

PRODUÇÃO DE SULFATO FERROSO A PARTIR DE RESÍDUO PROVENIENTE DA MINERAÇÃO DE FERRO

K. A. Cardoso¹, H. G. Riella¹, L. Abreu¹, E. F. Urano de Carvalho², M. Durazzo²

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil

²Centro do Combustível Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN/CNEN-SP
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 CEP 05508-900, São Paulo/SP

RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido a partir de um resíduo obtido através do beneficiamento do minério de ferro explorado pela empresa de mineração Samarco Mineração S/A. O resíduo foi caracterizado e as análises realizadas mostraram que contém cerca de 70% do mineral hematita (Fe_2O_3), e que alguns produtos de importância econômica poderiam ser produzidos. Um deles é o sulfato ferroso, que pode ser aplicado em fármacos e enriquecimento de farinhas para auxiliar no tratamento de anemia ferropriva. O ferro além da sua importância para a produção industrial de aços e peças em geral também exerce grande importância biológica em todos os seres vivos. Com intuito de produzir sulfato ferroso a partir do subproduto em questão foi desenvolvida uma rota de obtenção utilizando ferro metálico como redutor da hematita e ácido sulfúrico para a formação do sal.

Palavras - chave: mineração, hematita, sulfato ferroso, anemia.

INTRODUÇÃO

A civilização humana sempre dependeu dos recursos naturais para o seu desenvolvimento. As matérias-primas minerais é atribuída importância fundamental no processo evolutivo da humanidade, sempre associado ao domínio e ao uso de suas propriedades com vista ao atendimento de suas necessidades. Com o passar dos séculos, novas necessidades surgiram, como também o uso das matérias-primas necessárias para o seu atendimento. Esse processo, fruto da criatividade humana se consolidou, o qual tem sido cada vez mais

ABSTRACT

This paper was developed from a residue obtained by processing iron ore exploited by the mining company Samarco S/A. The residue was characterized and the analyses showed that it contains about 70% of the mineral hematite (Fe_2O_3) and also that some economically important products could be produced. One is the ferrous sulfate that can be used in pharmaceuticals and flour enrichment to assist in the treatment of iron deficiency anemia. The iron, in addition to its importance for the industrial production of steel and parts in general, also has great biological importance in all living beings. In order to produce ferrous sulfate from the byproduct in question, it was developed a obtaining route using metallic iron as hematite reductor and sulfuric acid to form the salt.

Keywords: mining, hematite, ferrous sulfate, anemia.

acelerado com o advento de novas tecnologias. Isso permite perceber a relação entre a matéria-prima mineral, produtos ou elementos químicos delas obtidos e tudo aquilo que a vida moderna demanda. É fundamental que esta relação seja considerada, para que se perceba a devida importância dos bens minerais para a humanidade [1].

Este trabalho trata de um resíduo obtido através do beneficiamento do minério de ferro, explorado pela empresa de mineração Samarco. Este resíduo foi caracterizado e percebeu-se que a partir dele há a possibilidade de obtenção de outros produtos com valor agregado.

A caracterização, até bem pouco tempo, era pouco aplicada a rejeitos de usinas de beneficiamento de minérios, sendo esses descartados sem maiores conhecimentos de suas características físicas, químicas e mineralógicas e de sua resposta ao processo de refino. Nos últimos anos, isto vem mudando, não só pela maior preocupação com questões ambientais, como também, em alguns casos, devido à escassez do minério e a depleção de reservas, com a conseqüente diminuição dos teores das minas. O conhecimento dos rejeitos favorece a viabilização de seu posterior aproveitamento como subproduto na própria usina, ou em outro segmento industrial. Viabilizando-se seu reuso, minimiza-se o impacto ambiental e cria-se receita, onde antes havia despesas [2].

