralmente insolúveis, conservando sua estrutura cristalina ao longo de todo o procedimento de coloração | Solúveis, podem sofrer danos temporários ou permanentes em sua estrutura cristalina quando são dissolvidos |
| Interação com o substrato | Não sofrem alterações químicas ou físicas pelo substrato; mudam sua aparência absorvendo ou dispersando seletivamente a luz | Adicionam cor ao material através da absorção de luz específica, podendo criar ligações iônicas ou covalentes |

Fonte: Adaptado de (Cavalcanti, 2021).

Os pigmentos são basicamente classificados em dois grupos gerais: pigmentos orgânicos e inorgânicos, onde por sua vez cada grupo pode ser subdividido em pigmentos naturais, encontrados na natureza; e sintético, produzidos através de processos químicos (Bondioli et al., 1998).

Os pigmentos orgânicos se destacam dos inorgânicos principalmente devido à ampla variedade de tons vibrantes e à alta capacidade de coloração. Por outro lado, os inorgânicos são conhecidos principalmente por sua excelente estabilidade química e térmica, e geralmente apresentam menor toxicidade para seres humanos e para o meio ambiente (Bondioli et al., 1998).

Os pigmentos minerais (inorgânicos), consistem em compostos de diversas classes e propriedades químicas, incluindo óxidos, sulfetos, carbonatos, cromatos, sulfatos, fosfatos e silicatos de alguns metais de transições como cobre, ferro, cromo, dentre outros (Casqueira; Santos, 2008; Ferreira et al., 2003).

Os pigmentos sintéticos se diferenciam dos naturais porque são feitos pelo ser humano através de processos químicos. O método mais comum na indústria envolve a queima dos materiais iniciais que contêm elementos de transição, sendo esta técnica utilizada neste estudo para obter novas tonalidades de cores, por meio da aplicação de um tratamento térmico no material de partida (jarosita), resultando em minerais como hematita e magnetita no final, que apresentam cores distintas do material original (Bondioli et al., 1998).

As características ópticas e físicas de um pigmento são influenciadas diretamente pela sua estrutura cristalina, pelas propriedades físicas, como distribuição de tamanho de partículas, forma das partículas e grau de aglomeração, bem como pela química, composição, pureza e estabilidade (Bondioli et al., 1998).

A capacidade de um pigmento se dissolver durante a aplicação está relacionada à área superficial específica e, conseqüentemente, à distribuição do tamanho das partículas do pigmento. Para a maioria das aplicações, é importante que as partículas dos pigmentos tenham dimensões entre 0,1 e 10 μm (Bondioli, et al., 1998).

Um aspecto óptico significativo é a opacidade do pigmento, ou seja, sua capacidade de transmitir luz. A opacidade de um pigmento é determinada pelas dimensões das suas partículas e pela diferença nos índices de refração entre o pigmento e o meio em que ele está disperso. Esse fenômeno pode ser descrito pelo fator de espalhamento de *Mie*, dado por

$$S(\lambda) = \frac{2\pi a}{\lambda} \left(\frac{n_1}{n_2} \right), \quad (2.13)$$

onde $S(\lambda)$ é o parâmetro do espalhamento, a é o raio das partículas, λ é o comprimento de onda da luz, n_1 e n_2 são os índices de refração do pigmento e do meio, respectivamente.

A cor de um pigmento resulta do fato de que as partículas absorvem somente certos comprimentos de onda do espectro da luz visível, dispersando o restante, podendo ser descrita pela lei de *Lambert-Beer*,

$$A = \varepsilon cd, \quad (2.14)$$

onde A é a absorvância, ε é o coeficiente de absorção molecular, c é a concentração do pigmento e d a espessura da amostra (Bondioli et al., 1998; Ferraro, 2003).

2.4.2 Aplicação da jarosita em pigmento

Pigmentos minerais estão se tornando mais populares no mercado devido ao aumento da conscientização ambiental, que busca reduzir o impacto ambiental causado pelos métodos sintéticos de produção (Casqueira, R. G.; Santos, S. F., 2008).

A aplicação da jarosita como pigmento amarelo remonta a milênios, com registros de seu uso em diversas civilizações antigas (Wallert, 1995; Ambers; Giachi et al., 2009). A decomposição térmica da jarosita resulta nos óxidos de ferro, outro pigmento amplamente utilizado ao longo da história. Os óxidos de ferro na forma de hematita e magnetita, são frequentemente preferidos devido à sua maior estabilidade química e à ausência de toxicidade (Ryan et al., 2017).

A cor característica da jarosita, que pode variar do amarelo âmbar ao marrom escuro, é determinada pela sua composição química, especialmente pela concentração de cátions monovalentes (Eftekhari et al., 2020). Além disso, os resíduos de jarosita podem ser transformados em pigmentos avermelhados, marrons e pretos, com base na hematita e magnetita, dois minerais formados a partir da decomposição térmica da jarosita. A tonalidade final do pigmento é determinada pela proporção entre os íons férrico e ferroso (Piskunov et al., 1988).

As características morfológicas e químicas dos pigmentos exercem influência direta sobre sua cor e desempenho. Partículas menores, por exemplo, proporcionam maior poder de cobertura devido ao aumento da área superficial, enquanto uma distribuição de tamanho de partículas mais uniforme resulta em cores mais vibrantes e puras. A presença de impurezas pode comprometer a estabilidade química dos pigmentos, alterando suas cores e reduzindo a durabilidade das tintas, que podem

perder sua intensidade quando expostas a fatores como calor, luz ultravioleta e produtos químicos (Ryan et al., 2017).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

A espectroscopia vibracional estuda as transições entre os diferentes níveis de vibração de uma molécula devido à interação com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética que incide sobre ela. Essa radiação pode ser proveniente uma fonte policromática (infravermelho) ou monocromática (Raman). O objetivo é obter informações sobre a forma da molécula (com base nos modos vibracionais presentes nos espectros Raman e infravermelho) e sobre as ligações químicas na molécula (através das frequências vibracionais ou, mais precisamente, das constantes de força) (Sala, 2008; Ferraro, et al., 2003).

As principais técnicas empregadas são a espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e a espectroscopia Raman (espalhamento Raman), com transições vibracionais localizadas na faixa de 10^2 a 10^4 cm^{-1} . Embora um determinado modo vibracional possa estar presente na mesma frequência, os espectros Raman e IV nem sempre são idênticos; portanto, devido às regras de seleção que governam cada técnica. Portanto, essas técnicas são comumente consideradas complementares. (Sala, 2008; Pavia; Lampman; Kriz, 2001).

O fundamento da espectroscopia consiste na natureza ondulatória das radiações eletromagnéticas que é caracterizada por um comprimento de onda λ , que se relaciona com a frequência ν , dada pela equação

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (3.1)$$

considerando que $c = 2,99792458 \times 10^8$ m/s é a velocidade da luz (Harris; Bertolucci, 2014).

Em espectroscopia vibracional, é comum expressar as energias dos modos de vibração em termos do número de onda $\bar{\nu}$, medido em unidades de cm^{-1} e definido por

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}, \quad (3.2)$$

combinando as equações (3.1) e (3.2),

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}. \quad (3.3)$$

Quando uma molécula interage com um campo eletromagnético, a energia só é transferida do campo para a molécula se a condição de frequência de Bohr for satisfeita. Essa condição pode ser expressa da seguinte forma:

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu}, \quad (3.4)$$

onde a variação de energia ΔE representa a diferença de energia entre dois estados quantizados, h corresponde à constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34} \text{m}^2 \text{kg/s}$) e c é a velocidade da luz. Conseqüentemente, $\bar{\nu}$ é diretamente proporcional à energia de transição (Ferraro et al., 2003; Stuart, 2004).

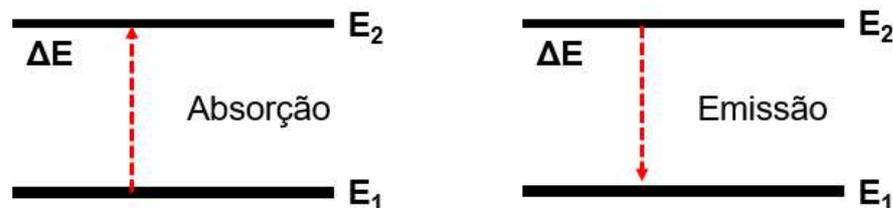
Dado dois estados excitados com respectivas energias E_1 e E_2 , ilustrados pela Figura 3.1, temos que a diferença de energia é dada por

$$\Delta E = E_2 - E_1, \quad (3.5)$$

a molécula “absorve” energia ΔE quando é excitada do estado E_1 para E_2 e “emite” energia ΔE quando passa do estado E_2 para E_1 . Portanto, a frequência de emissão ou absorção da radiação para uma transição entre os estados E_2 e E_1 será dada por:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (3.6)$$

Figura 3.1 – Esquema de um sistema com dois níveis de energia quantizados.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

O método mais básico para estudar as vibrações de uma molécula é o modelo de massas pontuais (representando os núcleos atômicos) unidas por molas com constante elástica k , tendo massa desprezível (representando as ligações químicas) (Sala, 2008). Na Figura 3.2 são mostrados dois sistemas do tipo massa – mola: (a) uma massa m ligada a uma parede rígida (massa infinita); (b) duas massas m_1 e m_2 conectadas por uma mola.

Figura 3.2 – Sistemas massa – mola: (a) Massa m conectada a uma parede rígida e (b) duas massas distintas conectadas por uma mola.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

Para um pequeno deslocamento x de uma partícula em relação à sua posição de equilíbrio, haverá uma força de restauração que obedece à lei de Hooke, dada em módulo por

$$F = -kx. \quad (3.7)$$

O sinal de menos indica que a força de restauração atua sobre o corpo no sentido oposto ao deslocamento. Conforme a segunda lei de Newton, a força \vec{F} exercida sobre corpo é igual ao resultado da multiplicação da massa m pela aceleração \vec{a} , dada em módulo por

$$F = ma. \quad (3.8)$$

Igualando essas forças, temos a equação de movimento, que é uma equação diferencial de segunda ordem para um corpo de massa m realizando um movimento harmônico simples.

$$-kx = ma = m \frac{d^2x}{dt^2}, \quad (3.9)$$

cuja solução é do tipo

$$x = x_0 \cos(2\pi\nu t + \varphi), \quad (3.10)$$

onde ν é a frequência vibracional e φ o ângulo de fase.

Tomando a derivada segunda da Eq. (3.10) em relação a variável t , obtém-se

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -x_0 4\pi^2 \nu^2 \cos(2\pi\nu t + \varphi) = -4\pi^2 \nu^2 x, \quad (3.11)$$

e substituindo na Eq. (3.9), obtemos a frequência vibracional ν

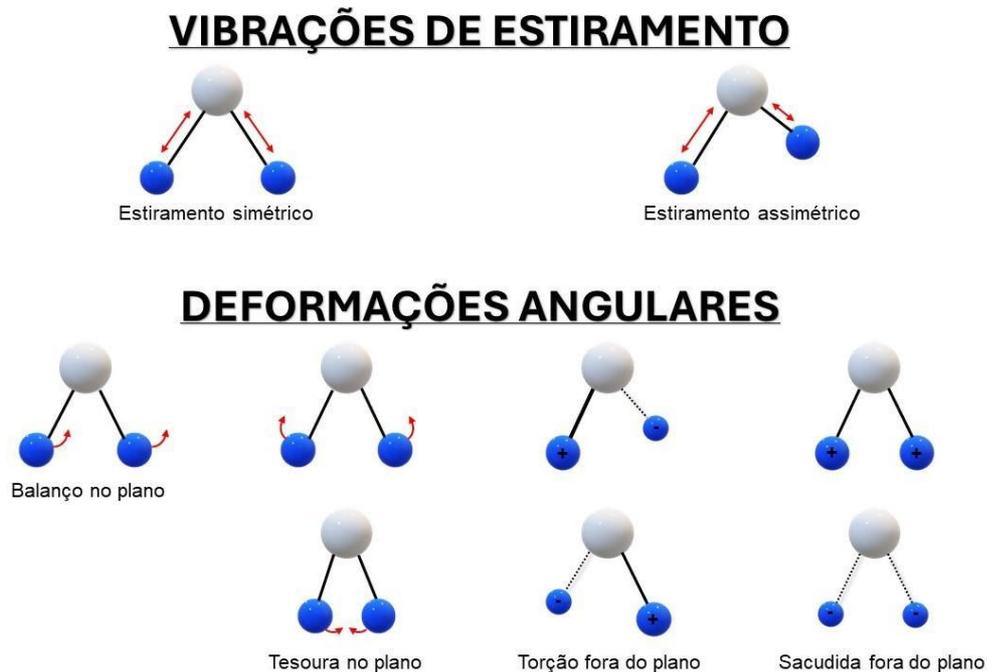
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (3.12)$$

Os espectros de Infravermelho e Raman surgem de transições entre diferentes estados de energia vibracional quantizados. As vibrações das moléculas podem variar desde o movimento simples dos dois átomos em uma molécula diatômica até o movimento mais complexo de todos os átomos em uma grande molécula polifuncional. Uma molécula com N átomos possui $3N$ graus de liberdade, sendo três relacionados ao movimento de translação nas direções dos eixos x , y e z do sistema de coordenadas cartesianas. Além disso, há três graus relacionados ao movimento de rotação em torno de cada um dos eixos x , y e z . Os restantes $3N - 6$ representam as maneiras pelas quais os átomos na molécula podem vibrar, ou seja, os modos vibracionais disponíveis. Como mencionado anteriormente, esses modos afetam as distâncias entre os átomos, incluindo os comprimentos das ligações químicas e os ângulos formados entre eles. No caso das moléculas lineares, o número de modos vibracionais é $3N - 5$, uma vez que a rotação em torno do próprio eixo da molécula não ocorre (Chalmers, 2002; Ferraro, 2003; (Skoog; Holler; Crouch, 2007).

As vibrações moleculares são classificadas de acordo com o movimento de seus átomos constituintes. Existem dois tipos básicos: vibrações de estiramento axial (*stretching*) e de deformação angular ou dobramento (*bending*). Há dois tipos de estiramento, o simétrico e o assimétrico, que ocorrem no mesmo plano da molécula. Além disso, existem quatro formas de deformação angular: tesoura (*scissor*), torção (*twist*), balanço (*rocking*) e sacudida (*wagging*), sendo que o balanço e a sacudida ocorrem fora do plano da molécula, como ilustrado na Figura 3.3.

O modo de estiramento são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos, que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As deformações angulares envolvem mudanças nos ângulos entre as ligações, ou até mesmo variações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano fora dele no caso da deformação assimétrica (Stuart, 2004; Skoog; Holler; Crouch, 2007).

Figura 3.3 – Tipos de vibrações moleculares (+ indica movimento no plano da página, - para direção oposta).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

3.2 ESPALHAMENTO RAMAN

O efeito Raman resulta quando uma radiação monocromática interage de forma inelástica com uma molécula (espalhamento inelástico), levando-a a um novo estado vibracional. Ao contrário da absorção de radiação, as regras que regem o efeito Raman podem diferir das do infravermelho, sendo que no primeiro caso, a atividade está relacionada à mudança no momento de dipolo induzida pela radiação incidente, enquanto no infravermelho, considera-se a variação do momento de dipolo intrínseco da molécula durante a vibração (Sala, 2008)

Classicamente, a atividade de uma vibração molecular na teoria Raman está relacionada à mudança no momento de dipolo induzido (\vec{P}) na molécula, devido à interação com um campo elétrico (\vec{E}) da radiação incidente, que pode modificar a distribuição dos elétrons da molécula, conforme expresso pela equação

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (3.13)$$

onde α é um tensor de proporcionalidade, o qual varia de acordo com as propriedades da molécula, conhecido como polarizabilidade.

O campo elétrico de uma onda eletromagnética oscilando com o tempo t é dado em módulo por

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{rad}t), \quad (3.14)$$

sendo E_0 a amplitude do campo elétrico e ν_{rad} a frequência da radiação incidente.

Quando um laser incide sobre uma molécula diatômica, um momento de dipolo elétrico P é induzido,

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{rad}t). \quad (3.15)$$

Se a molécula está em vibração com uma frequência ν_{vib} , a mudança na coordenada com o movimento dos núcleos em um determinado momento pode ser descrita por

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_{vib}t), \quad (3.16)$$

em q_0 a amplitude vibracional. Para valores em que o deslocamento nuclear é pequeno e menor que q_0 , α varia linearmente com q , e pode ser expresso em termos de série de *Taylor*

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_{q=0} q + \dots, \quad (3.17)$$

onde α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio, e $(\partial\alpha/\partial q)_{q=0}$ é a taxa em que α varia em relação a coordenada q , situada no ponto de equilíbrio. Portanto, para que ocorra uma transição ativa na técnica Raman, é preciso que a polarizabilidade mude à medida que o núcleo se desloca. Em termos matemáticos, essa regra de seleção pode ser formulada da seguinte maneira:

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_{q=0} \neq 0. \quad (3.18)$$

Combinando as equações (3.16) e (3.17), teremos

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_{q=0} q_0 \cos(2\pi\nu_{vib}t), \quad (3.19)$$

substituindo a equação (3.19) na equação (3.13), o momento de dipolo induzido pode ser escrito como

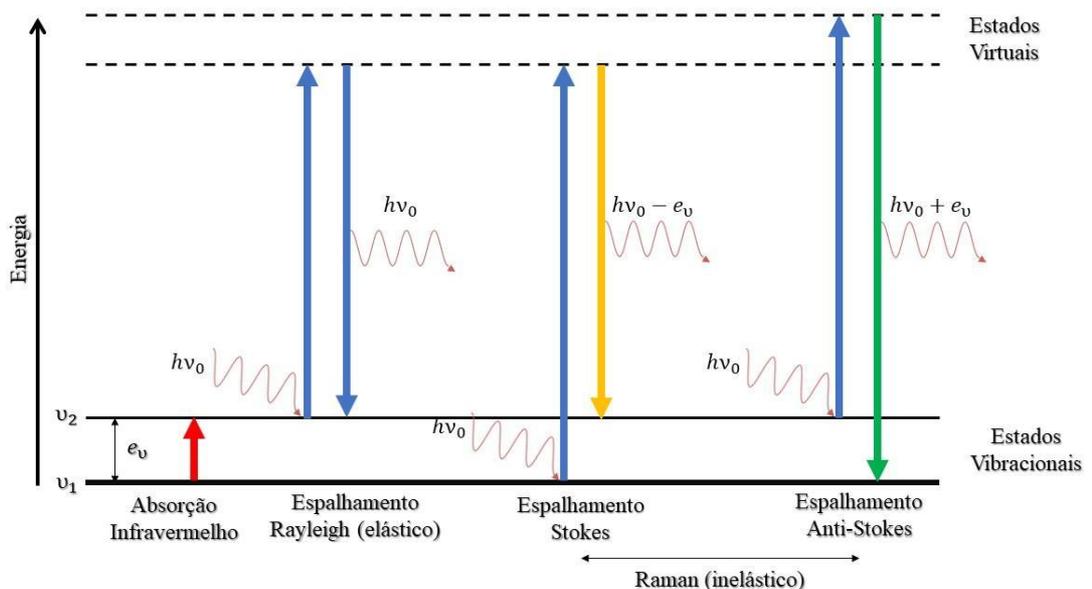
$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{rad}t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_{q=0} q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{rad}t) \cos(2\pi\nu_{vib}t). \quad (3.20)$$

Utilizando a identidade trigonométrica $\cos x \cos y = \frac{1}{2}[\cos(x+y) + \cos(x-y)]$, tem-se:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{rad}t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_{q=0} q_0 E_0 \{\cos[2\pi(\nu_{rad} + \nu_{vib})t] + \cos[2\pi(\nu_{rad} - \nu_{vib})t]\} \quad (3.21)$$

Analisando a equação (3.21), nota-se que o primeiro termo indica apenas a frequência da radiação incidente e está relacionado ao fenômeno de espalhamento *Rayleigh* (espalhamento elástico). O segundo termo descreve as radiações espalhadas com frequências $\nu_{\text{rad}} + \nu_{\text{vib}}$ (Raman *anti - Stokes*) e $\nu_{\text{rad}} - \nu_{\text{vib}}$ (Raman *Stokes*); para este termo contribuir, é necessário que haja uma variação não nula da polarizabilidade com o leve deslocamento da coordenada q em relação à posição de equilíbrio, indicado por $(\partial\alpha/\partial q)_{q=0} \neq 0$ (Sala, 2008; Ferraro, 2003). A Figura 3.4 exibe o diagrama dos níveis de energia para os espalhamentos *Rayleigh* e Raman, onde a seta em amarelo representa visualmente uma frequência menor do que a radiação incidente e a seta verde uma frequência maior (McCreery, 2005).

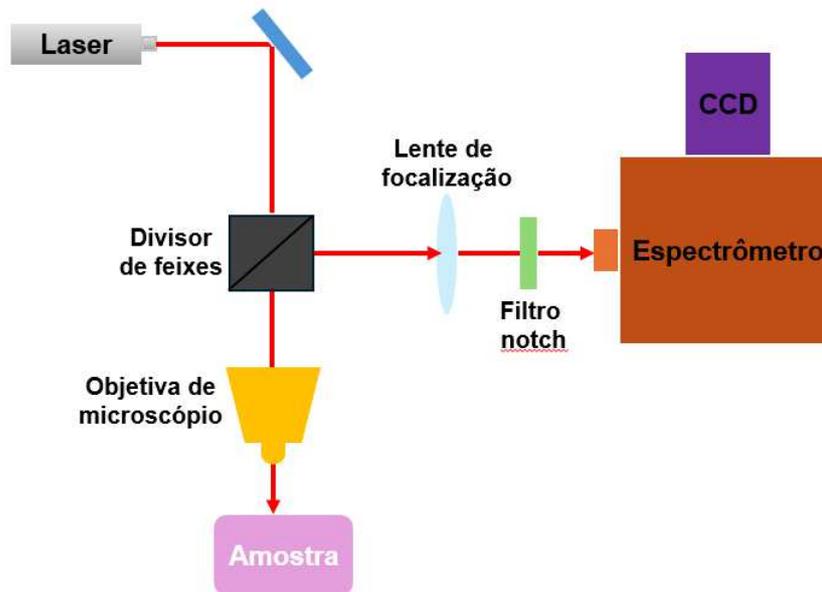
Figura 3.4 – Diagrama dos níveis de energia do espalhamento *Rayleigh* e Raman.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

Conforme apresentado na Figura 3.5, a instrumentação para a medição de espectros Raman consiste basicamente em uma fonte de excitação a laser, um conjunto óptico de coleta, um analisador espectral (monocromador ou espectrômetro) e um detector (*CCD - Charge-coupled device*) (Li et al., 2014).

Figura 3.5 – Esquema de um espectrômetro micro-Raman onde a iluminação e coleta são realizadas através da objetiva do microscópio.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

Na configuração micro-Raman, o feixe do laser é passado por um divisor de feixes e então é dividido em dois feixes de mesma intensidade, sendo um dos feixes indo para a objetiva do microscópio e o outro passando por uma lente de focalização e um filtro *notch*.

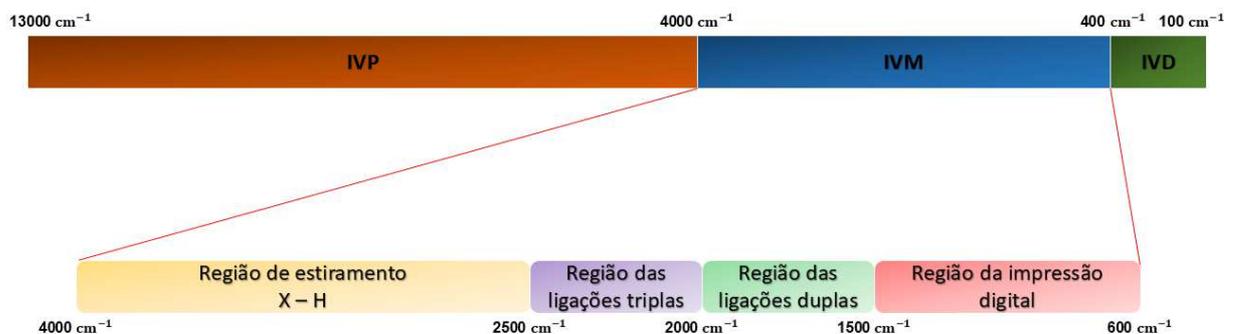
A instrumentação Raman deve ser capaz de eliminar a radiação espalhada de Rayleigh, que é extremamente forte, enquanto analisa a radiação espalhada Raman, que é fraca. Para isso, é usado um filtro *notch*, que bloqueia (ou rejeita) uma faixa estreita e específica de comprimentos de onda de luz (McCreery, 2005).

O feixe de luz filtrado é então direcionado para o um espectrômetro (monocromador ou sistema de dispersão), que geralmente utiliza uma rede de difração que separa os diferentes componentes espectrais da luz Raman. Finalmente, o sensor CCD (*charge-coupled device*) capta a luz dispersa e registra o espectro Raman associado (Larkin, 2011).

3.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Conforme ilustrado na Figura 3.6, o espectro infravermelho pode ser dividido em três sub-regiões distintas: o infravermelho próximo (IVP), o infravermelho médio (IVM) e o infravermelho distante (IVD). A região do IVM pode ser separada em quatro partes específicas: a região de estiramento, a região das ligações triplas, a região das ligações duplas e, por fim, a região da impressão digital, conhecida como “*fingerprint*” (Harris; Bertolucci, 2014).

Figura 3.6 – Divisão das regiões do espectro infravermelho e suas sub-regiões.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

A absorção ou emissão de radiação por um sistema ocorre devido à variação periódica de seu momento dipolar elétrico, onde a frequência absorvida (ou emitida) coincide com a oscilação do dipolo. O momento dipolar intrínseco é uma grandeza vetorial, apontando do centro das cargas positivas para o centro das cargas negativas, com sua magnitude definida pelo produto das cargas (Q) pela distância (r) entre elas (Harris; Bertolucci, 2014). Matematicamente,

$$\mu = Qr. \quad (3.22)$$

O momento de dipolo de uma molécula é influenciado pela disposição dos núcleos; quando a molécula vibra, o momento de dipolo pode variar. No caso de moléculas diatômicas, a única coordenada normal do sistema é a mesma que a coordenada interna da ligação, q . Assim, podemos representar o momento de dipolo como uma série de Taylor

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_{q=0} q + \dots, \quad (3.23)$$

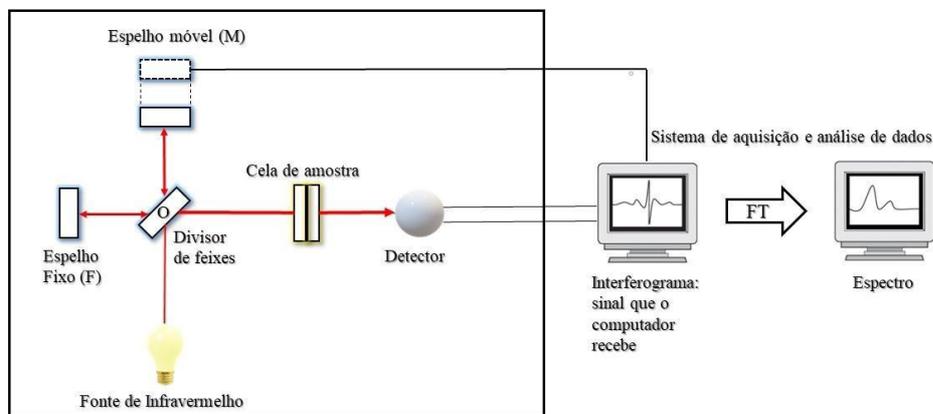
onde μ_0 é o momento de dipolo permanente e a derivada é considerada na região de equilíbrio.

A interação entre a radiação IV e uma molécula só pode ocorrer quando o componente do campo elétrico, \vec{E} , oscila na mesma frequência, ν , do momento de dipolo molecular. Isso resulta na absorção da radiação e a banda de absorção será proporcional a essa alteração. De forma matemática, podemos expressar essa condição como

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_{q=0}. \quad (3.24)$$

Na Figura 3.7, é mostrado o esquema de um espectrofotômetro por transformada de Fourier com um interferômetro *Michelson* (Pavia; Lampman; Kriz, 2001). A radiação emitida pela fonte infravermelha alcança o detector após percorrer o caminho óptico indicado pelas setas na figura.

Figura 3.7 – Representação esquemática de um espectrofotômetro por transformada de Fourier.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

Para possibilitar esse percurso, uma lâmina fina com faces paralelas, conhecida como divisor de feixes é posicionada em um ângulo de 45° em relação aos espelhos móvel (M) e fixo (F). Dessa forma, o feixe originado da fonte é dividido em dois feixes com intensidades iguais. Conforme ilustrado no esquema da Figura 3.5, um feixe é refletido pelo espelho fixo (F) e outro pelo espelho móvel (M). A diferença de caminho óptico δ , entre os feixes que atingem os espelhos fixo e móvel e retornam ao divisor de feixes é

$$\delta = 2(OM - OF), \quad (3.25)$$

onde são recombinados, dando origem a um interferograma (Griffiths, 2007; Ferraro, 2012).

No interferograma, a interferência construtiva ocorre quando os caminhos ópticos dos feixes são idênticos (em fase). Por outro lado, a interferência destrutiva ocorre quando os feixes estão desfasados.

A intensidade do feixe no detector em relação a δ é dada por $I'(\delta)$. Assim, sempre que $\delta = n\lambda$, com $n = 0, 1, 2, \dots$, a intensidade na fonte será igual a $I(\bar{\nu}_0)$. Para outros valores de δ , a intensidade do feixe no detector é dada por

$$I'(\delta) = B(\bar{\nu})\cos(2\pi\bar{\nu}_0\delta), \quad (3.26)$$

onde $B(\bar{\nu})$ é uma constante que leva em conta a intensidade da fonte de radiação, a eficiência do divisor de feixes e a resposta no detector.

Matematicamente, $I'(\delta)$ é a transformada de Fourier em cosseno de $B(\bar{\nu})$. O espectro de absorção/transmissão é determinado a partir do interferograma ao calcular a transformada de Fourier do cosseno de $I'(\delta)$ (Griffiths, 2007).

Quando a fonte emite sinais de forma contínua (com várias frequências), o padrão de interferência pode ser descrito pela integral,

$$I'(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\bar{\nu})\cos(2\pi\bar{\nu}\delta)d\bar{\nu}, \quad (3.27)$$

que é a transformada de Fourier do cosseno, onde sua inversa é dada por

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I'(\delta)\cos(2\pi\bar{\nu}\delta)d\delta. \quad (3.28)$$

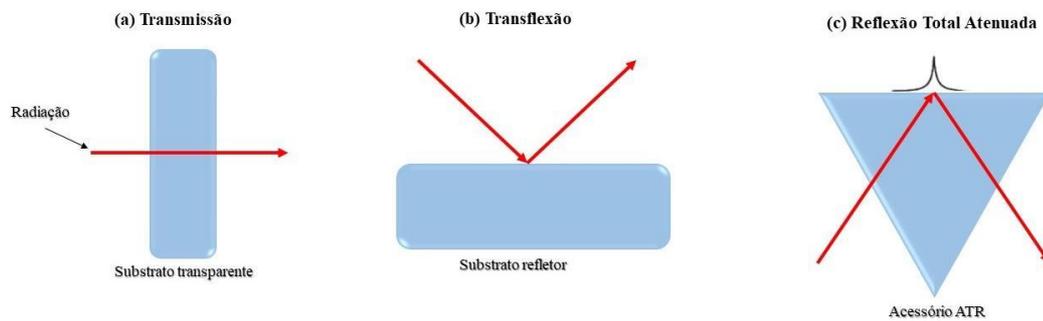
Como $I'(\delta)$ é uma função par, logo a Eq. (3.28) pode ser reescrita como

$$B(\bar{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} I'(\delta)\cos(2\pi\bar{\nu}\delta)d\delta. \quad (3.29)$$

A Equação (3.29) indica que, teoricamente, podemos abranger todo o espectro de 0 a infinito com uma resolução ilimitada. No entanto, para alcançar esse resultado, seria preciso deslocar o espelho móvel do interferômetro por uma distância infinitamente longa (Griffiths, 2007). Em um espectrômetro FTIR, a amostra absorve parte da radiação emitida pelo interferômetro. Dessa forma, o interferograma resultante inclui o espectro da fonte subtraindo-se o espectro da amostra.

A configuração experimental para realizar a coleta dos espectros FTIR pode ser feita de várias maneiras, sendo as mais comuns a transmissão, transflexão e reflexão total atenuada (ATR), conforme ilustrado na Figura 3.8 (Lima, 2015).

Figura 3.8 – Principais configurações experimentais empregadas na aquisição de espectros FTIR.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

Os métodos de transmissão se fundamentam na absorção da radiação em determinados números de onda à medida que atravessam a amostra, que pode ser líquida, gasosa ou sólida. Na técnica de transflexão, a amostra é colocada em cima de um substrato reflexivo, de forma que a radiação que incide interage com a amostra e é refletida de volta pelo substrato na mesma direção (Lima, 2015).

Em um arranjo experimental utilizando ATR, a amostra é posicionada sobre um elemento de reflexão interna com um índice de refração maior do que o do material, o que resulta na reflexão total interna da radiação incidente. Essa radiação é atenuada e penetra na amostra como uma onda evanescente. A profundidade da penetração da radiação (d_p) na amostra varia conforme o comprimento de onda (λ), o índice de refração da amostra (n_1), o índice de refração do elemento de reflexão interna (n_2) e o ângulo de incidência da radiação (θ) (Larkin, 2011). Matematicamente, essa relação pode ser expressa por:

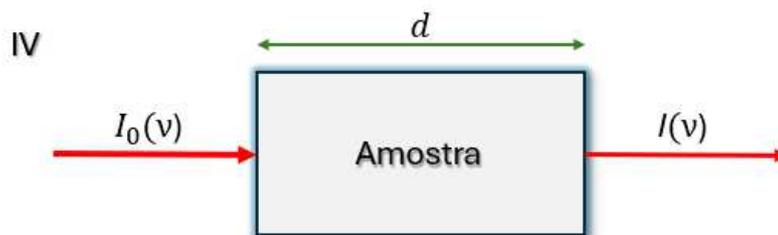
$$d_p = \frac{\lambda/n_1}{2\pi \sqrt{\text{sen } \theta - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}}. \quad (3.30)$$

A intensidade da absorção no IV é regida pela lei de *Lambert – Beer*:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon cd}, \quad (3.30)$$

onde I_0 e I representam as intensidades dos feixes de luz que incidem e são transmitidos, respectivamente. ε é o coeficiente de absorção molecular, enquanto c e d indicam a concentração da amostra e o comprimento da célula, respectivamente, conforme apresentado na Figura 3.9 (Ferraro, 2003).

Figura 3.9 – Esquema básico da absorção de luz por uma amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

Na espectroscopia de IV, é costume plotar a transmissão percentual (T) *versus* número de onda ($\bar{\nu}$):

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100. \quad (3.31)$$

Deve-se observar que $T(\%)$ não varia proporcionalmente com c (Ferraro et al., 2003; Pavia; Lampman; Kriz, 2001). Para uma análise quantitativa, é recomendado utilizar a absorbância (A) conforme definida por

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cd. \quad (3.32)$$

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

Os raios-X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda curto, produzidas pela desaceleração de elétrons de alta energia ou por transições eletrônicas dos elétrons nos orbitais internos dos átomos. A faixa de comprimento de onda dos raios-X varia de aproximadamente 10^{-5} Å a 100 Å; entretanto, a análise convencional por espectroscopia de raios-X geralmente se concentra em uma faixa entre 0,1 Å e 25 Å (Skoog; Holler; Crouch, 2007).

Para discutir difração de raios-X, é essencial começar abordando a organização cristalina dos materiais que serão analisados. Quando os raios-X se dispersam nos planos cristalinos de um material, são obtidos dados sobre a geometria e a disposição da estrutura cristalina da amostra (Jenkins; Snyder, 1996).

A ordem característica é marcada pela repetição regular de sua estrutura, ou seja, pela organização periódica dos átomos ou moléculas. A menor unidade estrutural imaginável, que se repete em intervalos regulares preenchendo todo o

espaço, é conhecida como célula primitiva. A disposição regular é determinada pelo conceito de simetria translacional e pela ideia de rede de *Bravais* (Ashcroft; Mermin, 1988).

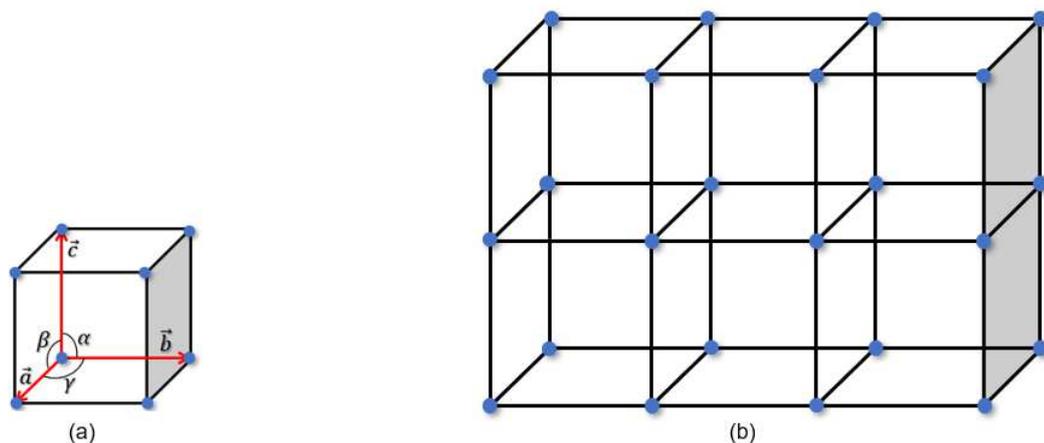
Uma rede de *Bravais* pode ser definida como um arranjo infinito de pontos discretos de orientações idênticas. Qualquer ponto dessa rede pode ser descrito por uma combinação linear de vetores primitivos da rede com coeficientes inteiros:

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}, \quad (3.33)$$

onde n_1, n_2 e n_3 são inteiros e \vec{a}, \vec{b} e \vec{c} são três vetores não coplanares, chamados de vetores primitivos.

