

PRODUÇÃO DE PIGMENTOS (GOETITA, HEMATITA E MAGNETITA) POR PRECIPITAÇÃO SELETIVA DO FERRO PRESENTE EM DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS DA MINERAÇÃO DE CARVÃO

R. de A.Silva¹, C. D. Castro¹, C. O. Petter², I. A. H. Schneider²

¹Bolsistas DTI –CNPQ / Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM) da Universidade Federal do Rio grande do Sul. Endereço: Av. Bento Gonçalves 9500, CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS. E-mail: almeida.silva@ufrgs.br, carmendc14@hotmail.com.

² Professores do Departamento de Engenharia de Minas e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Endereço: Av. Bento Gonçalves 9500, CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS. E-mail: cpetter@ufrgs.br, ivo.andre@ufrgs.br.

Resumo

A drenagem ácida de minas (DAM) é um importante problema ambiental na mineração de carvão. O tratamento convencional da DAM envolve a adição de reagentes alcalinos para aumentar o pH e precipitar os metais dissolvidos como hidróxidos. Embora o tratamento ativo seja eficiente, apresenta as desvantagens de um alto custo operacional e problemas relacionados com disposição do lodo gerado. Uma possível maneira de minimizar esses problemas é pelo tratamento da DAM de forma a recuperar os elementos metálicos na forma de produtos com valor agregado. Assim, o objetivo do presente trabalho foi estudar o processo de precipitação seletiva para recuperar o ferro para a produção de pigmentos. A DAM foi coletada no canal de insurgência de um depósito de rejeitos de carvão no Estado de Santa Catarina e caracterizada com relação ao pH e aos metais de interesse (Fe, Al, Mn, Zn, Ca). O ferro foi recuperado da DAM por precipitação seletiva em pH $3,6 \pm 0,1$. O precipitado obtido foi purificado e utilizado para a produção dos pigmentos amarelo (goetita), vermelho (hematita) e preto (magnetita). Os pigmentos produzidos foram avaliados em função de sua composição química, fases presentes e características colorimétricas. Estudos preliminares indicam que há grande potencial para a aplicação na produção de tintas e concretos coloridos. Pode-se inferir que pelo processo de precipitação seletiva é possível reduzir em mais de 80% o volume de lodo produzido nas atuais estações de tratamento de efluentes, obtendo-se materiais com valor econômico. A produção de reagentes e materiais com valor agregado a partir da DAM é tecnologicamente viável, podendo até tornar o tratamento de efluentes da mineração superavitário. O processo reduz o desperdício de materiais, minimiza o impacto ambiental e pode se tornar uma fonte alternativa de recursos minerais dentro da cadeia de produção de carvão mineral no Brasil.

PALAVRAS-CHAVE: Pigmentos, Precipitação Seletiva, Recuperação de Metais

1. INTRODUÇÃO

A Região Sul do Brasil é responsável pela produção de carvão mineral utilizado, majoritariamente, como combustível em Termoeletricas e de forma secundária na Indústria Siderúrgica Nacional. De acordo com o Sindicato das Indústrias de Carvão de Santa Caratina (SIECESC), a extração média anual de carvão bruto é de 6 milhões ton/ano, sendo que deste montante 3,5 milhões ton/ano são dispostos como rejeitos, contendo quantidades variáveis de pirita (FeS_2) (Marcello *et al.*, 2008).

A Drenagem Ácida de Minas (DAM) é resultado da oxidação natural dos sulfetos minerais quando em contato com água e oxigênio. A DAM é uma solução de elevada acidez e com altas concentrações de sulfato e ferro. Apresenta também uma série de outros elementos químicos em menores concentrações que são solubilizados pela elevada acidez, como alumínio, manganês, zinco, entre outros, agravando ainda mais o problema ambiental (Kontopoulos, 1998).

O tratamento convencional da DAM consiste, basicamente, na neutralização da acidez conduzindo à formação de óxidos/hidróxidos metálicos insolúveis, que são removidos da solução por algum sistema de separação sólido-líquido. Porém, o processo gera uma grande quantidade de lodo, onde predominam o ferro e o alumínio e, em menor teor, o manganês, o zinco e outros metais. Contudo, devido à mistura de diferentes metais, o material é considerado um resíduo e apresenta custos de desidratação e disposição (Neto *et al.*, 2005; Marcello *et al.*, 2008; Silva *et al.*, 2010).