Sulfato Ferroso

O sulfato ferroso é encontrado na natureza nas formas sempre hidratadas. O grau de hidratação pode ser de 1 ; 4 ; 5 ou 7 moléculas de água. Respectivamente chamados de mono, tetra, penta ou heptahidratados. Mineralogicamente o sulfato ferroso tem o nome de zsolmolnokita (mono); Siderotil (penta) e melanterita (heptahidratado). A partir do sulfato ferroso heptahidratado pode-se produzir o sulfato ferroso monohidratado e o sulfato anidro (sem água de hidratação). Abaixo são listadas algumas utilizações do sulfato ferroso [3]:

a) Medicina e Alimentos

Tratamento médico da anemia como reforço de ferro para o organismo humano. Torres et al (2004) realizaram um estudo da utilização de sulfato ferroso em unidades básica de saúde para o tratamento da carência de ferro. As crianças neste estudo ingeriram uma média de 12mg/dia de ferro elementar na forma de sulfato ferroso. A conclusão que os pesquisadores chegaram foi a de que o sulfato ferroso é eficiente para o aumento da concentração de ferro no organismo. O fator negativo é que deve haver uma constância na ingestão do medicamento por parte dos pacientes para que seja percebida alguma melhora [4].

b) Tratamento de Efluentes

O sulfato ferroso também pode ser utilizado em substituição ao sulfato de alumínio como coagulante em tratamento de efluentes e águas.

c) Rações de animais

O sulfato ferroso também é utilizado em adição a formulações de rações para animais.

MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada neste trabalho foi dividida em 6 etapas: (a) caracterização do resíduo da mineração de ferro; (b) cálculos para determinação da quantidade de reagentes; (c) definição das variáveis de processo de obtenção; (d) reação de redução do Fe^{+3} a Fe^{+2} ; (e) filtração das soluções obtidas; (f) obtenção dos cristais de sulfato ferroso.

EXPERIMENTAL

O procedimento experimental para a obtenção do sulfato ferroso foi relativamente simples. Foram estabelecidas as quantidades necessárias de cada reagente partindo da reação química (1) principal mostrada abaixo:



O ferro metálico é utilizado como redutor do Fe^{+3} da hematita para Fe^{+2} , onde desta forma promove a formação do produto de interesse, o sulfato ferroso.

A reação foi realizada a uma temperatura média de $100^\circ C \pm 5^\circ C$ utilizando uma chapa de aquecimento. A variável de processo foi o tempo de reação (30, 60 e 90 minutos).

São necessárias duas filtrações, na primeira o resíduo fica retido obtendo-se somente a solução onde ocorrerá a formação do sulfato ferroso. A esta solução adiciona-se álcool etílico para que ocorra a precipitação dos cristais de sulfato ferroso. Durante a primeira filtração já ocorre a precipitação de alguns cristais, porém a adição de álcool etílico promove uma maior precipitação aumentando o rendimento. O álcool também é utilizado para

lavar o sulfato ferroso durante o processo de filtragem e também protege contra a oxidação. Na segunda filtragem os cristais de sulfato ferroso ficam retidos no papel filtro. Os cristais devem ser raspados cuidadosamente do papel filtro quando já estiverem aparentemente secos. Na figura 1 estão os cristais de sulfato ferroso retirados do papel filtro.

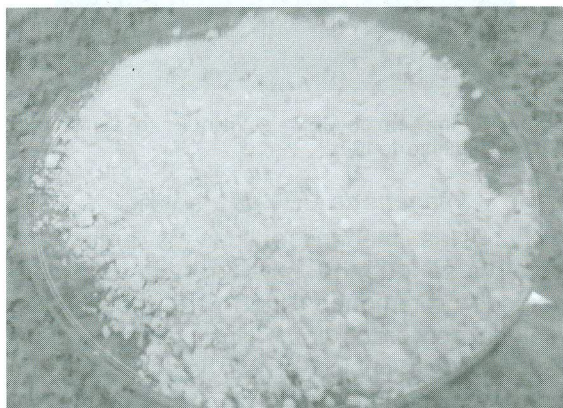


Figura 1 – Sulfato ferroso obtido.