Os vetores \vec{a}, \vec{b} e \vec{c} definem uma célula unitária. Essa célula unitária é basicamente um volume que, ao ser transladado repetidamente, preenche todo o espaço sem se sobrepor, conforme ilustrado pela Figura 3.10. É importante notar que, para uma determinada rede de *Bravais*, existem diferentes conjuntos de vetores base possíveis, resultando em várias células unitárias possíveis. A célula primitiva é aquela com o menor volume entre as células unitárias e contém apenas um ponto da rede de *Bravais* (Kittel, 2005).

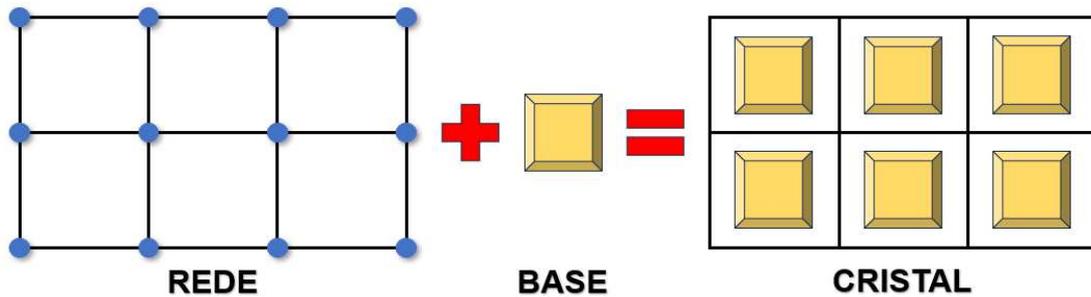
Figura 3.10 – Representação de uma rede cristalina cúbica: (a) representação de uma célula unitária; (b) rede tridimensional.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

Além da disposição dos grupos de átomos, outra informação crucial sobre o cristal é a composição da base. A combinação da estrutura da rede (que determina a simetria) com a base (determina a organização dos átomos dentro da unidade de simetria) constituem a estrutura cristalina, como mostrado na Figura 3.11.

Figura 3.11 – Representação esquemática de um cristal.

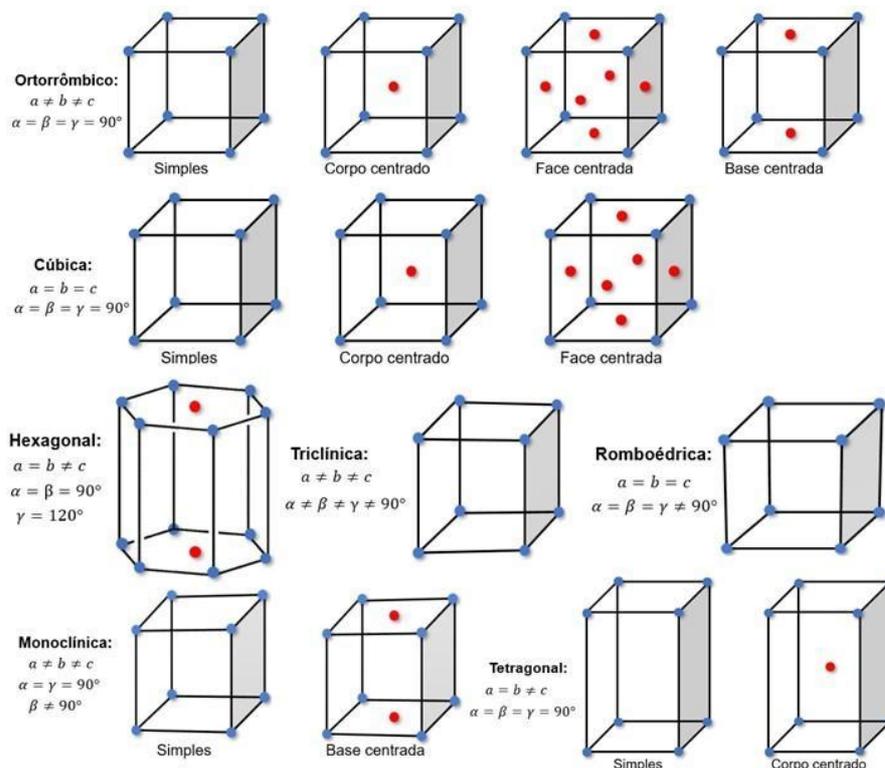


Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

Em três dimensões, as estruturas cristalinas podem ser descritas com diferentes tipos de redes de *Bravais*. Existem 14 redes de *Bravais* diferentes que podem ser encontradas no espaço tridimensional, as quais se dividem em 32 categorias de simetria e 7 sistemas cristalográficos: cúbico, hexagonal, tetragonal, ortorrômbico, trigonal, monoclinico e triclínico.

Na Figura 3.12 é possível observar uma representação esquemática dessas redes, juntamente com a nomenclatura atribuída a cada uma delas. Os pontos azuis e os vermelhos representam uma unidade de rede do cristal.

Figura 3.12 – Representação esquemática das diferentes redes de *Bravais*.



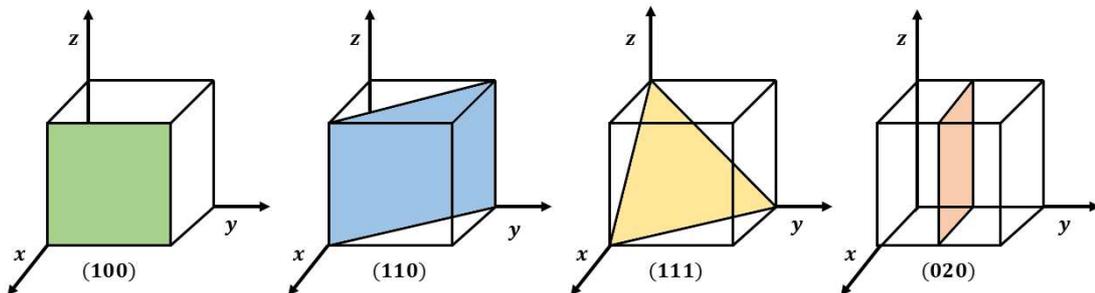
Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

Os parâmetros a , b e c são chamados de parâmetros de rede. Os vetores primitivos \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} não necessariamente formam um sistema ortogonal e os ângulos da célula são dados por α , β e γ (Kittel, 2005).

A estrutura de sistemas cristalinos pode ser estudada quando ocorre difração por seus planos atômicos quando se utiliza uma radiação que tenha mesma ordem de grandeza que esses planos. As orientações e direções dos planos cristalinos podem ser descritas utilizando os índices de *Miller* (hkl). Os índices negativos são representados por barras acima do número.

Os índices de *Miller* podem ser definidos de modo que o plano mais próximo da origem (excluindo a origem) intercepta os eixos (a , b e c) nos pontos (a/h , b/k , c/l). Alguns exemplos que ilustram como os índices de *Miller* são definidos são apresentados na Figura 3.13.

Figura 3.13 – Principais planos atômicos e seus índices de *Miller* em uma rede cúbica.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

Os planos dentro de uma mesma família estão igualmente espaçados, sendo esse espaçamento em um sistema cúbico determinado por:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (3.34)$$

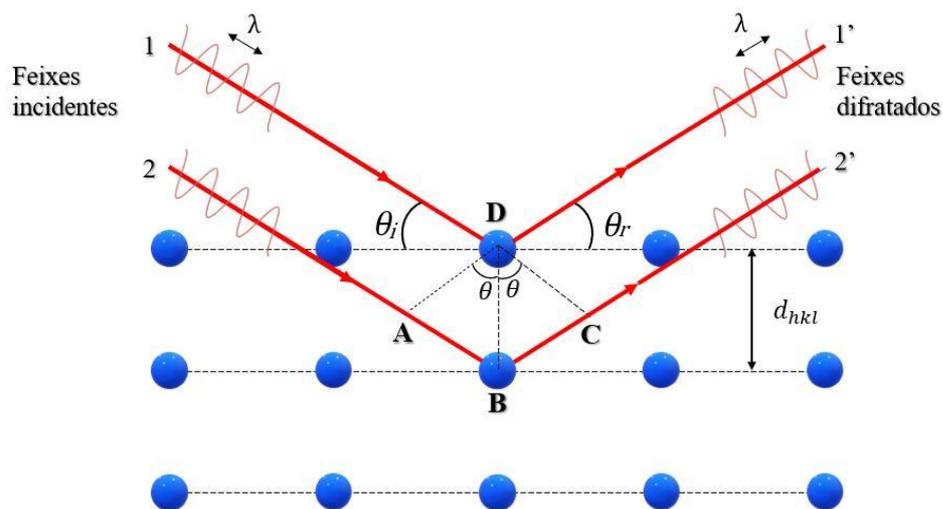
onde a é o parâmetro de rede (Jens Als-Nielsen; Mcmorrow, 2011; Cullity; Stock, 2014).

Os raios-X são um tipo de radiação eletromagnética de comprimento de onda curto, gerados quando os elétrons de alta energia desaceleram ou quando ocorrem transições eletrônicas nos níveis mais internos dos átomos. A faixa de comprimento de onda dos raios-X varia aproximadamente de 10^{-5} Å a 100 Å; apesar disso, a análise

convencional dos raios -X costuma se concentrar principalmente na faixa entre 0,1 Å e 25 Å.

Em 1912, W. L. Bragg propôs uma abordagem simples para analisar a difração. Ele visualizava a difração como um processo em que as camadas atômicas (planos cristalinos) agiam como “espelhos atômicos”, refletindo os raios-X incidentes em ângulos específicos. Esse fenômeno está ilustrado segundo a Figura 3.14, onde é possível observar um feixe de raios-X incidindo sobre uma família de planos (hkl) com um comprimento de onda λ e um ângulo θ (Cullity; Stock, 2014).

Figura 3.14 – Representação esquemática da lei de Bragg.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

A diferença de caminho entre as ondas espalhadas em D e B é representada pela seguinte expressão:

$$AB + BC = 2d_{hkl}\text{sen}\theta. \quad (3.35)$$

Para a maior parte dos feixes de luz que se espalham, a diferença de caminho não é um múltiplo inteiro do comprimento de onda, levando à interferência destrutiva entre as ondas. No entanto, quando a diferença de caminho corresponde a um múltiplo inteiro do comprimento de onda, as ondas refletidas se combinam construtivamente,

$$AB + BC = n\lambda. \quad (3.36)$$

Dessa forma, quando um cristal é exposto a raios - X com um comprimento de onda específico λ e uma distância entre planos d , a difração dos raios - X ou a interferência construtiva entre esses feixes pode ser percebida em ângulos particulares, 2θ , contanto que siga a lei de Bragg, dado pela expressão:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (3.37)$$

onde n é a ordem de reflexão, d_{hkl} é a distância entre a família de planos (hkl) ou distância interplanar e θ o ângulo de incidência.

O equipamento utilizado para realizar as medições por difração de raios-X é conhecido como difratômetro e, em termos gerais, é composto por três elementos principais: uma fonte de emissão, um local para a amostra e um detector. Esses componentes podem ser acompanhados por vários acessórios e diferentes configurações ópticas para atender a diversas aplicações da técnica. Os raios-X são gerados a partir de um tubo com cátodo, onde um filamento é aquecido para produzir elétrons que são acelerados em direção a um alvo metálico através de uma diferença de potencial, impactando o material. Quando os elétrons possuem energia suficiente para deslocar elétrons da camada mais interna do alvo material, espectros característicos são gerados.

Esses espectros consistem em componentes diferentes, sendo os mais comuns o $K\alpha$ e $K\beta$. A radiação $K\alpha$ envolve comprimentos de onda $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, onde o primeiro tem um comprimento de onda menor e o dobro da intensidade do segundo. Esses comprimentos de onda são únicos para cada tipo de material. Para criar raios-X monocromáticos na difração, filtros específicos são necessários, sendo o filtro $K\beta$ um exemplo disso. O filtro $K\beta$ é utilizado para controlar as intensidades relativas das diversas linhas espectrais.

Ele é composto por um material que tem uma faixa de absorção entre as linhas $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ do feixe de fótons incidentes, o que ajuda a reduzir a intensidade da linha $K\beta$ em comparação com a linha $K\alpha$. Normalmente, a média dos comprimentos de onda do $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ é utilizada por convenção, pois são próximos. O cobre, com radiação $CuK\alpha$ com comprimento de onda 1,5418 Å, é o material mais comum em tubos de raios-X para difração (Klug; Alexander, 1974).

Tabela 3.1 – Comprimento de onda característico para o Cobre.

| Elemento | Z | $K\alpha_1$ (Å) | $K\alpha_2$ (Å) | $K\alpha$ (Å) (média) | $K\beta$ (Å) | Filtro $K\beta$ | Resolução (Å) |
|--------------|----|-----------------|-----------------|--------------------------|--------------|--------------------|------------------|
| Cobre | 29 | 1,540 | 1,544 | 1,542 | 1,392 | Ni | 0,75 |

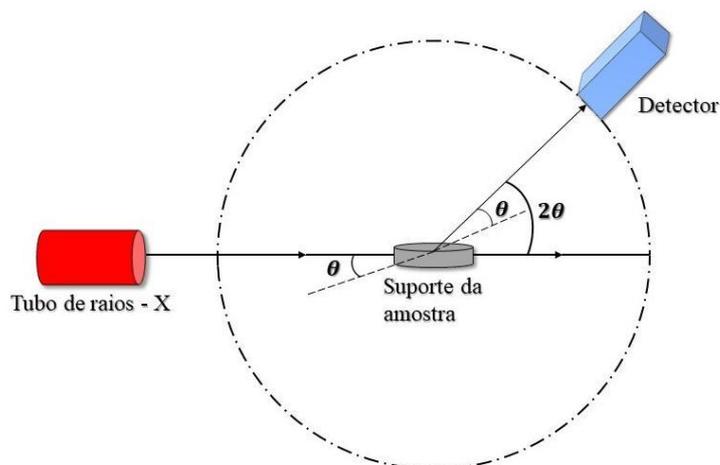
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Uma vez que os feixes são emitidos, eles são direcionados para atingir a amostra, que é mantida girando para garantir uniformidade ao ser atingida. Durante a medição, o detector também se move para registrar a intensidade dos feixes refletidos. Quando os feixes que colidem com a amostra seguem a lei de Bragg, ocorrem interferências construtivas que resultam em picos de intensidade específicos.

O sinal dos feixes é capturado e processado pelo detector, sendo então convertido em uma taxa de contagem e enviado ao sistema de processamento de dados do computador para gerar um gráfico do ângulo (2θ) versus intensidade, conhecido como difratograma. O método em pó é amplamente utilizado na identificação de materiais cristalinos desconhecidos, como minerais e compostos orgânicos ou inorgânicos. Os padrões de difração entre 5 e 70° , 2θ são coletados durante a varredura dos raios - X por meio desse método.

A Figura 3.15 mostra a configuração básica de um difratômetro de raios - X, composta por uma fonte, um detector, fendas e uma área para posicionar a amostra. Essa disposição é conhecida como geometria *Bragg-Brentano*. Nesse sistema, um feixe divergente passa por um conjunto de fendas antes de atingir a amostra e ser difratado em direção ao detector; ele então passa por outro conjunto de fenda (Dinnebier; Billinge, 2008).

Figura 3.15 – Representação esquemática da geometria *Bragg-Brentano*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

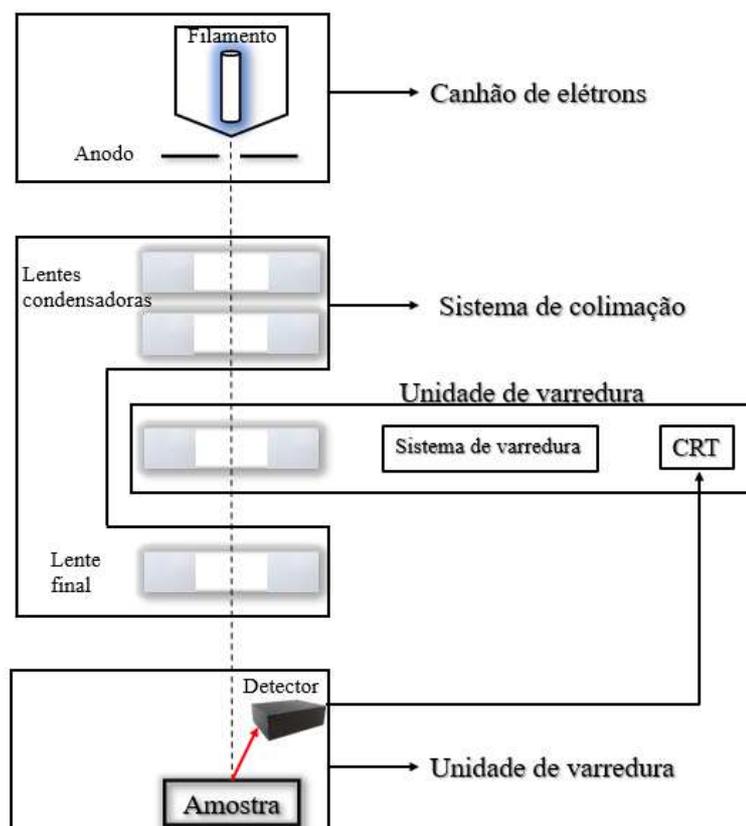
Para garantir que a radiação seja refletida completamente em direção ao detector, é necessário utilizar uma amostra plana com espessura praticamente infinita,

na qual os raios – X são refletidos sem penetrar profundamente na amostra. Essa configuração é amplamente adotada em equipamentos de laboratório e frequentemente empregada em análises de difração de pó (Dinnebier; Billinge, 2008).

3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), como ilustrado na Figura 3.16, é composto principalmente pela coluna óptico-elétrica (feixe de elétrons e sistema de colimação), pela unidade de varredura, pela câmera da amostra, pelo conjunto de detectores e pelo sistema de exibição da imagem (Ikeoka; Aragão, 2015).

Figura 3.16 – Representação esquemática dos componentes de um Microscópio Eletrônico de Varredura



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

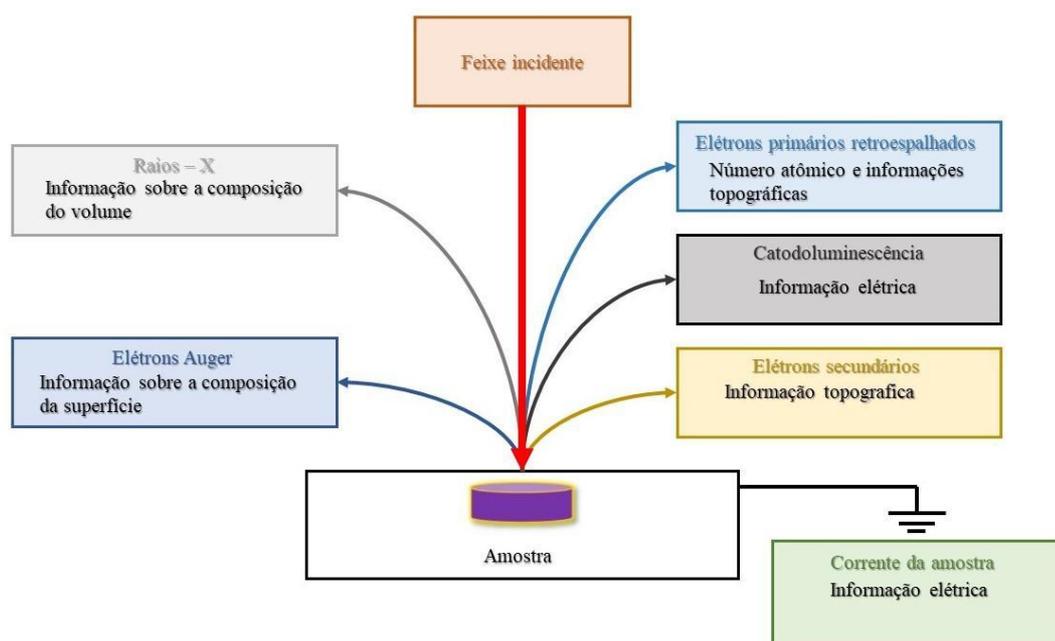
O dispositivo de canhão de elétrons é empregado na geração de um feixe de elétrons com energia e quantidade adequadas para ser detectado pelos equipamentos. Esse feixe eletrônico passa por um processo de redução de tamanho

por meio de diversas lentes eletromagnéticas, com o intuito de criar um feixe focalizado com diâmetro reduzido em uma área específica da amostra. A origem desse feixe ocorre a partir do aquecimento de um filamento, normalmente composto por tungstênio, através da passagem de corrente elétrica, resultando na emissão de elétrons por efeito termoiônico (Klauss, 2003).

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) tem a capacidade de capturar imagens de superfícies lisas ou ásperas, com grande profundidade de campo e uma aparência tridimensional, facilitando a interpretação das imagens. Uma imagem microscópica é definida por três fatores principais: ampliação, resolução e contraste. O contraste é resultado da interação da radiação utilizada na formação da imagem com a amostra em questão.

Quando o feixe de elétrons gerados pelo catodo de raios tubulares (CRT) incide na superfície da amostra sob análise, ocorre uma interação com os átomos presentes. Essa interação produz partículas e radiações como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, entre outros, que podem ser empregados para gerar uma imagem ampliada ou realizar análises químicas da amostra (Klauss, 2003). O esquema apresentado na Figura 3.17 ilustra essa interação.

Figura 3.17 – Representação esquemática das interações dos elétrons com a matéria.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

Existem dois tipos de interações entre os elétrons e as amostras: o espalhamento elástico, no qual há mudança de direção sem perda significativa de energia, e o espalhamento inelástico, que envolve perda de energia com pequenas alterações na trajetória.

No caso do espalhamento elástico, quando os elétrons incidentes colidem com os núcleos dos átomos presentes na matéria, eles mudam de direção sem modificar sua energia cinética. Esse tipo de interação é responsável pelo fenômeno dos elétrons retroespalhados (BSE), que desempenha um papel importante na formação da imagem em microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Por outro lado, no espalhamento inelástico, os elétrons primários colidem com os elétrons dos átomos do substrato, resultando em uma transferência de energia dos elétrons primários para os átomos do substrato. Durante essa transferência, os átomos do substrato ficam excitados e instáveis, liberando energia quando retornam ao seu estado fundamental na forma de radiação ou emissão de diferentes tipos de elétrons: secundários (SE), *Auger* (AE), raios-X característicos e contínuos, cátodo luminescente (CL), elétron absorvido (SC) e Corrente Induzida por Feixe de Elétrons (EBIC).

Devido às colisões entre elétrons de diferentes energias, observa-se o surgimento do sinal dos elétrons que são refletidos para trás. Alguns desses elétrons refletidos com alta energia são refletidos com tanta força que conseguem emergir novamente da superfície da amostra e serem capturados pelo detector de elétrons, embora as informações obtidas na imagem sejam limitadas em relação à profundidade em que os elétrons penetram. O coeficiente dos elétrons retroespalhados η é responsável pelo contraste da imagem e é definido por:

$$\eta = \frac{\eta_{BSE}}{\eta_B} = \frac{i_{BSE}}{i_B}, \quad (3.38)$$

onde η_{BSE} é o número de elétrons retroespalhados, η_B é o número de elétrons incidentes, i_B é a corrente do feixe incidente na amostra e i_{BSE} é a corrente do elétron retroespalhado atravessando a amostra. O coeficiente η varia conforme o número atômico Z dos elementos presentes no substrato, sendo que um valor maior de η resulta em um contraste mais pronunciado.

Os elétrons secundários são produzidos quando interagem de forma inelástica com o feixe incidente, removendo-os da banda de condução, onde estão fracamente ligados. Esses elétrons são chamados de secundários porque não vêm diretamente

do feixe inicial. A probabilidade P de escape dos elétrons secundários na amostra diminui exponencialmente à medida que a profundidade aumenta, seguindo a relação a seguir:

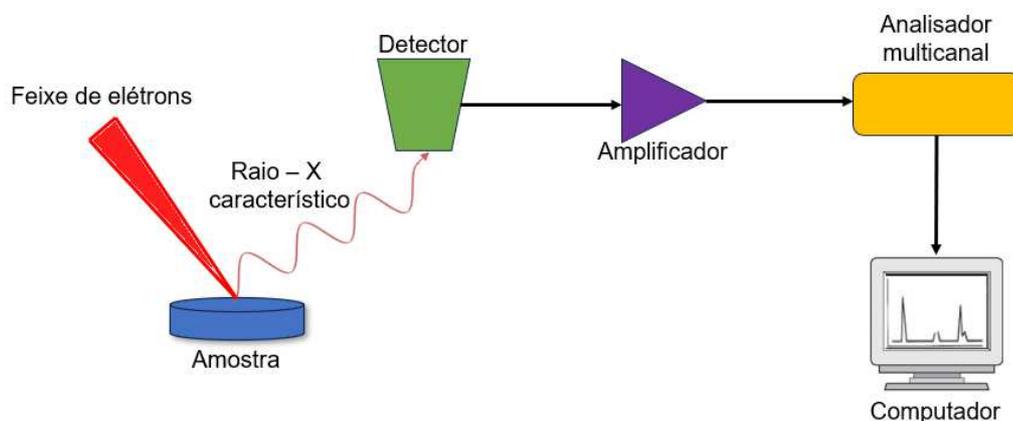
$$P \sim e^{-d/\lambda}, \quad (3.39)$$

onde d é a profundidade e λ é o comprimento de onda (Ikeoka; Aragão, 2015).

3.6 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

Os princípios de funcionamento do EDS se baseiam na medição dos raios – X característicos emitidos por cada elemento, que surgem da interação entre os elétrons primários e os elétrons dos átomos da amostra. As linhas de raios-X específicas correspondem ao número atômico da substância, e sua frequência ou energia podem ser usadas para determinar o elemento que está gerando a radiação. Um esquema do funcionamento de um EDS é encontrado na Figura 3.18.

Figura 3.18 – Esquema do Espectrômetro de Dispersão de Energia – EDS.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

Os raios-X emitidos pela amostra quando atingidos por elétrons do feixe podem ser identificados tanto pelo espectrômetro convencional de cristais quanto pelos dispositivos de estado sólido, como o Silício dopado com Lítio. A corrente produzida passa por uma etapa de amplificação inicial e é então processada por um sistema eletrônico. Após a amplificação, o sinal é enviado para um analisador multicanal, onde as contagens relacionadas à energia de cada fóton processado são armazenadas.

A energia dos elétrons no feixe é suficiente para ionizar camadas profundas dos átomos, resultando na emissão não apenas de raios-X, mas também de outras partículas, como os elétrons retroespalhados usados na formação da imagem. A precisão espacial da análise depende da energia dos raios-X detectados e da natureza do material em questão. O detector tem a capacidade de determinar a energia dos fótons que recebe, permitindo assim a criação de um histograma com a energia dos fótons (keV) no eixo horizontal e o número de fótons recebidos (contagens) no eixo vertical (Mannheimer et al., 2002; Klauss, 2003; Dedavid; Gomes; Machado, 2007).

3.7 ANÁLISE TÉRMICA

Análise térmica refere-se a um conjunto de métodos que envolvem o monitoramento das mudanças em uma característica física de uma amostra e/ou de seus produtos resultantes, à medida que é exposta a um processo controlado de aquecimento (Ionashiro, 2004). A Tabela 3.2 apresenta informações sobre as técnicas empregadas neste estudo, destacando suas propriedades e aplicações.

Tabela 3.2 – Comparação das técnicas de análise térmica utilizadas neste estudo.

| Técnica | Abreviatura | Propriedade | Usos |
|-----------------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|
| Termogravimetria | TG | Massa | Decomposição |
| Termogravimetria Derivada | DTG | | Desidratação Oxidação |
| Análise Térmica Diferencial | DTA | Temperatura | Mudança de fase Reações |

Fonte: Adaptado de (Ionashiro, 2004). Imagem criada no PowerPoint®.

A termogravimetria é um método de análise térmica que mede a mudança de massa (m) da amostra conforme a temperatura (T) ou o tempo de aquecimento (t), por meio de um programa controlado (Ionashiro, 2004). Em termos matemáticos, essa relação pode ser descrita como:

$$m = f(T \text{ ou } t) \quad (3.40)$$

Os métodos termogravimétricos podem ser divididos em dinâmicos (ou não-isotérmicos), nos quais a perda de massa é registrada de forma contínua à medida que a temperatura aumenta a uma taxa constante ou linear; isotérmicos, nos quais a variação de massa da amostra é registrada em relação ao tempo, com a temperatura mantida constante; e quase-isotérmicos, nos quais a amostra continua perdendo massa enquanto a temperatura é mantida constante até que a massa se estabilize. Quando isso ocorre, o aquecimento é retomado e esse processo pode se repetir em cada etapa da decomposição térmica (Pereira, 2013).

Alguns elementos podem afetar a aparência das curvas TG, podendo estar relacionados a características dos instrumentos ou da amostra. Na Tabela 3.3 são apresentados esses elementos que podem ter impacto na forma da curva TG.

Tabela 3.3 – Fatores que afetam uma curva TG.

| Fatores Instrumentais | Fatores da Amostra |
|----------------------------------|------------------------------------------|
| Razão de aquecimento do forno | Quantidade de amostra |
| Velocidade de registro | Solubilidade dos gases envolvidos |
| Atmosfera do forno | Tamanho das partículas e calor de reação |
| Geometria do suporte de amostra | Empacotamento da amostra |
| Sensibilidade da balança | Natureza da amostra |
| Composição do suporte de amostra | Condutividade térmica |

Fonte: Adaptado de (Ionashiro, 2004).

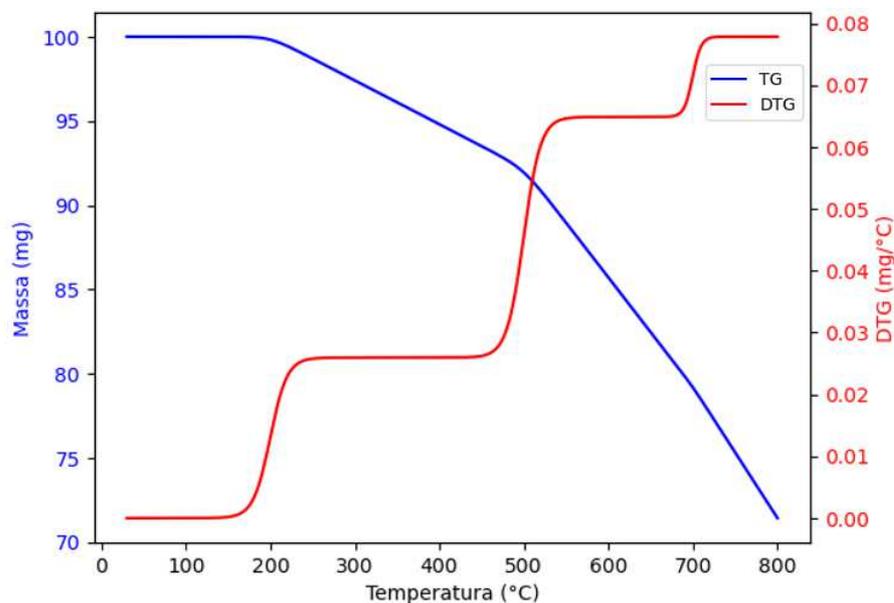
Nas curvas TG, a perda de massa (representada no eixo vertical em percentual) é definida por duas temperaturas (no eixo horizontal), T_i e T_f . O valor de T_i corresponde à temperatura inicial de decomposição detectada pela termobalança durante a variação de massa da amostra, enquanto T_f é a temperatura final em que a variação acumulada de massa atinge seu máximo valor de degradação, indicando o término da reação térmica. A diferença entre essas duas temperaturas ($T_f - T_i$) é conhecida como intervalo de reação (Ionashiro, 2004; Pereira, 2013).

Nas curvas de termogravimetria (TG), as variações em relação ao eixo das ordenadas representam as variações de massa que a amostra sofre e fornecem dados que podem ser usados para análises quantitativos (Alves, 2008; Ionashiro, 2004;

Pereira, 2013). Outro dado importante obtido a partir da curva TG é a derivada termogravimétrica (DTG).

A DTG expressa a primeira derivada da variação de massa (m) em relação ao tempo (dm/dt), sendo registrada em função do tempo ou temperatura. Nas curvas DTG, são observados picos cujas áreas são proporcionais à variação de massa da amostra, fornecendo informações mais facilmente visualizadas (como eventos sobrepostos) do que em uma curva TG (Ionashiro, 2004). A Figura 3.19 apresenta um exemplo simulado das curvas TG e DTG utilizando programação em Python.

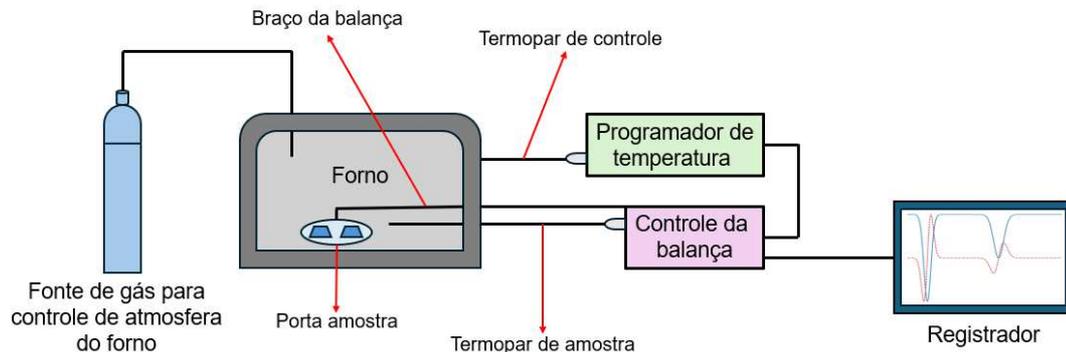
Figura 3.19 – Exemplo das curvas TG e DTG simulada em linguagem *Python*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no Spyder®.

O equipamento de análise termogravimétrica consiste principalmente na termobalança, um instrumento que possibilita a pesagem contínua de uma amostra conforme a temperatura varia, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada. Os elementos fundamentais de uma termobalança incluem: Balança registradora, forno, suporte para amostra e sensor de temperatura, controlador de temperatura do forno, sistema de registro e controle da atmosfera do forno (Ionashiro, 2004; Denari, 2013). A Figura 3.20 mostra um diagrama de um equipamento de análise termogravimétrica.

Figura 3.20 – Esquema de um equipamento de análise termogravimétrica.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é um método contínuo usado para medir as temperaturas de uma amostra em comparação com um material de referência termicamente inerte (Ionashiro, 2004). Como o DTA são registradas diferenças de temperatura, as medições são feitas em termos de diferença entre a temperatura de referência (T_R) e a temperatura da amostra (T_A), ou seja,

$$T_R - T_A = \Delta T. \quad (3.41)$$

Durante essas medições, a diferença de temperatura ΔT é registrada em relação à temperatura ou ao tempo, pois tanto o processo de aquecimento quanto o de resfriamento seguem padrões lineares (Ionashiro, 2004). Isso implica que

$$\frac{dT}{dt} = \text{constante} \quad (3.42)$$

Alguns fatores podem influenciar as medidas de DTA, podendo estar ligados às características dos equipamentos ou da amostra. Na tabela 3.4, são listados esses fatores que podem afetar o formato da curva DTA.

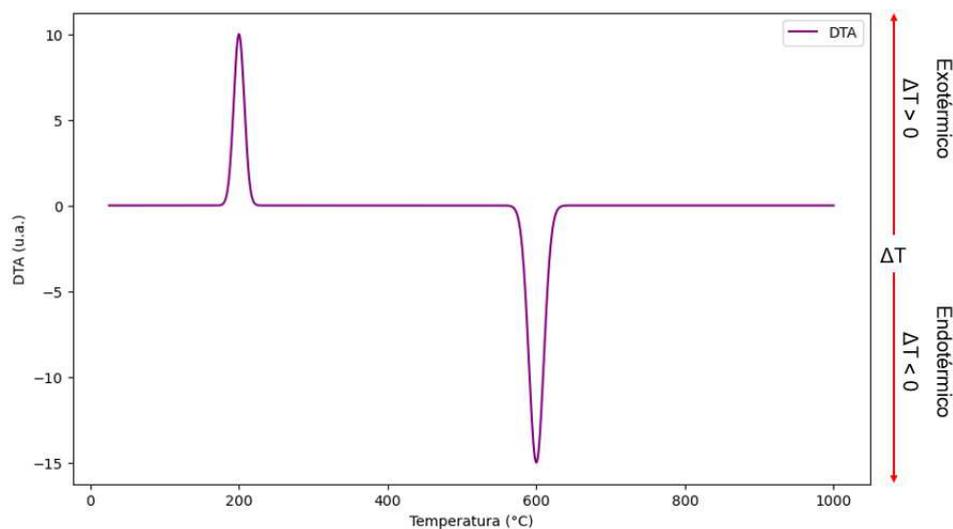
Tabela 3.4 – Fatores que afetam o formato de uma curva DTA.

| Fatores Instrumentais | Características da Amostra |
|------------------------------------|----------------------------|
| Taxa de aquecimento | Natureza da amostra |
| Atmosfera do forno | Quantidade de amostra |
| Geometria do forno e porta amostra | Tamanho da partícula |
| | Densidade de empacotamento |
| | Calor específico |
| | Condutividade térmica |

Fonte: Adaptado de (Ionashiro, 2004).