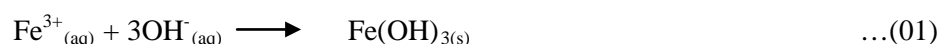
Estudos recentes têm demonstrado que é possível obter materiais com alto valor agregado a partir da precipitação seletiva da DAM. Entretanto, o processo necessita de aprimoramentos para atender os níveis de pureza do ferro e/ou alumínio nos produtos finais (Menezes *et al.*, 2009; Menezes *et al.*, 2010).

Assim, o objetivo do presente trabalho foi estudar o processo de precipitação seletiva dos metais para recuperar o ferro presente na DAM para a produção de pigmentos. Os pigmentos produzidos foram a goetita (amarelo), hematita (vermelho) e magnetita (preto).

2. PROCESSOS ENVOLVIDOS

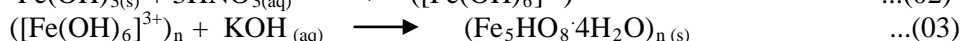
2.1. Precipitação seletiva do Ferro

A primeira etapa consiste na precipitação do ferro em $\text{pH } 3,6 \pm 0,1$ e lavagem do lodo com água, operações necessária para a obtenção de um lodo de hidróxidos de ferro com um bom nível de pureza (Reação 1):

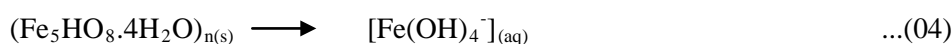


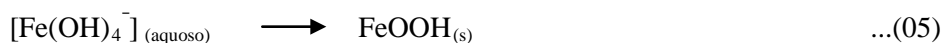
2.2. Produção da Goetita

A síntese da goetita a partir do Fe^{3+} envolve a preparação uma solução férrica formada por um complexo denominado ferro-hexa-aquo íon (Reação 02) e de um precipitado fresco de ferri-hidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Reação 03) pela adição de hidróxido de potássio em pH próximo a 12,0. (Schwertmann e Cornell, 1991 ; Schwertmann *et al.*, 2004).



Sob essas condições, o precipitado formado inicialmente se dissolve, liberando uma espécie iônica de ferro trivalente ($[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{-}$), que irá se reagrupar em núcleos cristalinos, dando início ao processo de crescimento da goetita (FeOOH) (Reações 04 e 05):





2.3. Produção da Hematita

Uma das características dos sistemas de óxido de ferro é a capacidade de realizar a interconversão entre fases diferentes, sob condições apropriadas. Quase todos os óxidos de ferro podem ser convertidos em no mínimo duas outras fases (Cornell e Schwertmann, 1996).

A goetita pode ser convertida em hematita (Fe_2O_3) por desidroxilação térmica ou hidrotérmica. O método mais conveniente é através da desidroxilação térmica (Reação 6), devido as condições reacionais e estabilidade final do produto formado (Schwertmann e Cornel 1991).



O produto formado é majoritariamente a hematita (Fe_2O_3); entretanto, podem ocorrer também lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como fases intermediárias.

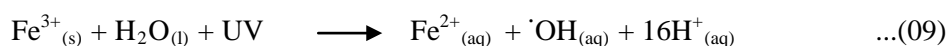
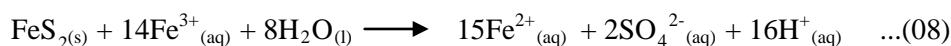
2.4. Produção da Magnetita

A metodologia mais comum para a preparação de magnetita é através da precipitação química, pois desta forma é possível controlar o tamanho e morfologia dos cristais. Geralmente, a síntese ocorre por coprecipitação de uma mistura de sais de ferro nas formas Fe^{3+} e Fe^{2+} com uma proporção estequiométrica de 2:1 (Wei *et al.*, 2007).