O rendimento não pôde ser calculado, pois ocorre uma grande perda do produto durante o processo de obtenção. Na reação de redução de Fe^{+3} da hematita para Fe^{+2} já começam a precipitar alguns cristais de sulfato ferroso à medida que a solução vai resfriando. Como a filtragem é muito lenta ocorre uma grande perda do produto não sendo possível definir o rendimento real. Se o processo for otimizado, realizado em um reator e a filtragem das duas soluções for mais eficiente, será possível obter um rendimento muito maior, pois não haverá perda de produto durante o processo de obtenção. Vale ressaltar que o foco desta pesquisa não é o rendimento e sim o desenvolvimento de uma rota viável de obtenção de sulfato ferroso a partir do resíduo da mineração de ferro com qualidade para aplicação na área da saúde.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O sulfato ferroso obtido foi caracterizado pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectrometria de absorção atômica (EAA), espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e análise térmica (TGA).

As amostras foram numeradas segundo a tabela 1 com o intuito de facilitar a identificação das amostras analisadas.

Tabela 1 - Amostras analisadas.

Amostra	Descrição
1	30 minutos de reação
2	60 minutos de reação
3	90 minutos de reação

Análise de DRX

Os ensaios de DRX tiveram como objetivo a identificação do sulfato ferroso formado após a etapa de filtração e cristalização.

As análises de DRX foram realizadas no Iparque/UNESC em um aparelho da marca Shimadzu, modelo XRD-6000 com radiação $Cu K\alpha \lambda=1,5418\text{Å}$ a 40 kV e 20 mA. Os gráficos de DRX indicaram a presença de Melanterita ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) que é chamado mais comumente de sulfato ferroso heptahidratado.

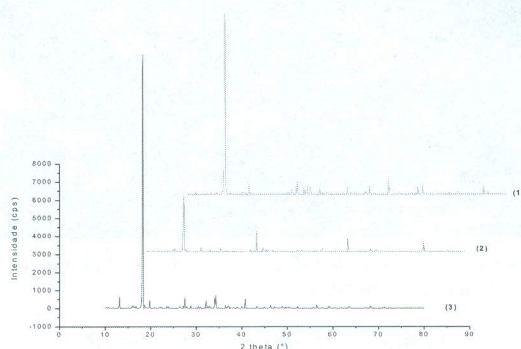


Figura 2 – DRX das amostras 1, 2 e 3.

Análises de MEV/EDS

As análises de MEV/EDS foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME, localizado no campus da UFSC. Foi utilizado um MEV JEOL JSM-6390L com um EDS acoplado. As amostras (1, 2, 3) foram analisadas com aumento de 50 e 100 vezes cada uma para uma melhor visualização da morfologia dos cristais formados. Na análise de EDS não foram identificados elementos contaminantes, somente os elementos químicos ferro, enxofre e oxigênio estando de acordo com a composição química da amostra.

Imagens de MEV da amostra 1

As imagens de MEV abaixo mostram uma heterogeneidade no tamanho e na forma dos grãos, mas é possível verificar que na sua maioria os grãos são de formato cúbico.

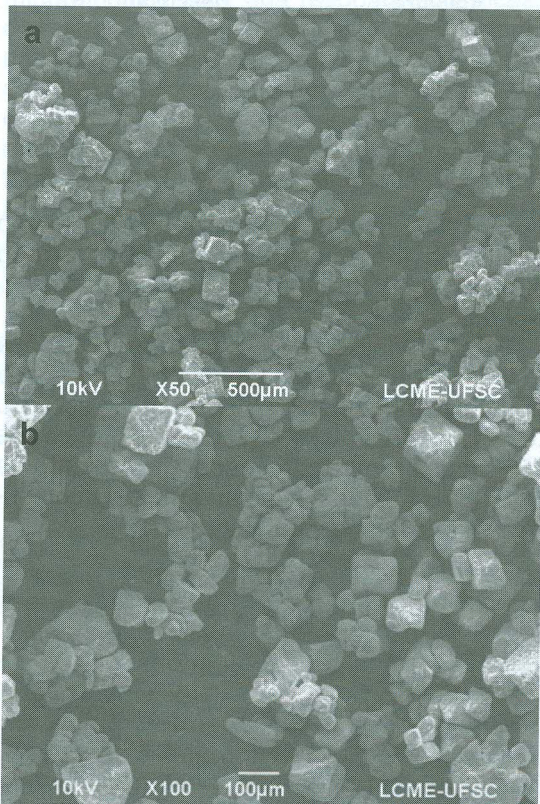


Figura 3 – Imagem de MEV - amostra 1 - (a) aumento de 50x; (b) aumento de 100x.