Esses registros são representados graficamente nas curvas DTA, onde as reações endotérmicas são esboçadas para baixo e o tempo ou temperatura são colocados no eixo horizontal, com valores aumentando da esquerda para a direita. Eventos endotérmicos são representados abaixo da linha base e exotérmicos acima dela, dependendo da variação da temperatura (Ionashiro, 2004; Pereira, 2013). A Figura 3.21 apresenta um exemplo simulado de uma curva DTA utilizando programação em Python.

Figura 3.21 – Exemplo de uma curva de DTA simulada em linguagem *Python*.



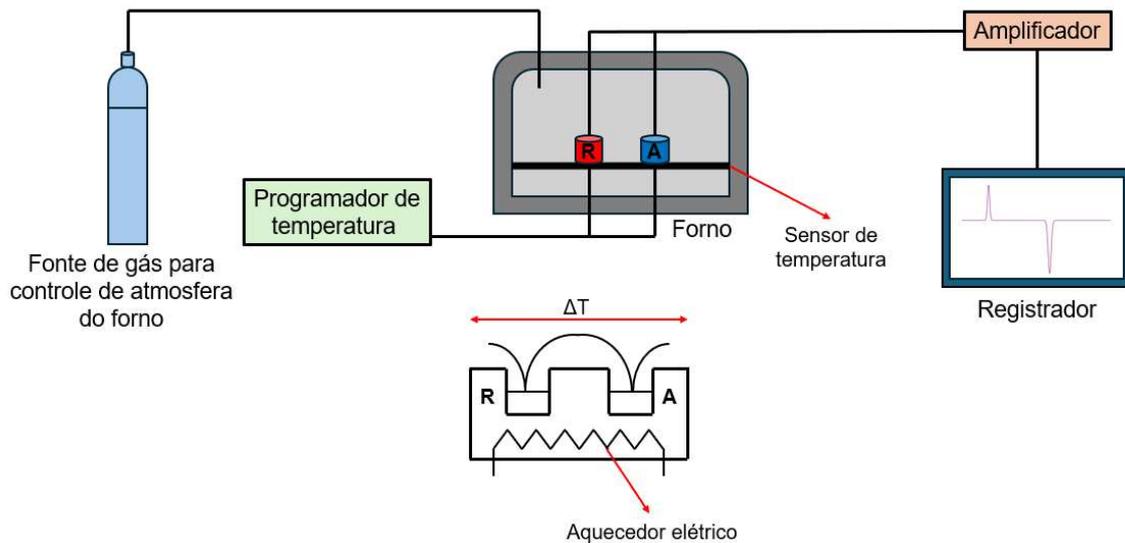
Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no Spyder®.

Por meio das técnicas de Análise Térmica Diferencial, é possível observar os efeitos de calor relacionados a mudanças físicas ou químicas na amostra, como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, solidificação, mudanças na estrutura cristalina) ou reações como desidratação, dissociação, decomposição e oxidação-redução, entre outras. Em linhas gerais, as transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição geram efeitos endotérmicos; enquanto as cristalizações, oxidações e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (Ionashiro, 2004).

Um dispositivo de Análise Térmica Diferencial (DTA) é composto por um forno aquecido eletricamente, que contém um suporte ou bloco com duas cavidades idênticas e simétricas. Cada cavidade abriga uma junção termopar, sendo que a amostra é inserida em uma das câmaras e um material de referência na outra

(Ionashiro, 2004; Denari, 2013). A Figura 3.22 apresenta o esquema de um equipamento de DTA.

Figura 3.22 – Esquema um dispositivo de Análise Térmica Diferencial.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

As técnicas de TG/DTG e DTA podem ser combinadas em um único dispositivo, sendo denominada como técnicas simultâneas, um termo usado quando duas ou mais técnicas são aplicadas simultaneamente à mesma amostra (Ionashiro, 2004).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 JAROSITA

A jarosita cedida pela NEXA foi coletada em uma das barragens da mineradora e entregue ao Grupo de Síntese e Caracterização de Materiais Nanoestruturados da UFJF em um tambor plástico. A amostra foi transportada em estado barrento dentro de um galão e, ao chegar ao laboratório, foi colocada em moldes para passar por um processo de secagem à temperatura ambiente. Após esse procedimento, a jarosita se solidificou. Em seguida, as amostras foram trituradas utilizando um almofariz e um pistilo, sendo submetidas a diferentes tratamentos térmicos e posteriormente caracterizadas. A Figura 4.1 mostra a jarosita em forma sólida antes e após ser triturada.

Figura 4.1 – Amostras de jarosita: (a) sólidas e (b) trituradas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.2 TRATAMENTO TÉRMICO

Os tratamentos térmicos foram realizados utilizando um forno de mufla, modelo EDG *Equipament* 3000, com controle 3P-S. Esses procedimentos foram conduzidos no laboratório do Grupo de Síntese e Caracterização de Materiais Nanoestruturados, situado no Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

As amostras passaram por processos térmicos em um ambiente oxidante, com temperaturas variando entre 100 °C e 1000 °C. A velocidade de aquecimento foi de 10 °C/minuto com um tempo de permanência de 60 minutos.

4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman foi realizada no laboratório do Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, localizado no prédio de Materiais do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

Para a análise, foi utilizado um espectrômetro Raman dispersivo *Bruker SENTERRA*, equipado com um microscópio *Olympus*. Os espectros de Raman foram adquiridos usando um laser HeNe (633 nm), utilizando uma potência nominal de 20 mW e uma potência de excitação de 2 mW. Foram realizadas 40 varreduras, com um tempo de integração de 10 segundos, cobrindo a faixa de frequência entre 40 e 1500 cm^{-1} .

4.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho foi realizada no laboratório do Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, localizado no prédio de Materiais do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier foram registrados no espectrômetro FT-IR *Bruker Vertex*[®] 70 com a técnica de ATR (*Attenuated total reflection*) usando a célula de diamante. Os espectros foram coletados na faixa de frequência de 400 a 4500 cm^{-1} com 10 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

A difração de raios – X foi realizada no Laboratório de Difração de Raios – X, localizado no prédio de Materiais do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

Os padrões de difração foram obtidos pelo método do pó, utilizando um difratômetro *Bruker D8 Advanced* com geometria de *Bragg-Brentano*, configuração

θ - θ , e radiação de Cu($K\alpha$), equipado com um detector de silício (*Lynxeye Bruker*). A intensidade da difração foi medida como uma função do ângulo 2θ , variando entre $5,0^\circ$ e 70° , com um passo de $0,02^\circ$ em 2θ e tempo de 0,5 segundos por ponto.

Os difratogramas foram obtidos utilizando o *software* DIFFRAC.SUITE®, e os picos de difração foram identificados com o auxílio do software de cristalografia *X'Pert Highscore Plus* e posteriormente comparadas com base nos padrões de difração presentes nos bancos de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e *Crystallography Open Database* (COD).

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica, localizado no prédio de Materiais do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) e Laboratório Multiusuário de Bioprodutos e Bioprocessos (CENTRALBIO), localizado na faculdade de farmácia da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

As imagens foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura *FEI Quanta 250*, equipado com detectores de elétrons secundários e retroespalhados. As amostras foram preparadas sobre fita de carbono, e as medições foram realizadas com uma tensão de aceleração de 20 kV. As imagens foram capturadas com ampliações de $2000\times$ e $10000\times$, todas tomadas sempre em triplicata.

4.7 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

A espectroscopia por dispersão de energia foi realizada no Laboratório Multiusuário de Bioprodutos e Bioprocessos (CENTRALBIO), localizado na faculdade de farmácia da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

A análise elementar das amostras foi realizada utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de bancada, marca *Hitachi*, modelo TM3030, equipado com o módulo EDS *SwiftED3000*. As análises de EDS foram conduzidas em triplicata, com ampliação de $10000\times$, com uma tensão de aceleração de 15 kV e um tempo de integração de 5 segundos.

4.8 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica foi realizada no laboratório do Grupo de Síntese e Caracterização de Materiais Nanoestruturados, situado no Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

Foi utilizado um analisador térmico simultâneo modelo STA 449 F3 *Jupiter* da *NETZSCH*, com a adição de 55,6 mg de jarosita no cadinho de alumina. A análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 20 mL/min, e uma taxa de aquecimento de 10°C/min, começando a partir de 27°C até atingir 1000°C. A massa da jarosita foi medida com uma balança *Shimadzu AY220*, com precisão de 0,1 mg.

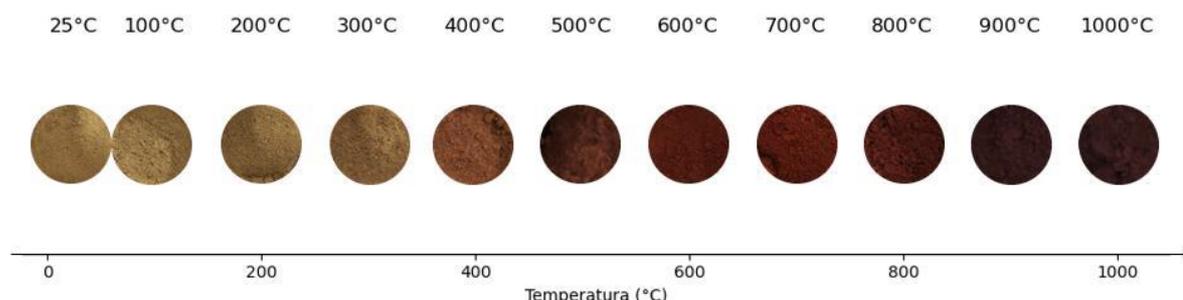
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico da jarosita desencadeia uma série de reações de decomposição térmica. Inicialmente, ocorre a desidratação do mineral, seguida pela desidroxilação/perda de amônio e dessulfatação, culminando na formação de óxido de ferro como produto, conferindo à amostra uma coloração característica.

A variação da intensidade da coloração das amostras, como evidenciado na Figura 5.1, serve como um indicador visual do progresso da reação de conversão da jarosita em óxido de ferro. Quanto mais intensa a coloração, maior a quantidade de óxido de ferro formado durante o tratamento térmico (Piskunov et al., 1988; Ryan et al; 2017).

Figura 5.1 – Mudança nas cores da jarosita de acordo com tratamento térmico.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Imagem criada no PowerPoint®.

A análise visual das amostras de jarosita ao longo do tratamento térmico permitiu identificar uma clara evolução na coloração, sendo a temperatura um fator determinante nessa alteração. Em temperatura ambiente, a jarosita apresentou uma cor amarelo-acastanhada que, gradativamente, adquiriu tons mais intensos e avermelhados com o aumento da temperatura, culminando em um marrom escuro após o tratamento a 1000°C. A Tabela 5.1 quantifica essas variações cromáticas por meio dos valores RGB correspondentes a cada tonalidade observada.

Tabela 5.1 – Amostras de jarosita com seus códigos de cor em RGB.

| Temperatura | Cor | Código RGB |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 25°C |  | (215, 177, 106) |
| 100°C |  | (201, 164, 94) |
| 200°C |  | (151, 109, 52) |
| 300°C |  | (154, 109, 69) |
| 400°C |  | (166, 93, 54) |
| 500°C |  | (149, 80, 38) |
| 600°C |  | (122, 35, 33) |
| 700°C |  | (110, 31, 30) |
| 800°C |  | (80, 18, 22) |
| 900°C |  | (83, 32, 38) |
| 1000°C |  | (77, 34, 41) |

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

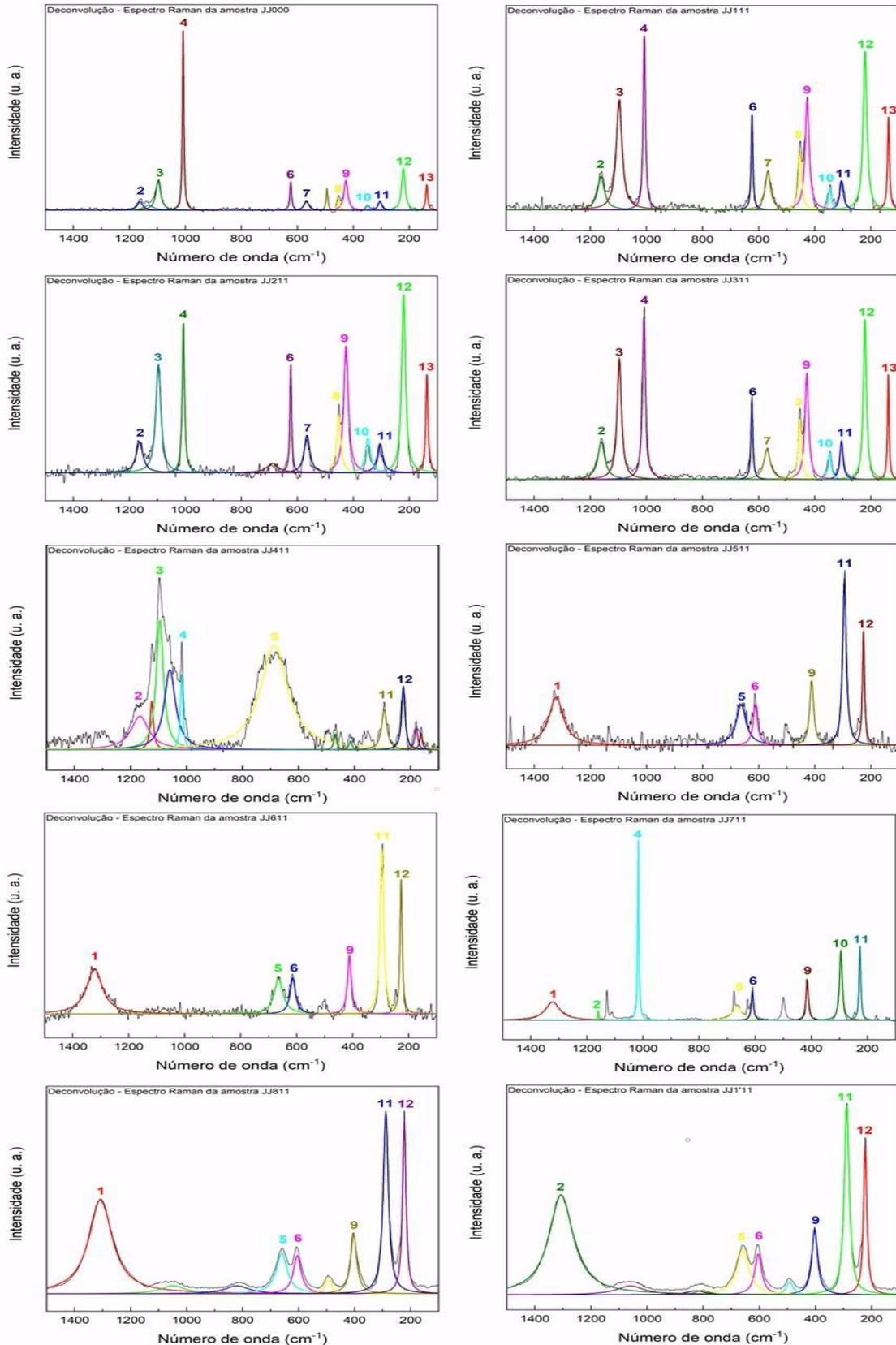
As análises dos espectros Raman das amostras de jarosita permitem estudar a evolução das bandas presentes no espectro e analisar como os modos vibracionais associados à essas bandas se comportam conforme o tratamento térmico é aplicado, visando identificar em qual faixa de temperatura a jarosita se torna mais suscetível a se tornar um pigmento utilizável.

O presente estudo teve como objetivo analisar as mudanças na composição mineralógica causadas pelo tratamento térmico em amostras de jarosita. Para isso foram obtidos espectros Raman na faixa de 100 a 1500 cm^{-1} . A fim de padronizar a

intensidade dos sinais e facilitar a comparação entre os espectros, todos os dados foram normalizados para o intervalo [0,1] visando facilitar comparações entre os espectros obtidos e identificar as diferentes bandas associadas aos padrões vibracionais específicos da jarosita para uma análise mais detalhada.

A Figura 5.3 mostra as deconvoluções realizadas para obter dados sobre o número de bandas, a localização do pico, a largura na metade da altura máxima (*FHWM*) e a área das bandas todos os espectros Raman das amostras de jarosita utilizando o *software Origin*[®].

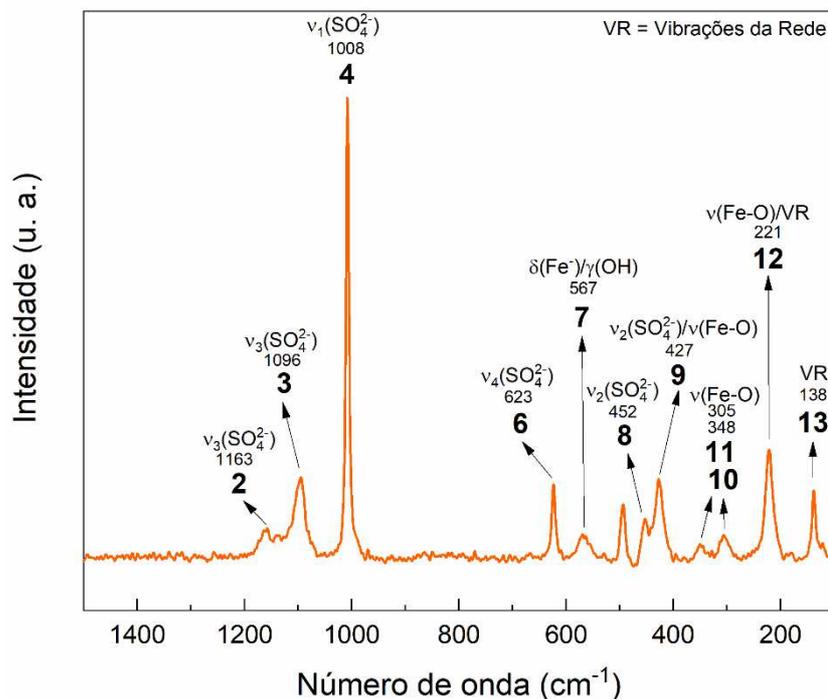
Figura 5.2 – Deconvolução dos espectros Raman das amostras de jarosita presentes neste estudo.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráficos traçados no Origin[®].

A análise detalhada dos espectros Raman ao lado da Figura 5.2 mostrou a presença de 13 bandas essenciais para a investigação do comportamento da jarosita quando submetidas ao tratamento térmico sob variadas condições de temperatura. Este estudo pode ser iniciado com base nos resultados do espectro Raman mostrado na Figura 5.3, que permitiu uma análise minuciosa do espectro da jarosita sem tratamento térmico.

Figura 5.3 - Espectro Raman da jarosita sem tratamento térmico e suas atribuições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

A caracterização espectral da jarosita revelou a presença de bandas características do modo de estiramento assimétrico do grupo sulfato $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$, em 1163 e 1096 cm⁻¹, atribuídas às bandas 2 e 3, respectivamente. A intensidade moderada da banda 3 e a baixa intensidade da banda 2 são consistentes com os espectros de jarosita de amônio encontrados na literatura, fortalecendo a identificação da fase mineral em estudo (Sasaki, et al., 1998; Chio et al., 2010; Kerolli-Mustafa et al., 2013).

A banda em 1008 cm⁻¹ (banda 4), em concordância com estudos prévios (1006,7 cm⁻¹), é característica do modo de estiramento simétrico do grupo sulfato, $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$ na jarosita de amônio (Sasaki et al., 1998; Frost et al., 2006; Kerolli-Mustafa

et al., 2013). As demais bandas associadas ao sulfato localizam-se na região entre 620 e 450 cm^{-1} . A banda mais intensa em 623 cm^{-1} (banda 6) é atribuída ao modo de dobramento assimétrico, $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$, enquanto a menos em 452 cm^{-1} (banda 8) corresponde ao modo de dobramento simétrico, $\nu_2(\text{SO}_4^{2-})$, sendo observada como um ombro sobre um pico mais intenso em 427 cm^{-1} . Esses resultados corroboram as atribuições de banda propostas na literatura para a jarosita de amônio (Sasaki et al., 1998; Frost et al., 2006; Kerolli-Mustafa et al., 2013).

A atribuição da banda localizada em 427 cm^{-1} (banda 9) não é consensual entre alguns autores. Enquanto alguns estudos a associam às vibrações de estiramento Fe - O, outros sugerem que ela esteja relacionada ao modo de dobramento simétrico do sulfato, $\nu_2(\text{SO}_4^{2-})$ (Sasaki et al., 1998; Frost et al., 2006; Kerolli-Mustafa et al., 2013).

A atribuição da banda localizada em 567 cm^{-1} (banda 7) ainda é controversa. A literatura aponta para duas possíveis origens: vibrações de deformação do $\delta(\text{Fe} - \text{O})$ ou vibrações de deformação do grupo hidroxila, $\gamma(\text{OH})$. Alguns estudos sugerem, ainda, que essa banda possa estar relacionada aos movimentos de libração do grupo hidroxila OH (Sasaki et al., 1998; Frost et al., 2006; Chio, et al., 2010; Kerolli-Mustafa et al., 2013).

As bandas 10, 11 e 12, centradas em 348, 305 e 221 cm^{-1} , respectivamente, são comumente atribuídas às vibrações Fe - O. As bandas 10 e 11 apresentaram baixa intensidade, enquanto a banda 12 exibiu uma intensidade moderada. Existe uma divergência na literatura quanto à atribuição da banda 12. Enquanto alguns autores associam essa banda às vibrações Fe - O, outros a atribuem, juntamente com a banda 13 (138 cm^{-1}), às vibrações da rede cristalina da jarosita de amônio (Sasaki et al., 1998; Frost et al., 2006; Chio, et al., 2010; Kerolli-Mustafa et al., 2013).

A Tabela 5.2 apresenta os resultados do espectro Raman da jarosita sem tratamento térmico. Os dados incluem a banda observada, a localização do pico da banda, a largura à meia altura (FWHM), as identificações dos modos de vibração.

Tabela 5.2 – Parâmetros espectrais das bandas Raman da jarosita sem tratamento térmico.

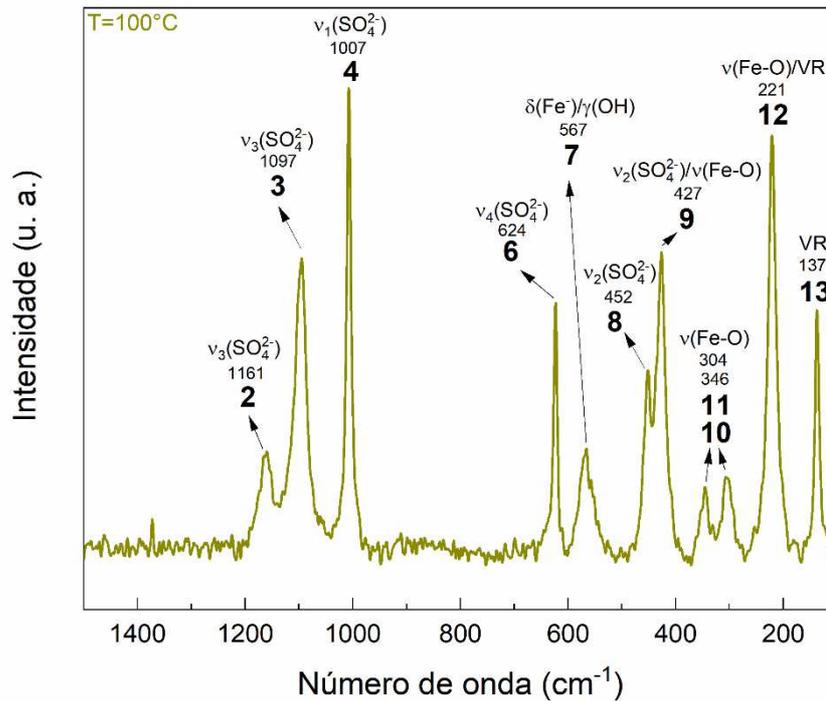
| Banda | Pico (cm⁻¹) | Área | FWHM | Atribuição |
|--------------|-------------------------------|-------------|-------------|--------------------------------|
| 2 | 1162,9 | 0,6107 | 18,158 | $\nu_3(SO_4^{2-})$ |
| 3 | 1096,5 | 2,6021 | 20,094 | $\nu_3(SO_4^{2-})$ |
| 4 | 1007,9 | 7,0534 | 7,6437 | $\nu_1(SO_4^{2-})$ |
| 6 | 623,43 | 1,3065 | 9,1323 | $\nu_4(SO_4^{2-})$ |
| 7 | 567,15 | 1,0362 | 23,291 | $\delta(Fe)/\gamma(OH)$ |
| 8 | 452,42 | 1,0454 | 13,602 | $\nu_2(SO_4^{2-})$ |
| 9 | 426,77 | 3,0489 | 19,919 | $\nu_2(SO_4^{2-})/\nu(Fe - O)$ |
| 10 | 348,43 | 0,3514 | 14,408 | $\nu(Fe - O)$ |
| 11 | 304,94 | 0,8205 | 18,916 | $\nu(Fe - O)$ |
| 12 | 221,15 | 1,2591 | 18,494 | $\nu(Fe - O)/VR$ |
| 13 | 137,75 | 1,2591 | 9,7544 | VR |

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os espectros Raman da jarosita sem tratamento térmico e das tratadas termicamente nas temperaturas de 100, 200 e 300°C apresentam uma similaridade no formato e no número de bandas. Entretanto, à medida que a temperatura foi elevada, observou-se uma alteração nas intensidades das bandas. Isso sugere que o tratamento térmico está afetando as vibrações moleculares dentro da estrutura da jarosita.

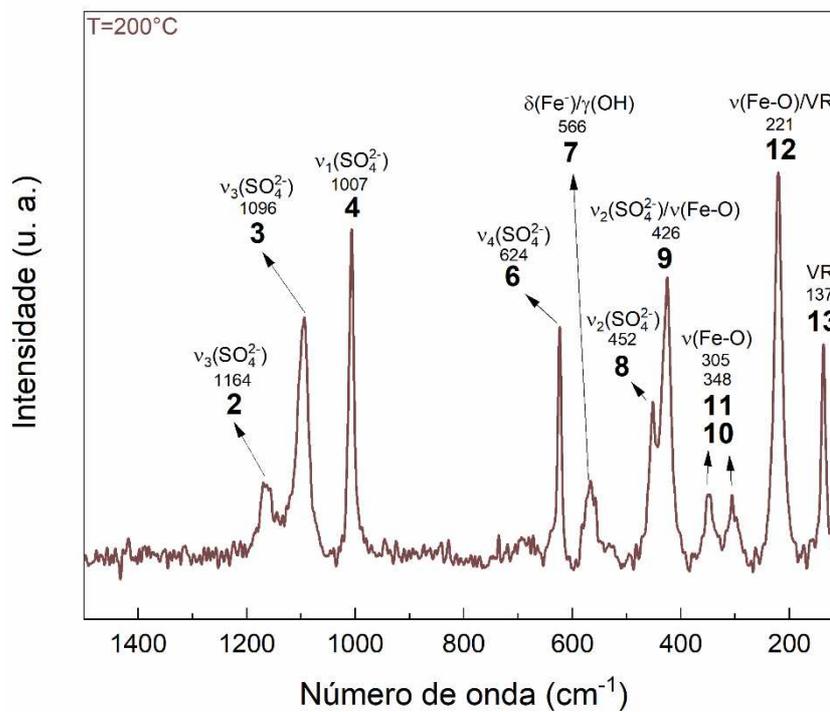
Conforme mostrado pelas Figura 5.4, 5.5 e 5.6 as bandas visualizadas no espectro Raman das amostras tratadas a 100, 200 e 300°C são as mesmas que as da jarosita sem tratamento térmico. Nesses espectros, as bandas não sofreram um deslocamento significativo em relação ao espectro da jarosita natural. Entretanto, é possível notar um aumento na intensidade de algumas bandas, podendo ser um indicativo na alteração da estrutura cristalina da jarosita à medida que a temperatura do tratamento térmico foi aumentada.

Figura 5.4 - Espectro Raman da jarosita tratada a 100°C e suas atribuições.



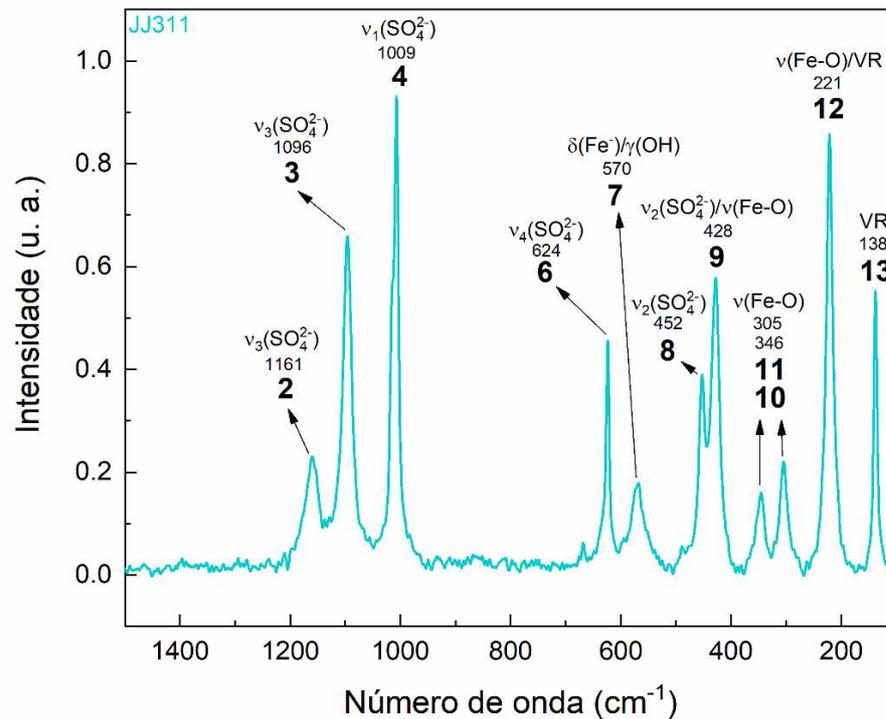
Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

Figura 5.5 - Espectro Raman da jarosita tratada a 200°C e suas atribuições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

Figura 5.6 - Espectro Raman da jarosita tratada a 300° e suas atribuições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

Foi notado que as bandas 2 e 3 apresentaram um aumento em sua intensidade em relação ao espectro da jarosita sem tratamento térmico. A banda 4 não apresentou uma mudança significativa em sua intensidade no espectro acima.

À medida que a temperatura do tratamento foi elevada para 200°C, novamente as bandas 2 e 3 apresentam um aumento em suas intensidades. Em controvérsia, a banda 4 teve uma diminuição em sua intensidade em relação aos espectros anteriores.

Novamente, quando a temperatura do tratamento térmico foi elevada para 300°C, as bandas 2 e 3 exibiram um leve aumento em suas intensidades. A banda 4, que antes tinha sofrido uma leve queda em sua intensidade, agora voltou a apresentar uma intensidade semelhantes ao dos espectros da jarosita sem tratamento e tratada a 100°C.

As bandas 6 e 7 tiveram um aumento considerável em sua intensidade à medida que a temperatura do tratamento térmico foi elevada, apresentando pouco diferença entre os espectros da jarosita tratada a 100, 200 e 300°C.

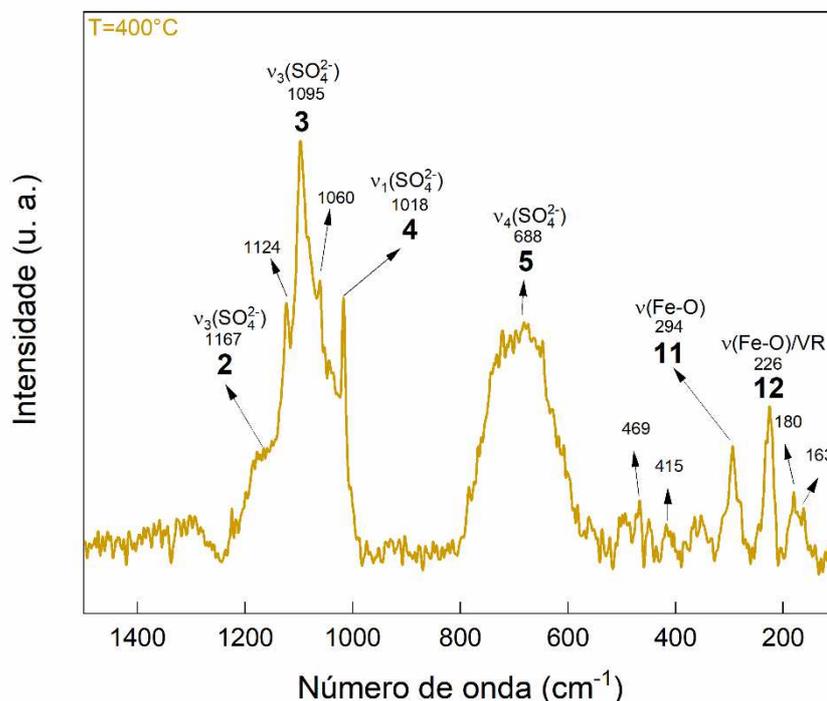
Com o aumento da temperatura de 100°C para 300°C durante o processo de tratamento térmico da jarosita, as bandas 8 e 9 se tornam mais pronunciadas. Isso

indica que a elevação da temperatura está impactando as vibrações dos íons sulfato e das ligações ferro-oxigênio na estrutura da jarosita. As outras bandas presentes nos espectros também apresentaram um aumento em sua intensidade, tornando-se mais definidas à medida que a temperatura aumenta de 100 para 300°C

Essas variações na intensidade em diferentes condições térmicas indicam que as mudanças de temperatura estão afetando tanto a estrutura cristalina da jarosita quanto os grupos funcionais identificados nas amostras.

A Figura 5.7 mostra o espectro Raman da jarosita após ser submetida a um tratamento térmico a 400°C. Neste espectro, observou-se uma alteração abrupta na disposição e quantidade de bandas presentes. Essa alteração sugere que, ao ser submetida ao tratamento térmico a 400°C, a jarosita teve sua estrutura química e molecular modificada. De fato, é visível a olho nu que a cor da jarosita passou de amarelo-acastanhada para alaranjada.

Figura 5.7 - Espectro Raman da jarosita tratada a 400°C e suas atribuições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

Apesar das diferenças em relação aos espectros anteriores, pode-se notar que mesmo após o tratamento térmico a 400°C as bandas 2, 3, 4, 11 e 12 permaneceram em posições espectrais semelhantes às vistas em temperaturas mais baixas. Essa

constância sugere que os grupos funcionais associados a essas bandas apresentaram uma maior estabilidade desses modos vibracionais frente ao aumento da temperatura.

No espectro Raman da jarosita tratada a 400°C foi identificada uma faixa pouco nítida e intensa entre 980 e 1245 cm^{-1} . Após a análise detalhada do gráfico, como mostrado na Figura 5.2, foi suposto que essa faixa é o resultado da sobreposição de outras cinco bandas. Dentre essas, três correspondem às bandas 2, 3 e 4, que também são identificadas nos espectros da jarosita, tanto na versão não tratada quanto na tratada termicamente até 300°C. É possível que as três primeiras bandas observadas no espectro da jarosita sem tratamento térmico vão se sobrepondo à medida que a temperatura atinge 400°C. Essa observação indica que o tratamento térmico pode induzir alterações na estrutura, facilitando esse processo de recombinação (Ristić et., 2005; Kerolli-Mustafa, 2016).

A banda 5 aparenta ser um deslocamento da banda 6, que anteriormente estava relacionada às vibrações $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$. Isso indica que as mudanças significativas na estrutura molecular da jarosita devido ao tratamento térmico resultaram no deslocamento da posição da banda associada originalmente ao grupo sulfato;

A ausência da banda 7, anteriormente atribuída às interações entre $\delta(\text{Fe})/\gamma(\text{OH})$, sugere que a jarosita passou por um processo de desidratação durante o tratamento térmico a 400°C. A desidratação provavelmente resultou na perda dos grupos funcionais do hidróxido de ferro, que são responsáveis pela vibração identificada pela banda 7 nos espectros Raman (Ristić et., 2005; Kerolli-Mustafa, 2016).

As bandas 8 e 9, presentes nos espectros Raman da jarosita natural e no da tratada até 300°C, não foram detectadas no espectro da jarosita tratada a 400°C. Além disso, foi observado o desaparecimento da banda 10, que anteriormente estava presentes nos espectros Raman das amostras anteriores. A ausência das bandas 8, 9 e 10 sugere que as vibrações relacionadas aos íons sulfato e às ligações ferro-oxigênio foram modificadas ou perdidas devido às condições mais severas de temperatura.

O aumento na intensidade da banda 11 e a redução na banda 12 indicam uma reorganização ou redistribuição das ligações Fe – O na estrutura da jarosita em resposta ao aumento da temperatura (Ristić et., 2005; Kerolli-Mustafa, 2016).

Por outro lado, a banda 13, relacionada às vibrações da rede dividiu-se em dois picos situados em 163 e 180 cm^{-1} conforme evidenciado na deconvolução do espectro Raman da jarosita submetida ao tratamento a 400°C. Essa observação indica uma mudança nas vibrações da rede cristalina da jarosita, que pode estar relacionada a reestruturação da rede cristalina ou a transições de fase à medida que a temperatura aumenta.

A Tabela 5.3 apresenta os resultados do espectro Raman da jarosita após ser submetida a um tratamento térmico a 400°C. Os dados incluem a banda observada, a localização do pico da banda, a largura à meia altura (FWHM), as identificações dos modos de vibração.

