

Produção de goetita a partir de lixívias oriundas de biolixiviação de concentrado piritoso de carvão

Carlos Eduardo Gomes de Souza
Bolsista PCI, Químico Industrial, UFRJ

Luis Gonzaga Santos Sobral
Orientador, Engenheiro Químico, PhD.

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de processo alternativo para a produção de pigmentos à base de óxidos de ferro, que podem apresentar uma grande variedade de cores, partindo do amarelo até o preto, passando pelo vermelho e marrom. Dentre essa gama de pigmentos inorgânicos, destaca-se a goetita (α -FeOOH), um oxi-hidróxido de ferro de coloração amarela, largamente utilizado como agente colorante para pinturas e formulação de tintas à base de água, além da produção de artigos cerâmicos e emprego distintos na construção civil por apresentar elevada opacidade e alto poder de cobertura. A utilização de lixívias oriundas do processo de biolixiviação de concentrado piritoso, composto majoritariamente por pirita (FeS_2), tem como objetivo a minimização de impactos ambientais proveniente das grande quantidade de rejeitos gerados no beneficiamento do carvão proveniente das minas brasileiras que possuem elevados teores de enxofre.

1. Introdução

A Goetita (α -FeOOH) é um dos óxidos de ferro mais importantes em solos terrestres. É encontrado em uma ampla variedade de clima e condições hidrológicas. Em solos lateríticos, devido à acumulação relativa em ferro e alumínio, assim como nas formações residuais geradas a partir da alteração superficial sobre rochas mineralizadas em sulfetos de metais base, tais como chapéus de ferro, a goethita (α -FeOOH) apresenta-se como uma das fases minerais mais abundantes (Cornell & Schwertmann 1996). A goetita é, também, encontrada no meio aquático, sendo um constituinte comum dos sedimentos em suspensão e de fundo, associando-se, de forma complexa, com outros argilominerais, matéria orgânica e inclusive a micro-organismos (Netto 2001). Outros elementos presentes no meio superficial, mas em concentrações insuficientes para formar minerais próprios, podem associar-se à goethita por adsorção superficial e/ou incorporação na sua estrutura (Schwertmann & Taylor 1989). A sorção de metais pesados pela goetita é fortemente influenciada pelas suas propriedades hidrolíticas. Metais como o manganês, chumbo, níquel, cádmio, cobalto e cobre, com elevada afinidade para íons hidroxila na solução, também têm elevada afinidade por hidroxilas da goethita.

No mercado de pigmentos inorgânicos, os óxidos de ferro ocupam um lugar importante devido, principalmente, à elevada opacidade e alto poder de cobertura. Dentre os mais importantes destacam-se a goetita (FeOOH), de

coloração amarela, a hematita (Fe_2O_3) de coloração vermelha e a magnetita (Fe_3O_4), um óxido de ferro de coloração negra. A goetita é utilizado como agente colorante para pinturas e formulação de tintas à base de água, além da produção de artigos cerâmicos e emprego distintos na construção civil.

Com o crescente interesse em óxidos de ferro de poucos nanômetros para uma variedade de aplicações, os esforços estão sendo feito para encontrar novos métodos para a síntese de goetita e várias outras formas de óxidos de ferro de forma e tamanho desejados. A hidrólise das espécies iônicas de Fe^{3+} de soluções em temperaturas ambientes resulta em um precipitado amorfo de hidróxido ferro (III). Este composto amorfo, como todos os outros precipitados amorfos, são instáveis termodinamicamente e podem ser transformados gradualmente em estruturas mais cristalinas. A tempo, a temperatura e, em particular, o pH são os principais parâmetros que governam as taxas de transformação para as fases cristalinas (M. Mohapatra *et al.*, 2010).