Imagens de MEV da amostra 2

Nas imagens obtidas da amostra 2 percebe-se uma aglomeração dos cristais, mas de forma geral os grãos apresentam certa homogeneidade no tamanho e na forma, apresentando-se como nas outras imagens de formato cúbico.

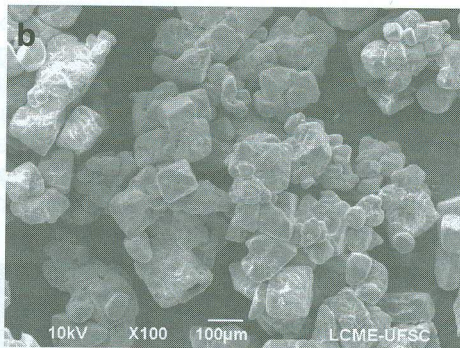
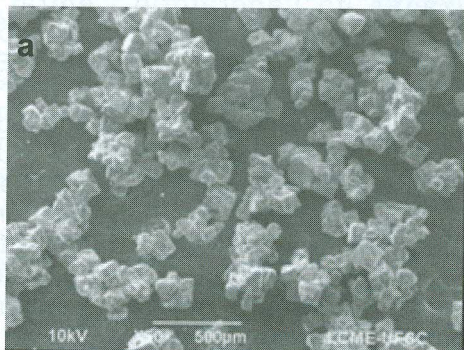


Figura 4 – Imagem de MEV - amostra 2 - (a) aumento de 50x; (b) aumento de 100x.

Imagens de MEV da amostra 3

Nas imagens obtidas da amostra 3 observa-se que há uma grande heterogeneidade no tamanho e na forma dos grãos. A maioria dos grãos como nas outras imagens tem o formato cúbico, porém há a presença de grãos com formato arredondado.

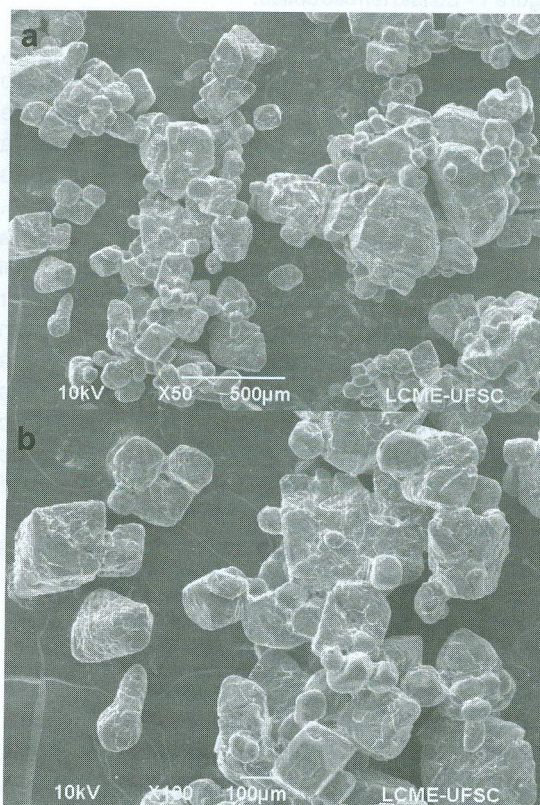


Figura 5 – Imagem de MEV - amostra 3 - (a) aumento de 50x; (b) aumento de 100x.

Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica – ATD/TG

As figuras 6 e 7 apresentadas abaixo apresentam o ATD/TG do sulfato ferroso obtido. As condições do ensaio foram: taxa de aquecimento de 10°C/min com fluxo de 40 mL/min de ar sintético e cadinho aberto.

