

SÍNTESE DE PIGMENTO POR PRECIPITAÇÃO DE FERRO A PARTIR DE DRENAGENS ÁCIDAS DE MINAS

Paula Franco Cabral do Nascimento

Aluna de Graduação em Química, 8º período, FTESM
Período PIBIC/CETEM : Agosto de 2011 a julho de
2012, cabralquimica@gmail.com

Luis G. S. Sobral

Orientador, Eng. Químico, PhD
lsobral@cetem.gov.br

Carlos E. C. Souza

Coorientador Químico Industrial
csouza@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

Carvão mineral é uma das fontes de energia mais abundantes; entretanto, uma das mais poluentes. A Drenagem Ácida de Minas (DAM), decorrente da oxidação natural dos sulfetos minerais neles contidos, principalmente a pirita (FeS_2), pela ação combinada dos micro-organismos endógenos, com a água e oxigênio (PRADHAN *et al.*, 2008; CRUNDWEL *et al.*, 2003; WATLING *et al.*, 2006), é tida como a de maior relevância no que tange aos impactos ambientais (EVANGELOU, 1995; DANIELS & DOVE, 1996). O tratamento convencional da DAM envolve o emprego de reagentes químicos para a elevação de pH e abatimento do sulfato presente. Embora o tratamento ativo seja efetivo, apresenta um elevado custo operacional e problemas relacionados à disposição do logo gerado. Uma alternativa atraente é a potencialização da DAM, num primeiro momento, a partir de concentrados de pirita obtidos de rejeitos do processamento de carvão, de maneira controlada visando recuperar valores metálicos na forma de produtos com valores agregados, a exemplo dos pigmentos à base de óxido de ferro (CORNELL, 1996 and WANG, 1889).

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um processo de precipitação seletiva para recuperar o ferro presente em lixívia ácida para a síntese de pigmentos à base de óxidos ferro. A adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) ao meio reacional, visando um possível favorecimento na orientação direcional de formação dos cristais, também foi avaliada.

3. METODOLOGIA

A precipitação seletiva de ferro para a obtenção de pigmentos à base de óxidos de ferro foi realizada utilizando lixívia contendo elevadas concentrações de ferro obtidas em ensaios prévios de biolixiviação de um concentrado de pirita (FeS_2), que permite alcançar elevados rendimentos de extração do metal de interesse com baixos investimentos e custos de operação.

A lixívia obtida foi analisada por espectrometria de absorção atômica (AA) e as concentrações das espécies iônicas de ferro (Fe^{3+} e Fe^{2+}) foram determinadas por método colorimétrico (HERRERA, *et al.*, 1988). Esse método é baseado na reação de complexação do íon ferroso (Fe^{2+}) pela ortofenantrolina (FenH^+) com formação de um complexo de coloração laranja ($\text{Fe}(\text{Fen})_3^{2+}$). A leitura da absorbância foi realizada no comprimento de onda em 510 nm (onde ocorre a máxima absorção do complexo formado) em espectrofotômetro *Lamate Smart Spectro*. A composição química da lixívia bruta pode ser observada na tabela 1.

Tabela 1: Características físico-químicas da lixívia bruta.

Parâmetros	pH	Fe _(Total)	Fe ³⁺	Fe ²⁺	(mg.L ⁻¹)			
					Cr	Cd	Se	Hg
Lixívia bruta	1,234	9763,9	6671,6	3092,3	0,255	0,835	2,298	0,078

O sistema reacional utilizado, como pode ser observado na Figura 1, é composto por um reator encamisado com capacidade útil de 3 litros, e confeccionado em vidro borossilicato, com controle de temperatura, agitação mecânica variável e um dispositivo para a aeração da solução.