Tabela 5.3 – Parâmetros espectrais das bandas Raman da jarosita após tratamento térmico a 400°C.

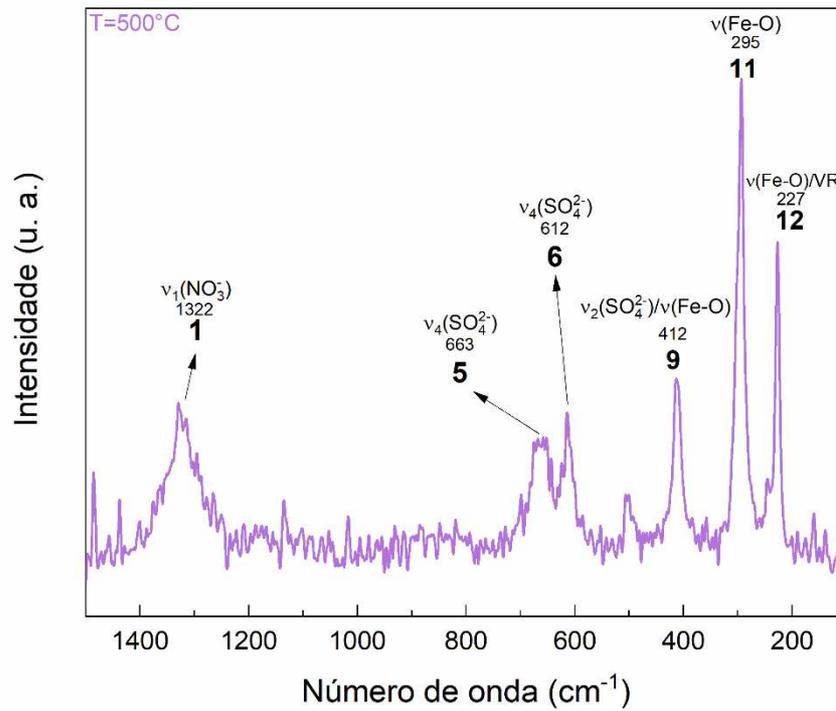
| Banda | Pico (cm^{-1}) | Área | FWHM | Atribuição |
|--------------|-------------------------------------------|-------------|-------------|---------------------------------------|
| 2 | 1166,8 | 19,822 | 76,904 | $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$ |
| 3 | 1095,5 | 30,104 | 30,282 | $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$ |
| 4 | 1017,7 | 5,9698 | 10,365 | $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$ |
| 5 | 687,63 | 94,073 | 117,48 | $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$ |
| 11 | 294,09 | 6,9912 | 22,633 | $\nu(\text{Fe} - \text{O})$ |
| 12 | 226,00 | 7,1755 | 14,875 | $\nu(\text{Fe} - \text{O})/\text{VR}$ |

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

As Figura 5.8 e 5.9 mostram os espectros Raman da jarosita após serem submetidos a tratamentos térmicos a 500 e 600°C. Embora esses espectros sejam parecidos entre si, eles mostram diferenças significativas em relação aos espectros das amostras sem tratamento térmico e das que passaram por tratamentos com temperaturas entre 100 e 400°C.

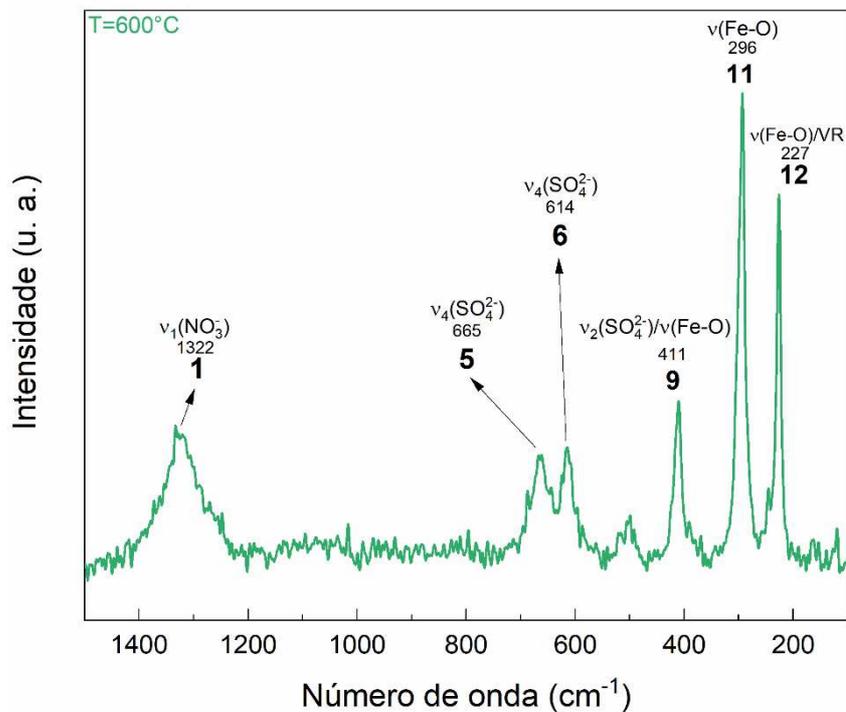
Neste cenário, foi observado o surgimento da banda 1, a reaparição das bandas 6 e 9 e o desaparecimento das bandas 2, 3 e 4. Essas alterações nas configurações e quantidade de bandas sob essas condições de tratamento térmico levam a reestruturações físicas e/ou modificações na composição química, o que resulta em variações no espectro.

Figura 5.8 - Espectro Raman da jarosita tratada a 500°C e suas atribuições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

Figura 5.9 - Espectro Raman da jarosita tratada a 600°C e suas atribuições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

As análises dos espectros de Raman mostraram alterações marcantes nas propriedades vibracionais da jarosita conforme a temperatura variava. As bandas 2, 3 e 4 não foi preservada em temperaturas mais altas. Em contrapartida, houve o surgimento de uma nova banda, denominada banda 1, indicando uma reorganização estrutural e, possivelmente, a formação de novas espécies químicas nas amostras submetidas a temperaturas mais elevadas (Frost, 2006; Kerolli-Mustafa, 2016).

A banda 1 está situada na faixa de frequência característica das vibrações de estiramento simétrico do íon nitrato, $\nu(NO_3^-)$, que pode se formar a partir da decomposição do grupo amônio presentes na jarosita durante o aquecimento, visto que a decomposição da amônia começa por volta do 360°C (Frost, 2006; Kerolli-Mustafa, 2016).

A ausência das bandas 3 e 4, presentes no espectro Raman da jarosita tratada a 400°C indica uma possível modificação no grupo sulfato devido a alterações na estrutura ou composição da jarosita, não contribuindo mais para essa vibração específica, ou terem sido eliminadas da estrutura da jarosita devido ao tratamento térmico.

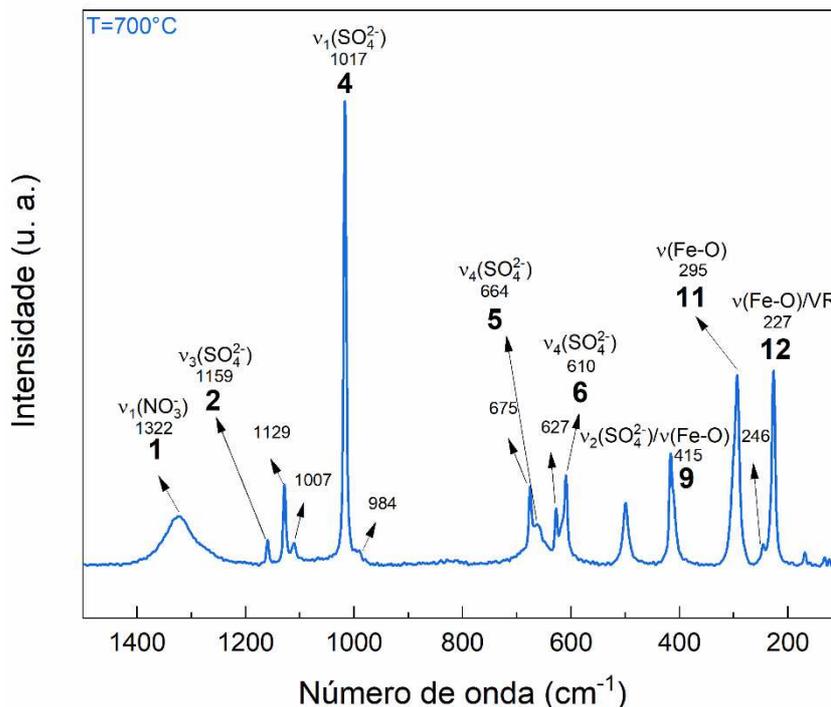
As bandas 5 e 6, que possivelmente emergiram da divisão da banda 5 que foi observada no espectro da jarosita tratada a 400°C, mantiveram suas posições relativamente constantes ao longo dos tratamentos térmicos. Contudo, notou-se um aumento gradual em suas intensidades e uma definição mais precisa de seus contornos, especialmente na amostra tratada a 600°C. Essa evolução sugere um processo de refinamento da estrutura cristalina da jarosita, com a formação de domínios mais ordenados e homogêneos.

O reaparecimento da banda 9 nos espectros obtidos após tratamento térmico acima de 400°C, não apresentou deslocamentos significativos em sua posição, indicando que as ligações químicas envolvidas em sua origem são relativamente estáveis. No entanto, a própria reemergência dessa banda sugere que o ambiente químico local sofreu modificações, afetando a intensidade ou o perfil da banda.

As bandas 11 e 12 experimentaram um notável aumento em suas intensidades e tornaram-se mais definidas em seus contornos, com a banda 11 tornando-se predominante. A presença de um ombro na banda 12 pode ser um indicativo de uma maior complexidade vibracional, sugerindo a existência de múltiplos estados vibracionais ou a formação de novas espécies químicas nas amostras tratadas a temperaturas mais elevadas.

A análise Raman da jarosita tratada a 700°C, apresentado na Figura 5.10, mostrou um perfil vibracional diferente em comparação com temperaturas mais baixas observadas anteriormente. A presença de ombros nas bandas 4, 5 e 6 além de uma banda estreita em 1129 cm^{-1} sugere uma significativa reorganização estrutural da jarosita, indicando a possível formação de novas fases ou transformação em outras espécies minerais.

Figura 5.10 - Espectro Raman da jarosita tratada a 700°C e suas atribuições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

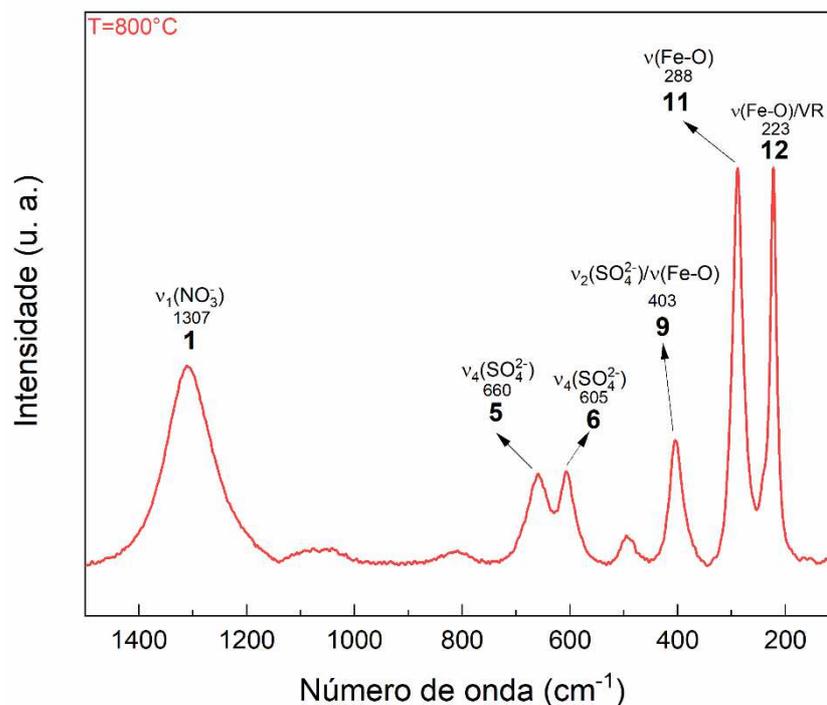
A análise do espectro Raman da jarosita tratada a 700°C revelou uma evolução complexa das características vibracionais. A banda 1, embora tenha mantido sua posição, apresentou uma diminuição em sua intensidade, indicando uma possível redução na concentração das espécies químicas a ela associadas. O reaparecimento das bandas 2 e 4, com pouca variação em suas posições, sugere uma reorganização estrutural da jarosita, possivelmente envolvendo a formação de novas ligações ou a reorientação dos grupos sulfato. A presença de uma nova banda em 1129 cm^{-1} e de um ombro em 1007 cm^{-1} reforça a hipótese de que a jarosita sofreu transformações significativas, levando à formação de novas fases ou à recristalização em uma estrutura cristalina diferente.

O aparecimento de ombros nas bandas 5 e 6 do espectro Raman da jarosita tratada a 700°C, sem alteração significativa em suas posições centrais, sugerem a existência de novos modos vibracionais ou de uma maior complexidade nos modos vibracionais existentes.

A diminuição da intensidade das bandas 11 e 12, acompanhada de uma maior similaridade entre elas, indicou uma alteração na estrutura cristalina da amostra após o tratamento térmico a 700°C. Essa modificação pode estar relacionada a uma redução na concentração dos grupos vibracionais responsáveis por essas bandas ou a uma alteração na simetria local dos íons de ferro, afetando assim a intensidade dessas transições vibracionais.

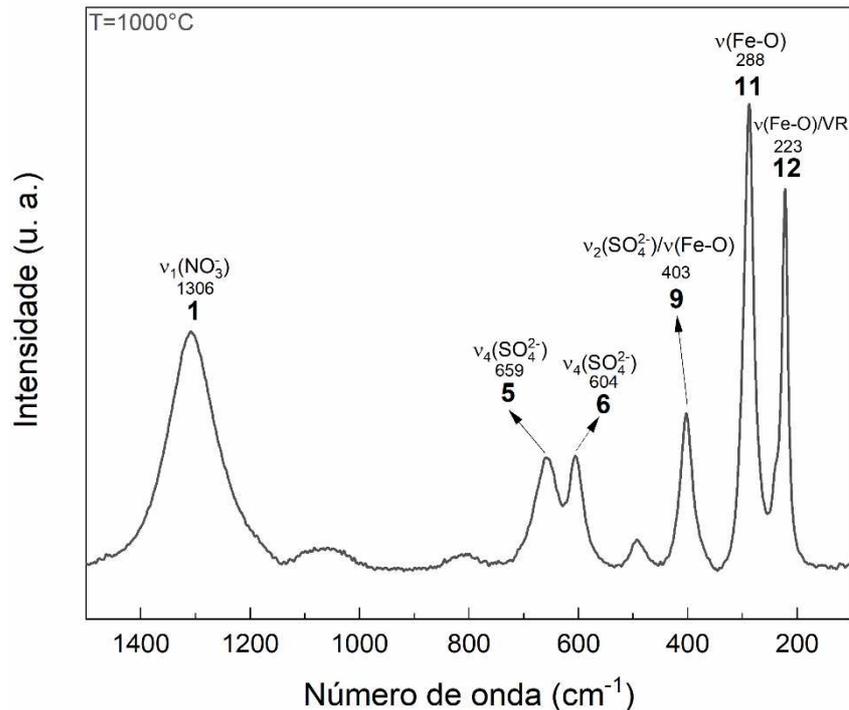
As Figuras 5.11 e 5.12 revelam modificações substanciais na estrutura cristalina da jarosita após o tratamento térmico a 800°C e 1000°C. Embora os espectros apresentem um número similar de bandas, suas características, como posição e largura, indicam uma reorganização da estrutura cristalina, possivelmente resultando na formação de novas fases ou na alteração da simetria local dos íons constituintes.

Figura 5.11 - Espectro Raman da jarosita tratada a 800°C e suas atribuições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

Figura 5.12 - Espectro Raman da jarosita tratada a 1000°C e suas atribuições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

A análise dos espectros Raman revelou um comportamento distinto das bandas em relação ao tratamento térmico. A banda 1 apresentou um aumento significativo em sua intensidade com o aumento da temperatura, enquanto as bandas 2 e 4 desapareceram. As bandas 5 e 6, por sua vez, apresentaram um leve aumento em suas intensidades e foi notado o desaparecimento dos ombros, anteriormente visto no espectro da jarosita tratado a 700°C, indicando alterações na estrutura local da amostra.

Para temperaturas superiores a 700°C, a banda 9 apresentou um pequeno deslocamento e um aumento gradual em sua intensidade, indicando que o ambiente químico local das espécies responsáveis por essa vibração é significativamente alterado pelo aumento da temperatura.

As bandas 11 e 12 mantiveram suas posições espectrais, indicando que o ambiente químico local das espécies responsáveis por essas vibrações não foi drasticamente alterado. No entanto, ambas as bandas experimentaram um aumento significativo em suas intensidades, com a banda 11 permanecendo mais intensa que a 12. O desaparecimento do ombro nessa banda sugere uma simplificação da

distribuição molecular ou uma reorganização estrutural que afetou preferencialmente a banda 12.

A tabelas 5.4 apresenta os resultados do espectro Raman da jarosita após ser submetida ao tratamento a 1000°C. Os dados fornecem detalhes sobre as bandas, suas respectivas posições centrais, largura a meia altura (*FWHM*), interpretações dos modos de vibração.

Tabela 5.4 – Parâmetros espectrais das bandas Raman da jarosita após tratamento térmico a 1000°C.

| Banda | Pico (cm⁻¹) | Área | FWHM | Atribuição |
|--------------|-------------------------------|-------------|-------------|--------------------------------|
| 1 | 1306,5 | 80,494 | 105,00 | $\nu(NO_3^-)$ |
| 5 | 659,11 | 18,089 | 51,526 | $\nu_4(SO_4^{2-})$ |
| 6 | 603,88 | 9,4053 | 29,907 | $\nu_4(SO_4^{2-})$ |
| 9 | 402,79 | 12,462 | 24,857 | $\nu_2(SO_4^{2-})/\nu(Fe - O)$ |
| 11 | 288,38 | 30,890 | 21,209 | $\nu(Fe - O)$ |
| 12 | 222,77 | 16,587 | 14,591 | $\nu(Fe - O)/VR$ |

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A análise por espectroscopia Raman revelou que o tratamento térmico da jarosita, na faixa de temperatura de 100°C a 1000°C, induziu alterações relevantes em sua estrutura cristalina. O desaparecimento gradual de bandas associadas aos grupos sulfato e hidroxila evidenciam a ocorrência de desidratação e decomposição térmica, culminando em uma reorganização estrutural da amostra. A partir de 800°C, os espectros apresentaram maior estabilidade, indicando a formação de hematita, uma fase mais resistente às transformações térmicas (Froment et al., 2008).

O deslocamento para menores números de onda observado na maioria das bandas, exceto nas 1 e 12, é um indicativo das alterações estruturais ocorridas na jarosita após o tratamento térmico. O aumento da intensidade das bandas associadas às vibrações Fe - O sugere a formação de uma nova fase, rica em ferro, como produto da decomposição térmica da jarosita.

5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A análise dos espectros de absorção no infravermelho por transformada de Fourier, divididos em regiões de impressão digital ($400 - 1700 \text{ cm}^{-1}$) e de estiramento ($1750 - 3500 \text{ cm}^{-1}$), permitiu investigar as mudanças ocorridas em amostras de jarosita sujeitas a tratamentos térmicos entre 100°C e 1000°C . Ao comparar os espectros da amostra sem tratamento e das tratadas, foram observados padrões distintos e variações nas posições e intensidades das bandas, indicando modificações nas ligações químicas e na estrutura cristalina da jarosita em função do aumento da temperatura.

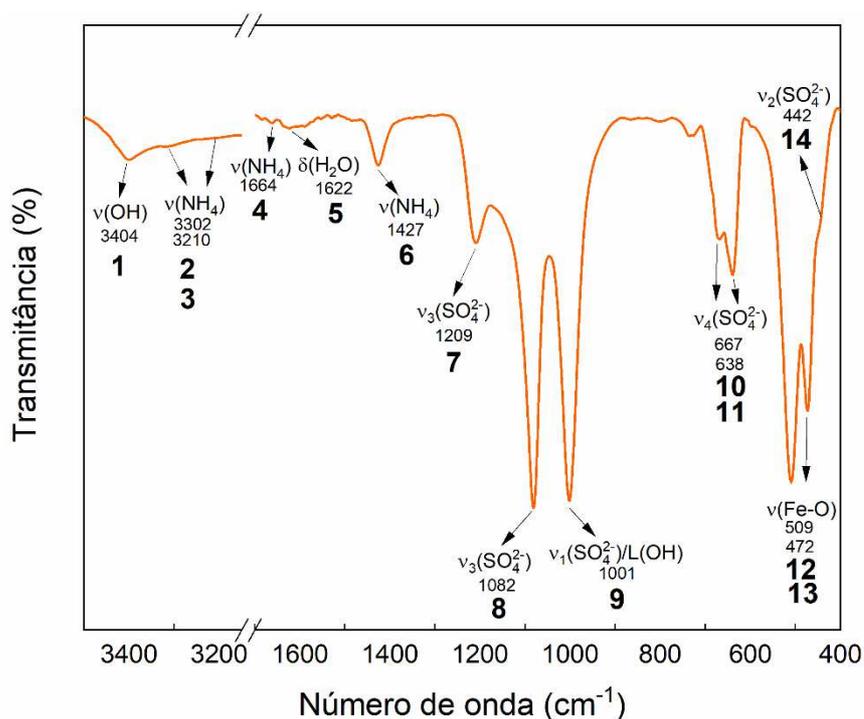
A análise da região de estiramento revelou a presença de bandas características das ligações O - H e N - H nas amostras de jarosita tratadas até 400°C . A ausência dessas bandas nos espectros das amostras submetidas a temperaturas mais elevadas indicou uma reorganização na estrutura cristalina do mineral, com uma provável perda de grupos hidroxila e/ou amônio e a formação de novas espécies químicas (Ristić et., 2005; Frost et al., 2006).

A região da impressão digital revelou uma banda característica da jarosita de amônio, a qual se mostrou sensível ao tratamento térmico. Essa banda, ausente nos espectros das amostras tratadas a 400°C , indica a perda de grupos amônio e consequentes alterações na estrutura cristalina do mineral. Além disso, foram identificadas bandas atribuídas aos grupos sulfato e às ligações Fe - O, as quais apresentaram variações em suas intensidades em função do tratamento térmico (Ristić et., 2005; Frost et al., 2006).

A evolução dos espectros de infravermelho ao longo dos diferentes tratamentos térmicos permitiu acompanhar as transformações sofridas pelas amostras de jarosita. A presença de padrões e variações nas bandas sugerem a ocorrência de processos como desidratação, decomposição e reestruturação da fase mineral, corroborando com os resultados obtidos pela espectroscopia Raman.

Para compreender os espectros em temperaturas elevadas, é essencial analisar inicialmente o espectro sem qualquer tratamento térmico. A Figura 5.13 exibe o espectro da jarosita sem tratamento térmico, destacando as diferentes bandas, permitindo uma investigação do espectro infravermelho das amostras de jarosita quando submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas.

Figura 5.13 - Espectro FTIR da jarosita sem tratamento térmico e suas atribuições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

A banda de absorção em 3404 cm^{-1} , identificada como banda 1, associada ao estiramento assimétrico da hidroxila, $\nu(OH)$, constitui um achado relevante, uma vez que sua presença nessa região do espectro é amplamente reconhecida na literatura como um marcador distintivo de grupos hidroxila na molécula. Essa observação corrobora os resultados de estudos prévios (Sasaki et al., 1998; Kerolli-Mustafa et al., 2013; Peng et al., 2023).

Na região de altos números de onda do espectro infravermelho da jarosita sem tratamento térmico, observaram-se duas pequenas bandas, denominadas banda 2 (3302 cm^{-1}) e banda 3 (3210 cm^{-1}), as quais foram atribuídas às vibrações de estiramento da ligação N-H, $\nu(NH_4)$. Esses resultados são consistentes com estudos prévios que reportaram bandas de estiramento N - H em torno de 3320 e 3340 cm^{-1} na jarosita de amônio (Kerolli-Mustafa et al., 2013; Eftekhari et al., 2020).

Uma banda fraca e aguda em 1622 cm^{-1} , denominada como banda 5, característica do modo de deformação angular da molécula de água, $\delta(H_2O)$, foi identificada no espectro. A baixa intensidade dessa banda sugere a presença de uma pequena quantidade de água adsorvida na superfície da amostra (Smith et al., 2006; Kerolli-Mustafa et al., 2013; Peng et al., 2023).

A presença de uma banda de intensidade moderada em 1427 cm^{-1} (banda 6), característica do modo de deformação angular N-H, (NH_4), é consistente com a literatura, que reporta essa banda como característica da jarosita de amônio. Além disso, a detecção de uma banda fraca em 1664 cm^{-1} , embora em posição ligeiramente deslocada em relação ao valor esperado (1655 cm^{-1}), reforça a presença de grupos amônio na amostra, corroborando as atribuições das bandas 2, 3 e 4 (Sasaki et al., 1998; Frost et al., 2006; Kerolli-Mustafa et al., 2013).

As bandas em 1209 e 1028 cm^{-1} , atribuídas aos modos de estiramento assimétrico $\nu_3(SO_4^{2-})$ são identificadas como bandas 7 e 8, respectivamente. Enquanto a banda em 1209 cm^{-1} exibiu baixa intensidade, a banda em 1028 cm^{-1} apresentou uma intensidade marcante e um desvio em relação aos valores de referência encontrados na literatura, onde normalmente pode ser encontrada entre 1190 e 1200 cm^{-1} . Esse desvio pode ser explicado por variações na estrutura cristalina da jarosita, pela presença de impurezas ou por outros fatores que influenciam as frequências vibracionais (Sasaki et al., 1998; Kerolli-Mustafa et al., 2013).

A banda 9 em 1001 cm^{-1} , caracterizada por sua alta intensidade, representa um ponto de discussão na interpretação do espectro infravermelho da jarosita. Enquanto alguns estudos associam essa banda ao modo de estiramento simétrico $\nu_1(SO_4^{2-})$, outros propõem que ela possa estar relacionada a movimentos de libração do grupo hidroxila, correspondendo a oscilações ou rotações de moléculas que contêm grupos OH (Sasaki et al., 1998; Frost et al., 2006; Kerolli-Mustafa et al., 2013).

Na região de baixos números de onda, foram observadas duas bandas (bandas 10 e 11) com perfil de ombro, localizadas em 667 e 638 cm^{-1} . Essas bandas foram atribuídas aos modos de deformação assimétrica do grupo sulfato, $\nu_4(SO_4^{2-})$, em concordância com estudos anteriores sobre jarosita de amônio. O perfil alargado dessas bandas sugere a possibilidade de sobreposição de múltiplas contribuições vibracionais ou a presença de diferentes ambientes químicos para os grupos sulfato na amostra, indicando uma certa heterogeneidade estrutural (Frost et al., 2006; Kerolli-Mustafa et al., 2013).

As bandas em 509 e 472 cm^{-1} , denominadas bandas 12 e 13, foram identificadas no espectro e atribuídas às vibrações de estiramento das ligações Fe - O em coordenação octaédrica. Essa atribuição é coerente com a estrutura cristalina

da jarosita, na qual os cátions de ferro ocupam preferencialmente sítios octaédricos, coordenados por seis átomos de oxigênio (Eftekhari et al., 2020; Peng et al., 2023).

A banda em 442 cm^{-1} , identificada como banda 14, foi associada ao modo de vibração de $\nu_2(SO_4^{2-})$. A baixa intensidade observada para essa banda indica que a variação do momento de dipolo elétrico durante essa vibração é relativamente pequena, resultando em uma menor absorção da radiação infravermelha (Ristić et al., 2005; Spratt et al., 2013).

A Tabela 5.5 apresenta os dados referentes ao espectro infravermelho da jarosita sem passar por tratamento térmico. Os detalhes incluem a banda, a posição do centro da banda, as descrições dos modos de vibração.

Tabela 5.5 – Parâmetros espectrais das bandas de absorção no Infravermelho da jarosita sem tratamento térmico.

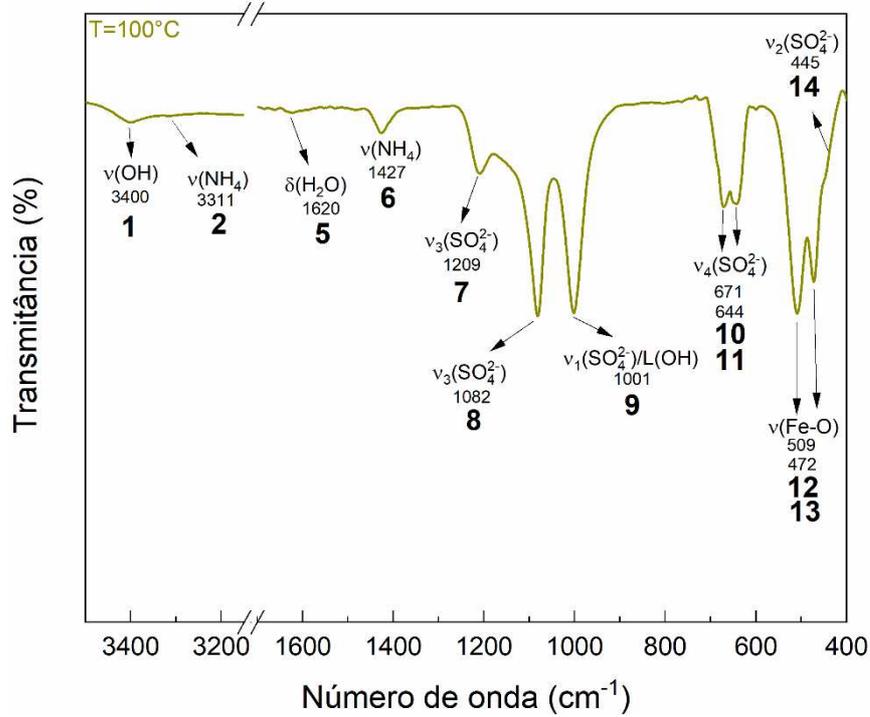
| Banda | Pico (cm^{-1}) | Atribuição |
|--------------|-------------------------------------------|--------------------------|
| 1 | 3404,0 | $\nu(OH)$ |
| 2 | 3301,8 | $\nu(NH_4)$ |
| 3 | 3209,2 | $\nu(NH_4)$ |
| 4 | 1664,4 | $\nu(NH_4)$ |
| 5 | 1621,9 | $\delta(H_2O)$ |
| 6 | 1427,2 | $\nu(NH_4)$ |
| 7 | 1209,2 | $\nu_3(SO_4^{2-})$ |
| 8 | 1081,9 | $\nu_3(SO_4^{2-})$ |
| 9 | 1000,9 | $\nu_1(SO_4^{2-})/L(OH)$ |
| 10 | 667,29 | $\nu_4(SO_4^{2-})$ |
| 11 | 638,36 | $\nu_4(SO_4^{2-})$ |
| 12 | 509,15 | $Fe - O$ |
| 13 | 472,51 | $Fe - O$ |
| 14 | 441,65 | $\nu_2(SO_4^{2-})$ |

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os espectros infravermelhos das amostras tratadas a 100, 200 e 300°C mantiveram uma configuração espectral semelhante ao da jarosita sem tratamento

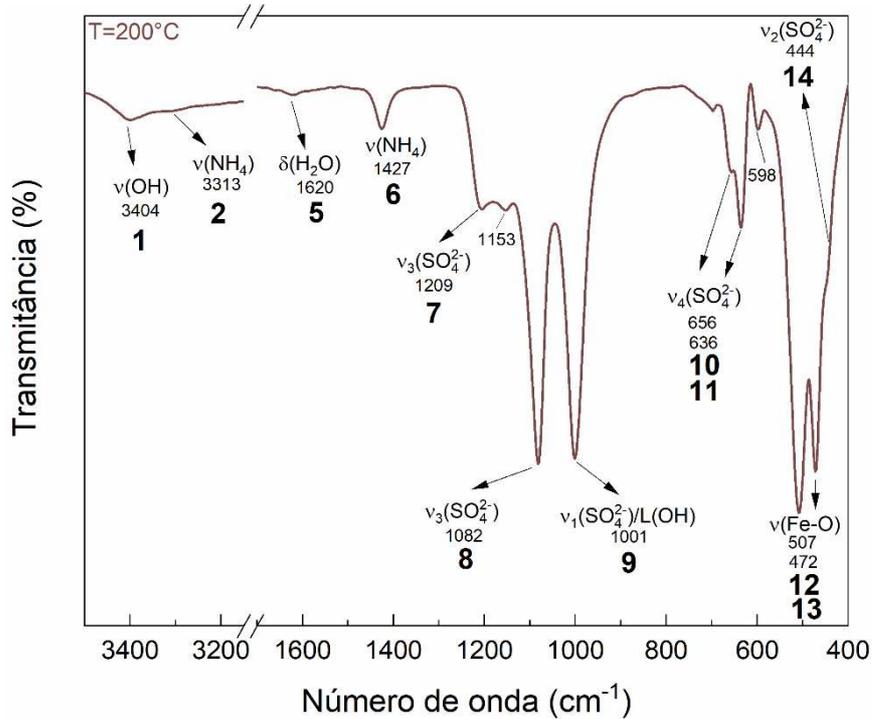
térmico, embora tenha ocorrido a diminuição na intensidade de algumas bandas. Essas observações estão ilustradas nas Figuras 5.14, 5.15 e 5.16.

Figura 5.14 - Espectro FTIR da jarosita tratada a 100°C e suas atribuições.



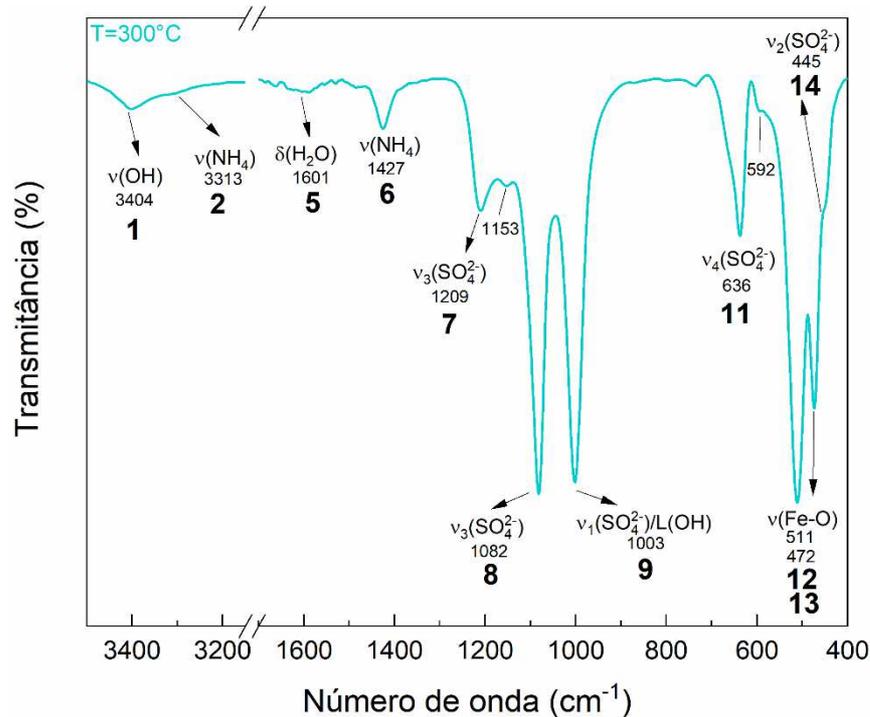
Fonte: Elaborado pelo autor (2014). Gráfico traçado no Origin®.

Figura 5.15 - Espectro FTIR da jarosita tratada a 200°C e suas atribuições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

Figura 5.16 - Espectro FTIR da jarosita tratada a 300°C e suas atribuições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

A banda 1 mostrou uma diminuição gradual em sua intensidade à medida que a temperatura aumentava e essa diminuição foi mais evidente com o tratamento a 100°C. Esse decréscimo aponta para uma desidroxilação inicial importante que revelou a perda progressiva de grupos hidroxila da estrutura mineral durante o processo de aquecimento (Frost et al., 2006).

As bandas 2, 3 e 4, atribuídas às vibrações de estiramento do grupo amônio, já possuíam baixa intensidade no espectro da jarosita sem o tratamento térmico. Conforme pode ser visto nas figuras acima, a diminuição progressiva na intensidade dessas bandas com o aumento da temperatura, chegando ao seu quase desaparecimento a 300°C, indica a perda gradual de grupos amônio da estrutura cristalina. Essas observações sustentam a ideia de que o aquecimento provoca alterações significativas na composição química da jarosita (Frost et al., 2006).

A evolução da banda 5 ao longo dos diferentes tratamentos térmicos permitiu acompanhar a perda gradual de água da estrutura da jarosita. A diminuição da intensidade dessa banda, combinada com seu leve deslocamento, indicou que a desidratação ocorre de forma gradual e está associada a diferentes tipos de moléculas

de água presentes na estrutura do mineral. A desidratação da amostra é mais evidente no espectro obtido a temperaturas superiores a 300°C.

A banda 6 apresentou um comportamento peculiar em relação ao tratamento térmico. Inicialmente, observou-se uma diminuição em sua intensidade a 100°C, seguida de um aumento gradual até 300°C. Esse comportamento inusitado sugere que o grupo funcional associado a essa banda reage melhor a essa temperatura, podendo estar ocorrendo processos como desidratação, desidroxilação ou modificações na estrutura cristalina de forma mais acentuada nessa faixa de temperatura.