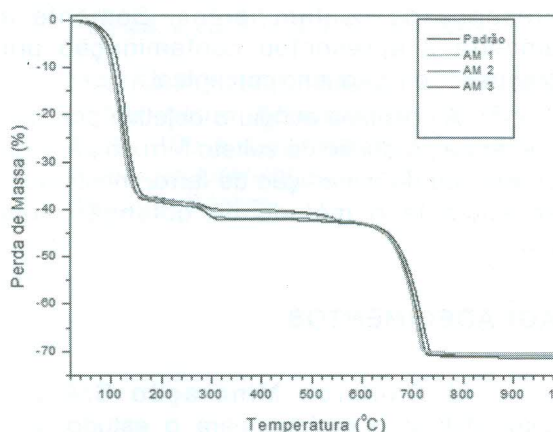


Figura 6 – TG do sulfato ferroso formado.

Os resultados das amostras analisadas foram praticamente iguais como pode ser observado nas figuras 6 e 7. Ocorreram mínimas variações que podem ser consideradas desprezíveis, pois os picos de maior importância ocorreram nas mesmas condições para todas as amostras, inclusive na amostra padrão, caracterizando assim a qualidade do sulfato ferroso obtido em laboratório.

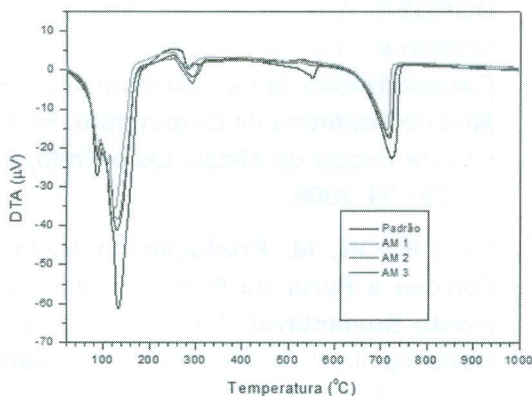


Figura 7 – ATD do sulfato ferroso formado.

Através dos gráficos de ATD/TG acima é possível acompanhar as reações exotérmicas e endotérmicas e também as reações de perda ou ganho de massa das amostras em função da temperatura. A figura 7 mostra um evento endotérmico com início em torno dos 100°C relativo a uma reação de desidratação do sulfato ferroso heptahidratado, a partir de aproximadamente 250°C ocorre mais perda de água de cristalização. Outro evento endotérmico ocorre a partir dos 700°C caracterizando a decomposição do sulfato ferroso.

Análise Química – EAA e FRX

As análises químicas do sulfato ferroso obtido foram realizadas no SENAIsc/Criciúma por um equipamento de FRX da marca Philips modelo PW 2400 e Espectrômetro por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) com tubo de 3 kW e alvo de Ródio. Não foi possível quantificar os elementos químicos, portanto na tabela 2 está apresentado somente o resultado de uma análise química qualitativa.

Tabela 2 - Resultado análise química qualitativa.

Amostra	1	2	3
Elementos Majoritários	Fe, S;	Fe, S;	Fe, S;
Elementos em pequeno percentual	---	---	Mn.
Perda ao fogo (massa inicial = 30g)	53,60%	52,90%	53,50%

O limite de detecção da análise de espectrofotometria de absorção atômica por chama é de 0,05%. Não foi detectado o elemento chumbo nas amostras analisadas. O chumbo foi analisado, pois o produto em questão será destinado para utilização na área da saúde, sendo assim é importante que se faça a verificação deste elemento no produto formado. Segundo Mavropoulos [5] (1999) os níveis de chumbo toleráveis para os seres humanos para uma ingestão diária é de 3 mg por semana para uma pessoa adulta ou ainda 400/450 µg/dia. Para o tratamento da anemia a dose terapêutica habitual de ferro, é de cerca de

