

Síntese hidrotermal de oxalato de Fe com estrutura humboldtina a partir de rejeitos de mineração da Amazônia

Cássio Fernandes de Araújo¹, Marcielly Victória M. de Araujo², Haynara Lahanna M. Carrera², Fabryza Carrera de Lima², Hygor Torres Pereira², Yuri da Silva Borges³, Bruno A. M. Figueira^{1,2}

¹Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará.

²Faculdade de Química, Campus Ananindeua, Universidade Federal do Pará, Pará.

³Programa de Pós graduação em Física, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará.

Palavras-Chave: Rejeitos, Amazônia, oxalato de Fe.

Introdução

Compostos baseados em oxalatos são fases inorgânicas de relevância histórica, médica e tecnológica. Por exemplo, cristais de oxalato de cálcio tem larga ocorrência em folhas fossilizadas e são importantes na interpretação do período de fossilização ocorrido no oligoceno (Malekhosseini et al., 2022). Eles também são compostos típicos de pedras nos rins e bexiga, assim como em medicamentos anticancerígenos como a eloxatina[®] usados em quimioterapia. Enquanto oxalato de ferro tem mostrado grande atividade na degradação de poluentes orgânicos como mercaptobenzothiazol (pesticida), cyproheptadina (fármaco), bisfenol e corantes (Nansheng et al., 1997; Liu et al., 2006; Li et al., 2007; Dazem et al., 2019; Mouhoub et al., 2020)

No grupo dos minerais, eles ocorrem tanto em ambientes geoquímicos como organismos vivos (plantas e animais) e são conhecidos como “minerais orgânicos”. Suas composições químicas podem variar de simples complexos contendo ions oxalatos e metais, quanto combinados com outros radicais aniônicos e múltiplos metais, com por exemplo: natroxalato ($\text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$), whewellite ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$), glushinskite ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), moolooite ($\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot n\text{H}_2\text{O}$), stepanovite ($\text{NaMgFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e zugshunstite ($(\text{Ce},\text{Nd},\text{La})_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (Baran, 2015).

Neste trabalho, descreve-se pela primeira vez a síntese de oxalato de Fe ($\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com estrutura humboldtina (Fig. 1) obtido por processo de oxi-redução e tratamento hidrotermal, utilizando-se como material de partida os rejeitos de lavagem de bauxita da Amazônia.

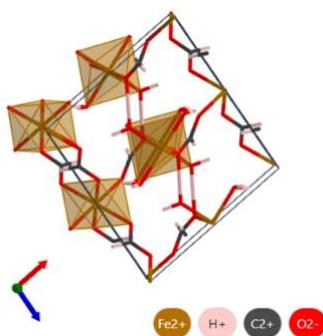


Fig. 1: Ilustração da estrutura de humboldtina.

Material e Métodos

Os rejeitos de lavagem de bauxita usados como material de partida foram coletados na mina de Miltônia (Paragominas, Pará) e cedidos gentilmente pela mineradora Hydro. Eles foram secados a 110° C/24 h, pulverizados e nomeados como ALB para caracterização químico mineral. Em seguida, uma massa de ALB foi adicionado a um frasco contendo solução de ácido

oxálico e tratado hidrottermalmente por 24 h. A solução resultante foi filtrada e secada até formação de um precipitado amarelo nomeado como ALB-LIX.

Para os estudos de caracterização, utilizou-se a técnica de difração de raios-X para identificar as fases minerais presentes na matéria prima e no produto final. O equipamento usado foi um difratômetro de bancada D2Phaser (Bruker), equipado com tubo de cobre (CuK α = 1.5406 Å) de 400 W de potência, e tensão de 30 kV e 10mA, respectivamente. A morfologia e composição química de humboldtina sintetizada foi investigada microscopia eletrônica de varredura com EDS através de um microscópio da Veja Tescan, em condições de análise utilizando imagens secundárias obtidas a 20 KV, com distância de trabalho de 11 mm.