Ao longo dos tratamentos térmicos realizados até 300°C, a banda 7 manteve uma relativa estabilidade em sua posição espectral, embora sua intensidade tenha apresentado flutuações significativas ao longo do processo. A intensidade da banda sofreu uma redução acentuada a 100°C, seguida de um aumento gradual até se aproximar dos valores iniciais nas temperaturas de 200 e 300°C. Esse comportamento indica que a banda 7 está associada a grupos funcionais que são inicialmente afetados pelo aquecimento e posteriormente se reorganizam ou são regenerados (Frost et al., 2006).

A diminuição inicial na intensidade da banda 8, seguida de um aumento gradual, sugere que os íons sulfato estão envolvidos em processos dinâmicos que são sensíveis à temperatura. A recuperação parcial da intensidade da banda a 200 e 300°C indica que os íons sulfato podem se reorganizar ou formar novas ligações químicas sob essas condições.

Durante o tratamento térmico, a banda 9 e outras bandas relacionadas aos íons sulfato mostraram variações em sua intensidade de acordo com a temperatura, ainda que tenham mantido sua posição espectral constante. A diminuição inicial seguida de um aumento na intensidade da banda 9 sugere que os íons sulfato estão envolvidos em processos de rearranjo na estrutura cristalina da jarosita enquanto é aquecida.

As variações de intensidade das bandas 10 e 11 e a aparente sobreposição dessas bandas a 300°C sugerem que os grupos funcionais ligados a essas vibrações estão envolvidas em processos de reestruturação na rede cristalina da jarosita. A redução da intensidade da banda 10 e o aumento da intensidade da banda 11 podem estar associados à formação de novas ligações químicas ou à realocação de grupos funcionais, resultando em uma reorganização local da estrutura.

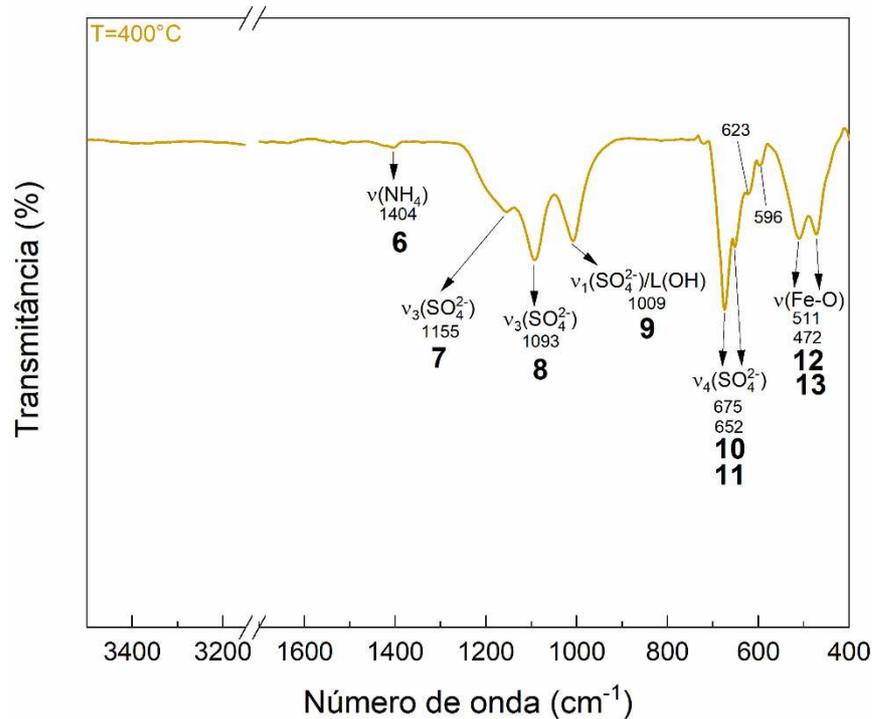
A análise das bandas 12 e 13 sugere que os octaedros de ferro na estrutura da jarosita são estáveis mesmo após tratamento térmico; sua geometria permanece sem alterações relevantes nesse processo. Entretanto as variações na intensidade dessas bandas indicam possíveis mudanças no entorno químico dos cátions de ferro - talvez relacionado à perda de água ou à formação de novas ligações químicas. O aumento da intensidade dessas bandas em temperaturas elevada sugere que o ambiente químico dos íons de ferro se torna mais organizados.

A banda 14 mostrou uma estabilidade notável em relação à sua posição espectral e intensidade mesmo quando submetido a tratamentos térmicos em altas temperaturas (100, 200 e 300°C). Essa estabilidade sugere que a composição química dos grupos sulfato permanece praticamente inalterada em relação a essa vibração específica mesmo sob esses tratamentos (Frost et al., 2006).

A análise comparativa dos espectros infravermelhos demonstrou que a amostra de jarosita submetida ao tratamento térmico a 400°C perdeu significativamente suas características espectrais originais. As bandas 1, 2, 3, 4 e 5, proeminentes nos espectros das amostras não tratadas e tratadas em temperaturas mais baixas, encontram-se praticamente ausentes no espectro da amostra tratada a 400°C, indicando uma profunda alteração em sua estrutura molecular.

Outro fato que foi observado é que o tratamento térmico a 400°C induziu alterações profundas na estrutura da jarosita, conforme evidenciado pelas modificações observadas no espectro infravermelho. A perda de amônio, indicada pela diminuição da intensidade da banda 6, e o reaparecimento da banda 10 sugerem a ocorrência de processos de desidratação e reestruturação da rede cristalina. A intensidade da banda 14 se tornou basicamente nula, confirmando uma tendência de enfraquecimento dessa vibração com o aumento da temperatura, conforme observado na Figura 5.17.

Figura 5.17 - Espectro FTIR da jarosita tratada a 400°C e suas atribuições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

A temperatura de 400°C revelou-se crucial para a estabilidade da estrutura da jarosita de acordo com as mudanças observadas no espectro infravermelho. O desaparecimento total da água e a substancial redução na quantidade de grupos amônio - indicados pela diminuição da intensidade das faixas 1 a 5 - sugerem que a estrutura da jarosita passou por uma transformação irreversível que pode ter envolvido a formação de novas fases cristalinas (Ristić et., 2005; Frost et al., 2006).

A quase ausência da banda 6 sugere fortemente que as vibrações ligadas ao estiramento do grupo amônio foram consideravelmente modificadas pelo processo de tratamento térmico aplicado. Essencialmente essa redução de intensidade pode ser associada à perda de massa que ocorreu durante o tratamento térmico; isso indica uma possível liberação de moléculas de amônia da estrutura ou a ruptura das ligações (Ristić et., 2005; Frost et al., 2006).

A diminuição gradual e o leve deslocamento das bandas 7 e 8 indicam uma possível alteração no ambiente químico desses grupos funcionais. Essas mudanças podem ser resultado de uma reorganização na estrutura cristalina do material, que leva à formação de novas ligações ou à distorção dos tetraedros de sulfato; afetando

diretamente na intensidade e energia das vibrações moleculares presentes no sistema em estudo.

A banda 9, sensível tanto às vibrações do íon sulfato quanto das moléculas de água, revelou-se um importante indicador das alterações estruturais ocorridas na jarosita após o tratamento a 400°C. A redução significativa em sua intensidade sugere uma modificação profunda na estrutura local em torno desses grupos, com possíveis implicações para a estabilidade térmica e a reatividade da jarosita (Ristić et., 2005).

O reaparecimento da banda 10 pode estar relacionada à formação de novas fases ou à reorganização dos íons sulfato na rede cristalina, permitindo a ocorrência da vibração em questão. A redução significativa na intensidade da banda 11 e a inversão na relação de intensidade entre essas duas bandas indicam que o ambiente químico dos íons sulfato foi profundamente alterado. Essa observação sugere que as bandas 11 e 10 podem ser utilizadas como marcadores sensíveis para monitorar as transformações estruturais ocorridas na jarosita durante o processo de aquecimento.

As bandas 12 e 13 mantiveram suas posições espectrais após o tratamento a 400°C, indicando que a natureza fundamental dessas ligações não foi alterada. No entanto, a redução significativa em suas intensidades sugere uma diminuição na quantidade ou na contribuição dessas vibrações para o espectro. A similaridade nas intensidades das bandas 12 e 13 após o tratamento indica uma possível reorganização desses estados vibracionais, o que pode ser consequência de modificações estruturais locais ou de alterações nas interações entre os íons de ferro e oxigênio.

A Tabela 5.6 mostra os dados sobre o espectro infravermelho da jarosita depois de passar por um processo térmico a 400°C. Os detalhes incluem a banda, posição central da banda, as interpretações dos modos de vibração.

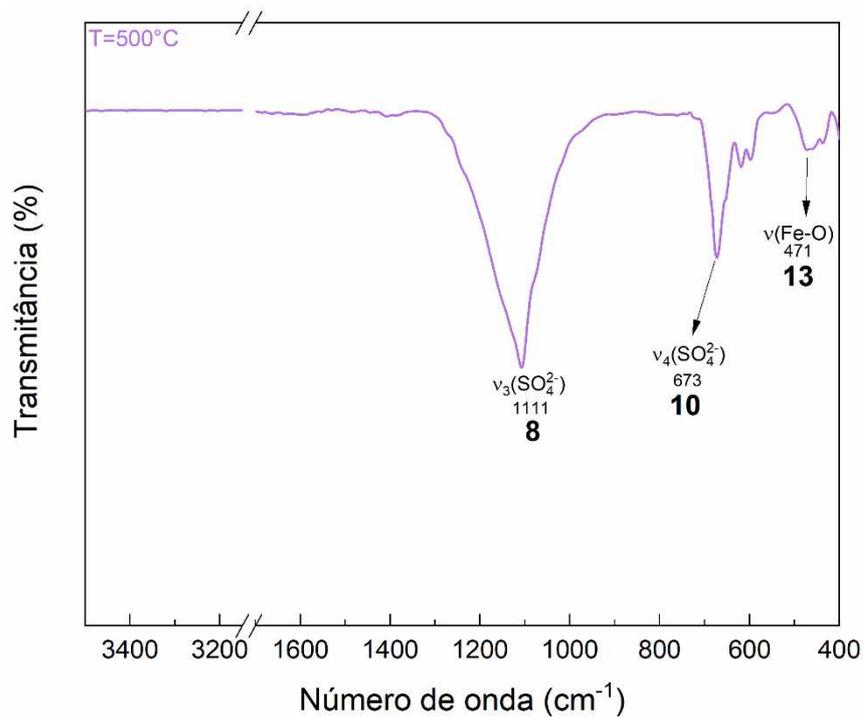
Tabela 5.6 – Parâmetros espectrais das bandas de absorção no Infravermelho da jarosita tratada a 400°C.

| Banda | Pico (cm⁻¹) | Atribuição |
|--------------|-------------------------------|--------------------------|
| 6 | 1404,0 | $\nu(NH_4)$ |
| 7 | 1155,2 | $\nu_3(SO_4^{2-})$ |
| 8 | 1093,5 | $\nu_3(SO_4^{2-})$ |
| 9 | 1008,7 | $\nu_1(SO_4^{2-})/L(OH)$ |
| 10 | 675,01 | $\nu_4(SO_4^{2-})$ |
| 11 | 651,86 | $\nu_4(SO_4^{2-})$ |
| 12 | 511,08 | $Fe - O$ |
| 13 | 472,51 | $Fe - O$ |

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

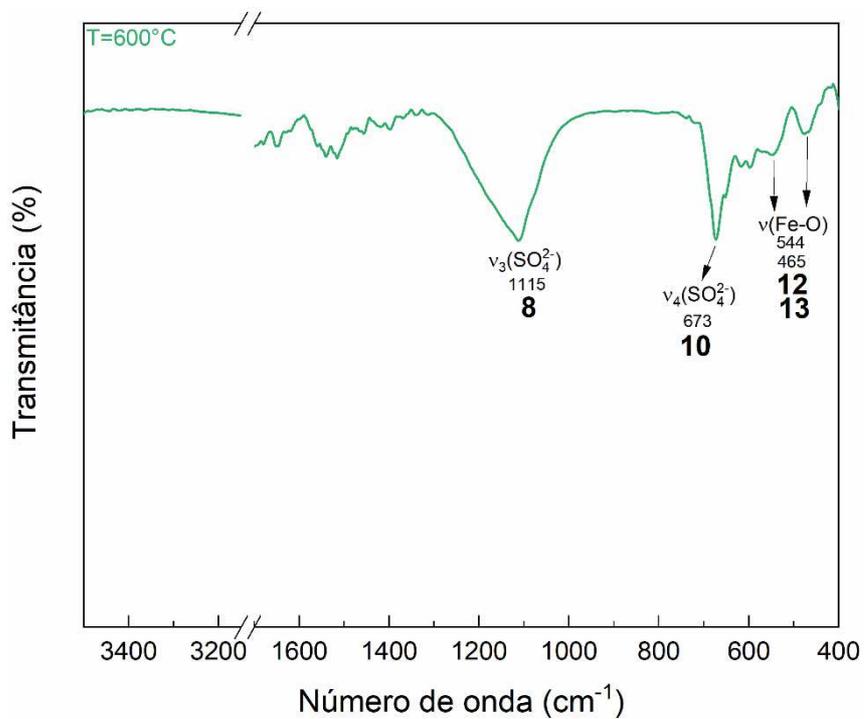
A análise dos espectros infravermelhos da jarosita, conforme ilustrado pelas Figuras 5.18, 5.19 e 5.20, revelou que o aumento da temperatura no tratamento conduziu alterações importantes na estrutura do material. A ausência de diversas bandas a partir do espectro da jarosita tratada a 500°C sugere a ocorrência de processos de decomposição térmica, como a perda de água, a desprotonação dos grupos amônio e a reorganização dos íons sulfato. A perda da banda 12, indica que a estrutura de coordenação do ferro também é afetada pelo tratamento térmico.

Figura 5.18 - Espectro FTIR da jarosita tratada a 500°C e suas atribuições.



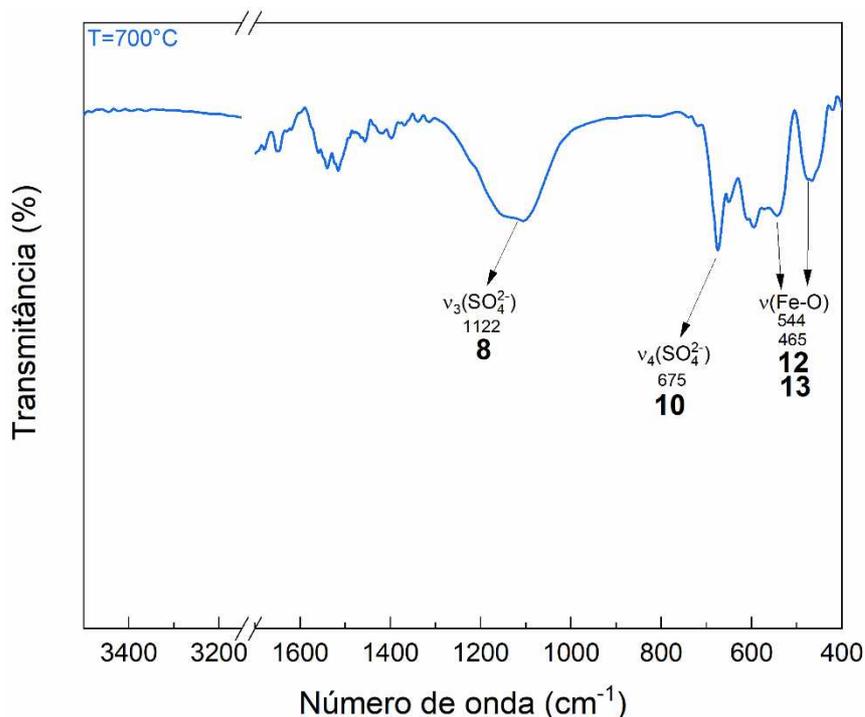
Fonte: Elaborado pelo autor (2014). Gráfico traçado no Origin®.

Figura 5.19 - Espectro FTIR da jarosita tratada a 600°C e suas atribuições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2014). Gráfico traçado no Origin®.

Figura 5.20 - Espectro FTIR da jarosita tratada a 700°C e suas atribuições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

A região espectral entre 1300 e 1700 cm^{-1} dos espectros infravermelhos da jarosita tratada termicamente a partir de 600°C apresentou bandas de baixa intensidade. A intensificação dessas bandas com o aumento da temperatura sugere a ocorrência de processos de decomposição ou rearranjos estruturais que levam à formação de novas espécies químicas. Entretanto, a atribuição precisa dessas bandas requer estudos complementares, como análise teórica ou comparação com outros sistemas.

As bandas 8 e 10, ambas associadas ao grupo sulfato, apresentaram comportamentos distintos em função da temperatura. A banda 8 exibiu um aumento inicial de intensidade seguido de uma diminuição gradual, enquanto a banda 10 reapareceu a partir de 500°C e manteve-se praticamente constante. Esses resultados indicam que os diferentes modos de vibração do grupo sulfato são sensíveis de forma distinta às alterações estruturais decorrentes do aumento da temperatura.

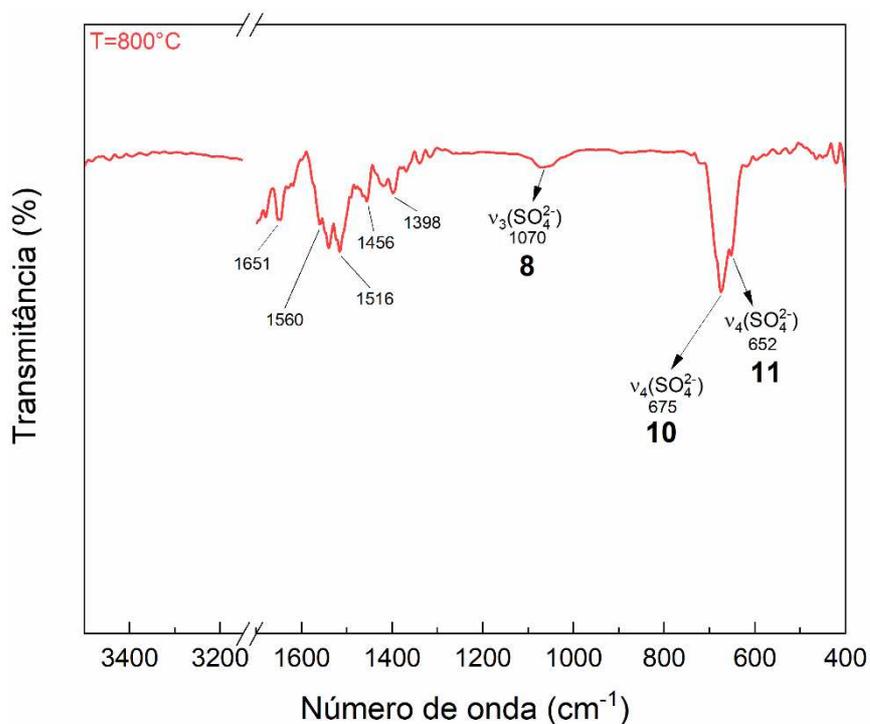
Houve um comportamento peculiar da banda 12 em resposta à variação da temperatura durante o tratamento térmico. Sua ausência a 500°C, seguida de seu reaparecimento e variação de intensidade nas temperaturas mais elevadas, sugere que as ligações Fe - O passam por transformações complexas. Esses resultados

indicam que as propriedades dessas ligações são particularmente sensíveis às mudanças térmicas; portanto será necessário realizar estudos mais detalhados para esclarecer os mecanismos subjacentes dessas alterações.

O tratamento térmico da jarosita resultou em uma redução notável na intensidade da banda 13, principalmente nas temperaturas de 500 e 600°C, essencialmente indica que o aumento da temperatura afeta a estrutura local em torno dos íons de ferro ao diminuir a quantidade ou força das ligações presentes.

A análise do espectro infravermelho da jarosita tratada termicamente a 800°C revelou diferenças marcantes em comparação com os espectros obtidos em temperaturas mais baixas, conforme apresentado na Figura 5.21. A simplificação do espectro, com a presença de apenas três bandas associadas ao grupo sulfato sugere que a estrutura da jarosita passou por mudanças substanciais, resultando na perda de outros grupos funcionais; indicando que a estrutura da jarosita se tornou mais ordenada e com menor complexidade em relação às amostras tratadas em temperaturas mais baixas.

Figura 5.21 - Espectro FTIR da jarosita tratada a 800°C e suas atribuições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

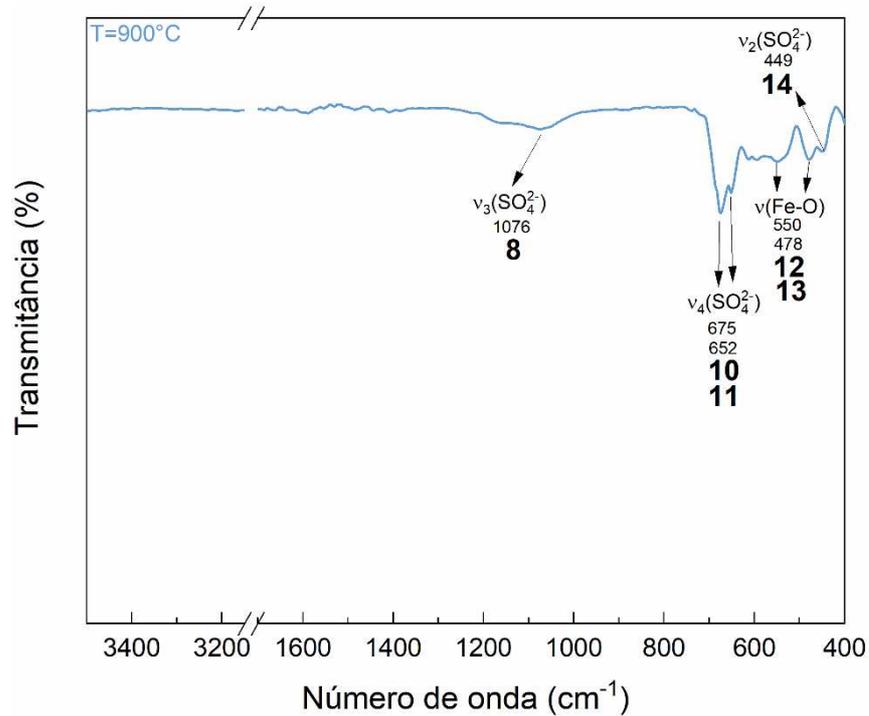
O deslocamento para menores números de onda e a redução da intensidade da banda 8 indicam uma possível perda de grupos sulfato ou o surgimento de novas espécies químicas com menor contribuição para a intensidade dessa banda. Essas mudanças podem estar associadas à remoção dos grupos sulfato por desprotonação, à criação de sulfetos ou à formação de novas estruturas cristalinas.

As bandas 10 e 11 servem como indicadores sensíveis das mudanças estruturais causadas pelo aquecimento da jarosita. Uma redução na intensidade da banda 10 pode ser um indicativo de perdas ou rearranjos nos grupos sulfato, enquanto o retorno da banda 11 pode sugerir uma restauração parcial da estrutura original. Essas observações ressaltam a importância da espectroscopia de infravermelho para compreender os processos de transformação térmica desse mineral.

Após submetida a um tratamento térmico a 800°C, a jarosita exibiu uma maior estabilidade. O reaparecimento das bandas 12, 13 e 14 juntamente com a diminuição significativa da intensidade na faixa de 1300 a 1700 cm^{-1} indicou a possível formação de uma nova fase ou uma reorganização substancial na estrutura cristalina, conferindo à amostra maior resistência às condições de alta temperatura.

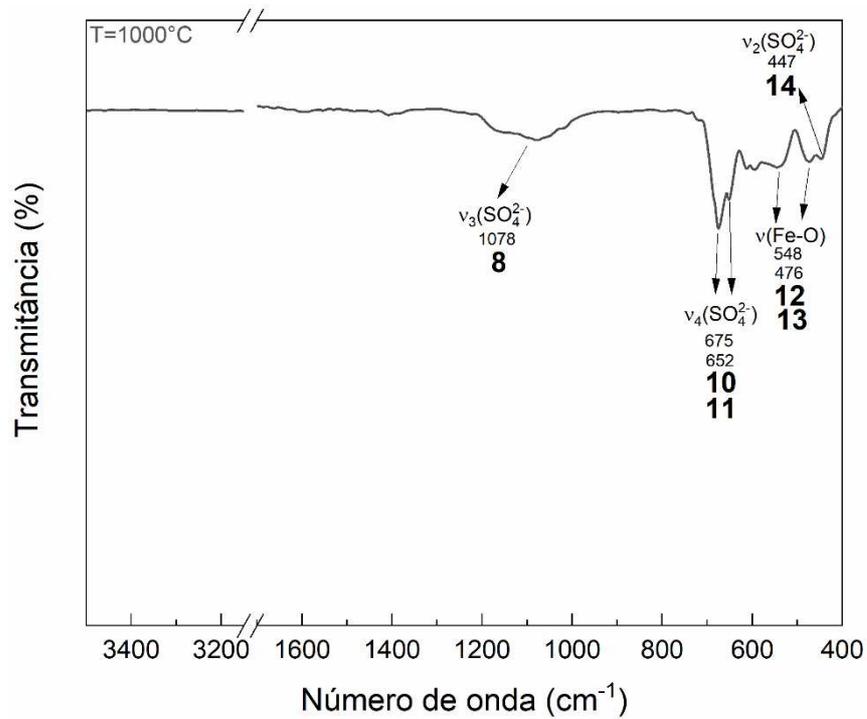
A análise comparativa dos espectros infravermelhos da jarosita obtidos a 900°C e 1000°C revelou uma notável similaridade, caracterizada pelo mesmo número e posição das bandas. Essa constância indica que a estrutura da jarosita atingiu um estado de maior estabilidade térmica a partir dessa faixa de temperatura, conforme evidenciado pelas Figura 5.22 e 5.23.

Figura 5.22 - Espectro FTIR da jarosita tratada a 900°C e suas atribuições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

Figura 5.23 - Espectro FTIR da jarosita tratada a 1000°C e suas atribuições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

A análise das bandas 8 a 14 revelou que o ambiente local dos grupos sulfato na jarosita permaneceu praticamente o mesmo durante o processo de aquecimento. A estabilidade na intensidade e localização dessas bandas - com destaque para a reaparição da banda 14 na mesma posição observada a 300°C - sugere que as interações entre os grupos sulfato não sofreram mudanças significativas. Isso indica que as transformações estruturais na jarosita estão mais relacionadas a ajustes na disposição cristalina do que a modificações nas ligações químicas próprias do grupo sulfato (Ristić et., 2005).

As mudanças nas características das bandas 13 e 14 relacionadas às ligações Fe - O revelaram informações importantes sobre as alterações na estrutura da jarosita. O desaparecimento dessas bandas a 800°C, seguido de seu reaparecimento com menor intensidade, sugere a formação de uma nova fase mineral, resultando em uma reorganização estrutural e por consequência uma modificação do espectro vibracional da amostra.

A Tabela 5.7 mostra os dados relacionados ao espectro infravermelho da jarosita após tratamento térmico a 1000°C. As informações incluem a banda, a posição do centro da banda, as atribuições dos modos de vibração.

Tabela 5.7 – Parâmetros espectrais das bandas de absorção no Infravermelho da jarosita tratada a 1000°C.

| Banda | Pico (cm⁻¹) | Atribuição |
|--------------|-------------------------------|--------------------|
| 8 | 1078,1 | $\nu_3(SO_4^{2-})$ |
| 10 | 675,01 | $\nu_4(SO_4^{2-})$ |
| 11 | 651,86 | $\nu_4(SO_4^{2-})$ |
| 12 | 547,72 | <i>Fe - O</i> |
| 13 | 476,36 | <i>Fe - O</i> |
| 14 | 447,43 | $\nu_2(SO_4^{2-})$ |

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A análise dos espectros infravermelhos revelou uma evolução notável ao longo dos tratamentos térmicos. Observou-se uma alteração progressiva no perfil dos espectros, caracterizada pela diminuição no número de bandas, acompanhada por modificações no formato dos espectros. Esses resultados indicam uma simplificação da estrutura vibracional, possivelmente devido à perda de grupos funcionais ou a rearranjos estruturais.

Os tratamentos de térmicos resultaram em uma simplificação notável do espectro infravermelho ao reduzir o número de bandas de 14 para 6. As bandas remanescentes, associadas principalmente às vibrações do grupo sulfato e às ligações Fe - O, permaneceram em suas posições originais. Isso sugere que apesar das mudanças estruturais ocorridas durante o processo térmico, a estrutura da jarosita alcançou um estado de equilíbrio termodinâmico com a formação de novas fases mais estáveis.

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX)

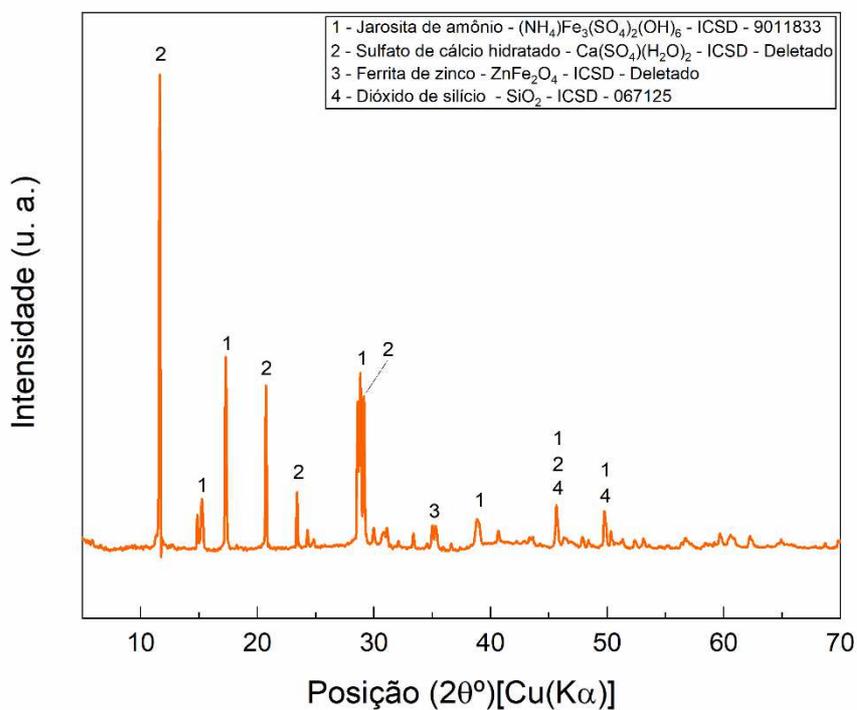
A caracterização estrutural das amostras de jarosita foi realizada por meio de difratometria de raios-X. A análise qualitativa e quantitativa dos difratogramas foi realizada utilizando o *software X'Pert HighScore Plus*[®], com auxílio dos bancos de dados *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* e *Crystallography Open Database (COD)*.

Para assegurar a confiabilidade dos resultados, foram estabelecidos parâmetros específicos para a análise dos difratogramas de raios-X no *software X'Pert HighScore Plus*[®]. O processamento dos dados incluiu a remoção do ruído de fundo, a correção do efeito do comprimento de onda $K\alpha_2$, a detecção e ajuste dos picos de difração, a determinação da linha de base e, por fim, a identificação das fases cristalinas presentes, por comparação com padrões de referência.

A análise mineralógica da jarosita revelou uma composição complexa, caracterizada pela presença de diversas fases minerais. Além da jarosita de amônio ($NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$), foram identificadas fases como ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$), dióxido de silício (SiO_2), sulfato de chumbo (II) ($PbSO_4$), sulfato de cálcio ($CaSO_4$), sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$), magnetita (Fe_2O_4) e hematita (Fe_2O_3) (Kerolli-Mustafa, 2016, Peng, 2023).

Conforme observado na Figura 5.24, as fases presentes no difratograma da amostra de jarosita foram jarosita de amônio ($NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$), sulfato de cálcio hidratado ($CaSO_4(H_2O)_2$), ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$) e dióxido de silício (SiO_2).

Figura 5.24 – Difratoograma da jarosita sem tratamento térmico e suas fases cristalográficas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

A tabela 5.7 resume os principais picos de difração, incluindo a posição angular (2θ), a distância interplanar (d), a intensidade relativa e os índices de Miller (hkl). A comparação dos dados experimentais com padrões de difração de referência permitiu a identificação das fases cristalinas constituintes da jarosita.

Tabela 5.8 - Parâmetros Cristalinos da Jarosita sem tratamento térmico.

| Fase | Posição (2θ) | Distância interplanar (Å) | Intensidade relativa (%) | Índices de Miller (<i>hkl</i>) |
|----------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|
| 2 | 11,6133 | 7,61378 | 100,00 | (020) |
| 1 | 15,227 | 5,81404 | 7,81 | (003) |
| 1 | 17,2715 | 5,13011 | 35,17 | (012) |
| 2 | 20,7155 | 4,28434 | 35,28 | ($\bar{1}$ 21) |
| 2 | 23,379 | 3,80198 | 12,52 | (040) |
| 1 | 28,803 | 3,09709 | 31,71 | (113) |
| 2 | 29,1032 | 3,06584 | 34,01 | ($\bar{1}$ 41) |
| 3 | 35,149 | 2,55108 | 2,60 | (311) |
| 1 | 38,852 | 2,31605 | 3,78 | (122) |
| 1, 2, 4 | 45,632 | 1,98647 | 7,96 | (303), (170), (111) |
| 1, 4 | 49,756 | 1,83106 | 7,57 | (220), (210) |

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

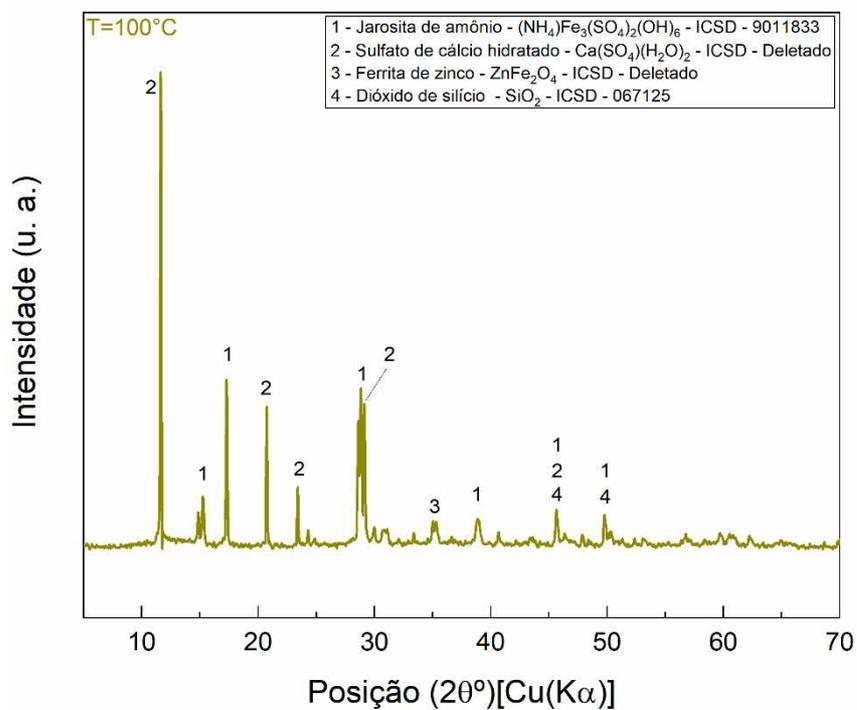
Basciano & Peterson (2007) realizaram um estudo detalhado sobre a estrutura cristalina da jarosita de amônio por meio da difratometria de raios-X. Os índices de *Miller* são utilizados para identificar os planos cristalográficos, descrevendo a orientação e direção desses planos dentro da estrutura cristalina (Cullity; Stock, 2014).

Os índices de *Miller*, assim como o ângulo em que cada pico de difração foi observado, a distância entre os planos cristalinos que causaram a difração e a intensidade relativa dos picos não apresentaram uma correspondência exata com os valores apresentados por Basciano & Peterson (2007). Esse fato ocorre devido a presença de impurezas no material, como mostrado no difratograma, apresentando outras fases além da jarosita de amônio.

Drouet et al. (2003) reportaram que a estrutura da jarosita permanece essencialmente inalterada após tratamento térmico a 280°C. Os resultados experimentais obtidos neste estudo corroboram com essa observação, como mostrado na Figura 5.25, 5.26 e 5.27, uma vez que as fases características do mineral são mantidas após tratamentos térmicos a 100, 200 e 300°C. Essa estabilidade térmica pode ser atribuída aos processos de desidratação e desidroxilação, que levam à formação de uma fase intermediária de óxido de ferro,

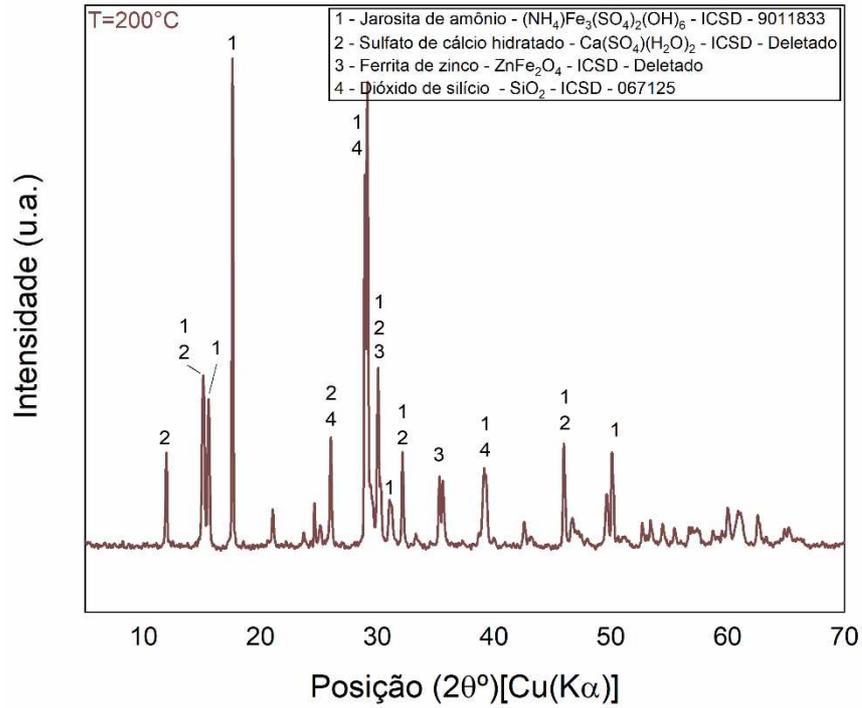
sem comprometer significativamente a estrutura cristalina do mineral (Frost, 2006; Kerolli-Mustafa, 2016).

