

## BIBLIOGRAFIA

1. ATKINSON, K.; The role of mineral processing in reducing the environmental impact of mining activity in Cornwall, UK. *Minerals Engineering*, v.7, n.8, p.967-973, 1994.
2. PITCHEL, J.R.; DICK W.A.; Sulfur, iron and solid phase transformation during the biological oxidation of pyritic mine spoil. *Soil, Biology & Biochemistry*; v.23, n.2, p.101-107, 1991.
3. ANTHONY, M.; Environmental compliance technolog. *Mining Annual Review*, p.9-11, 1993.
4. Acid mine drainage research in Canada. *CIM Bulletin*, v.86, n.969, p.29-30, Apr. 1993
5. SILVERMAN, M.P. & LUNDGREN, D.G. Studies on the chemoautotrophic bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans* I - an improved medium and a harvesting procedures for securing high cell yields. *Journal of Bacteriology*, n.77, p.642-647.(1959).
6. TOUVINEN, O.H. *Microbial mineral recovery*, M.L. Ehrlich & C.L. Brierley (eds.), McGraw-Hill, New York. (1990).

# PAINEL 18

## *Biolixiviação de Caulins Brasileiros Avaliação Preliminar*

**Sandro de Souza Gomes**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

**Luciana Maria Souza de Mesquita**

Orientadora, Eng. Química, M.Sc.

## DESTAQUE

### 1. INTRODUÇÃO

O caulim é uma rocha de granulometria fina e geralmente de cor branca, cujo principal constituinte é a caulinita, um silicato de alumínio hidratado expresso pela fórmula química  $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$  (1). O caulim ocorre de forma abundante no Brasil, que detém cerca de 13% dos recursos mundiais, representando o segundo lugar, logo após os Estados Unidos com 71% (2).

Devido às suas características tecnológicas, o caulim encontra várias aplicações industriais, tornando-se uma categoria importante de insumos para a indústria de papel (responsável por cerca de 50% de todo caulim consumido), de tintas e de plásticos. O caulim é um minério valorizado por suas propriedades físicas, principalmente a alvura, e é empregado como carga, cobertura e pigmento, sendo considerado um dos mais importantes minerais industriais (3).

A presença de óxidos de ferro no caulim tem um efeito deletério na cor do minério, diminuindo sua alvura com o aumento do teor desses óxidos, limitando assim, o seu emprego, por exemplo na indústria de papel. Em decorrência disso, uma etapa de alvejamento no beneficiamento do minério se faz necessária, com objetivo de reduzir essas impurezas.

Dois tipos de lixiviação microbiana são descritos na literatura: a quimioautotrófica e a heterotrófica. No primeiro caso, microrganismos capazes de utilizar compostos inorgânicos como fonte de energia atuam em minérios sulfetados, de forma direta ou indireta, para extração de metais. No segundo caso, microrganismos que se utilizam de compostos orgânicos como fonte de energia atuam de forma indireta na solubilização de metais presentes em minérios oxidados. No caso de minérios não sulfetados, como o talco, o quartzo e o caulim, a lixiviação heterotrófica é a mais adequada. Esse tipo de biolixiviação vem sendo estudado em alguns países, visando a recuperação de níquel a partir de minérios de baixo teor e a purificação de minerais industriais (4, 5).

Em geral, microrganismos heterotróficos agem indiretamente sobre os minérios oxidados através de seus produtos metabólicos intermediários ou finais, tais como ácidos orgânicos e enzimas extracelulares. Os ácidos orgânicos, principalmente ácido cítrico e oxálico, agem no minério oxidado através da complexação de íons metálicos ( $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ). No caso do ferro, uma redução de ferro (III) para ferro (II) também pode ocorrer pela reação com o ácido oxálico (6).

## 2. OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo avaliar o uso de ácidos orgânicos e meio fermentado, obtido através de microrganismos, como agentes lixiviantes no alvejamento de caulins.

## 3. METODOLOGIA

As amostras de caulim utilizadas neste trabalho estão apresentadas na Tabela 1. São indicadas as procedências das amostras, bem como os principais minerais.