Resultados e Discussão

A composição química e mineral dos rejeitos de bauxita é mostrada na Tab. 1 e Fig. 2. Conforme observado, os constituintes principais da matéria prima foram Al₂O₃ (34,93 %), SiO₂ (25,44 %), Fe₂O₃ (17,18 %) e TiO₂ (2,72 %) e se correlacionaram bem com a mineralogia observada (Fig. 2a), que indicou a presença majoritária de caulinita, gibbsita, anatásio e quartzo. Esses resultados indicaram ALB como material de partida adequado para síntese de oxalato de ferro. A Fig. 2a apresenta o padrão DRX de ALB-LIX, em que se pode notar a presença de picos bem definidos e intensos localizados em 21,22; 26,69; 28,77; 34,24; 39,45; 40,01; 44,18; 46,72; 50,70; 54,28; 56,50 e 59,11° (2 theta) e estão relacionados aos seguintes planos (220), (-202), (-112), (202), (-312), (-121), (-204), (-222), (-123), (402), (-323) e (-215) da estrutura humbolditina monoclinica (PDF 00-023-0293). A média do tamanho de cristalito foi calculada pela equação de Scherrer e mostrou um valor em torno de 50 nm para a fase de oxalato de ferro (II).

Tab 1.: Composição química de ALB analisada por FRX.

Componente	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Outros	PF	Total
% em Peso	34,93%	25,44%	2,72%	17,18%	1,29	18,44%	100%

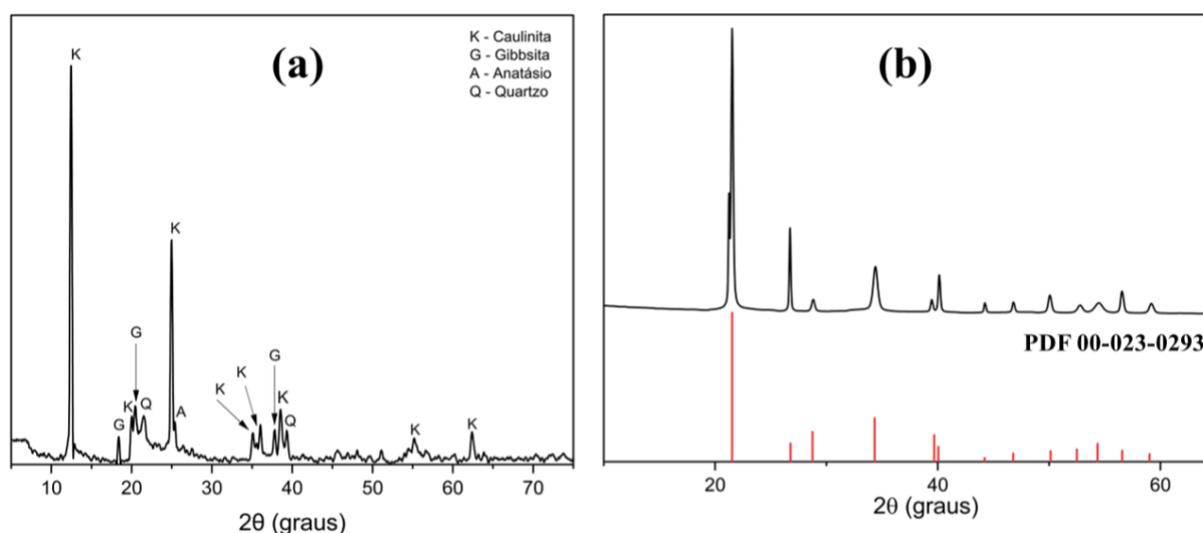


Fig. 2: Padrão DRX das amostras ALB (a) e ALB-LIX (b).

Uma caracterização complementar por microscopia eletrônica de varredura com análise química foi feita por MEV-EDS e apresentada na Fig. 3. A fotomicrografia revelou que ALB-LIX consiste em aglomerados de partículas sem forma definida com variação de tamanho entre 5 a 30 μ m. Vale ressaltar

que essa morfologia contrasta com o aglomerado de partículas prismáticas de oxalato de ferro sintetizado por biossíntese com fungo *Aspergillus Niger* (Zelenskaya et al., 2021) ou de bastões prismáticos obtidos da reação entre ferro metálico com H_2SO_4 e dimetil oxalato (Müller, Bourcet e Hanfland, 2021), sugerindo que a rota de síntese influencia na morfologia de humbolditna. A composição química de ALB-LIX indicou que o material é formado predominantemente pelos elementos Fe, C e O, composição que está de acordo com a fórmula de humbolditna ($FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$). A presença de Al e Si, embora em quantidade pequena, sugere a presença de impurezas destes elementos, provavelmente na forma amorfa, uma vez que não foram identificadas na caracterização por difratometria de raios X.