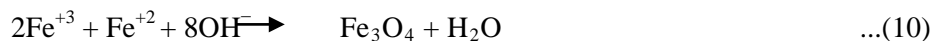
A solução precursora da magnetita pode ser preparada pela dissolução do lodo férrico com ácido sulfúrico, formando sulfato férrico (Reação 07):



A partir da solução de sulfato férrico, deve-se converter parte do Fe^{3+} em Fe^{2+} . A redução do ferro pode se realizada pela reação do Fe^{3+} em solução aquosa com a pirita (FeS_2) (Reação 08), Fe metálico (Fe^0) ou pela incidência de Radiação Ultra-Violeta (Reação 09) (Kontopolous, 1998; Gammons, 2008; Vigânico *et al.*, 2009).



Atingida a relação estequiométrica $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ de 2:1, adiciona-se hidróxido de sódio para que ocorra a cristalização da magnetita por coprecipitação do Fe^{3+} e Fe^{2+} segundo a Reação 10 (Wei *et al.*, 2007; Cornell e Schwertmann, 1991).



3. MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de DAM utilizada foi coletada no módulo de rejeito da empresa Carbonífera Criciúma S/A e é originária da oxidação da pirita contida neste depósito. A composição da DAM está na Tabela 1.

Tabela 1: Características físico-químicas da DAM bruta do módulo B da UM II Verdinho.

Parâmetros	DAM Bruta
pH	2,8
Fe _(total) (mg/L)	3.200,0
Fe ³⁺ (mg/L)	3.200,0
Fe ²⁺ (mg/L)	---
Al (mg/L)	1.269,5
Mn (mg/L)	114,6
Zn (mg/L)	80,0
Ca (mg/L)	11,8

A precipitação seletiva do ferro foi realizada em pH $3,6 \pm 0,1$ e empregou-se NaOH de pureza analítica na concentração de 4 mol/L. O lodo produzido foi separado do sobrenadante por centrifugação a 2500 rpm e lavado três vezes com água destilada em pH 3,6. O volume de água empregado no processo de lavagem foi de duas vezes o volume de lodo gerado. A Figura 1 apresenta o aspecto do lodo de óxido-hidróxido férrico purificado.



FIGURA 1: LODO FÉRRICO APÓS AS LAVAGENS SUCESSIVAS COM ÁGUA DESTILADA.

Para a produção da Goetita (FeOOH) (pigmento amarelo), o lodo férrico precipitado foi dissolvido em ácido nítrico diluído para se obter a solução de nitrato férrico, formando o complexo ferro-hexa-aqua íon. Esta solução foi então alcalinizada com hidróxido de potássio até que o pH atingisse um valor ao redor de 12,0 formando um composto instável de cor vermelho-alaranjado denominado de ferri-hidrita (Cornell e Schwertmann, 1996). Imediatamente o sistema foi diluído e mantido aquecido a temperatura de 70°C por um período de 60 horas. Nestas condições, a ferri-hidrita dissolveu-se lentamente na espécie $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$, que tem sua maior atividade em pH 12. A solução foi deixada em repouso para a cristalização da goetita.

Para a obtenção da hematita (Fe₂O₃), executou-se a calcinação da goetita produzida conforme descrito anteriormente, à temperatura de aproximadamente 350 °C em forno mufla.

Para a obtenção da magnetita (Fe₃O₄), o lodo inicial de hidróxido férrico foi ressolubilizado em ácido sulfúrico e diluído a um 1 L. Posteriormente, procedeu-se à redução hidrometalúrgica do Fe³⁺ em um reator preenchido com 1kg de pirita sob ação de radiação UV (Figura 2). O reator consistiu de um cilindro confeccionado em PVC, com o seu interior revestido com papel alumínio. Foi equipado com 3 lâmpadas que emitem radiação UV com comprimento de onda de 253,7 nm, com as seguintes especificações: potência de 15W, tensão de 51V e tamanho de 45cm. A intensidade de radiação UV medida nos reatores de 3 lâmpadas foi 77,7 mW/cm². Após 15 horas de lixiviação nessas condições, obteve-se a conversão parcial do Fe³⁺ para Fe²⁺ em mais de 80 %. A Figura 2 apresenta um esquema do sistema de conversão.