As concentrações das espécies iônicas de ferro, presentes na lixívia obtida no processo de dissolução do concentrado piritoso que, de acordo com a equação de *Nernst* (Equação 1), estão diretamente relacionadas com o potencial de oxi-redução (Eh).

$$Eh = E^{\circ}_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (1)$$

Onde:

Eh : Potencial (V vs. EPH) medido, experimentalmente, com eletrodo de platina contra $Ag^0/AgCl$;

E° : Potencial padrão (V) do par Fe^{3+}/Fe^{2+} ;

R: Constante dos gases $8,31441 \text{ Joule.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;

T: Temperatura em graus *Kelvin*;

F: Constante de *Faraday* ($96493,5 \text{ Coulombs.mol}^{-1}$); e

n: Número de elétrons envolvidos na reação (nesse caso, 1 elétron)

Por esta razão os valores de Eh , medidos durante o processo de biolixiviação, podem ser usados para definir se as condições experimentais são favoráveis à manutenção dos íons férricos no sistema reacional, como pode ser observado no diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Fe-H₂O (Figura 1). Nota-se, na Figura 1, que a região de estabilidade do íon férrico é muito restrita, dependente de elevados valores de Eh em combinação com baixos valores de pH. (Daoud & Karamanev, 2006).

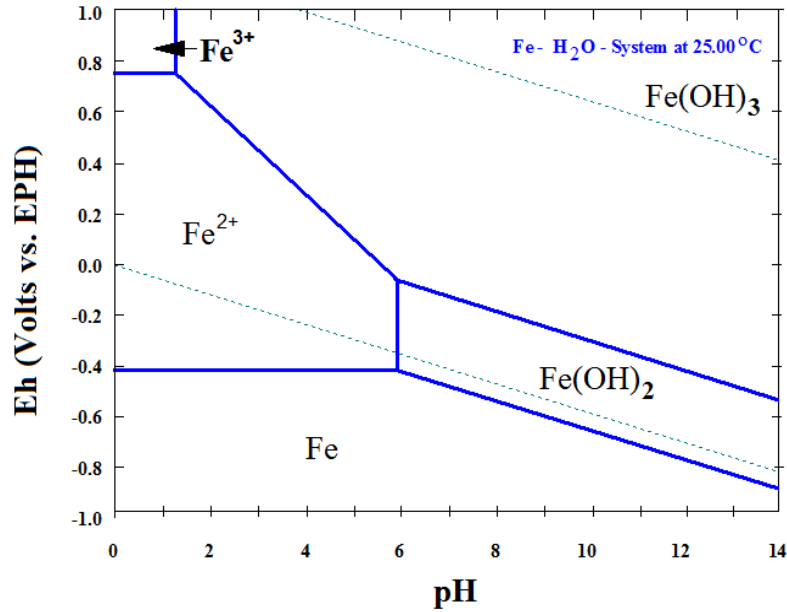


Figura 1. Diagrama de equilíbrio termodinâmico (Eh-pH) do sistema ferro-água à 25°C. Fonte: Software HSC (OutoTec).

2. Materiais e Métodos

2.1. Síntese de Goetita

A obtenção de produtos análogos a goetita foi efetuado utilizando uma lixívia proveniente da dissolução bio-assistida da pirita (FeS_2) contida em um concentrado gravítico gerado durante o processo de beneficiamento de carvão. Essa lixívia continha 5,0 g/L de ferro total, onde 90% das espécies de ferro estavam na forma de íons Fe^{2+} . O sistema reacional utilizado na realização da síntese de goetita é composto por um reator encamisado com capacidade útil de 4 litros, confeccionado em vidro refratário (borossilicato), dotado de controle de temperatura, agitação mecânica variável proporcionada por um *impeller* especial (haste agitadora) e dispositivo de aeração no seio da solução dotado de rotâmetro. O reator é devidamente preenchido com 3 litros dessa lixívia, que preenche 2/3 de sua capacidade, e, em seguida, temos a adição lenta de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) até que se obtenha uma relação $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ de 0,9, sob insuflação de 5 L/min. de ar e agitação de 1200 rpm. Em seguida, a elevação do pH do sistema reacional foi conduzida com solução 1 mol/L de hidróxido de sódio (NaOH) até o valor de 3,5. Após a adição e formação do material hidrolisado, a agitação e insuflação de ar foram continuadas em temperatura ambiente, 25°C, por 48 horas. Os sólidos obtidos foram filtrados, lavados com água deionizada e secados em estufa.