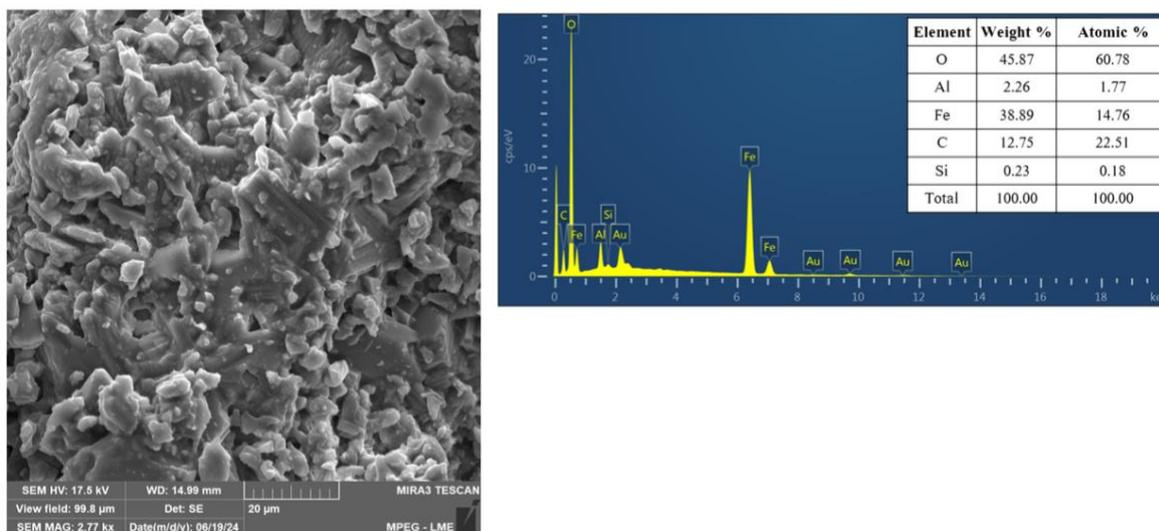


Fig 3.: Análise de MEV-EDS de ALB-LIX.

Conclusões

Rejeitos de lavagem de bauxita da Amazônia formados por elevados teores de Al_2O_3 , SiO_2 e Fe_2O_3 e com mineralogia composta por gibbsita, caulinita, anatásio e hematita foram uma interessante matéria prima de baixo custo para obtenção de oxalato de ferro (II) com estrutura humbolditna com tamanho médio de $15 \mu m$, mostrando assim que um produto sem valor econômico pode ser convertido em produto de valor agregado e grande interesse tecnológico.

Agradecimentos

Os autores agradem a mineradora Hydro pelo apoio técnico e doação do material de partida empregado nesse trabalho.

Referências

Baran, E. J. Review: Natural oxalates and their analogous synthetic complexes, *Journal of Coordination Chemistry*, 67:23-24, 3734-3768, 2014.

Chengshuai Liu, Fangbai Li, Xiaomin Li, Gan Zhang, Yaoqiu Kuang, The effect of iron oxides and oxalate on the photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Volume 252, Issues 1-2, 2006, Pages 40-48.

Dazem, C. L. F.; Noa, F. M. A.; Nenwa, J.; Öhrström, L. Natural and synthetic metal oxalates – a topology approach. *CrystEngComm*, 2019, 21, 6156.

Deng Nansheng, Wu Feng, Luo Fan, Liu Zan, Photodegradation of dyes in aqueous solutions containing Fe(III)-oxalato complexes, *Chemosphere*, Volume 35, Issue 11, 1997, Pages 2697-2706.



Ibrahim Mouhoub, Nour Bouanimba, Nassima Laid, Tahar Sehili, Photodegradation of Cyproheptadine using heterogeneous iron oxide–oxalate complex system under UV illumination, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 398, 2020, 112487.

Li, F. B.; Li, X. Z.; Liu, C. S.; Li, X. M.; Liu, T. X. Effect of Oxalate on Photodegradation of Bisphenol A at the Interface of Different Iron Oxides. *Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 3, 781–787.

Malekhosseini, M., Ensikat, HJ., McCoy, V.E. et al. Traces of calcium oxalate biomineralization in fossil leaves from late Oligocene maar deposits from Germany. *Sci Rep* 12, 15959 (2022).

Müller, H.; Bourcet, L.; Hanfland, M. Iron(II)oxalate Dihydrate—Humboldtine: Synthesis, Spectroscopic and Structural Properties of a Versatile Precursor for High Pressure Research. *Minerals* 2021, 11, 113.

Zelenskaya, Marina & Izatulina, Alina & Frank-Kamenetskaya, O. & Vlasov, Dmitrii. (2021). Iron Oxalate Humboldtine Crystallization by Fungus *Aspergillus niger*. *Crystals*. 11. 1591. 10.3390/cryst11121591.