de 200 mg por dia (2 a 3mg/kg), baseando-se no conteúdo de ferro da preparação. Sendo assim, o sulfato ferroso obtido em laboratório partindo do resíduo da mineração de ferro está apto para o consumo. Ou seja, se for considerado que em 30 gramas (quantidade de amostra analisada) de sulfato ferroso contenha 0,015 gramas de chumbo, para uma dose diária de 200 mg de sulfato ferroso uma pessoa irá ingerir cerca de 0,1 mg de chumbo, e em uma semana 0,7 mg de chumbo não ultrapassando o nível de tolerância de ingestão que é de 3 mg por semana.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesta pesquisa mostraram que é possível obter o sulfato ferroso partindo do resíduo da mineração de ferro. O rendimento real não pôde ser calculado, pois ocorrem muitas perdas durante o processo de obtenção. As análises realizadas indicaram bons resultados quanto à qualidade do produto obtido em laboratório, visto que não foram encontradas grandes quantidades de elementos químicos contaminantes, pelas análises químicas realizadas, apenas traços de alguns elementos foram identificados. O chumbo que era o elemento de maior preocupação, pois a principal aplicação do sulfato ferroso é em fármacos e no enriquecimento de farinhas para o combate da anemia, não apareceu em nenhuma das análises realizadas.

A reação de conversão Fe^{+3} para Fe^{+2} ocorreu sem maiores problemas nas três variações de tempo 30, 60 e 90 minutos. Para as três amostras analisadas os resultados de caracterização foram muito similares, somente o aspecto visual foi diferenciado sendo que a amostra sintetizada com 60 minutos de reação apresentou-se com melhor aspecto quando comparada as outras duas. O DRX das amostras detectou somente a melanterita que é o sulfato ferroso heptahidratado. Na análise de MEV/EDS verificou-se homogeneidade no tamanho e na forma das partículas, e a EDS, mesmo sendo uma técnica somente qualitativa e de complementação de resultados, não identificou contaminação por outros elementos químicos estando presentes somente os

elementos pertencentes à composição química do sulfato ferroso. No ensaio de ATD/TG os resultados também foram praticamente iguais para todas as amostras, sendo que o percentual de perda de massa total ficou em torno de 70%. A análise química confirmou que as amostras 1 e 2 estão de acordo com a composição química do sulfato ferroso garantindo que não há a presença de contaminantes. Somente a amostra 3 apresentou contaminação por Manganês em pequeno percentual.

A pesquisa atingiu o objetivo principal que era a produção do sulfato ferroso partindo do resíduo da mineração de ferro, mostrando-se eficiente o método de obtenção aqui proposto.

AGRADECIMENTOS

A Samarco Mineração S/A por disponibilizar o resíduo para o estudo, aos laboratórios LABMAC, LCME, SENAIsc/Criciúma e Iparque/UNESC pela realização das análises e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] (DNPM) DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Economia Mineral do Brasil**. Brasília: Diretoria de Desenvolvimento e Economia Mineral, 2009.
- [2] BORGES, Alysson A.; Luz, José Aurélio Medeiros.; Ferreira, Eliomar Evaristo. **Caracterização da Parcela Magnética de Minério Fosfático de Carbonatito**. REM: Revista Escola de Minas, Ouro Preto, 61 (1): 29–34, 2008.
- [3] PETERSON, M. **Produção de Sulfato Ferroso a Partir da Pirita: Desenvolvimento Sustentável**. Tese de Doutorado, Florianópolis (SC), Universidade Federal de Santa Catarina. 127p, 2008.

- [4] TORRES, M. A. A.; SATO, K.; JULIANO, Y.; QUEIROZ, S. S.; **Terapêuticas com Doses Profiláticas de Sulfato Ferroso como Medida de Intervenção no Combate à Carência de Ferro em Crianças Atendidas em Unidades Básicas de Saúde.** *Revista de Saúde Pública*, v. 28, n. 6, p. 410-415, 2004.
- [5] MAVROPOULOS, Elena. **A Hidroxipatita como Absorvedor de Metais.** 1999. 105 f. Dissertação [Mestrado] – Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública.