

## OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE FERRO NATURAL POR PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS E DE DISSOLUÇÃO SELETIVA

**GABRIELLA DE MORAES VALENTIM<sup>1</sup>, FERNANDA MARTINS NONAKA<sup>1</sup>, MARCELO HIDEMASSA ANAMI<sup>2</sup>, RODRIGO EITY MAEDA ODA<sup>1</sup>, ANTONIO CARLOS SARAIVA COSTA<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Iniciação Científica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, (43) 3315-6100,

<sup>2</sup> Prof. Dr. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, (43) 3315-6100, mhanami@utfpr.edu.br

<sup>3</sup> Prof. Dr. Universidade Estadual de Maringá, Maringá – PR, (44) 3011-8940, acscosta@uem.br

Apresentado no  
XLIV Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2015  
13 a 17 de setembro de 2015- São Pedro- SP, Brasil

**RESUMO:** Os óxidos de ferro têm se tornado importantes devido ao seu uso, pois além de serem componentes de sistemas naturais, têm sido utilizados nas áreas de engenharia civil, sanitária e química. A goethita é um tipo de óxido de ferro e devido ao seu alto ponto de carga zero (PCZ) possui capacidade de troca de ânions (CTA) e pode adsorver nitrato e fosfato de águas residuárias. O objetivo desta pesquisa é obter goethita natural de rocha basáltica separada por processos físico-químicos e de dissolução seletiva de silicatos de alumínio. A caracterização dos óxidos de ferro foi realizada pela análise de difração de raios-X (DRX). Os resultados mostraram que o material obtido tem elevada pureza, porém a dissolução da sodalita, subproduto da dissolução dos silicatos, não foi completa e outros minerais como a caulinita e gibsitita estiveram ausentes, demonstrando que a dissolução foi eficiente. Assim conclui-se que o processo de obtenção de goethita natural por dissolução seletiva é possível e apresenta-se como potencial para posterior utilização em sistemas ambientais.

**PALAVRAS-CHAVE:** Gibsitita, Goethita, Caulinita.

### OBTAINMENT OF NATURAL IRON OXIDE BY PHYSICAL-CHEMICAL PROCESSES AND SELECTIVE DISSOLUTION

**ABSTRACT:** Iron oxides have become important due to their use, because besides being components of natural systems, have been widely used in areas related to civil, sanitary, and chemical engineering. Goethite is a kind of iron oxide and due to its high point of zero charge (PZC) has anion exchange capacity (AEC) and can adsorb nitrate and phosphate from wastewaters. The goal of this research is to obtain natural goethite from basaltic rock separated by using physical-chemical processes and selective dissolution. Goethite was obtained from ground rock applying the methodology of selective dissolution of silicates and aluminum. The iron oxides characterization was done by the analysis of X-ray diffraction (XRD). The results showed that the material obtained has high purity, but the dissolution of Sodalite, a by-product of silicates dissolution, wasn't complete, and other minerals such as kaolinite and gibbsite were absent, demonstrating that the selective dissolution was effective. Therefore it is possible to conclude that the process of obtaining natural goethite through selective dissolution is possible and represent potential for further use on natural systems.

**KEYWORDS:** Gibbsite, Goethite, Kaolinite

## INTRODUÇÃO

Os estudos envolvendo os óxidos de ferro têm se tornado importante devido os seus mais variados usos pelo fato que além de ser componente de sistemas naturais, tem sido utilizado nas áreas de engenharia civil, sanitária e química, mais recentemente nas áreas de biologia e ciências médicas (BIGHAM et al. 2002).

Os óxidos de ferro fazem parte de um grupo de minerais que podem ser encontrados em abundância na natureza, principalmente nas regiões tropicais e subtropicais devido à alta ocorrência de intemperismos. A formação de óxidos de Ferro envolvem, basicamente, intemperismo aeróbico de rochas magmáticas (maioria da superfície da terra). Este mineral está presente em rochas, sedimentos, solos e poeira (CORNELL, 2003).

A maioria dos óxidos de ferro são cristalinos. O grau de ordem estrutural e o tamanho do cristal são variáveis e dependentes das condições na qual os cristais foram formados, por exemplo, fatores como pH, temperatura e atividade de água. Por esta razão, as diferentes colorações dos óxidos de Fe podem servir como indicadores do tipo de ambiente no qual se formaram (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000).

Assim como a maioria dos outros óxidos, a característica amorfa dos óxidos de ferro gera um revestimento de partículas em seu entorno carregadas negativamente. Isso não altera somente a carga característica das partículas do solo, mas também as suas propriedades físico-químicas (YONG, 2002).

Além disso, esses óxidos apresentam características que são dependentes do pH. A goethita passa a adsorver cátions apenas em pH acima de 9, valor esse que raramente é alcançado em solos intemperizados como os do Brasil. Assim esses diferentes tipos de óxidos de ferro além de possibilitarem a retenção de ânions, possuem um efeito pigmentante que despertou o interesse de indústrias para a sintetização de óxidos de ferro como corantes.

Dezessete tipos de óxidos de Fe já foram identificados pela ciência, sendo que doze deles surgem naturalmente, mas somente oito: goethita ( $\alpha$ -FeOOH), hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH), ferridrita (5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O), maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), akaganeita ( $\beta$ -FeOOH) e feroxita ( $\delta'$ -FeOOH), são de interesse da ciência do solo, geologia e mineralogia (COSTA; BIGHAM, 2009). Desses oito, a goethita ( $\alpha$ -FeOOH) é o óxido de ferro mais presente nos solos Latossolos e Argissolos, resultante das severas condições de intemperismos do clima tropical úmido (RAIJ, 1983).

A goethita é um dos óxidos de ferro mais estáveis termodinamicamente em temperatura ambiente, por conseguinte, é o primeiro óxido a se formar ou será o último, ou seja, estado final após várias transformações (CORNELL, 2003).

No cristal maciço, a goethita possui a coloração marrom escura ou preta, porém o pó é amarelo e responsável pela coloração de muitas rochas e solos. Industrialmente, a goethita é um importante pigmento (CORNELL, 2003).

Em estudos laboratoriais, a goethita é um dos óxidos de Fe mais amplamente utilizados. Ela serve como um sistema modelo para uma grande variedade de pesquisas em parte, porque a sua superfície química, estrutura da superfície e a morfologia do cristal, estão bem caracterizados e, em parte, porque é o óxido de Fe mais difundido em ambientes naturais (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000).

A goethita é um importante mineral que influencia a adsorção de fosfatos em alguns solos e sedimentos, porém pouco se conhece sobre essa relação (AFIF, BARRON & TORRENT, 1995). Há diversos estudos sobre a adsorção de metais à goethita, mas são raros os que analisam a sua interação com ânions, como o fosfato (CHITRAKAR et al. 2006).

A elevada afinidade que os óxidos de ferro têm pelo íon fosfato o torna importante para remoção deste elemento de água residuária de suinocultura, além do fato de que posteriormente estas podem ser separadas por processos físico-químicos.

Este trabalho teve por objetivo obter goethita natural de rocha basáltica separada por processos físico-químicos e de dissolução seletiva de silicatos e de alumínio.

## MATERIAL E MÉTODOS

As rochas intemperizadas (Figura 1) foram coletadas na região Sudoeste do Paraná, que possuem solos classificados como Latossolos brunos, em função de que esta classe de solo possui Goethita como óxido de ferro predominante, conforme descrito por Sambatti (2004).



FIGURA 1. . Rocha basáltica recoberta por Goethita

As rochas foram moídas em graal para que fiquem com granulometria próxima da fração argila. Após será separada uma massa de 50 g de amostra (rocha), sendo colocados em frascos de agitação com capacidade de 0,5 L. Em seguida, adiciona-se NaOH  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  como agente dispersante, mantendo as amostras durante dezesseis horas sob agitação mecânica. Após esse período, para que houvesse completa separação das frações granulométricas, as amostras serão submetidas à dispersão mecânica utilizando-se dispersor de solos (EMBRAPA, 1997).