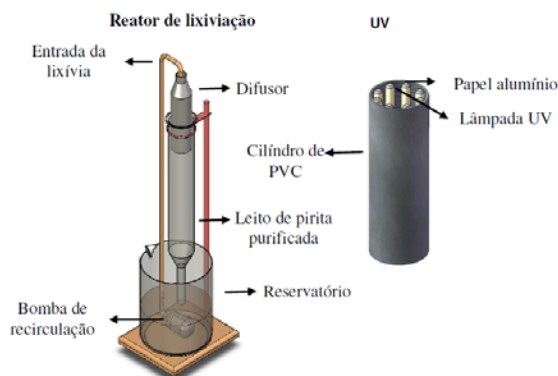


FIGURA 2: ESQUEMA DO SISTEMA DE CONVERSÃO (FONTE: ADAPTADO DE VIGÂNICO *ET AL.*, 2011).

Na precipitação química da magnetita utilizou-se o método descrito por Wei *et al.*, (2007). A solução de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ produzida no leito de pirita/UV foi alcalinizada com hidróxido de sódio 4 N até que o pH alcançasse o valor de $10,0 \pm 1,0$. Durante a adição do alcalinizante formou-se um precipitado verde-azulado, que foi mantido em agitação moderada durante aproximadamente 12 horas, até que a reação se completasse (mudança da cor verde-azulada para preta).

Todos os pigmentos obtidos foram lavados e acondicionados para os ensaios de caracterização, que incluíram a análise química elementar, análise por difração de raios-x, e análises colorimétricas. Os pigmentos goetita e magnetita foram produzidos na forma de pasta e em pó. O pigmento hematita, por sofrer um tratamento térmico, somente na forma de pó. A caracterização colorimétrica foi realizada no sistema colorimétrico CIE Lab*. Esta metodologia analítica é capaz de traduzir as cores em números que compõem um diagrama tridimensional representado por três eixos que representam a claridade da cor caracterizada pelo parâmetro L^* (Branco-100% de L e preto - 0% de L), as cores verde e vermelho pelo parâmetro a^* (- a , verde / + a , vermelho) e as cores azul e amarelo pelo parâmetro b^* (- b , azul / + b , amarelo).

As tintas foram confeccionadas com os pigmentos amarelo e preto nas formas de pó e pasta, a elaboração das tintas foi realizada no Laboratório de Controle de Qualidade de uma fábrica de tintas da Região Metropolitana de Porto Alegre, que utiliza como insumos água, dispersante, bactericida, antiespumante e pigmento. Após a confecção das tintas, foi executado o teste de “Rub Out”, que avalia a dispersão do pigmento, e a colorimetria diferencial. O bloco de concreto cromático foi confeccionado utilizando-se apenas cimento portland branco, pigmento e água. O traço de pigmento na composição do bloco foi de 10% com relação à quantidade de cimento. Executou-se a homogeneização do corpo de prova durante 5 minutos a secagem por 48 horas.

4. Resultados e Discussão

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos do lodo re-solubilizado e dos pigmentos obtidos a partir da DAM. A análise química dos elementos majoritários no lodo re-solubilizado revelou que a precipitação seletiva em $\text{pH } 3,6 \pm 0,1$ promove uma boa separação do ferro dos demais elementos presentes na DAM, obtendo-se uma recuperação ao redor de 94 % do ferro existente na amostra da DAM. Resultados similares neste pH foram obtidos também por Wei *et al.*, (2007). Também foi possível observar a baixa ocorrência de contaminantes nos pigmentos obtidos (Goetita, Hematita e Magnetita).

Tabela 2: Resultados da caracterização química do lodo e dos materiais obtidos

Parâmetros	Lodo re-solubilizado	Goetita	Hematita	Magnetita
Teor de Fe _{Total} (%)	93,5%	60,3	51,4	52,3
Teor de Fe ³⁺ (%)	93,5	60,3	51,4	46,4
Teor de Fe ²⁺ (%)	-	-	-	5,6
Teor de Al (%)	6,2	0,8	0,1	3,3
Teor de Mn (%)	0,2	0,2	< 0,1	0,1
Teor de Ca (%)	0,1	0,1	0,1	0,3
Teor de Zn (%)	0,1	0,2	0,3	< 0,1

Os resultados obtidos na Difração de Raios-X demonstraram que os pigmentos goetita e magnetita não apresentam outras fases. Entretanto, o difratograma da hematita apresentou outras fases, tais como goetita, calcita e wustita e esses resultados são demonstrados na Figura 3.