Figura 5.25 – Difratograma da jarosita tratada a 100°C e suas fases cristalográficas.



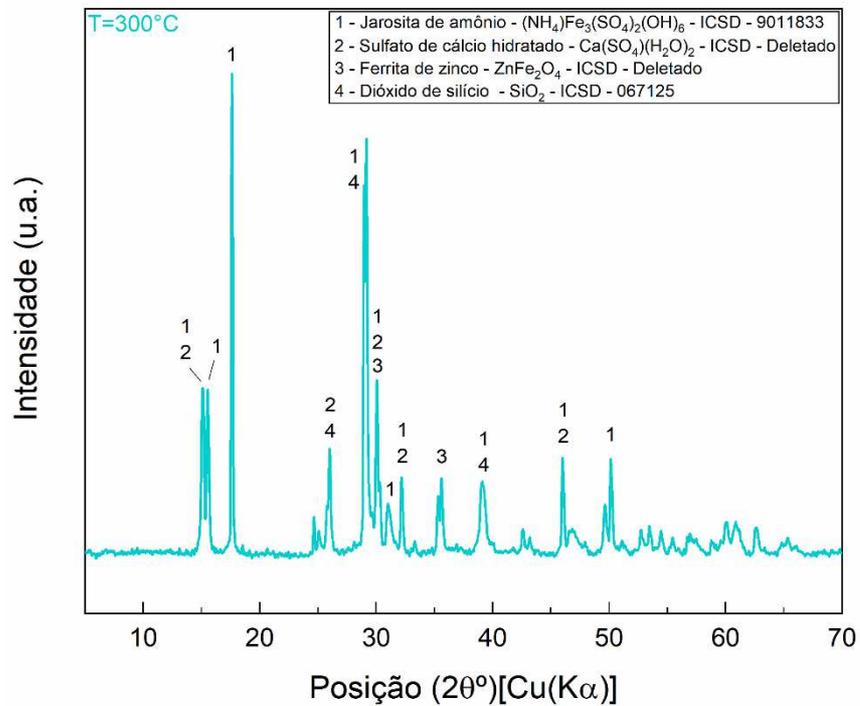
Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

Figura 5.26 – Difratoograma da jarosita tratada a 200°C e suas fases cristalográficas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

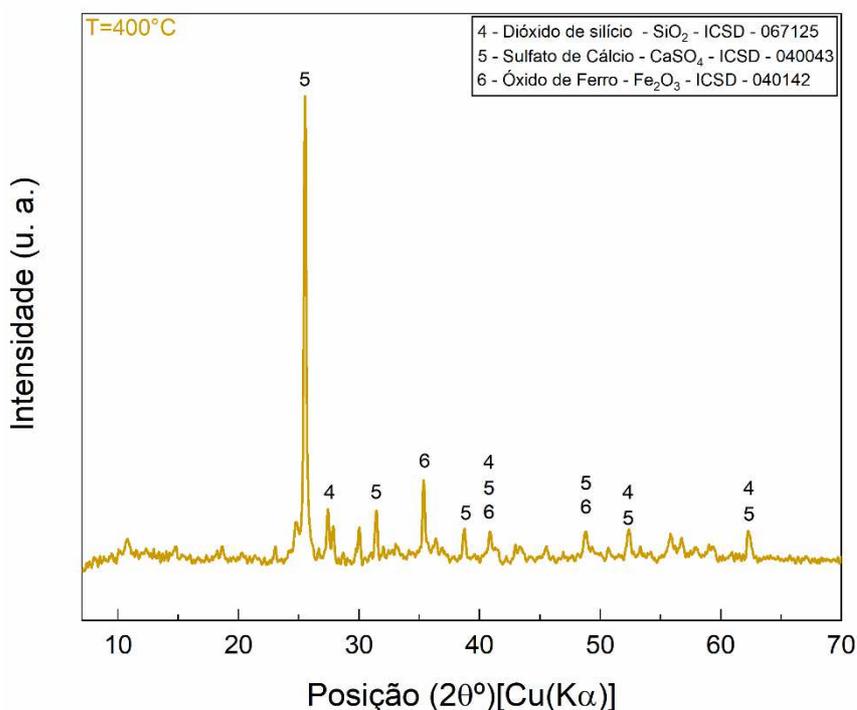
Figura 5.27 – Difratoograma da jarosita tratada a 300°C e suas fases cristalográficas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

A Figura 5.28 mostrou que decomposição térmica da jarosita tem início por volta de 400°C, caracterizada pela perda de amônia e pelo desaparecimento dos picos de difração característicos (Drouet; Navrotsky, 2003). Simultaneamente, o processo de desidroxilação do sulfato de cálcio hidratado resulta na perda de água e na formação da fase anidra ($CaSO_4$). Além disso, observou-se a formação de óxido de ferro na forma de hematita (Fe_2O_3) (Yan et al., 2015). A presença contínua de picos de dióxido de silício no difratograma, sugere a estabilidade térmica desse componente nas condições experimentais.

Figura 5.28 – Difratograma da jarosita tratada a 400°C e suas fases cristalográficas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

A tabela 5.9 resume os principais picos de difração da jarosita após tratamento térmico a 400°C, incluindo a posição angular (2θ), a distância interplanar (d), a intensidade relativa e os índices de Miller (hkl). A comparação dos dados experimentais com padrões de difração de referência permitiu a identificação das fases cristalinas constituintes do processo de tratamento térmico da jarosita.

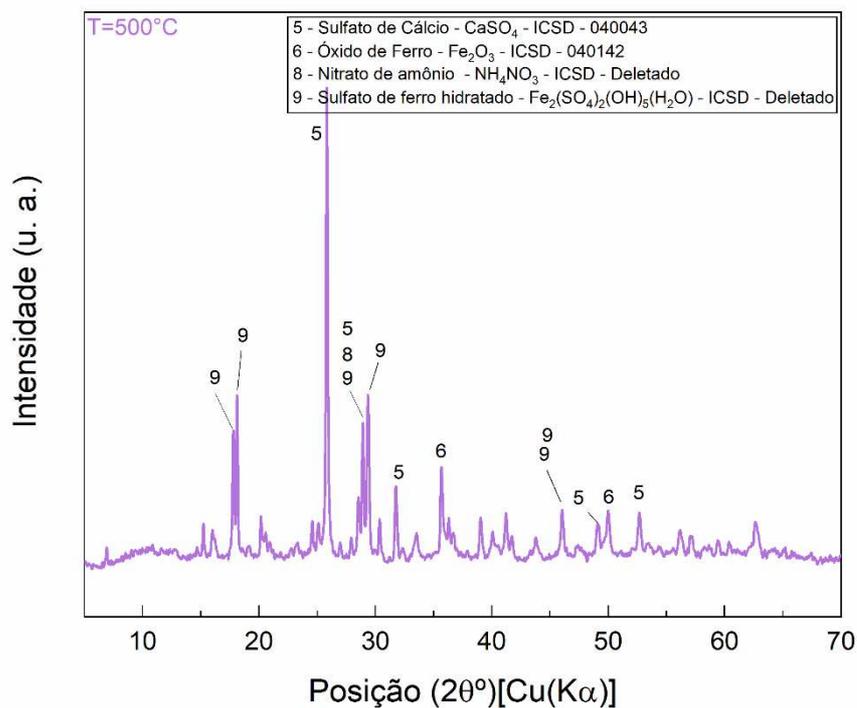
Tabela 5.9 – Parâmetros cristalinos da jarosita tratada a 400°C.

| Fase | Posição (2θ°) | Distância interplanar (Å) | Intensidade relativa (%) | Índices de Miller (hkl) |
|----------------|--------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 5 | 25,486 | 3,49218 | 100,00 | (020) |
| 4 | 27,45 | 3,24621 | 9,27 | (011) |
| 5 | 31,392 | 2,84735 | 10,42 | (102) |
| 6 | 35,328 | 2,53863 | 16,20 | (110) |
| 5 | 38,68 | 2,32579 | 5,76 | (022) |
| 4, 5, 6 | 40,83 | 2,20815 | 5,42 | (102), (122), (113) |
| 5, 6 | 48,76 | 1,86600 | 4,89 | (302), (024) |
| 4, 5 | 52,32 | 1,74723 | 5,59 | (11 $\bar{2}$), (040) |
| 4, 5 | 62,29 | 1,48931 | 6,15 | (21 $\bar{1}$), (142) |

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O tratamento térmico a 500°C promoveu a decomposição da jarosita, resultando na formação de novas fases mineralógicas, conforme ilustrado na Figura 5.29. Nessa temperatura, foi induzido a formação de fases, como nitrato de amônio (NH_4NO_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3), a partir da decomposição da jarosita e do sulfato de ferro hidratado, respectivamente (Frost, 2006; Kerolli-Mustafa, 2016). A identificação do nitrato de amônio pela difratometria de raios-X corroborou com os resultados obtidos pela espectroscopia Raman, evidenciando a importância da análise complementar dessas técnicas para a caracterização do processo de decomposição térmica da jarosita.

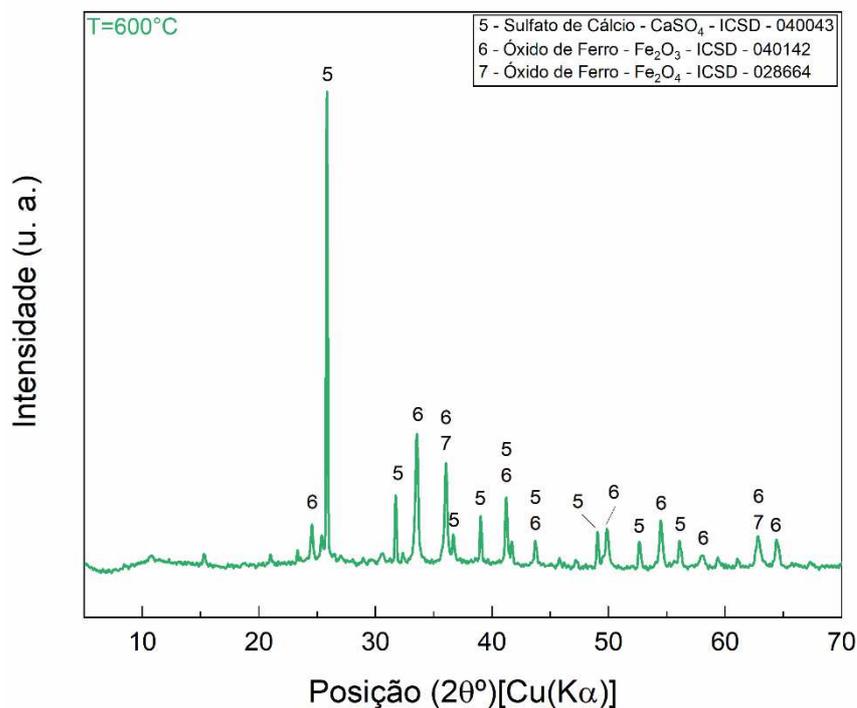
Figura 5.29 – Difratograma da jarosita tratada a 500°C e suas fases cristalográficas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

O tratamento térmico a 600°C induziu a dessulfatação do sulfato de ferro hidratado, resultando na formação de óxidos de ferro mais estáveis, como a hematita (Fe_2O_3) e a magnetita (Fe_3O_4) (Ju et al., 2013). Conforme ilustrado na Figura 5.30, também foi identificado sulfato de cálcio anidro na amostra.

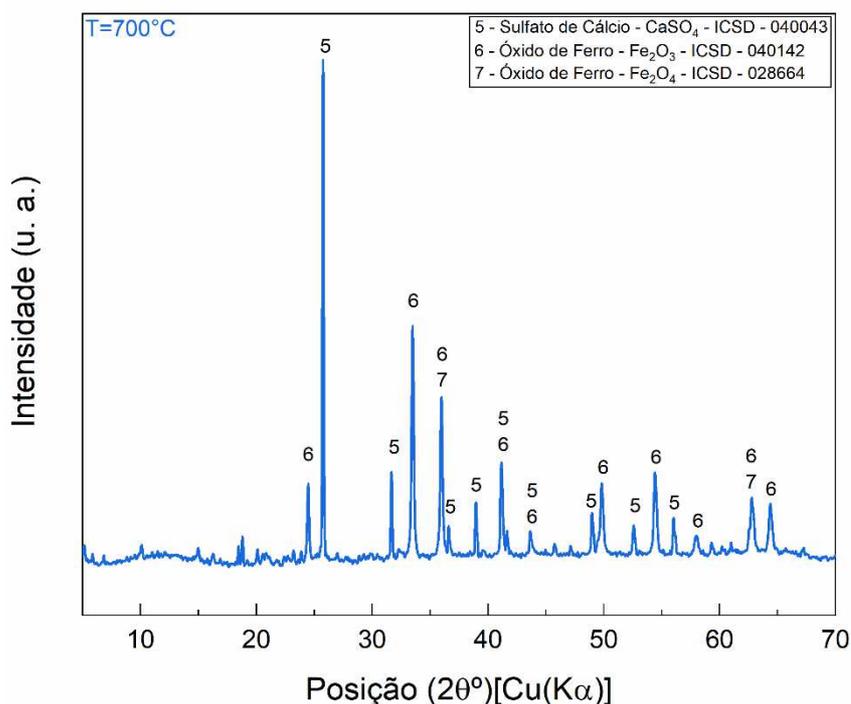
Figura 5.30 – Difratoograma da jarosita tratada a 600°C e suas fases cristalográficas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

O difratograma da jarosita tratada a 700°C apresentado na Figura 5.31, evidenciou as três principais fases mineralógicas do sólido após tratamento térmico, sendo elas hematita magnetita, sulfato de cálcio. magnetita é formada devido à decomposição parcial da hematita, logo o aumento de temperatura do tratamento térmico induz uma maior formação de magnetita (Kerolli-Mustafa, 2016). A partir dessa temperatura, o difratograma mantém a mesma configuração para as amostras tratadas até 1000°C, variando apenas a intensidade dos picos de difração.

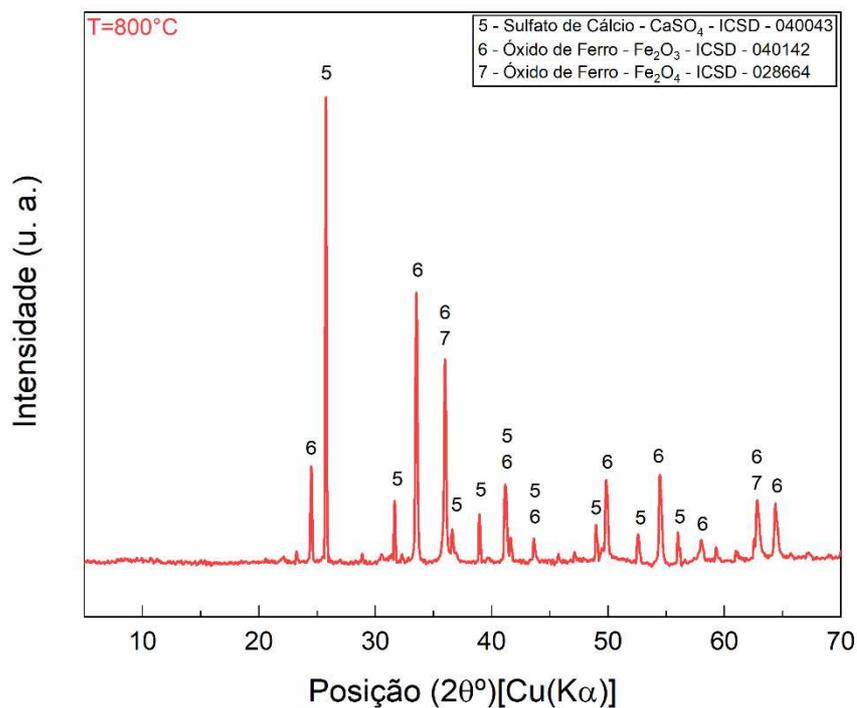
Figura 5.31 – Difratoograma da jarosita tratada a 700°C e suas fases cristalográficas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

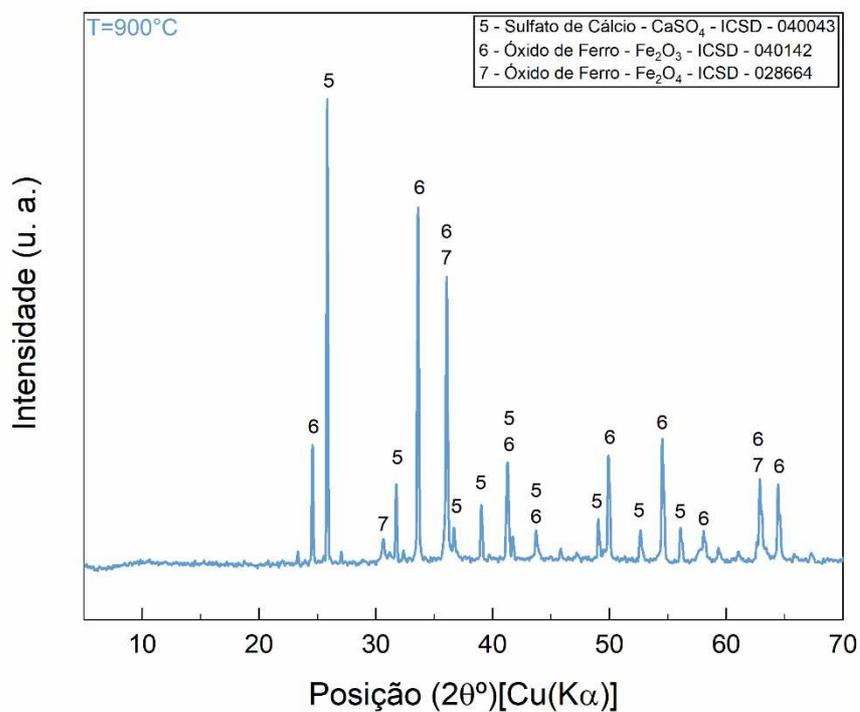
Conforme as Figuras 5.32, 5.33 e 5.34, as temperaturas de 800, 900 e 1000°C mostraram-se insuficiente para a completa conversão do sulfato de cálcio hidratado em trióxido de enxofre (SO_3), evidenciando a elevada estabilidade térmica desse mineral (Sampaio, 2022). As transformações mineralógicas observadas na jarosita, nessa condição, estão principalmente associadas à perda de água do sulfato de cálcio hidratado e à formação de hematita, com menor proporção de magnetita (Kerolli-Mustafa, 2016).

Figura 5.32 – Difratoograma da jarosita tratada a 800°C e suas fases cristalográficas.



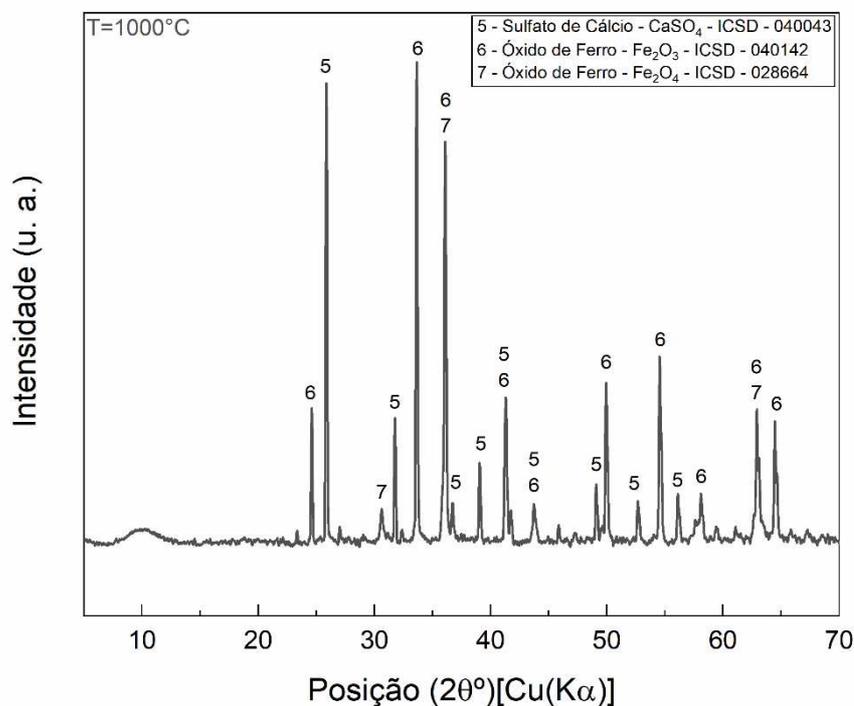
Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

Figura 5.33 – Difratoograma da jarosita tratada a 900°C e suas fases cristalográficas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

Figura 5.34 – Difratoograma da jarosita tratada a 1000°C e suas fases cristalográficas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

A tabela 5.10 resume os principais picos de difração da jarosita após tratamento térmico a 900°C, incluindo a posição angular (2θ), a distância interplanar (d), a intensidade relativa e os índices de *Miller* (hkl). A comparação dos dados experimentais com padrões de difração de referência permitiu a identificação das fases cristalinas constituintes do processo de tratamento térmico da jarosita.

Tabela 5.10 - Parâmetros cristalinos da jarosita tratada a 900°C.

| Fase | Posição (2θ) | Distância interplanar (Å) | Intensidade relativa (%) | Índices de Miller (hkl) |
|-------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 6 | 24,567850 | 3,62357 | 26,77 | (012) |
| 5 | 25,829280 | 3,44939 | 100,00 | (020) |
| 7 | 30,644370 | 2,91749 | 4,12 | (200) |
| 5 | 31,725760 | 2,82047 | 18,38 | (121) |
| 6 | 33,589450 | 2,66812 | 82,26 | (104) |
| 6, 7 | 36,046270 | 2,49171 | 67,47 | (110), (103) |
| 5 | 36,687730 | 2,44960 | 6,05 | (220) |
| 5 | 39,012740 | 2,30881 | 13,56 | (022) |
| 5, 6 | 41,259090 | 2,18815 | 18,38 | (301), (113) |
| 5, 6 | 43,751710 | 2,06909 | 5,14 | (131), (202) |
| 5 | 49,049100 | 1,85731 | 9,11 | (321) |
| 6 | 49,896600 | 1,82773 | 24,12 | (024) |
| 5 | 52,640870 | 1,73873 | 5,76 | (400) |
| 6 | 54,521130 | 1,68313 | 29,27 | (116) |
| 5 | 56,090120 | 1,63971 | 7,34 | (232) |
| 6 | 58,108680 | 1,58747 | 4,82 | (018) |
| 6, 7 | 62,873890 | 1,47814 | 17,90 | (214), (040) |
| 6 | 64,437310 | 1,44600 | 17,56 | (300) |

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os resultados obtidos pela difratometria de raios-X foram fundamentais para complementar as informações obtidas pelas demais técnicas empregadas neste estudo. A identificação de três novas fases sólidas na jarosita permitiu uma interpretação mais precisa das perdas de massa observadas na análise térmica, contribuindo para uma compreensão mais aprofundada entre a composição mineralógica e as propriedades térmicas do material.

Após o tratamento térmico, a hematita foi a fase mineralógica predominante, com a presença de magnetita em menor proporção. Esses resultados sugerem indicam que a jarosita, após o tratamento térmico, possui um grande potencial para ser utilizada como fonte de pigmentos à base de óxido de ferro.

5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Conforme Peng et al. (2023), a morfologia do resíduo de jarosita é heterogênea, apresentando partículas romboédricas, octaédricas ou em flocos, com tamanho entre 1 e 5 μm , e partículas menores, elipsoides ou irregulares, com tamanho entre 0,1 e 5 μm . Estas últimas, geralmente, aderem à superfície das maiores. Observa-se ainda que os cristais romboédricos tendem a formar aglomerados sobrepostos, enquanto as partículas menores preenchem os espaços entre eles.

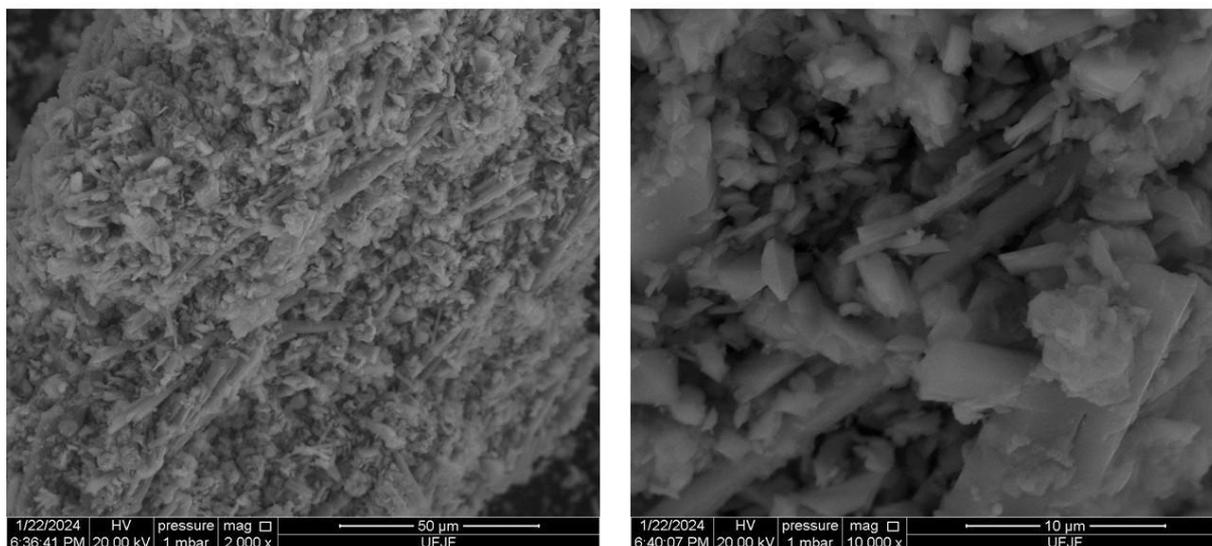
A jarosita possuem uma estrutura microcristalina, na qual os cristais não apresentam uma forma bem definida com a presença de partículas irregulares, constituídas principalmente por agregados com contornos irregulares e cristais com tamanhos variáveis na escala micrométrica (Kerolli-Mustafa; Ćurković, 2016; Figueira; Horbe, 2017).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu observar que as amostras de jarosita analisadas neste estudo apresentam uma morfologia semelhante à descrita na literatura. As imagens obtidas pelo MEV apresentam a jarosita com uma variedade de morfologia.

A morfologia da jarosita foi investigada por meio da microscopia eletrônica, utilizando duas diferentes ampliações, de 2000 \times e 10000 \times . A ampliação, ou seja, o grau de aumento da imagem, permitiu a observação detalhada em escala micrométrica dos grãos que constituem o mineral.

A amostra apresentou uma grande variedade de formas de grãos, desde formas mais arredondadas até formas mais alongadas e irregulares. Maior parte dos grãos apresentaram faces cristalinas pouco desenvolvidas ou ausentes. Além disso, a amostra apresentou uma textura granular, com os grãos agrupados de forma aleatória, conforme apresentado na Figura 5.35

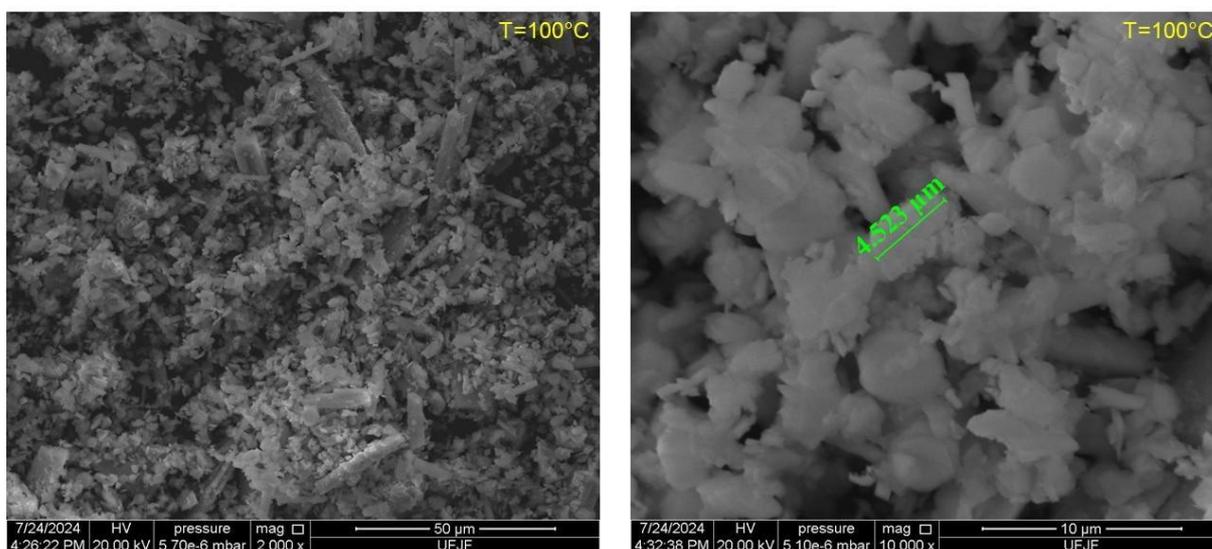
Figura 5.35 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita sem tratamento térmico (ampliações de 2000× e 10000×, respectivamente).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

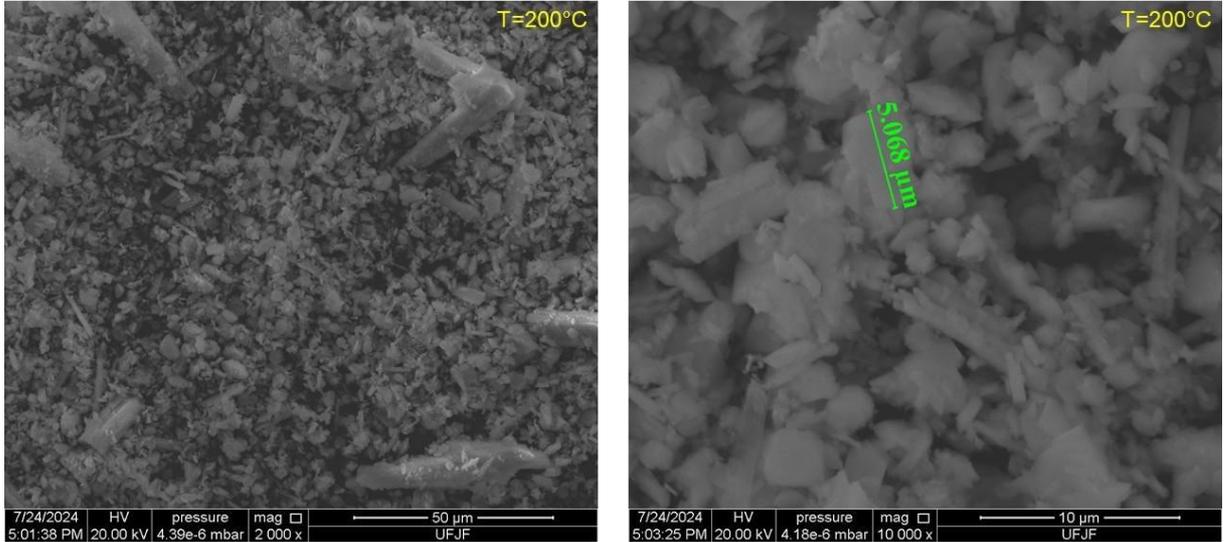
Conforme evidenciado nas Figuras 5.36 a 5.39, na faixa de temperatura entre 100°C e 400°C, correspondente aos eventos de desidroxilação e perda de amônio, foram observadas pequenas mudanças na morfologia da jarosita, devido remoção de água adsorvida e a recristalização de pequenas regiões da amostra (Frost et al., 2006; Spratt et al., 2013).

Figura 5.36 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita tratada a 100°C (ampliações de 2000× e 10000×, respectivamente).



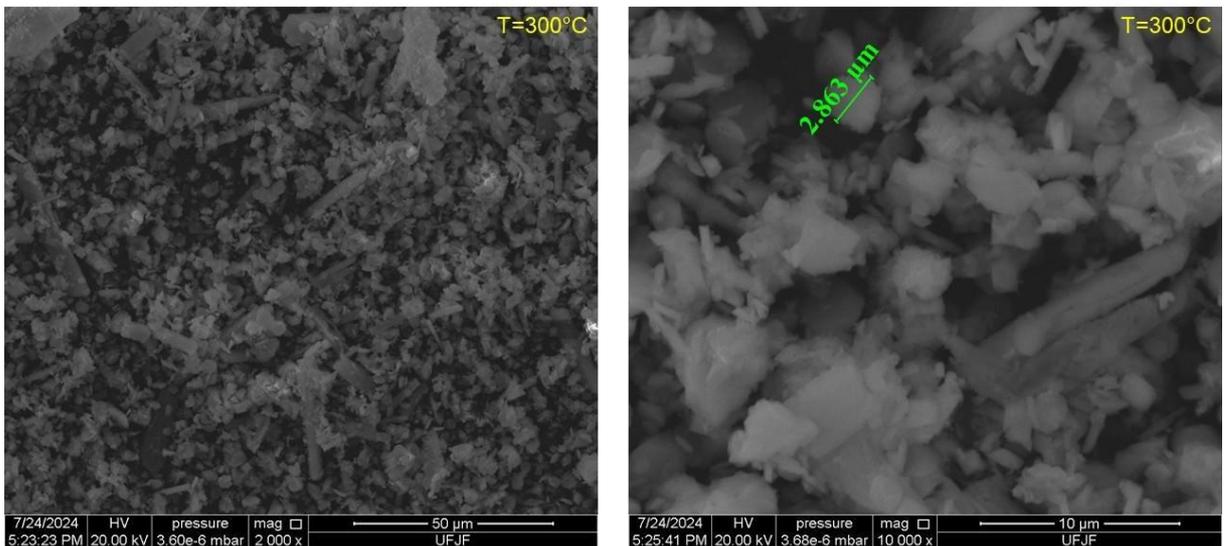
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 5.37 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita tratada a 200°C (ampliações de 2000× e 10000×, respectivamente).