Separaram-se a fração areia por tamisamento (retido em peneira com malha de  $0,053 \text{ mm}$ ) e a fração argila por sifonamento após sedimentação da fração silte, conforme lei de Stokes. Após separação, a fração argila foi floculada com  $\text{MgCl}_2$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo o excesso de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  removido por lavagens sucessivas com água deionizada (PERROTT, 1977).

A fração magnética foi separada por imã permanente de neodímeo.

A dissolução da caulinita e da gibsita presentes na argila foi realizada, utilizando-se NaOH 5,0M (KAMPF E SCHWERTMANN, 1982). Nesta etapa 50 g de amostra foram colocadas em duplicata em recipientes de teflon de 500 mL e 250 mL, e aquecidas à temperatura de  $250^\circ\text{C}$  até a fervura, mantidas por 1 hora.

O aquecimento aconteceu em banho de areia. Depois de resfriado o sobrenadante foi descartado e o resíduo lavado com NaOH 1,0M, e várias vezes com HCl 0,05M até atingir aproximadamente pH 1,0, para a total remoção da sodalita, que é a reação do silício e sódio liberados na dissolução.

A fração resultante foi sendo dividida em tubos de 50 mL, colocadas de 4 em 4, na centrífuga por 3 minutos. A centrífuga teve a função de acelerar a sedimentação, para que a fração fosse levada para secar (Figura 2).



FIGURA 2. . Goethita em recipiente cerâmico pronto para secagem em estufa

As frações foram secas por 24 horas em estufa à 105 °C e moídas em graal de ágata. (Figura 3).



FIGURA 3. . Goethita em recipiente cerâmico seco em estufa e moída em graal de ágata

O resíduo, na forma de pó, após concentração dos óxidos de Fe será submetido à análise de difração de raios X (DRX), em equipamento Shimadzu XRD 6000, pertencente ao COMCAP/UEM – Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa – Universidade Estadual de Maringá, equipado com cátodo de Co, filtro de Ni e radiação  $K\alpha$ , operando a 30 mA e 40 kV. A velocidade de varredura foi de 0,02 °2 $\theta$  por 0,6 s, numa amplitude de 10 a 90 °2 $\theta$  para os óxidos de Fe concentrados

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 4 mostra todos os minerais presentes na rocha moída antes da dissolução seletiva e após a separação da fração areia e dos materiais magnéticos, que foram separados por imã permanente de neodímeo.

Assim na difração de raios-X não aparecem magnetita e outros minerais magnéticos (óxido de titânio, titanomagnetitas, etc.)