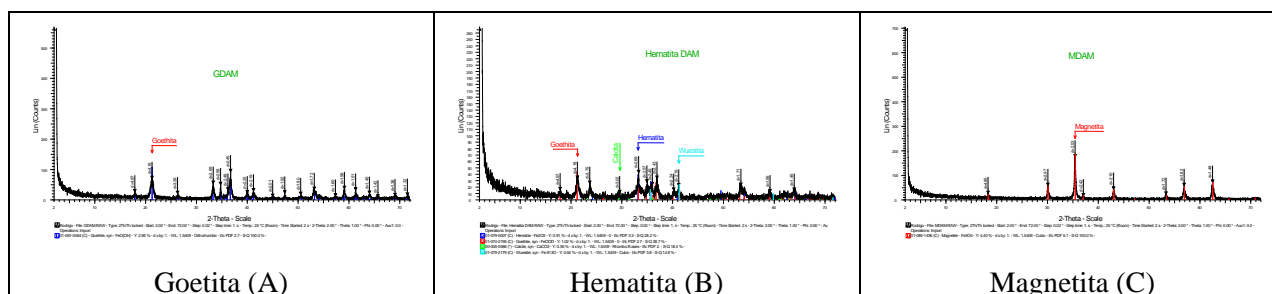


Figura 3: Difratograma dos pigmentos Goetita (A), Hematita (B) e Magnetita (C).




Foi avaliada, também, a granulométrica nas amostras de goetita e magnetita na forma de pó e pasta e hematita apenas na forma de pó. Os resultados demonstraram que, de forma geral, a granulometria das amostras na forma de pasta é menor e mais homogênea, pois não apresenta a agregação provocada pela etapa de secagem. Isso pode ser visto na Tabela 3

Tabela 3: Resultados colorimétricos dos pigmentos Goetita, Hematita e Magnetita

Fração Acumulada	Goetita		Hematita	Magnetita	
	Pó	Pasta	Pó	Pó	Pasta
Diâmetro 10% (µm)	0,73	0,08	1,56	0,70	1,03
Diâmetro 50% (µm)	2,75	0,41	12,25	3,432	3,56
Diâmetro 90% (µm)	11,23	1,74	29,43	0,74	7,35
Diâmetro Médio (µm)	4,37	0,68	14,23	7,47	3,93




A Tabela 4 apresenta as imagens dos pigmentos e suas propriedades colorimétricas. Pode-se observar que os pigmentos apresentaram cor esperada que foi confirmada pelos parâmetros colorimétricos.

Tabela 4: Resultados colorimétricos dos pigmentos Goetita, Hematita e Magnetita.

Goetita			Hematita			Magnetita		
								
	(A)			(B)			(C)	
L	a*	b*	L	a*	b*	L	a*	b*
59,2	8,7	46,7	38,5	23,9	23,7	18,6	1,3	3,1

Para complementar, os pigmentos goetita e magnetita, na forma de pó e em pasta, foram empregados na preparação de uma tinta de recobrimento a base de água. A Tabela 4 mostra o aspecto visual bem como os parâmetros colorimétricos associados. Testes de “Rub Out” demonstraram que os pigmentos, quando secados, apresentam problemas de dispersão. Entretanto, esse problema foi resolvido quando preparados na forma de pasta. Já o pigmento hematita foi utilizado para confeccionar um bloco de concreto colorido, com resultado plenamente satisfatório.

Tabela 4: Resultados colorimétricos e imagens das tintas obtidas com os pigmentos Goetita Pó e Pasta, Magnetita Pasta e Pó e o bloco de concreto colorido de hematita.