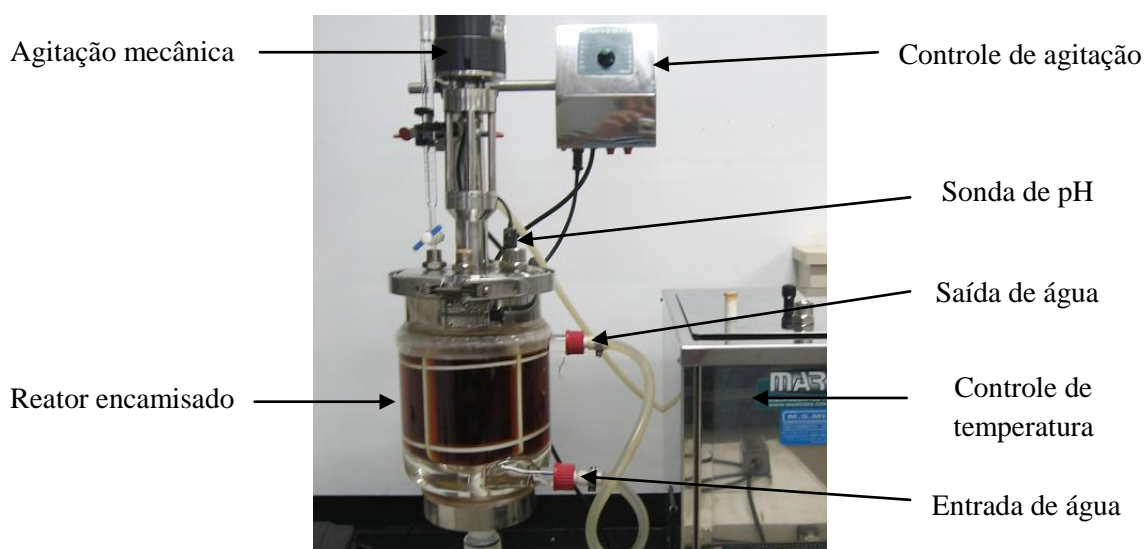


Figura 1. Sistema reacional utilizado na precipitação de ferro.

A precipitação seletiva do ferro foi conduzida em distintos ensaios com solução de lixívia bruta diluída (2g.L⁻¹). O reator foi carregado com 2,5 litros de solução diluída, seguido por uma adição lenta de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), como agente oxidante de parte dos íons Fe²⁺, para se alcançar uma relação Fe³⁺/Fe²⁺ apropriada, e com insuflação de ar de 5L.min⁻¹ e agitação mecânica do conteúdo do reator em 300 rpm. O pH do sistema reacional foi elevado para 3,5 ± 0,1 com o emprego de solução de hidróxido de sódio (NaOH), de pureza analítica, na concentração de 1 mol.L⁻¹. Para a obtenção do pigmento, o lodo férrico precipitado foi envelhecido por 240 horas e em duas temperaturas distintas, 35°C e 50°C. A aeração e a agitação mecânica foram mantidas durante o período de envelhecimento. Adicionalmente, o ensaio denominado [B] e [C] foram dopados com 115ml de ácido fosfórico de forma a avaliar uma possível melhoria na orientação de crescimento unidirecional dos cristais da goetita (FeOOH), enquanto que o ensaio [A] foi conduzido sem a adição de uma fonte de fosfato.

A fase sólida obtida foi filtrada, lavada com água deionizada e seca em forno mufla. Essa fase sólida foi, então, encaminhada para caracterização por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS e absorção atômica (AA).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os precipitados obtidos, ao final dos ensaios, foram encaminhados para caracterização tecnológica a fim de se obter uma ideia da composição físico-química e mineralógica, bem como a morfologia e qualquer outro fator que possa ter influenciado o comportamento coloidal da suspensão. As partículas obtidas, como pode ser observado na Figura 2, apresentam forma esférica e possuem uma grande tendência a se aglomerarem, formando agregados que podem influenciar no comportamento reológico, como pigmento, já que há a formação de clusters, podendo acarretar dificuldades de dispersão, diminuindo a área superficial específica (m^{-1}) e, conseqüentemente, a capacidade de recobrimento (Kosmulski *et al.*, 2004).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada nas amostras de pigmento sintetizado, mostra que as partículas se apresentam numa forma prismáticas pouco regular e de tamanho heterogêneo.

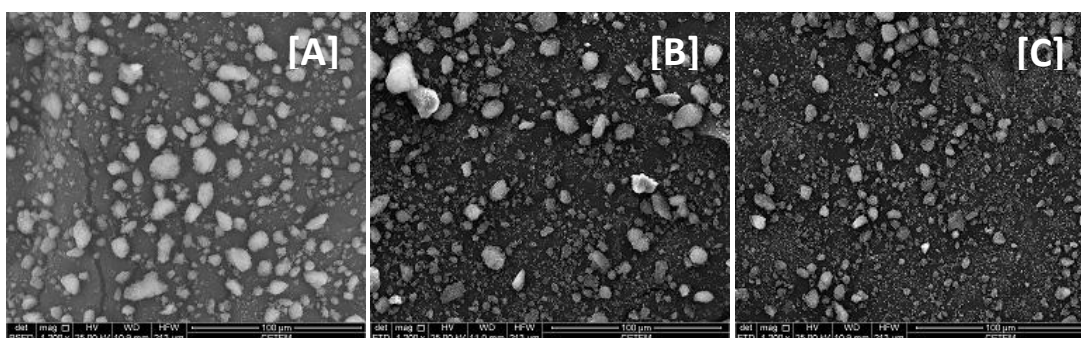


Figura 2. Imagens ao MEV de pigmentos sintetizados: [A] sem H_3PO_4 , [B] e [C] com adição de H_3PO_4 .

Os resultados obtidos na difratometria de raios-X demonstram picos característicos de goetita nos três ensaios. Entretanto, tais picos apresentam baixa intensidade, caracterizando um produto pouco cristalino.

Através da análise ao MEV - EDS da superfície das partículas do pigmento obtido no presente trabalho é possível depreender que não foi evidenciada a presença de potenciais contaminantes metálicos, a exemplo do chumbo, arsênio, mercúrio, entre outros, presentes no licor de drenagens ácidas, devido às características do carvão Brasileiro. Entretanto, observa-se a presença de sódio e enxofre, possivelmente em decorrência de uma lavagem do precipitado pouco eficiente, e fósforo nos ensaios onde foi adicionado ácido fosfórico.

5. CONCLUSÕES

O tratamento convencional de drenagem ácida de mina (DAM) apresenta um elevado custo operacional e produz, ao final do processo, um lodo sem valor comercial que necessita de uma disposição final adequada.

A utilização da DAM na obtenção de pigmentos à base de óxido de ferro é possível e se configura como uma rota potencialmente atrativa, pois o lodo férrico obtido (goetita) apresenta elevada pureza. Cabe ressaltar que tais drenagens contêm elevadas concentrações de ferro, oriundas, majoritariamente, da biolixiviação da pirita (FeS_2) e podem apresentar potencial impacto ambiental nas regiões onde ocorre sua liberação inadequada.

Os pigmentos obtidos nesse trabalho, nas condições experimentais descritas acima, não apresentaram elevada cristalinidade, mesmo nos ensaios realizados com adição de ácido fosfórico. Não foi possível observar, até o presente momento, ganhos no que tange à uma melhor orientação direcional no crescimento dos cristais. As partículas apresentaram forma esférica e possuem uma grande tendência a se aglomerarem, formando agregados que podem influenciar no comportamento reológico, como pigmento, visto que há a formação de clusters, podendo acarretar dificuldades de dispersão, diminuindo a área superficial específica e, conseqüentemente, a capacidade de recobrimento. Entretanto, o pigmento obtido apresenta boas características físico-químicas que habilita a sua utilização na indústria cerâmica, construção civil ou mesmo na indústria de plásticos como carga. Com ajustes operacionais e de parâmetros processuais, visando a obtenção de pigmentos com elevada cristalinidade, permitirá a agregação de maior valor econômico bem como aplicações mais nobres, como na indústria de cosméticos e farmacêuticos e, até mesmo, na obtenção de sais de ferro com propriedades magnéticas que possam ser empregadas na remoção de derrames de petróleo em superfícies aquosas.

6. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infraestrutura, ao Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq pela concessão da bolsa, aos meus orientadores e a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

7. BIBLIOGRAFIA

DANIELS, W.L. & DOVE, D. **Reclamation of Coal Refuse Disposal Areas**. Department of Crop and Soil Environment Science, Virginia State State University. Public. N. 460-131, June 1996.

EVANGELOU, V.P. **Pyrite oxidation and its control**. Editorial Press CRC, New York, 1995.

KOSMULSKI, M.; DURAND-VIDAL, S.; MACZKA, E.; ROSEMHOLM, J. **Morphology of synthetic goethite particles**. Journal of Colloid and Interface Science 271, p 261–269, 2004.

WANG, T.; JIN, Y; WANG, ZHANWEN Wang, YU, Z. **A study of the morphology of the goethite crystallization process**. Chemical Engineering Journal 69. p. 1-5, 1998.

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

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;

PRADHAN, N.; NATHSARMA K.C.; S.RAO K.; SUKLA L.B., MISHRA B.K **Heap bioleaching of chalcopyrite: A review**. Minerals Engineering, v. 21, p. 355–365, 2008;

CRUNDWELL, F.K., **How do bacteria interact with minerals?** Hydrometallurgy, v. 71, p. 75–81, 2003;

WATLING, H.R. **The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review**. Hydrometallurgy, v. 84, p 81–108, 2006