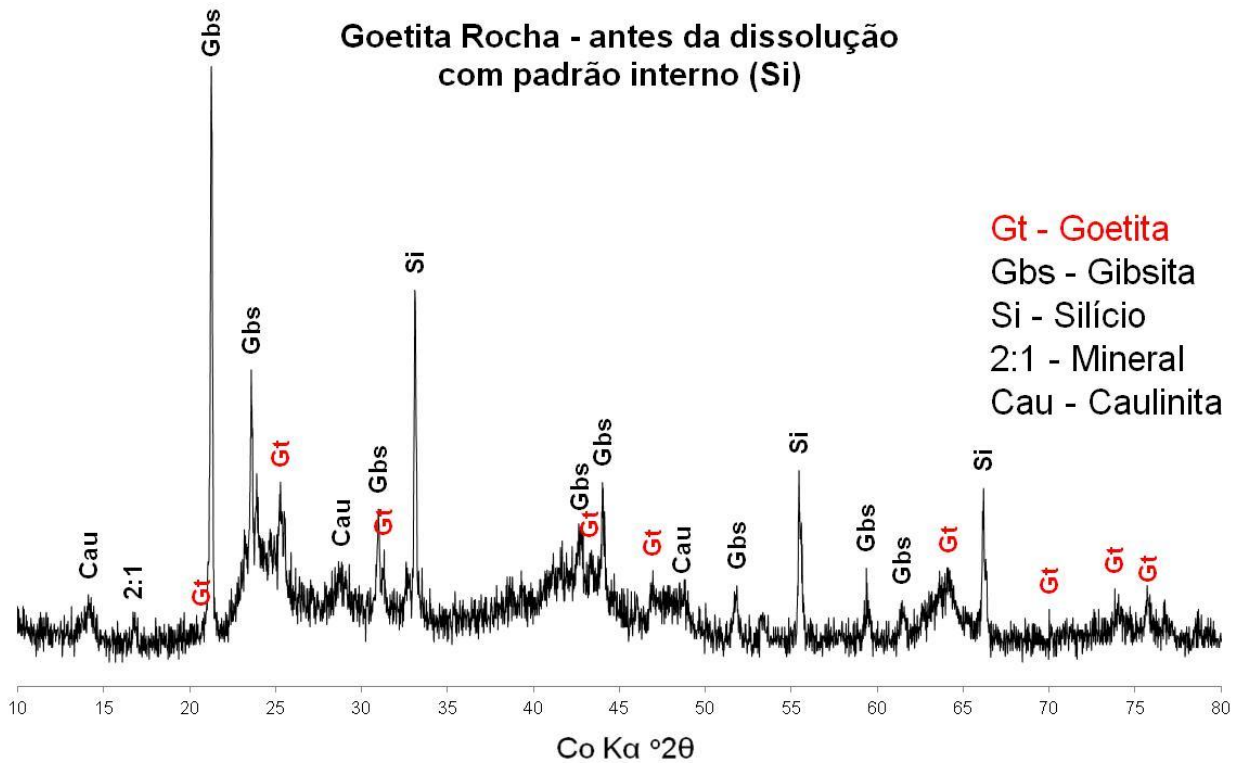


FIGURA 4. . Difração de raios-X antes da dissolução seletiva. (JCPDS, 2003)

Os resultados da difração de raios-X apresentados no Figura 4 mostram a presença de caulinita, gibbsite e uma pequena fração de mineral do tipo 2:1, além da goetita.

A figura 5 mostra o resultado da difração de raios-X após a dissolução seletiva utilizando a solução de 5M de NaOH com aquecimento.

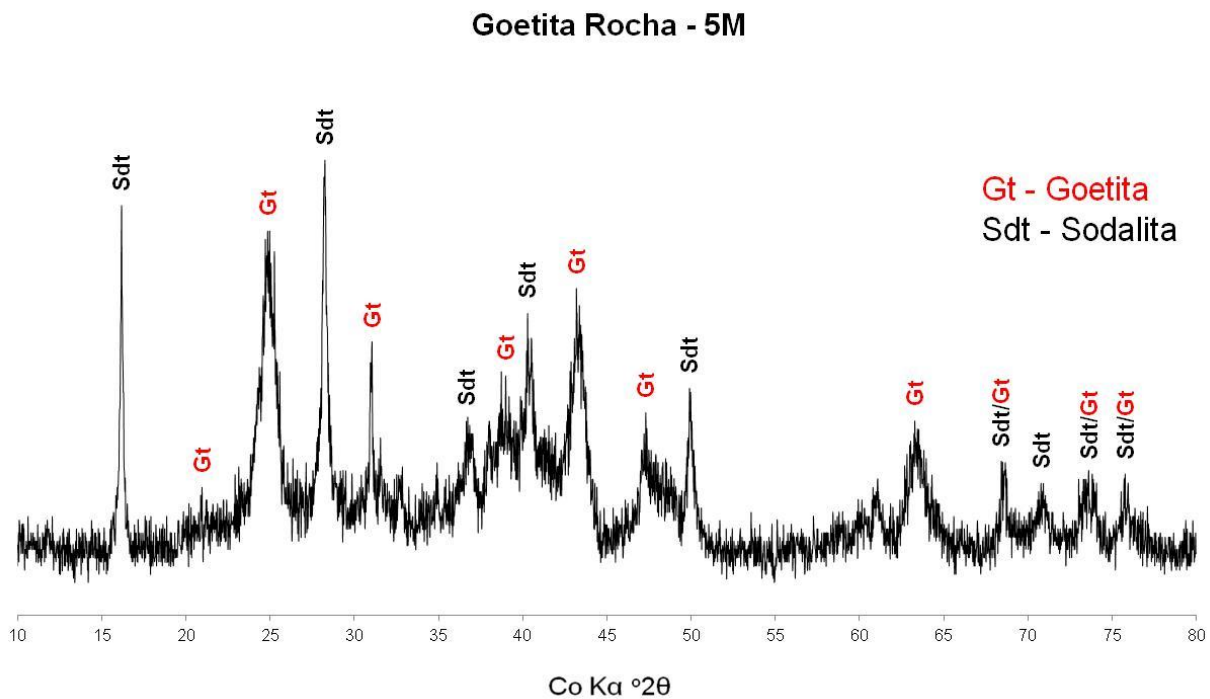


FIGURA 5. Difratogramas de raios-X para os materiais sintetizados de Goethita amarela e Goethita marrom. (JCPDS, 2003)

Observa-se que nem toda sodalita foi removida com a lavagem com a solução ácida de HCl 0,05M não foi suficiente para esta remoção quando o pH da solução ficou próximo de 1,0.

Em função destes resultados estamos propondo uma alteração nos procedimentos reduzindo o pH para menos de 1,0 e alterando a concentração de HCl para 0,1M, além de outros estudos com a dissolução seletiva assistida por microondas.

Estes testes estão ainda em execução.

## CONCLUSÕES

Apesar da dissolução da sodalita não ter ocorrido de forma satisfatória, a obtenção de goethita de rocha por meio físico-químicos é viável e de fácil execução.

## AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional Científico e Tecnológico (CNPq), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro ao projeto.

## REFERÊNCIAS

AFIF, E.; BARRON, V.; TORRENT, J. Organic matter delays but does not prevent phosphate sorption by cerrado soils from Brazil. **Soil Science**, v. 159, n. 3, p. 207 1995.

BIGHAM J. M.; FITZPATRICK R. W.; SCHULZE D. G. Iron oxides. In: DIXON J. B.; SCHULZE D. G. (Org.). **Soil mineralogy with environmental applications**. v. 7. Soil Science Society of America, Madison, p. 323–366, 2002.

CHITRAKAR, R., TEZUKA S.SONODA, A., SAKANE, K., OOI, K., HIROTSU, T. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, n. 2, p. 602-608, 2006.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence, and uses**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 664p. 2003

COSTA, ACS da, BIGHAM, J.M.. **Óxidos de ferro**. Química e mineralogia do solo, p. 505-573, 2009.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análises de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA - CNPS, 1997.

JOINT COMMITTEE ON POWER DIFFRACTION STANDARDS – JCPDS. **International Center for Diffraction Data**, 29-0713, 27-1402, 76-1639, 89-6538, 29-0041, 07-0051, 2003

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequência in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic Soils. **Geoderma**, v. 29, p.27-39, 1982.

PERROTT, K.W. Surface charge characteristics of amorphous aluminosilicates. **Clays and Clay Minerals**, v.25, p.417-421, 1977.

RAIJ, B.van. **Avaliação da fertilidade do solo**. Piracicaba, Instituto Internacional da Potassa, 1983. 343p

SAMBATTI, J. A. **Mineralogia e adsorção de fósforo da fração argila de latossolos provenientes do intemperismo de rochas vulcânicas do terceiro planalto paranaense**, 2004. Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Estadual de Maringá, 2004.

SCHWERTMANN, U; CORNELL, Rochelle M. **Iron oxides in the laboratory: Preparation and Characterization.** Wiley\_VCH Verlag GmbH. D-69469, 2000

YONG, R.N. **Geoenvironmental engineering: contaminated soils, pollutant fate and mitigation.** CRC Press LLC. 2001. p.42.