2.2. Técnicas de Caracterização

Os difratogramas de Raios-X (DRX) das amostras foram gerados em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 4 a 80° 2 θ . As interpretações qualitativas dos espectros foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker Diffrac Plus.

As análises granulométricas foram realizadas em equipamento Sedigraph 5100 com o software da Micromeritic V1.02. Preparou-se uma dispersão utilizando-se 60 mL de hexametáfosfato de sódio 0,05% p/v, e em seguida homogeneizou-se por quarenta minutos em agitador magnético e por 4 minutos em ultra-som (amplitude 30). As condições de análise utilizadas foram: tipo de análise *high speed*.

2.3. Determinações Analíticas

As medidas de pH e potencial de oxi-redução (*Eh*) foram realizadas diretamente no sistema reacional com o aparelho *Analion pHmetro AN2000* micro-processado com a utilização de eletrodo combinado de vidro e eletrodo de Platina (contra Ag⁰/AgCl), respectivamente. As concentrações das espécies iônicas de ferro (Fe³⁺ e Fe²⁺) foram determinadas por método colorimétrico (Herrra, *et al.*, 1988). Esse método é baseado na reação de complexação do íon ferroso (Fe²⁺) pela ortofenantrolina (FenH⁺) com formação de um complexo de coloração laranja (Fe(Fen)₃²⁺). A leitura da absorvância foi realizada no comprimento de onda em 510 nm (onde ocorre a máxima absorção do complexo formado) em espectrofotômetro *Lamette Smart Spectro*.

3. Resultados e Discussão

3.1. Análise de Tamanho de Partícula

Os resultados de distribuição de tamanho de partícula da fração $-37 \mu\text{m}$ foram obtidos por meio da técnica de sedigrafia. A curva de distribuição granulométrica ilustrada nas Figuras 2 e 3, indica que 94% das partículas da goetita sintetizada possuem tamanho abaixo de 20 μm , 62% abaixo de 5 μm e 42% estão abaixo de 2 μm . Enquanto que na goetita comercializada pela empresa líder de mercado nacional, 98% das partículas possuem tamanho abaixo de 20 μm , 94% abaixo de 5 μm e 92% estão abaixo de 2 μm . A técnica que utiliza o equipamento *Sedigraph* baseia-se na lei de Stokes e determina o tamanho de partícula por meio da

sedimentação. O tamanho de partícula utilizado como padrão para o uso comercial na indústria de tinta é de 2 μm .

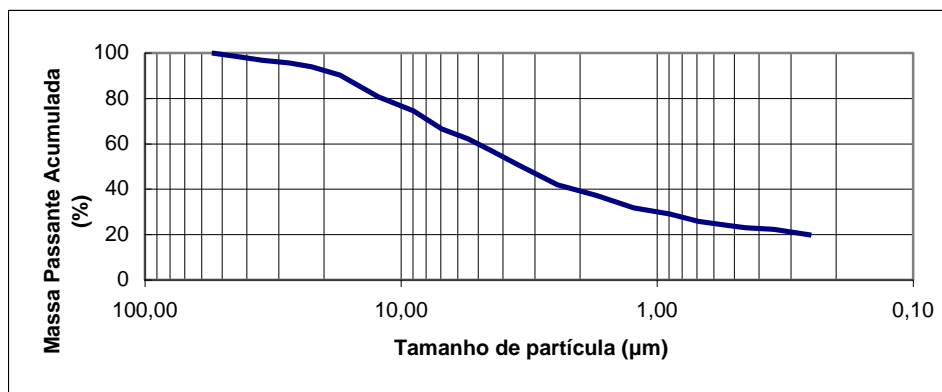


Figura 2. Curva de distribuição de tamanho de partícula de goetita sintética (fração $-37 \mu\text{m}$) obtida pela técnica de sedimentação.