Goetita Pó / Pasta			Magnetita Pasta / Pó			Hematita Pó	
	Pó	Pasta		Pasta	Pó		Pó
L*	89,5	89,9	81,9	61,0	72,5		
a*	- 0,4	- 0,4	1,1	0,9	5,1		
b*	27,8	27,5	10,2	2,8	41,8		

5. Conclusões

A produção de carvão no Sul do Brasil gera DAM com elevada acidez e altas concentrações de ferro. O tratamento convencional, além de ter um alto custo operacional, produz um lodo sem valor comercial, que necessita de uma disposição final adequada. O tratamento da DAM, pela precipitação seletiva, produz um lodo férrico de alta pureza que pode ser usado para produção de materiais com valores agregados. Os processos de obtenção dos pigmentos estão baseados em rotas bem estabelecidas na literatura. Os testes iniciais indicam que os pigmentos apresentam boa coloração e dispersão em tintas à base de água, principalmente na forma de pasta, com boas condições de serem incorporados na fabricação de tintas e, ainda, na produção concretos cromados.

6. Agradecimentos

Os autores a agradecem ao CNPq, a CAPES, FAPERGS e a Rede de Carvão pelo apoio financeiro. São gratos também a UFRGS pela disposição da estrutura laboratorial e equipamentos e a Carbonífera Criciúma pelas amostras de DAM e Rejeito de Carvão.

7. Referencias

Cornell, R.M. Schwrtmnn, U. **The Iron Oxides – Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses**. Verlagsgesellschaft mbH (VHC), 1996.

Gammons, C.H., Nimick, D.A., Parker, S.R., Snyder, D.M., Mccleskey, R.B., Amils, R., Poulson, S.R., Photoreduction fuels biogeochemical cycling of iron in Spain's acid rivers. **Chemical Geology**. N° 252, p. 202–213, 2008.

Herrera, P., Uchyama, H., Igarashi, T., Asakura, K., Ochi, Y., Iyatomi, N., Nagae, S., Treatment of acid mine drainage through a ferrite formation process in central Hokkido, Japan: Evaluation of dissolved silica and aluminium interference in ferrite formation. **Minerals Engineering**, N°20, p. 1255 – 1260.

Kontopoulos, A. Acid mine drainage control. In: **Effluent Treatment in the Mining Industry**. Castro, S.H.; Vergara, F.; Sánchez, M.A.; (Eds.). University of Concepción, 1998.

Marcello, R.R., Galato, S., Peterson, M., Riella, H.G., Bernardin, A.M., Inorganic Pigments Made From the Recycling of Coal Mine Drainage Treatment Sludge. **Environmental Management**, v.88, p.1280-1284, 2008.

Menezes, J.C.S.S., Silva, R.A., Arce, I S., Schneider, I.A.H., 2010. Production of poly-alumino-iron sulphate coagulant by chemical precipitation of a coal mining acid drainage. **Minerals Engineering** 23, 249-251.

Menezes, J.C.S.S., Silva, R.A., Arce, I S., Schneider, I.A.H., Production of Poly-ferric Sulphate Chemical Coagulate by Selective Precipitation of Iron from Acid Coal Mine Drainage. **Mine Water and the Environmental**, v.28, p. 311-314, 2009.

Neto, R.R., Santos DOS, E.F., Izidoro, G., Vieira, P.C., Schneider, I.A.H., Utilização do Lodo de uma Estação de Tratamento de Drenagens Ácida de Minas em Materiais Cerâmicos. **XXI ENTMME – Natal-RN**, novembro 2005.

Schwertmann, U., Stanjek, H., Becher, H-H., Long-term in vitro transformation of 2-line ferrihydrite to goethite/hematite at 4, 10, 15 and 25°C. **Clays Minerals**, n°39, p. 433-438.

Silva, R.A., Vigânico, E.M., Arce, I S., Schneidder, I,A,H., Produção de Magnetita a partir da Drenagem Ácida de Minas. **Encontro Nacional de Tratamento de Minério**, Rio Grande do Sul, novembro de 2009.

Vigânico, M. E., Colling, A.V., Silva, R.S., Schneider, I.A.H., Biohydrometallurgical/UV production of ferrous sulphate heptahydrate crystals from pyrite present in coal tailings. **Minerals Engineering**, Article in Press, 2011.04.