**Tabela 1 - Caracterização das amostras de caulim utilizadas**

Amostras	Código	Principais Minerais
Morro do Felipe - AP	MFE	caulinita, quartzo, magnetita/hematita
Rio Capim - PA	RCA	caulinita, quartzo, magnetita/hematita
Monte Pascoal - BA	MPA	não disponível
Macacos - MG	MAC-1 MAC-2	caulinita, muscovita, quartzo

MAC-1: caulim não submetido à separação magnética

MAC-2: caulim submetido à separação magnética

Uma linhagem fúngica do gênero *Aspergillus* foi utilizada como microrganismo agente da fermentação para produzir o meio fermentado. O meio de fermentação teve a seguinte composição: sacarose, 80 g/L;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 3g/L;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 2 g/L;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,2 g/L, tendo seu pH ajustado para 7 com solução de NaOH 1,0 N

A fermentação foi conduzida em superfície, à temperatura de 23 °C em frascos *Erlenmeyer*. Como inóculo utilizaram-se esporos suspensos em solução 0,1% de *Tween* 80, para uma concentração inicial de  $1 \times 10^5$  esporos/mL de meio de fermentação. A acidez do meio foi monitorada durante a fermentação por titulação ácido-base com NaOH 0,1 N, utilizando fenolftaleína como indicador. O seu decréscimo ou a constância marcaram o fim da fermentação. Terminada a fermentação, o meio fermentado foi caracterizado quanto à concentração dos ácidos cítrico e ácido oxálico, pelo método de Marier & Boulet (7), e por kit de dosagem enzimática *Sigma*, respectivamente.

As lixiviações foram conduzidas em *shaker* sob agitação de 180 rpm e 10% de densidade de polpa, durante 3 h. Como solução lixivante foram empregados o meio fermentado e soluções sintéticas dos ácidos cítrico e oxálico. A determinação de alvura

do material lixiviado foi realizada em fotômetro ELREPHO (Zeiss), com filtro de 457 nm. Foi utilizado o padrão ISO BaSO<sub>4</sub>.

#### 4. RESULTADOS OBTIDOS

Um teste preliminar com objetivo de avaliar a influência da temperatura e da concentração da solução lixiviante no alveamento foi realizado. Nesse ensaio foram utilizados apenas amostra de caulim de Rio Capim e o ácido oxálico como agente lixiviante, conforme resultados apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2 - Influência da temperatura e concentração do ácido oxálico no sistema lixiviante. Amostra de Caulim: Rio Capim. Alvura inicial (ISO): 83,5.**

Temperatura	Ácido Oxálico (Molar)	Alvura Final (ISO)	Incremento na Alvura (ISO)
27°C	0,25	84,2	0,7
27°C	0,50	85,0	1,5
60°C	0,25	85,5	2,0

Os resultados apresentados na Tabela 2 demonstram que a lixiviação a uma temperatura mais elevada promoveu melhor resultado no alveamento do que o aumento de concentração do ácido. Baseado nisso, a temperatura de 60°C foi utilizada nos demais testes de lixiviação.

O emprego de meio fermentado requer uma fase inicial de fermentação, que durou 40 dias, para produção do mesmo. A Tabela 3 apresenta a caracterização do meio fermentado filtrado usado nos testes de alveamento.

**Tabela 3 - Caracterização do meio fermentado por *Aspergillus niger*.**

pH	Acidez Final	Ácido Cítrico	Ácido Oxálico
1,62	1,16 eq de H <sup>+</sup> /L	0,28 M	60 mM

A fermentação conduzida nas condições citadas proporcionou ótimos rendimentos de ácido cítrico e oxálico. Com a limitação de fonte de carbono (80 g/L), o emprego de um meio de

fermentação de composição simples e temperatura ambiente (23°C), alcançaram-se teores de ácido cítrico e oxálico superiores aos alcançados na literatura (8).

Nos ensaios de lixiviação foram empregados os ácidos cítrico e oxálico na concentração de 0,25 M no sistema lixiviante, e o meio fermentado, cuja concentração dos ácidos cítrico e oxálico no sistema lixiviante final foi de 0,14 M e 30 mM, respectivamente. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4 - Resultados dos testes de lixiviação com os ácidos cítrico, oxálico e meio fermentado.**

Amostra	Alvura Inicial (ISO)	Incremento na alvura (ISO)		
		Ácido Cítrico 0,25 M	Ácido Oxálico 0,25 M	Meio Fermentado
MFE	79,2	1,1	1,2	1,1
RCA	83,5	0,6	2,0	1,5
MPA	82,7	0,5	2,0	1,3
MAC-1	62,9	1,5	<b>4,9</b>	<b>3,3</b>
MAC-2	76,7	0,4	<b>3,6</b>	<b>4,7</b>

Para melhor avaliar a ação dos ácidos e do meio fermentado é interessante comparar os valores de incremento na alvura, obtido através da diferença entre a alvura final e a alvura inicial em cada amostra.