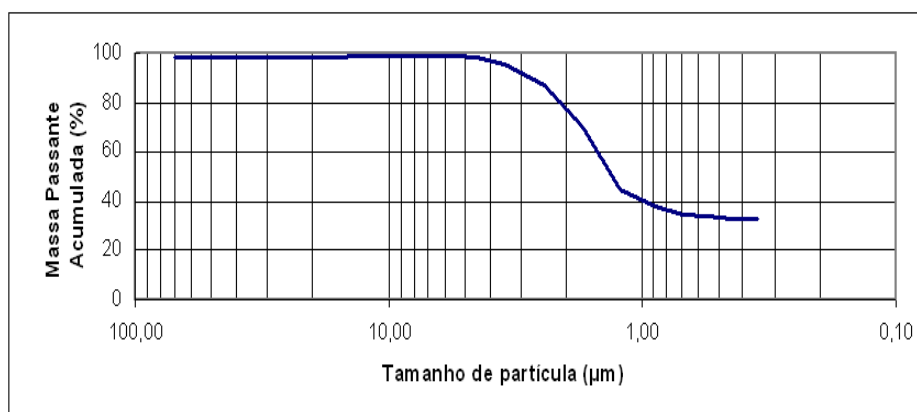


Figura 3. Curva de distribuição de tamanho de partícula de goetita comercial (fração $-37 \mu\text{m}$) obtida pela técnica de sedimentação.

3.2. Análise por Difração de Raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X é a técnica instrumental utilizada na identificação mineralógica das amostras de goetita. O difratograma das frações $-37 \mu\text{m}$ da amostra de goetita comercializada pelo principal produtor nacional é mostrado na Figura 4. Segundo a avaliação dos resultados (Figura 4), os picos são característicos de goetita de elevada cristalinidade. A análise do difratograma das frações $-37 \mu\text{m}$, do precipitado obtido a partir da solução obtida no processo de biolixiviação de concentrado piritoso (Figura 5), apresentam picos característicos de goetita de baixa cristalinidade, bem como, picos característicos de natrojarosita ($\text{NaFe}_3\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$). Essa presença indica uma possível lavagem insuficiente do precipitado, uma vez que a formação desse hidrossulfato pode ser explicado pelo emprego de hidróxido de sódio (NaOH) na elevação do pH do sistema reacional.

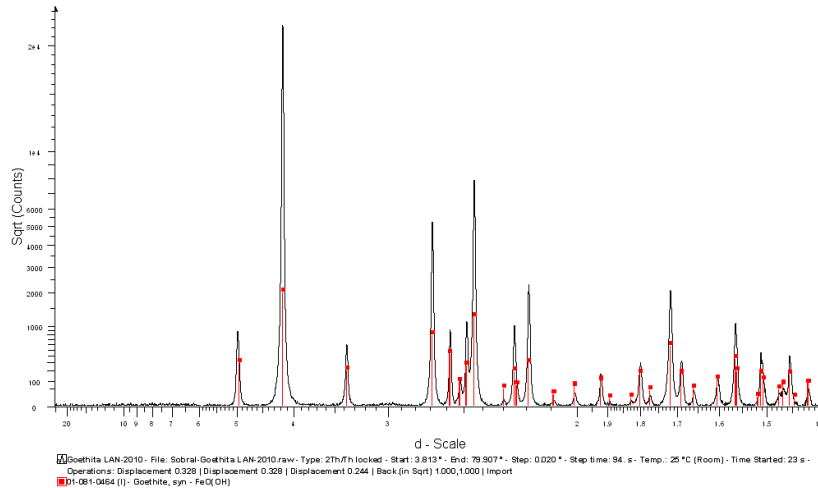


Figura 4 – Difratoograma da amostra de goetita comercial

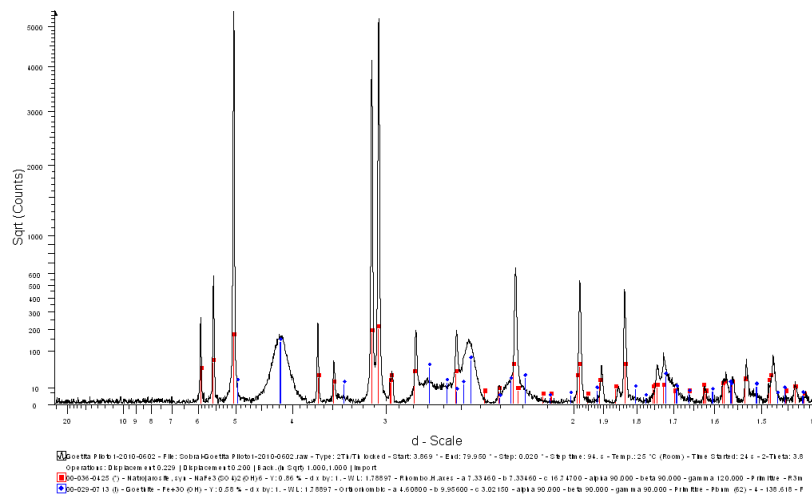


Figura 5 – Difratoograma da amostra de goetita sintetizada.

4. Conclusão

A obtenção de goetita a partir de lixívia oriundas do processo de biolixiviação é possível e se configura como uma rota potencialmente atrativa, devido à origem do concentrado piritoso que são produzidos a partir de rejeitos gerados durante o beneficiamento de carvão mineral. Tais rejeitos contêm elevados teores de ferro, oriundos, majoritariamente, da pirita (FeS_2) e podem apresentar potencial impacto ambiental nas regiões onde ocorre a liberação inadequada, quando da geração de drenagens ácidas. O pigmento obtido nesse trabalho, nas condições experimentais descritas acima, não apresentou elevada cristalinidade, como observado em análises realizadas em uma amostra de pigmento comercializado pelo principal fornecedor do mercado nacional.

Observando o tamanho de partícula da amostra sintetizada, é possível depreender que o pigmento sintetizado apresentou distribuição de tamanho de partícula 94% abaixo de 20 μm . Finalmente, saliento que a lixívia proveniente do processo de biolixiviação possui em sua composição elevadas concentrações de espécies de ferro, alvo deste trabalho, e de metais pesados, em concentrações bem mais baixas que, durante o processo de precipitação da goetita, não devem ser co-precipitadas com a goetita para que sua qualidade e, adicionalmente, suas aplicabilidades não sejam comprometidas.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infra-estrutura, ao Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq pela concessão da bolsa, ao meu orientador Luis Sobral e a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

6. Referências Bibliográficas

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. (1996) . The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. VCH Publishers Inc., New York, USA, 573 p.

S. NETTO, Caracterização cristaloquímica da incorporação de íons cobre (II) em goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) sintética, Unicamp 2001.

M. Mohapatra et al., pH and temperature dependent facile precipitation of nano-goethite particles in $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH-NH}_3\text{NH}_2\text{HSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ medium, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 355 (2010) 53–60

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. (1989) . Iron oxides. *In*: Dixon, J.B. and Weed, S.B. (eds.) Minerals in soil environments (2nd ed.) *Soil Sci. Soc. Am. Book Series* no 1, Madison, WI, pp. 379-438.

M. MOHAPATRA et al. Synthesis of Mg(II) doped goethite and its cation sorption behaviour *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009) 417–423

DAOUD, J.; KARAMANEV, D. Formation of jarosite during Fe^{2+} oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Minerals Engineering*, v. 19, p. 960–967, 2006;

HERRERA, L., RUIZ P., AGUILLON J. C., FEHRMANN A., A new spectrophotometric method for the determination of ferrous iron in the presence of ferric iron *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 44, p. 171 – 181, 1988;

A.B. ANKOMAH, Magnesium and pH effect on zinc sorption by goethite, *Soil Sci.* 154 (1992) 206–213.

R.M. CORNELL, U. SCHWERTMANN, *The Iron Oxides: Structures, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, VCH, Weinheim, 1996, pp. 395–432.

JOHNSON, C.M., et al., 2002. Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions. *Earth and Planetary Science Letters* 195 (1–2), 141–153.