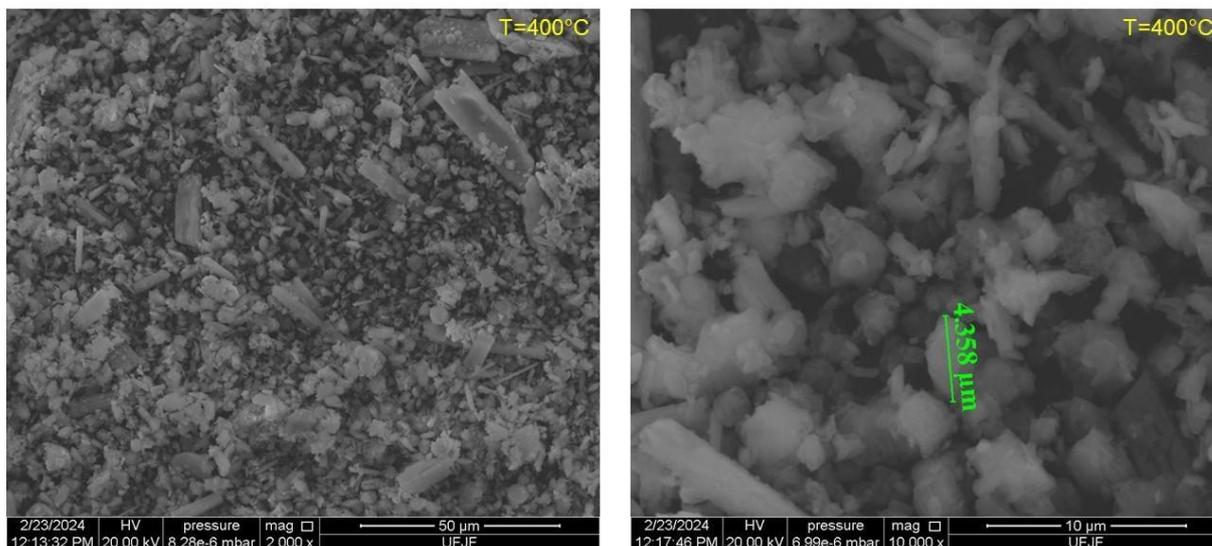
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 5.38 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita tratada a 300°C (ampliações de 2000× e 10000×, respectivamente).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

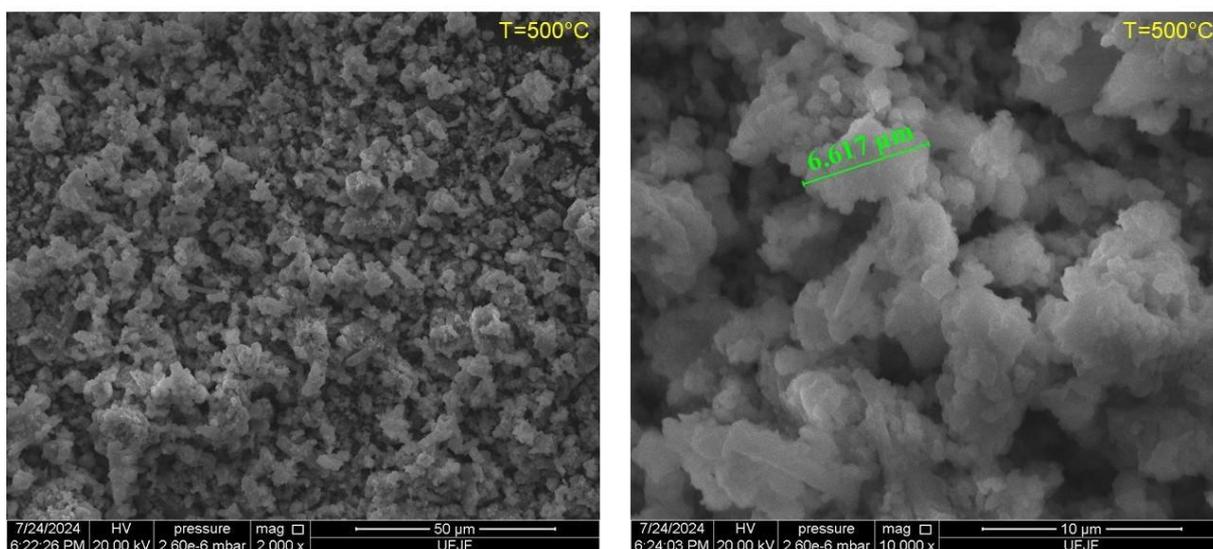
Figura 5.39 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita tratada a 400°C (ampliações de 2000× e 10000×, respectivamente).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

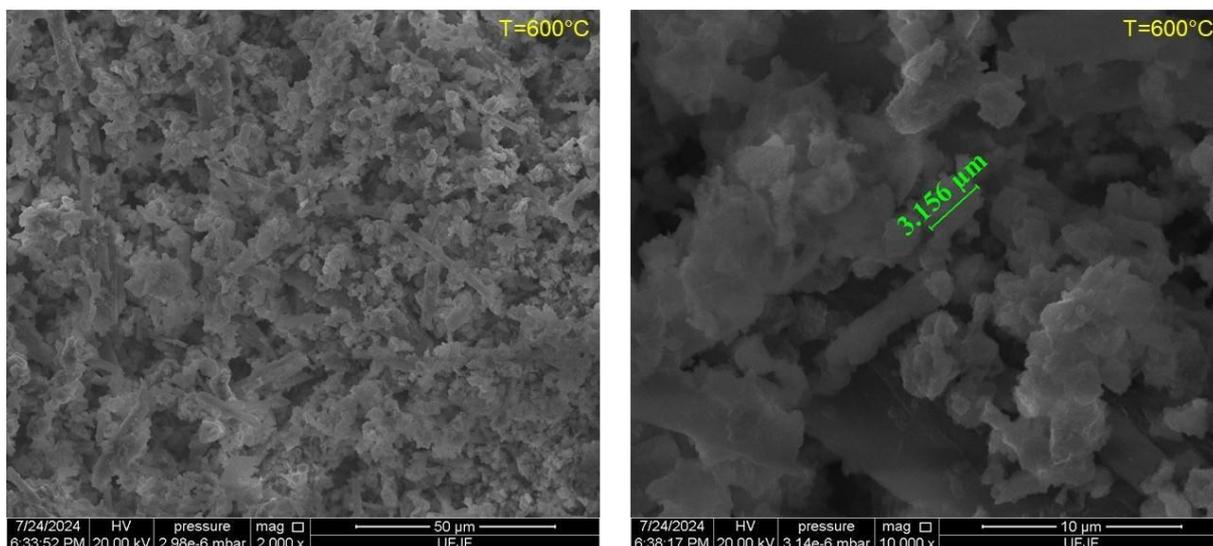
As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na faixa de temperatura entre 500°C e 600°C, conforme apresentado nas Figuras 5.40 a 5.42, revelaram uma notável evolução na morfologia dos grãos. Observou-se uma tendência clara para a formação de grãos mais equidimensionais e uma consequente redução da área superficial específica. Essa transformação microestrutural coincide com o início da dessulfatação do mineral, caracterizado pela formação de óxidos de ferro (Ristić et al., 2005; Frost et al., 2006).

Figura 5.40 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita tratada a 500°C (ampliações de 2000× e 10000×, respectivamente).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

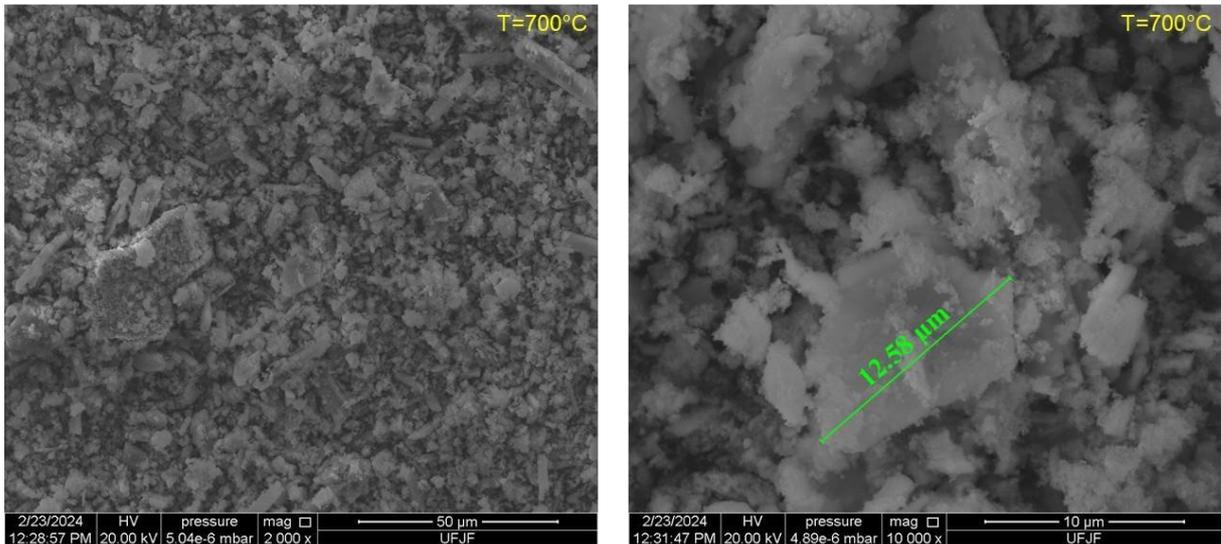
Figura 5.41 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita tratada a 600°C (ampliações de 2000× e 10000×, respectivamente).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

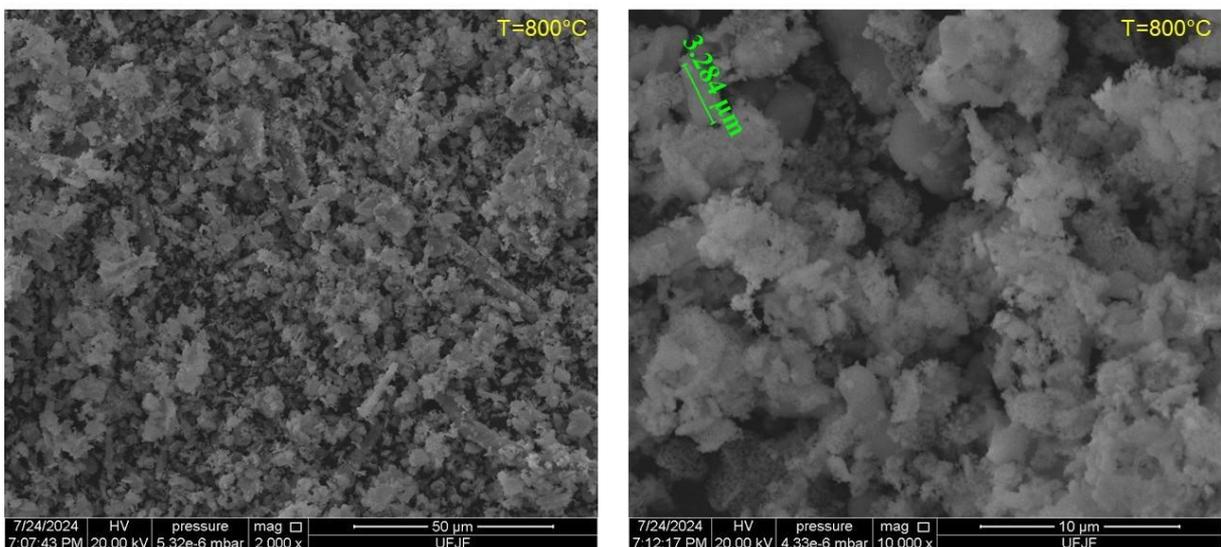
A etapa final da dessulfatação da jarosita, ocorrida entre 700°C e 1000°C, resulta na formação de uma matriz de óxidos de ferro, conforme evidenciado pelas Figura 5.42 a 5.45. A morfologia da amostra mostrou uma alteração devido a essa transformação, adquirindo características do produto da decomposição da jarosita (Ristić et al., 2005; Ma et al., 2018).

Figura 5.42 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita tratada a 700°C (ampliações de 2000× e 10000×, respectivamente).



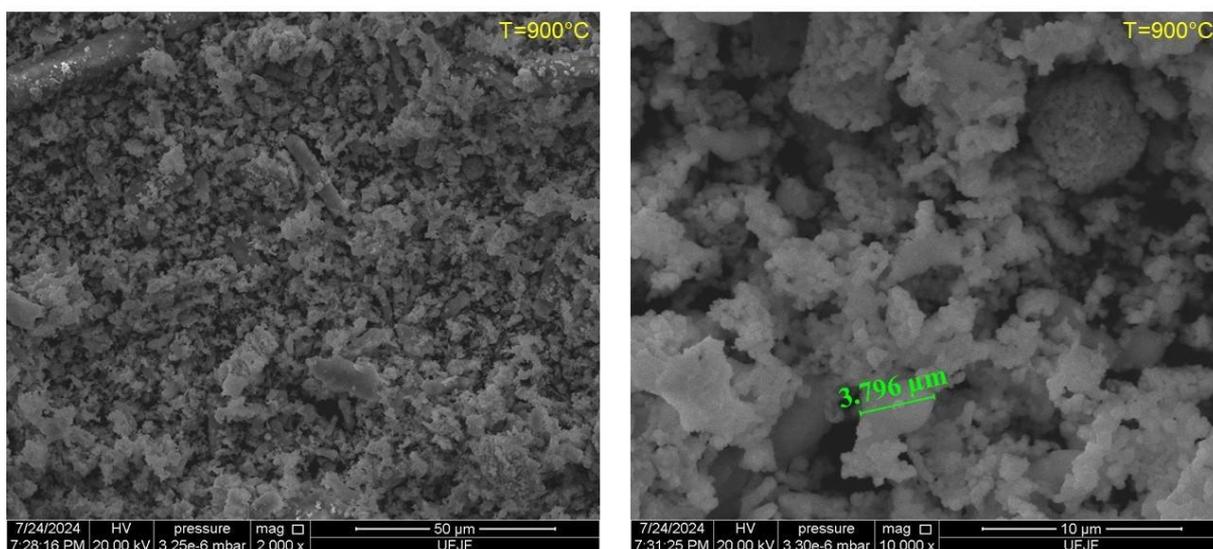
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 5.43 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita tratada a 800°C (ampliações de 2000× e 10000×, respectivamente).



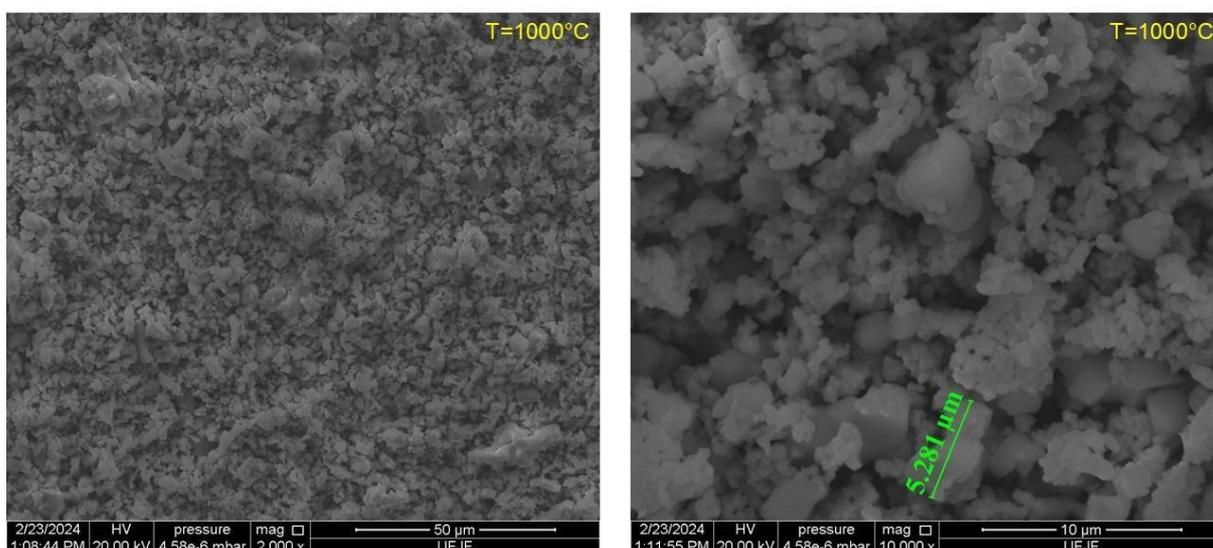
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 5.44 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita tratada a 900°C (ampliações de 2000× e 10000×, respectivamente).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 5.45 – Microscopia Eletrônica de Varredura da jarosita tratada a 1000°C (ampliações de 2000× e 10000×, respectivamente).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) corroboram os achados de Swain et al. (2016) quanto à influência da temperatura no refinamento da microestrutura da jarosita. A partir de 500°C, observou-se uma tendência à homogeneização dos formatos das partículas que compõem a jarosita. Contudo, a

micrografia revela a formação de aglomerados constituídos por pequenos grãos, que se agrupam em superaglomerados.

O produto da decomposição térmica da jarosita é constituída principalmente por hematita, com a presença de maghemite, mineral intermediário entre a hematita e magnetita, em menor proporção. Essa microestrutura é resultado da completa dessulfatação da jarosita e da subsequente oxidação do ferro. A morfologia dos grãos de hematite é caracterizada por uma forma irregular, enquanto a maghemite apresenta uma morfologia mais esférica e menor tamanho de grão (Ristić et al., 2005; Ma et al., 2018).

A faixa de tamanho das partículas da jarosita, determinada pelas imagens de MEV, está em consonância com os requisitos estabelecidos por Bondioli et al. (1998) para pigmentos utilizados em tintas à base de óxidos de ferro. A presença de partículas com dimensões entre 0,1 e 10 μm indica o potencial da jarosita como pigmento nesse tipo de aplicação

5.6 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

As análises de EDS foram realizadas em triplicata, pegando três pontos aleatórios da amostra estudada e posteriormente tomando a média aritmética dos dados coletados para elaborar os gráficos com a porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras. Considerando os pontos analisados pelo EDS, foram identificados que os elementos predominantes foram O, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Mn, Fe, Zn, Pb. Esses resultados possuem respaldos de trabalhos anteriores que confirmam a presença de elementos como Fe, S, Zn, Pb, Al, Si, O, Ca, Mg, K, Mn (Pappu; Saxena; Asolekar, 2006; Kerolli-Mustafa; Mihone, et al., 2015; Kerolli-Mustafa; Ćurković L., 2016). A Tabela 5.11 fornece a composição química com a porcentagens de elementos presentes na amostra de jarosita de amônio (Vu et al., 2010).

Tabela 5.11 – Composição elementar (%) da jarosita de amônio.

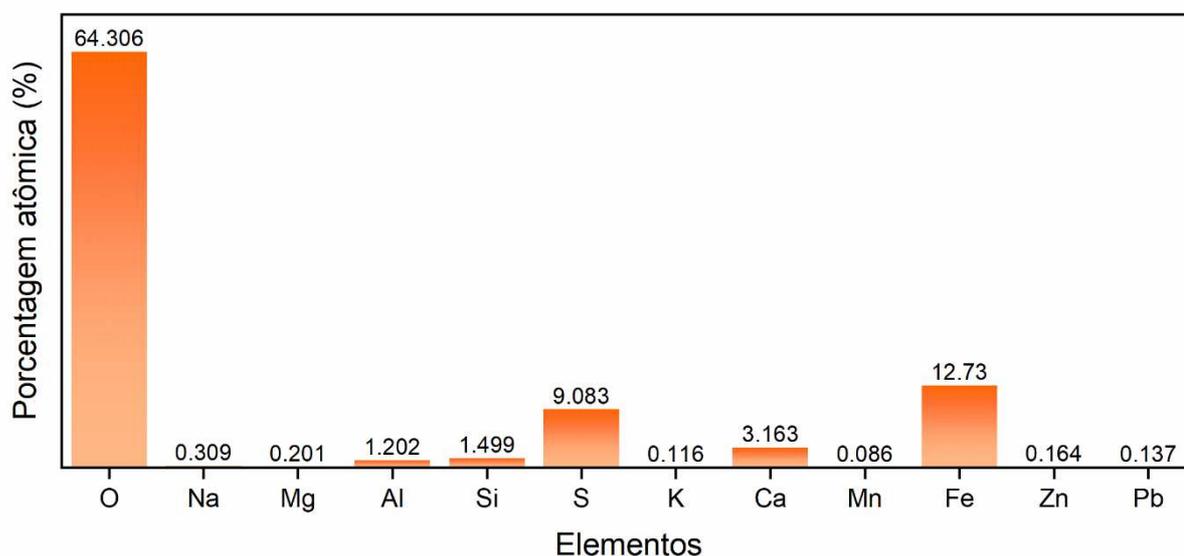
| Fe | Cu | Ni | Mn | Co | Ti | S | Na |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| 30,77 | 0,11 | 0,01 | 0,11 | 0,01 | 0,07 | 13,63 | 0 |

Fonte: Adaptado de (Vu et al., 2010).

Nos estudo presente, foram observadas altas concentrações de O, seguidas de Fe e S, sendo elementos que majoritariamente constituem a jarosita. Outros elementos como Ca, Al e Si também apresentaram uma porcentagem significativa na composição da jarosita. Elementos incluem o Na, Mg, K, Mn, Zn e Pb, e cada um deles estão presentes abaixo de 1% porcentagem atômica analisadas nas amostras.

A Figura 5.34 apresenta um gráfico de barras indicando a porcentagem atômica dos elementos que compõem a jarosita sem tratamento térmico.

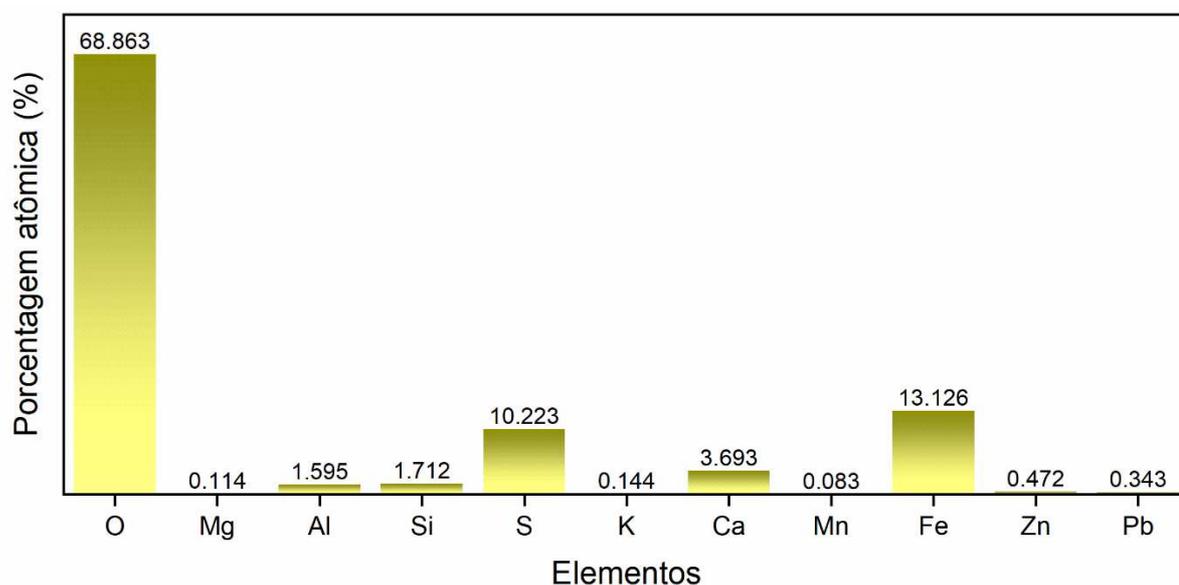
Figura 5.46 – Porcentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita sem tratamento térmico.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

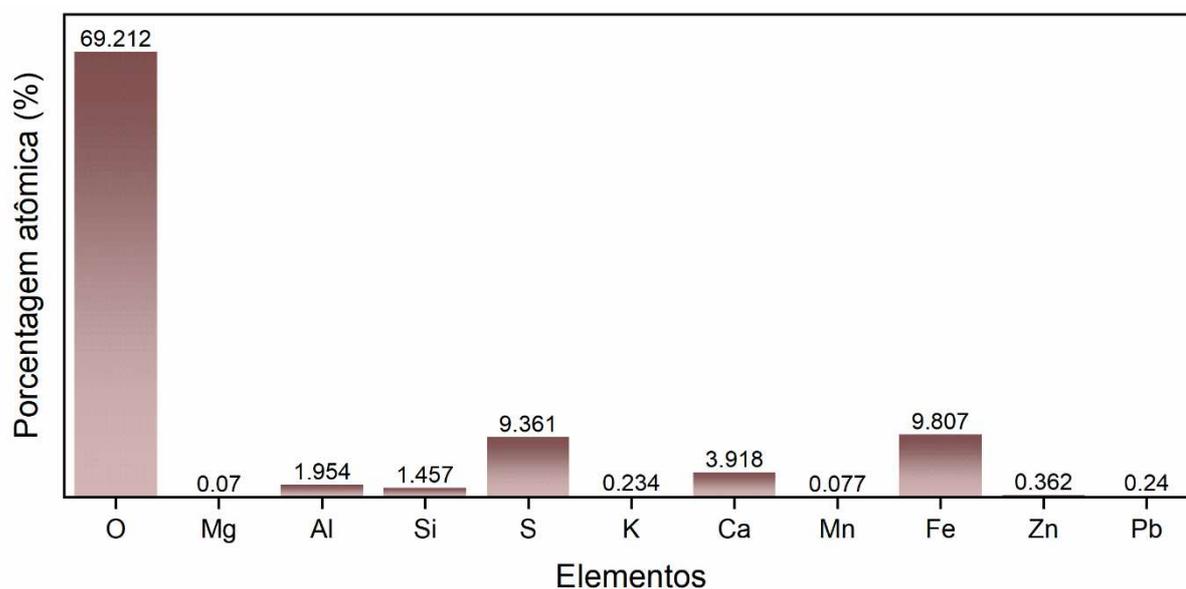
Com o objetivo de investigar experimentalmente a sequência de decomposição térmica da jarosita, as amostras foram submetidas a tratamento térmicos em diferentes temperaturas, e posteriormente foram feitas análises elementares utilizando EDS. As Figuras 5.47 a 5.50 revelam que a composição elementar das amostras permanece relativamente inalterada até cerca de 400°C, corroborando estudos prévios que indicam o início da decomposição da jarosita nessa faixa de temperatura (Drouet & Navrotsky, 2003).

Figura 5.47 – Porcentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita tratada a 100°C.



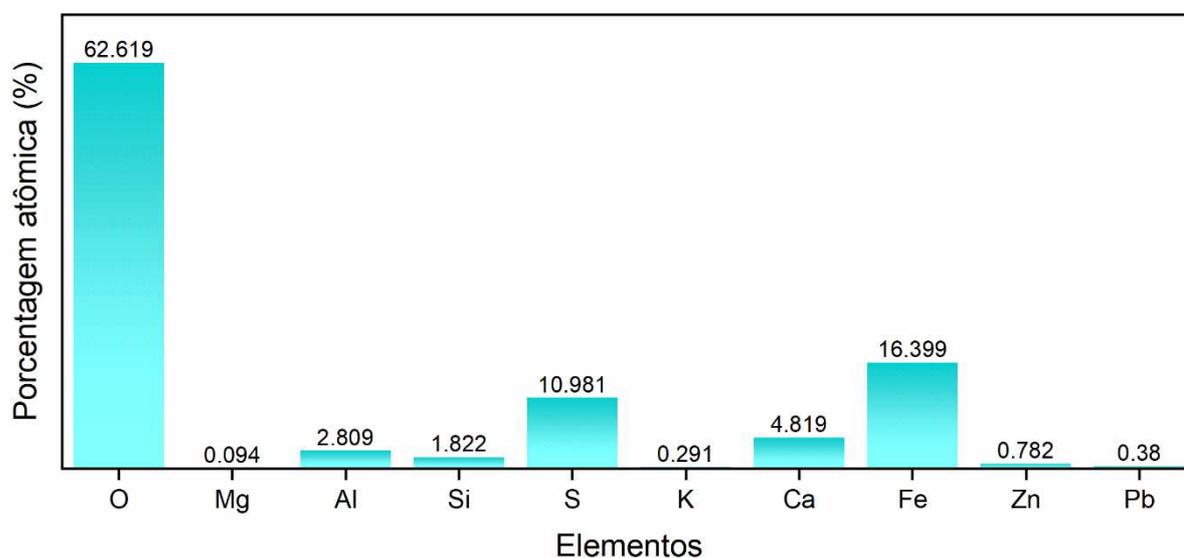
Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

Figura 5.48 – Porcentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita tratada a 200°C.



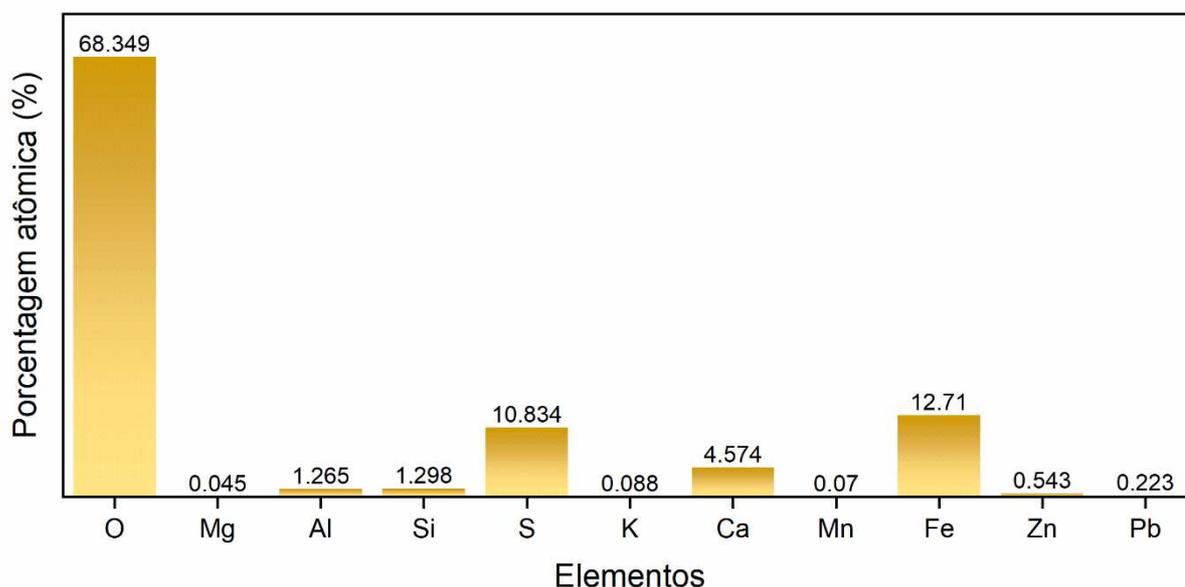
Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

Figura 5.49 – Percentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita tratada a 300°C.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

Figura 5.50 – Percentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita tratada a 400°C.

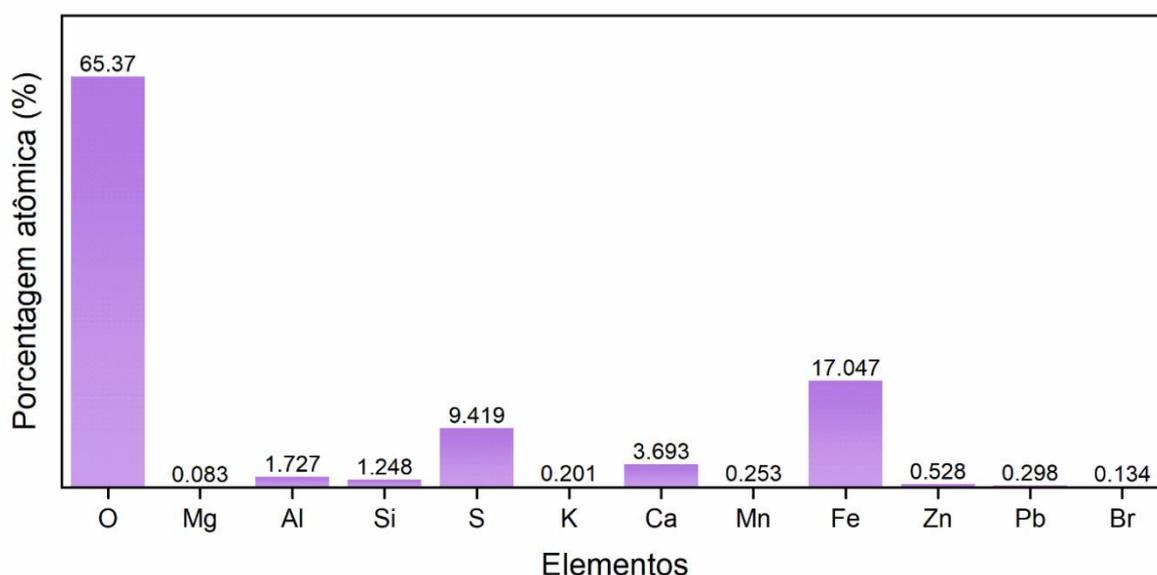


Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

A análise da Figura 5.51 revela alterações relevantes na composição elementar da amostra de jarosita submetida a 500°C. Nessa temperatura, observou-se uma diminuição na percentagem atômica de oxigênio (O) e enxofre (S), acompanhado a um aumento na percentagem atômica de ferro (Fe). Esses resultados corroboram com

estudos anteriores que indicam que, nessa faixa de temperatura, ocorre a finalização da desidroxilação, com perda da água adsorvida, e o início da dessulfatação, caracterizado pela decomposição do sulfato de ferro e formação de óxidos de ferro mais estáveis (Ristić et al., 2005; Frost et al., 2006; Flores et al., 2016).

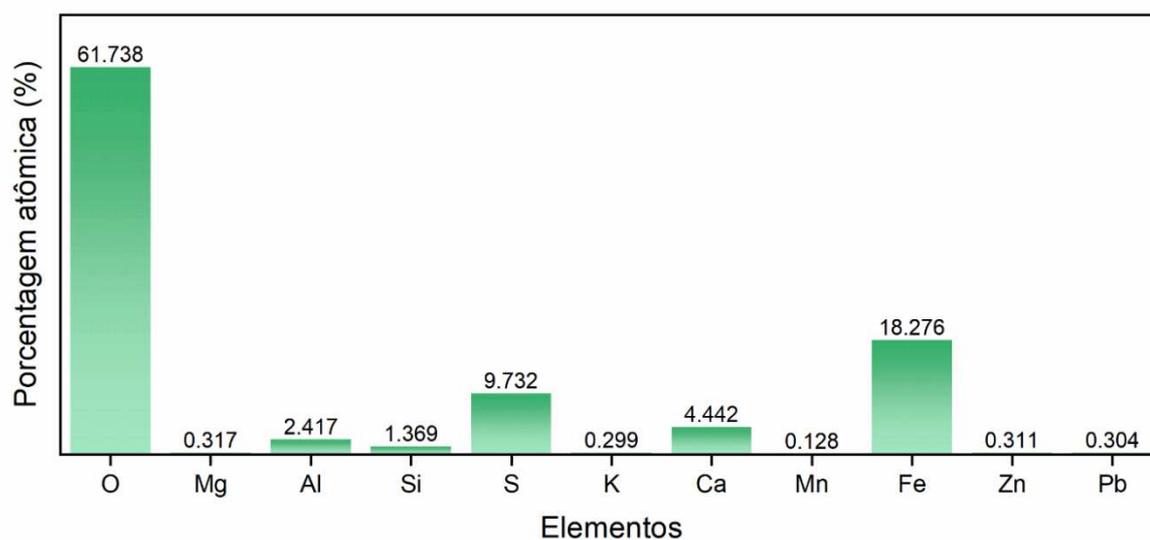
Figura 5.51 – Porcentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita tratada a 500°C.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

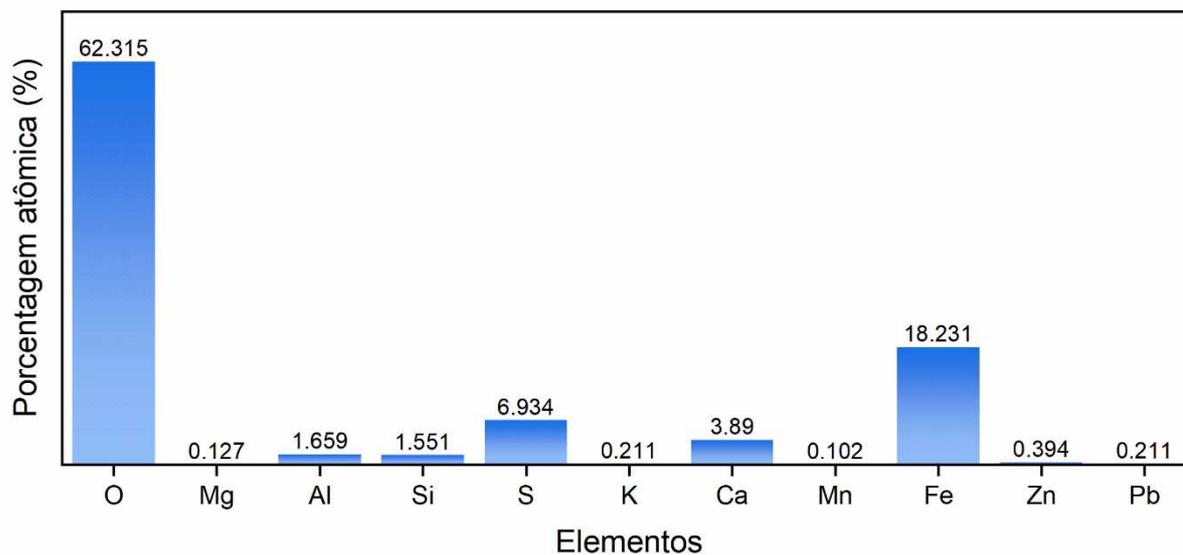
Conforme demonstrado nas Figuras 5.52 a 5.56, o aumento da temperatura do tratamento térmico promoveu uma redução na porcentagem atômica de oxigênio e enxofre, acompanhada por um incremento na porcentagem de ferro. Essa tendência indica a formação de óxidos de ferro, que se tornam mais estáveis à medida que a temperatura aumenta.

Figura 5.52 – Porcentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita tratada a 600°C.



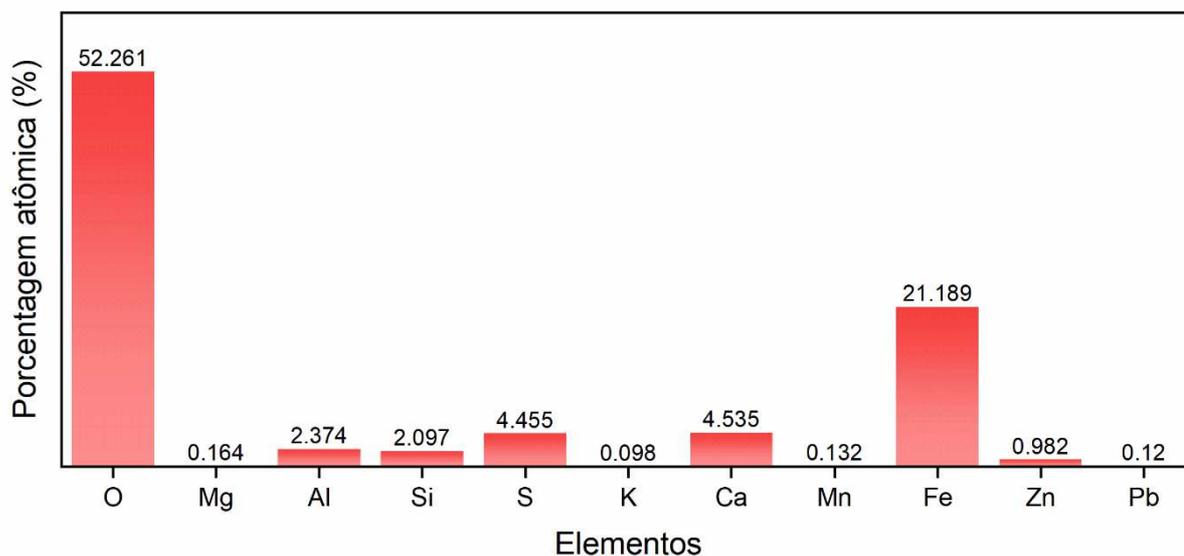
Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

Figura 5.53 – Porcentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita tratada a 700°C.



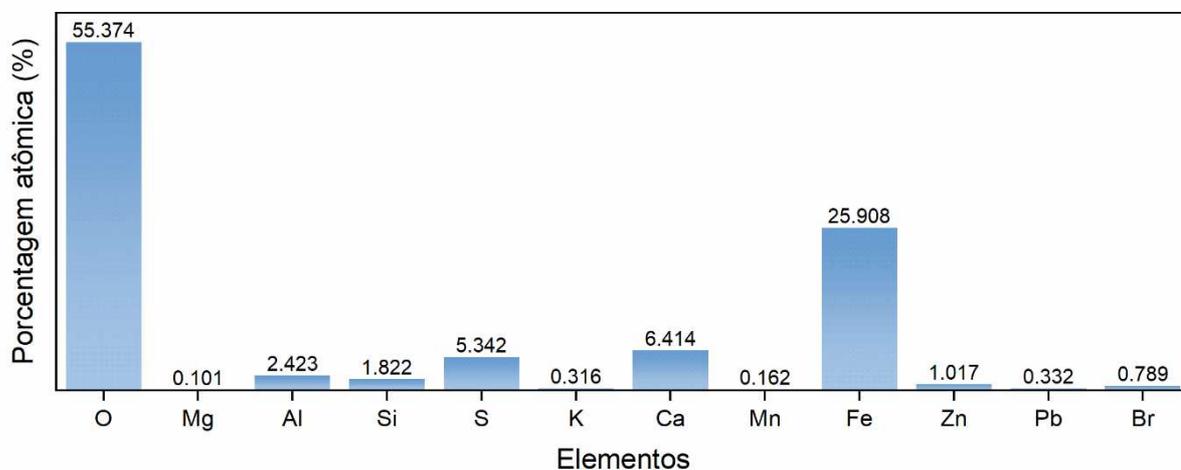
Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

Figura 5.54 – Percentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita tratada a 800°C.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

Figura 5.55 – Percentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita tratada a 900°C.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

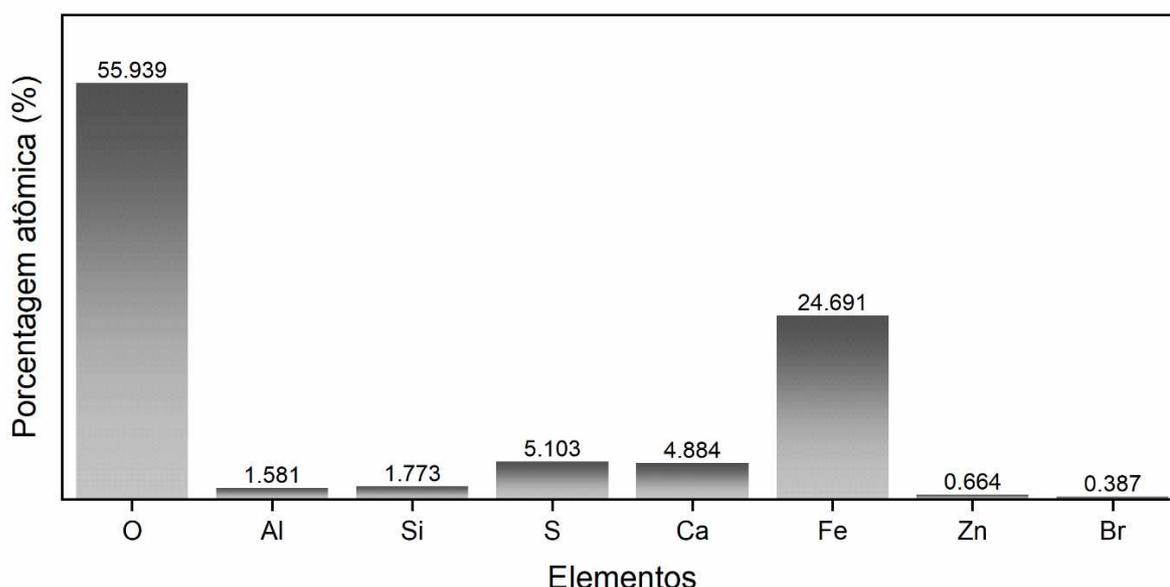
Os pontos analisados pelo EDS na amostra de jarosita tratada a 1000°C indicaram o desaparecimento de chumbo e grandes percentagens de O, Fe, S e Ca. Isso é um indicativo que a amostra de jarosita tratada a essa temperatura é formada basicamente por óxido de ferro e sulfato de cálcio. Segundo Vu et al. (2010), a composição química da magnetita formada após tratamento térmico da jarosita pode ser expressa pela Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Composição elementar (%) da magnetita obtida pelo tratamento térmico da jarosita de amônio.

| Fe | Mn | Ni | Cu | Co | S |
|-------|------|------|------|------|-------|
| 70,19 | 0,12 | 0,12 | 0,14 | 0,01 | <0.01 |

Fonte: Adaptado de (Vu et al., 2010).

Figura 5.56 – Porcentagem atômica dos elementos presentes na amostra de jarosita tratada a 1000°C.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). JJ1'11

A investigação por EDS confirmou maiores porcentagens para elementos como O, Fe, S e Ca, o que apoia os resultados obtidos na análise de difração de raios – X (Kerolli-Mustafa; Mihone et al., 2015). No entanto, os resultados de EDS junto ao MEV demonstram que os metais pesados não existem isoladamente (Kerolli-Mustafa; Ćurković, 2016).

A análise por EDS permitiu acompanhar a evolução da composição elementar da jarosita durante a decomposição térmica. Observa-se que, após o tratamento a 1000°C, elementos como Na, Mg, K, Mn e Pb, presentes em baixas concentrações na amostra original, não foram detectados nos pontos analisados. Esse resultado sugere que o tratamento térmico promoveu a eliminação de impurezas, enriquecendo o material em ferro. A obtenção de um sólido com alta pureza e elevado teor de ferro

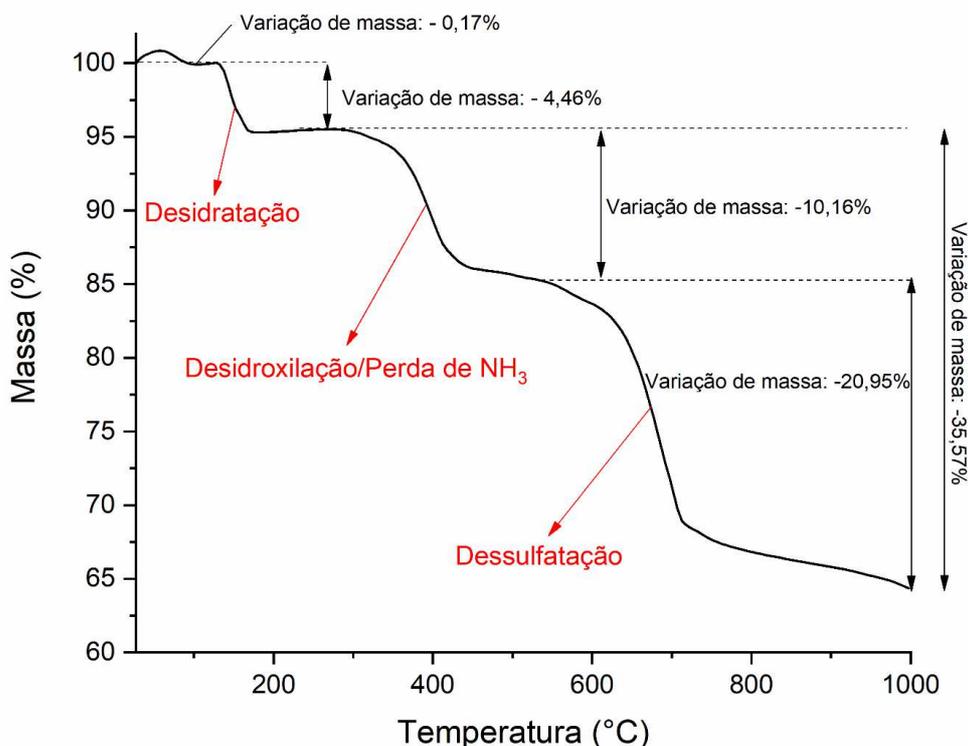
em relações aos outros elementos na amostra indica um grande potencial para a produção de pigmentos inorgânicos.

5.7 ANÁLISE TÉRMICA

A termogravimetria é uma técnica usada para examinar a estabilidade térmica de substâncias e foi aplicada no estudo da jarosita. Conforme ilustrado na Figura 5.57, a curva TG mostrou um comportamento anômalo em que a porcentagem de massa excedeu 100% em um determinado intervalo de temperatura. Diversos fatores podem influenciar uma curva TG, e um deles é o efeito empuxo.

O efeito empuxo, atua como uma força oposta à gravidade, exercida pelo fluido (gás de purga) sobre a amostra durante o aquecimento, influenciando a leitura da balança termogravimétrica. Quando a amostra é aquecida, ela tende a se expandir, aumentando o volume de fluido deslocado e, conseqüentemente, a força de empuxo. Essa força adicional pode mascarar a perda de massa real da amostra, levando a um aumento aparente na massa registrada (Ionashiro, 2004).

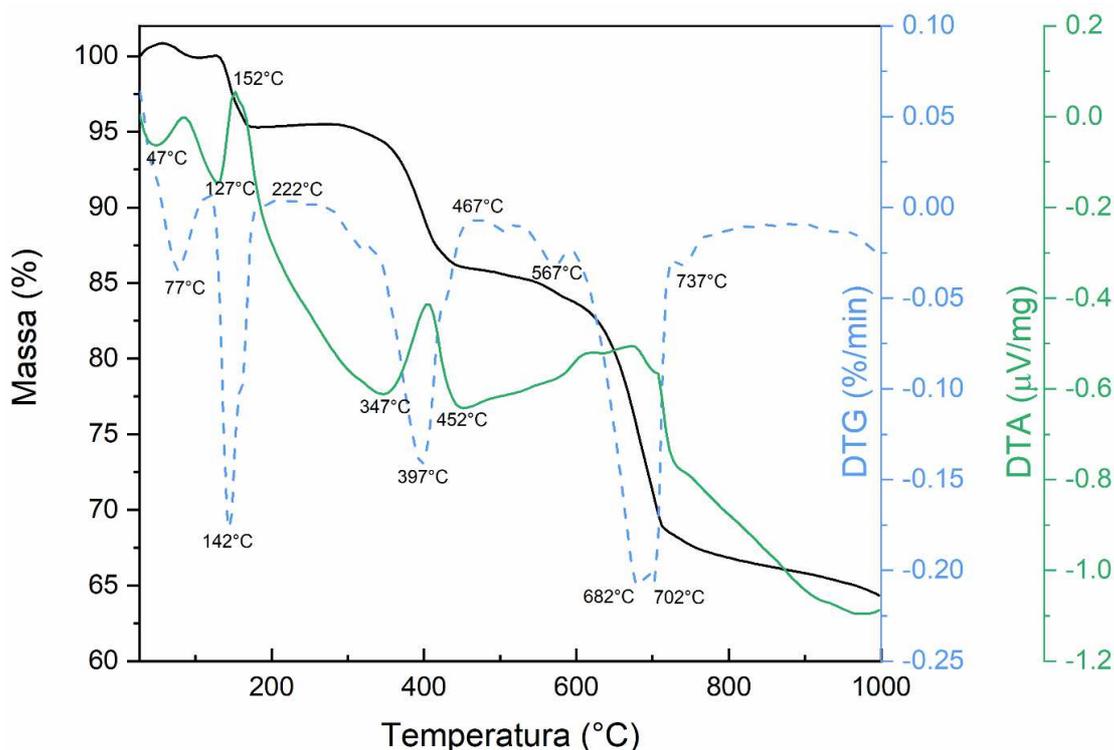
Figura 5.57 – Processo de decomposição térmica da jarosita.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

A análise termogravimétrica (TG/DTG) e a análise térmica diferencial (DTA) da amostra de jarosita de amônio, apresentadas nas Figuras 5.57 e 5.58, respectivamente, evidenciaram três etapas distintas de perda de massa (Spratt et al., 2013; Kerolli-Mustafa; Ćurković, 2016). Esses resultados corroboram estudos anteriores que indicam o início da decomposição da jarosita de amônio em torno de 373°C, com conversão total para Fe_2O_3 por volta de 800°C (Das et al., 1995).

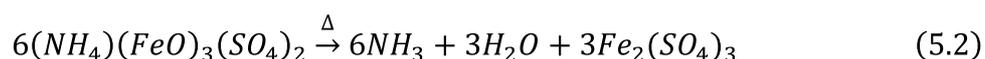
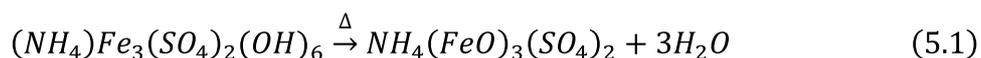
Figura 5.58 – Curvas TG/DTG e DTA da amostra de jarosita.



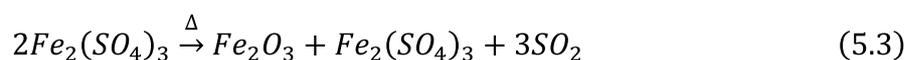
Fonte: Elaborado pelo autor (2024). Gráfico traçado no Origin®.

As técnicas de análise térmica indicaram que a primeira fase da decomposição térmica da jarosita está relacionada à remoção da água presente no mineral durante o processo de desidratação (Spratt et al., 2013). Esse processo inicia-se à temperatura ambiente e se prolonga até cerca de 142°C, resultando em uma perda contínua e gradual de massa do material. Essa perda de massa é atribuída à evaporação das moléculas de água adsorvidas na superfície e, possivelmente, incorporadas à estrutura cristalina da jarosita. A massa perdida, de aproximadamente 4,46%, indica uma dependência das condições de precipitação do mineral, sugerindo que a quantidade de água adsorvida pode variar em função de fatores como umidade relativa e tempo de exposição ao ambiente (Flores et al., 2016).

A segunda etapa da decomposição térmica da jarosita é caracterizada por dois processos simultâneos: a desidroxilação e a perda de amônio. A desidroxilação, que ocorre na faixa de temperatura entre 222 e 467°C, consiste na remoção dos grupos hidroxila da estrutura cristalina da jarosita, liberando água na forma de vapor. A perda de massa teórica associada a esse processo é de 11,25%. Paralelamente, o sulfato de amônio presente na estrutura se decompõe, liberando amônia e trióxido de enxofre, com pico de perda de massa em torno de 397°C. A perda de massa teórica associada ao amônio é de 3,54%. A diferença entre a perda de massa experimental total (10,16%) e a soma das perdas de massa teóricas pode ser atribuída à presença de água adsorvida na superfície do mineral ou à existência de outras fases minerais no resíduo, que podem influenciar a cinética de decomposição (Frost et al., 2006; Spratt et al., 2013). Esses processos podem ser descritos pelas seguintes reações químicas:



A etapa final da decomposição térmica da jarosita é caracterizada pela dessulfatação do sulfato de ferro residual presente na estrutura mineral. Durante esse processo que acontece entre 567°C e 737°C ocorre a decomposição do sulfato de ferro liberando óxidos de enxofre gasosos e formando óxidos de ferro estáveis, como hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4). Ao final dessa etapa, a massa da amostra se torna constante, correspondendo à massa dos óxidos de ferro formados. É possível que a diferença entre a perda de massa medida experimentalmente (20,95%) e a prevista teoricamente (33%) seja devido à existência de impurezas ou de outras fases minerais na amostra inicial, interferindo na cinética de decomposição e na composição final do resíduo (Ristić et al., 2005; Frost et al., 2006; Flores et al., 2016). A equação (3.14) representa esse processo



O principal produto da decomposição da jarosita a 1000°C é a hematita (Fe_2O_3) e, além disso, a magnetita (Fe_3O_4) é formada devido à decomposição parcial da hematita (Kerolli-Mustafa, 2016). O aumento adicional do tempo de aquecimento e/ou da temperatura aumenta a quantidade de magnetita, como pode ser visto na Eq. (3.5):



Apesar das discrepâncias observadas entre as perdas de massa experimentais e teóricas nas etapas de desidroxilação e dessulfatação, os resultados das análises termogravimétricas foram essenciais para a identificação dos estágios de aquecimento da jarosita. Juntamente com outras técnicas analíticas, essas curvas possibilitaram uma caracterização mais minuciosa do resíduo resultante da decomposição térmica.

6 CONCLUSÃO

A jarosita, um resíduo gerado na metalurgia extrativa do zinco, é um grande desafio ambiental devido aos impactos associados ao seu descarte inadequado. Este estudo investigou a possibilidade de transformar esse resíduo em um pigmento à base de óxido de ferro, contribuindo para práticas mais sustentáveis e alinhadas aos princípios da economia circular.

Os resultados obtidos evidenciaram características únicas deste material, justificando sua sugestão como pigmento com base em sua cor intensa, estabilidade química e comportamento térmico. As análises revelaram que a jarosita mantém suas propriedades cromáticas até aproximadamente 500 °C, tornando-se adequada para aplicações que exigem estabilidade térmica moderada.

Diversas técnicas analíticas foram empregadas para uma compreensão detalhada das propriedades do material. A espectroscopia Raman e infravermelha (FTIR) foram essenciais para identificar os grupos funcionais presentes, enquanto a difração de raios-X (DRX) permitiu determinar a estrutura cristalina da jarosita, confirmando sua composição e grau de cristalinidade. As análises térmicas, incluindo termogravimetria (TGA) e análise térmica diferencial (DTA), proporcionaram informações cruciais sobre o comportamento do material em diferentes intervalos de temperatura, indicando as transformações químicas e a estabilidade térmica. Além disso, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) auxiliou na observação da morfologia e distribuição de partículas, contribuindo para a caracterização detalhada da jarosita. A análise por energia dispersiva de raios X (EDS) confirmou a elevada pureza do material final, com um alto teor de ferro, indicando a conversão gradual da jarosita em óxido de ferro.

A integração dessas técnicas analíticas permitiu uma avaliação robusta do material, demonstrando não apenas suas propriedades intrínsecas, mas também sua viabilidade para aplicações práticas. Os dados obtidos indicam que, após tratamento térmico superiores à de 800°C, a jarosita passa por um processo de simplificação de sua estrutura e formação de fases termicamente mais estáveis.

Os resultados obtidos mostram que a partir da aplicação de um tratamento térmico superior a 800°C, além de seu potencial como pigmento, a jarosita pode ser considerada para outras utilizações em materiais de construção, devido à sua

estabilidade e à possibilidade de modificações químicas para o aprimoramento de propriedades específicas.

O presente estudo ofereceu uma caracterização detalhada da jarosita, utilizando uma combinação de técnicas analíticas que garantiram a obtenção de dados consistentes e relevantes. Essa abordagem integrada destaca-se como uma contribuição valiosa não apenas para o entendimento científico das propriedades da jarosita, mas também para o desenvolvimento de aplicações inovadoras que promovam a sustentabilidade ao valorizar subprodutos da mineração.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 10004: Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2023.

Abkhoshk, E., et al. "Review of the Hydrometallurgical Processing of Non-Sulfide Zinc Ores". *Hydrometallurgy*, vol. 149, outubro de 2014, p. 153–67. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.08.001>.

Alves, Mauro Sérgio Marques. *Caracterização farmacognóstica, química, físico-química e estudos preliminares de pré-formulação da Arrabidaea chica (Humb. & Bonpl.) B. Verlt.* outubro de 2008. repositorio.ufpa.br, <https://repositorio.ufpa.br/jspui/handle/2011/1860>.

Ambers, J. "Raman Analysis of Pigments from the Egyptian Old Kingdom". *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 35, nº 8–9, agosto de 2004, p. 768–73. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1002/jrs.1187>.

Ashcroft, N. W.; N DAVID Mermin. **Solid state physics**. Fort Worth: Saunders College, 1988.

Basciano, L. C., e R. C. Peterson. "The Crystal Structure of Ammoniojarosite, $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_w(\text{OH})_6$ and the Crystal Chemistry of the Ammoniojarosite–Hydronium Jarosite Solid-Solution Series". *Mineralogical Magazine*, vol. 71, nº 4, agosto de 2007, p. 427–41. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1180/minmag.2007.071.4.427>.

Bondioli, F.; Manfredini, T.; Oliveira, A. P. N. de. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial. *Cerâmica Industrial*, v. 3, n. 4-6, p. 13-17, jul./dez. 1998.

Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral /** Coordenadores Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves Brasília: DNPM, 2016. 135 p.: il.; 29 cm.

Casqueira, R. G.; Santos, S. F. *Pigmentos inorgânicos: propriedades, métodos de síntese e aplicações*. Rio de Janeiro: CETEM, 2008. (Série Rochas e Minerais Industriais, 12).

Cavalcanti, G. *Pigmentos híbridos orgânicos/ inorgânicos derivados em argilominerais a partir de diferentes rotas de síntese*. 6 de dezembro de 2021, <https://repositorio.ufpb.br>.

Chalmers, J. M. **Handbook of vibrational spectroscopy**. Chichester: Wiley, 2002.

Chio, Chi Hong, et al. "Raman Spectroscopic Investigation on Jarosite–Yavapaiite Stability". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*,

vol. 75, nº 1, janeiro de 2010, p. 162–71. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.10.006>.

Cloutis, E., et al. “Detection and Discrimination of Sulfate Minerals Using Reflectance Spectroscopy”. *Icarus*, vol. 184, nº 1, setembro de 2006, p. 121–57. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2006.04.003>.

Cruells, Montserrat, e Antoni Roca. “Jarosites: Formation, Structure, Reactivity and Environmental”. *Metals*, vol. 12, nº 5, maio de 2022, p. 802. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.3390/met12050802>.

Cullity, B. D.; Stock, S. R. **Elements of x-ray diffraction**. Harlow: Pearson Education, 2014.

Das, G. K., et al. “Preparation and Decomposition of Ammoniojarosite at Elevated Temperatures in H₂O-(NH₄)₂SO₄-H₂SO₄ Media”. *Hydrometallurgy*, vol. 38, nº 3, agosto de 1995, p. 263–76. *DOI.org (Crossref)*, [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(94\)00064-A](https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)00064-A).

Dedavid, B. A.; Gomes, C. L.; Machado, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

Denari, Gabriela Bueno. *Contribuições ao ensino de análise térmica*. 2013. Universidade de São Paulo, Mestrado em Química Analítica e Inorgânica. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.11606/D.75.2013.tde-04042013-151955>.

DINNEBIER, R. E.; S J L BILLINGE. **Powder diffraction: theory and practice**. Cambridge: Royal Society Of Chemistry, 2008.

Drouet, Christophe, e Alexandra Navrotsky. “Synthesis, Characterization, and Thermochemistry of K-Na-H₃O Jarosites”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 67, nº 11, junho de 2003, p. 2063–76. *DOI.org (Crossref)*, [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01299-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01299-1).

Dutrizac, J. E. “Factors Affecting the Precipitation of Potassium Jarosite in Sulfate and Chloride Media”. *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 39, nº 6, dezembro de 2008, p. 771–83. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1007/s11663-008-9198-7>.

Dutrizac, J. E.; Jambor J. L. “Jarosites and Their Application in Hydrometallurgy”. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 40, nº 1, janeiro de 2000, p. 405–52. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.8>.

Eftekhari, Nasim, et al. “A Review on Various Aspects of Jarosite and Its Utilization Potentials”. *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, vol. 44, nº 1, março de 2020, p. 43–52. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.18280/acsm.440106>.

Elwood Madden, M. E., et al. "Jarosite as an Indicator of Water-Limited Chemical Weathering on Mars". *Nature*, vol. 431, nº 7010, outubro de 2004, p. 821–23. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1038/nature02971>.

Feijo, F. D. ***Redução das perdas de zinco associadas aos processos de purificação do licor por cementação e de tratamento dos resíduos gerados da Votorantim Metais***. março de 2007. *repositorio.ufmg.br*, <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/MAPO-7RLK2K>.

Ferreira, T., et al. "Síntese e caracterização de pigmentos, um projecto laboratorial de Química na Arte". *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, setembro de 2003, p. 63. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.52590/M3.P615.A30001152>.

Feneau, C. ***Non-ferrous Metals: From Ag to Zn***. Umicore, 2002. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=8yCpPgAACAAJ>.

Ferraro, John R., et al. ***Introductory Raman spectroscopy***. 2nd ed, Academic Press, 2003.

Ferraro, J. R. ***Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy***. [s.l.] Elsevier, 2012

FIGUEIRA, R. L.; HORBE, A. M. C. Estruturas cristalinas de sulfatos e fosfatos em cavernas de Carajás-PA. In: RASTEIRO, M. A.; TEIXEIRA-SILVA, C. M.; LACERDA, S. G. (orgs.). **CONGRESSO BRASILEIRO DE ESPELEOLOGIA**, 34., 2017, Ouro Preto. Anais... Campinas: SBE, 2017. p. 345-354. Disponível em: http://www.cavernas.org.br/anais34cbe/34cbe_345-354.pdf.

Flores, Mizraim, et al. *The Behavior of Arsenic during the Thermal and Chemical Decomposition of the Ammonium–Arsenic Jarosite*. 14 de outubro de 2016. *EARTH SCIENCES*, <https://doi.org/10.20944/preprints201610.0059.v1>.

Froment, Françoise, et al. "Raman Identification of Natural Red to Yellow Pigments: Ochre and Iron-containing Ores". *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 39, nº 5, maio de 2008, p. 560–68. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1002/jrs.1858>.

Frost, R. L., et al. "A Raman Spectroscopic Study of Selected Natural Jarosites". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 63, nº 1, janeiro de 2006, p. 1–8. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.03.034>.

Frost, R. L., et al. "Thermal Decomposition of Ammonium Jarosite (NH₄)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 84, nº 2, maio de 2006, p. 489–96. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1007/s10973-005-6953-8>.

Forray, F. L., et al. "Synthesis, Characterization and Thermochemistry of a Pb-Jarosite". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 74, nº 1, janeiro de 2010, p. 215–24. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.09.033>.

Giachi, G., et al. "Raw Materials in Pompeian Paintings: Characterization of Some Colors from the Archaeological Site". *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 24, nº 9, julho de 2009, p. 1015–22. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1080/10426910902982631>.

Gonçalves, D. C. A. *Melhorias na cementação seletiva de Cd e Ni/Co a partir do eletrólito industrial de zinco*. outubro de 2020. *repositorio.ufmg.br*, <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/44501>.

GRIFFITHS, P. R.; DE, J. A. **Fourier Transform Infrared Spectrometry**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2007.

Guimarães, S. B. Fundamentos da Mineralogia Descritiva. *Manual de Mineralogia Descritiva*. Depto. Geologia, UFPR, Curitiba-PR, p. 1-19, 2005.

Harris, D. C.; Bertolucci, M. D. **Symmetry and spectroscopy an introduction to vibrational and electronic spectroscopy**. [s.l.] New York, Ny Dover, 2014.

Ionashiro, M. *Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial*. São Paulo: Giz Editorial, 2004.

Ikeoka, Renato A.; Aragão, Pedro H. A. Estudo da correlação dos micronutrientes em soja sadia e infectada por microorganismos através da técnica de microanálise por MEV. *Revista Científica*, v. 19, n. 01, p. 39, 2015.

Jenkins, R.; Snyder, R. **Introduction to X-Ray Powder Diffractometry**. [s.l.] Wiley-Interscience, 1996.

Jens Als-Nielsen; Mcmorrow. **lements of Modern X-ray Physics**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2011.

Ju, Shao-hua, et al. "Thermodynamics of Leaching Roasted Jarosite Residue from Zinc Hydrometallurgy in NH₄Cl System". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, nº 4, abril de 2013, p. 1179–83. *DOI.org (Crossref)*, [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62581-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62581-9).

Kerolli-Mustafa, Mihone, et al. "Investigation of Thermal Decomposition of Jarosite Tailing Waste: A Prerequisite for Comprehensive Jarosite Reuse and Waste Minimization". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 123, no 1, janeiro de 2016, p. 421–30. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4881-9>.

Kerolli-Mustafa M.; Ćurković L. "Analysing the characteristics and application potentials of jarosite waste in Kosovo". *Global NEST Journal*, vol. 18, no 1, janeiro de 2016, p. 89–97. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.30955/gnj.001799>.

Kerolli-Mustafa, M., et al. "Investigation of Jarosite Process Tailing Waste by Means of Raman and Infrared Spectroscopy". *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, vol. 44, nº 9, setembro de 2013, p. 768–73. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1002/mawe.201300172>.

Kittel, C. **Introduction to solid state physics**. Hoboken, Nj: Wiley, 2005.

KLAUSS, P. Estudo da obtenção de imagens no microscópio eletrônico de varredura e espectros na microanálise por energia dispersiva, 2003. Universidade Federal de Santa Catarina. *repositorio.ufsc.br*, <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/105176>

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-Ray Diffraction Procedures**. [s.l.] Wiley-Interscience, 1974.

Kushwaha, Pushpendra, et al. "Value-Added Products from Jarosite Hazardous Waste: A Review". Materials Today: Proceedings, vol. 76, 2023, p. 201–05. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.178>.

Larkin, P. **Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation**. Amsterdam; Boston; Heidelberg Etc: Elsevier, Cop, 2011.

Li, Meng, et al. "The Leaching Kinetics of Cadmium from Hazardous Cu-Cd Zinc Plant Residues". *Waste Management*, vol. 65, julho de 2017, p. 128–38. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.039>.

Li, Xiang, et al. "One-Pot Hydrothermal Synthesis of Micaceous Iron Oxide Pigment from Jarosite Waste". *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 16, nº 1, janeiro de 2019, p. 213–20. *Springer Link*, <https://doi.org/10.1007/s11998-018-0098-8>.

Li, Zhiyun, et al. "Raman Spectroscopy for In-Line Water Quality Monitoring—Instrumentation and Potential". *Sensors*, vol. 14, nº 9, setembro de 2014, p. 17275–303. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.3390/s140917275>.

Lima, A. M. G.; Sobral, L. G. S.; Oliveira, D. M. DE. *Recuperação de zinco de sucatas de aço galvanizado*. CETEN/MCTIC, 2016. *mineralis.cetem.gov.br*, <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1903>.

Lima, Cássio Aparecido. *Caracterização bioquímica de lesões neoplásicas via espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier*. 2015. Universidade de São Paulo, Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.11606/D.85.2015.tde-28082015-100900>.

Ma, Xiaoling, et al. "Preparation of Ammonium Jarosite and Estimated Activation Energy of Thermal Decomposition in Reducing Atmosphere". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 135, nº 4, fevereiro de 2019, p. 2565–72. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7441-2>.

Mahon, M. J. *Dynamic Process Simulation of Zinc Electrowinning*. 2016. University of British Columbia. *open.library.ubc.ca*, <https://doi.org/10.14288/1.0223280>.

Mannheimer, Walter A., et al. *Microscopia dos materiais: uma introdução*. E-Papers, 2002.

MCCREERY, R. L. **Raman Spectroscopy for Chemical Analysis**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2005.

Medeiros, Cristina Campolina de; Dutra, Achilles Junqueira Bourdot. **SITUAÇÃO ATUAL E FUTUROS DESAFIOS RELATIVOS À GESTÃO AMBIENTAL DE RESÍDUOS E EFLUENTES NA PRODUÇÃO DE ZINCO**, p. 23-32. In: *11º Seminário de Metais Não-Ferrosos*, São Paulo, 2009. ISSN: 2594-5300, DOI 10.5151/2594-5300-14970

MINAS GERAIS. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Superintendência Regional de Meio Ambiente Zona da Mata. Parecer nº 61/SEMAD/SUPRAM MATA-DRRA/2021. Processo nº 1370.01.0052002/2021-97. Juiz de Fora: SUPRAM Zona da Mata, 2021.

Ober, J. A. Mineral commodity summaries 2018. Reston, VA: U.S. **Geological Survey**, 2018. 204 p. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/publication/70194932>. DOI: 10.3133/70194932.

Palden, Thupten, et al. “Selective Metal Recovery from Jarosite Residue by Leaching with Acid-Equilibrated Ionic Liquids and Precipitation-Stripping”. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 7, nº 4, fevereiro de 2019, p. 4239–46. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05938>.

Pappu, A.; Saxena, M.; Asolekar, S. R. “Jarosite Characteristics and Its Utilisation Potentials”. *Science of The Total Environment*, vol. 359, nº 1–3, abril de 2006, p. 232–43. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.04.024>.

Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S. **Introduction to spectroscopy : a guide for students of organic chemistry**. Fort Worth: Harcourt College Publishers, 2001.

Peng, Jun, et al. “Physicochemical Properties and Leaching Toxicity Assessment of Jarosite Residue”. *Sustainability*, vol. 15, nº 12, junho de 2023, p. 9472. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.3390/su15129472>.

Pereira, Thereza Mylene de Moura. *Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de Hormônios bioidênticos (estriol estradiol)*. 2013. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, masterThesis. repositorio.ufrn.br, <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/13478>.

PESSOA, Fernando. **Mensagem**. Lisboa: Parceria A.M. Pereira, 1934. 100, [2] p. p. 64. Disponível em: <https://permalinkbnd.bnportugal.gov.pt/records/item/91770-mensagem>. Acesso em: 21 ago. 2024.

Piskunov, V. M., et al. “Utilizing Iron Residues from Zinc Production in the U.S.S.R.” *JOM*, vol. 40, nº 8, agosto de 1988, p. 36–39. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1007/BF03258121>.

Ristić, Mira, et al. “Thermal Decomposition of Synthetic Ammonium Jarosite”. *Journal of Molecular Structure*, vol. 744–747, junho de 2005, p. 295–300. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.10.051>.

Ryan, M. J., et al. "A Study of Selective Precipitation Techniques Used to Recover Refined Iron Oxide Pigments for the Production of Paint from a Synthetic Acid Mine Drainage Solution". *Applied Geochemistry*, vol. 79, abril de 2017, p. 27–35. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.01.019>.

Sala, Oswaldo. **Fundamentos Da Espectroscopia Raman E No Infravermelho**. Editora Unesp, 2008.

Sampaio, Vinícius Fernando Coelho. *Caracterização e desenvolvimento de processos térmicos para a aplicação do rejeito jarosita*. dezembro de 2022. *repositorio.ufmg.br*, <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/50672>.

Saron, C.; Felisberti, M. I. Ação de Colorantes Na Degradação e Estabilização de Polímeros. **Química Nova**, vol. 29, n° 1, fevereiro de 2006, p. 124–28. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000100022>.

Sasaki., et al., Distinction of jarosite-group compounds by Raman spectroscopy. **The Canadian Mineralogist**, v. 36, n. 5, p. 1225–1235, 1 out. 1998.

Sinclair, R. J. **The Extractive Metallurgy of Zinc**. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 2005.

Skoog, D. A.; Holler, J. F.; Crouch, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 7.ed. Boston, Mass.: Cengage Learning, 2007.

Smith, Adrian M. L., et al. "Dissolution of Jarosite [KFe₃(SO₄)₂(OH)₆] at pH 2 and 8: Insights from Batch Experiments and Computational Modelling". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 70, n° 3, fevereiro de 2006, p. 608–21. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.09.024>.

Spratt, Henry J., et al. "Review Article. The Crystal Structure and Vibrational Spectroscopy of Jarosite and Alunite Minerals". *American Mineralogist*, vol. 98, no 10, outubro de 2013, p. 1633–43. www.degruyter.com, <https://doi.org/10.2138/am.2013.4486>.

Spratt, Henry, et al. "The Thermal Decomposition of Hydronium Jarosite and Ammoniojarosite". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 115, n° 1, janeiro de 2014, p. 101–09. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3213-1>.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. Chichester: Wiley, 2004.

SWAIN, Manorama; SAHU, K. K.; ROY, B. N. **Recycling of Jarosite for Recovery of Valuable Metals and its Utilisation**. *International Journal of Scientific and Technical Research in Engineering (IJSTRE)*, v. 1, n. 4, jul. 2016. Disponível em: <http://ijstre.com/Publish/072016/341574452.pdf>.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY- USGS. (2019). Mineral Commodity Summaries.

Vu, H., et al. "Recovery of Pigment-Quality Magnetite from Jarosite Precipitates". *Hydrometallurgy*, vol. 101, no 1–2, fevereiro de 2010, p. 1–6. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.10.007>.

Wallert, Arie. "Unusual Pigments on a Greek Marble Basin". *Studies in Conservation*, vol. 40, n° 3, agosto de 1995, p. 177–88. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1179/sic.1995.40.3.177>.

Wills, A. S., et al. "Magnetic Properties of Pure and Diamagnetically Doped Jarosites: Model Kagomé Antiferromagnets with Variable Coverage of the Magnetic Lattice". *Physical Review B*, vol. 61, n° 9, março de 2000, p. 6156–69. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.6156>.

Xu, H., et al. "Anisotropic Elasticity of Jarosite: A High-P Synchrotron XRD Study". *American Mineralogist*, vol. 95, n° 1, janeiro de 2010, p. 19–23. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.2138/am.2010.3280>.

Yan, Zhiqiang, et al. "Decomposition and Solid Reactions of Calcium Sulfate Doped with SiO₂, Fe₂O₃ and Al₂O₃". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 113, maio de 2015, p. 491–98. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.019>.

Yoshida, Takashi. "Technological Overview of Zinc Industry - Now and Future". *T. T. Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials Characterization*, organizado por Shijie Wang et al., 1° ed, Wiley, 2012, p. 23–37. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1002/9781118364833.ch2>.

Yulianto, A., et al. "Synthesis of iron sand into yellow nano-pigment using sol-gel method". *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1170, março de 2019, p. 012049. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1170/1/012049>.