O primeiro aspecto que deve ser destacado é que tanto os ácidos orgânicos sintéticos, quanto o meio fermentado, mostraram-se efetivos no alveamento das amostras de caulim avaliadas. É notável a variação no aumento da alvura com o uso dos ácidos sintéticos e do meio fermentado para as amostras RCA, MPA, MAC-1 e MAC-2, enquanto que para a amostra MFE o incremento foi bastante semelhante. Esses resultados recomendam aprofundar os estudos dos mecanismos de atuação de cada ácido e relacioná-lo com a caracterização mineralógica do caulim, de modo que se possa avaliar o potencial de utilização do processo em função da forma de apresentação do ferro na amostra.

É importante ressaltar que nos testes de lixiviação empregando meio fermentado, as concentrações dos ácidos cítrico e oxálico no sistema lixiviante (0,14 M e 30 mM, respectivamente) foram bastante inferiores, quando comparadas com as soluções sintéticas empregadas desses mesmos ácidos (0,25 M). Esse fato torna os resultados alcançados com meio fermentado excelentes, indicando haver a contribuição de outros metabólitos, presentes no meio fermentado, no alveijamento das amostras de caulim.

Os melhores resultados foram alcançados para as amostras de "Macacos", onde incrementos de alvura absolutos superiores a 3 foram atingidos, quando o ácido oxálico e o meio fermentado foram empregados. Comparando-se os resultados alcançados com essas amostras, observa-se que mesmo após a separação magnética, a melhoria na alvura foi superior, apresentando incrementos de 3,6 e 4,7 nas amostras lixiviadas com ácido oxálico e o meio fermentado, respectivamente, o mesmo não acontecendo com o uso do ácido cítrico.

Outro aspecto importante a ser destacado é a comparação desses resultados com os obtidos por processos tradicionais de alveijamento de caulins. A Tabela 5 resume os melhores resultados retirados de trabalhos realizados no CETEM com amostras da mesma procedência (8, 9).

**Tabela 5 - Resultados de alveijamento das amostras de caulim realizados por processos convencionais.**

Amostra	Alvura inicial (ISO)	Incremento na Alvura (ISO)	Agente
MFE	79,9	4,6	Alumínio em pó
RCA	83,3	5,1	Alumínio em pó
MPA	83,0	4,8	Ditionito de Sódio
MAC-1	62,9	4,9	Zinco em pó
MAC-2	72,8	2,1	Ditionito de Sódio

O uso de ácidos orgânicos e meio fermentado forneceram, a princípio, índices de alvura inferiores àqueles conseguidos com outros processos. No entanto, em experimentos realizados com as amostras MAC-1 e MAC-2, com objetivo de apurar se as

mesmas são suscetíveis a incrementos de alvura ainda maiores, mostraram que há possibilidade de todos os resultados serem melhorados. Para tanto, as amostras foram submetidas a três lixiviações sucessivas, com o meio fermentado e ácido oxálico, nas mesmas condições descritas anteriormente. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6 - Alvura final das amostras MAC-1 e MAC-2 após três lixiviações sucessivas.**

Amostra	Alvura Inicial (ISO)	Incremento na Alvura (ISO)	
		ácido oxálico (0,25M)	Meio Fermentado
MAC-1	62,9	18,3	10,7
MAC-2	76,7	10,5	7,1

Os resultados acima apresentados demonstram o grande potencial de aplicação do meio fermentado e do ácido oxálico comercial no alveijamento das amostras de caulim. Os incrementos de alvura alcançados neste experimento superam em muito os alcançados pelos métodos convencionais. Outro fato importante a se destacar é que as lixívias geradas pelos agentes lixiviantes propostos nesse trabalho são menos agressivas ao meio ambiente do que os agentes lixiviantes tradicionais.

## 5. CONCLUSÃO

Os experimentos preliminares demonstraram a sensibilidade do processo de alveijamento quanto ao aumento de temperatura.

A diferença no aumento das alvuras, para todas as amostras avaliadas, revelou a influência da mineralogia de cada amostra e dos mecanismos de atuação de cada agente na eficiência de alveijamento.

Os índices de alvura final obtidos para o caulim de Macacos, fazem com que esse caulim aumente o seu valor de mercado, visto que atingiram os níveis requeridos para aplicação como carga (MAC-1) e cobertura (MAC-2) na indústria de papel, não alcançados pelos processos convencionais.

Os resultados obtidos com o meio fermentado demonstraram que há contribuição de outros metabólitos, além dos ácidos cítrico e oxálico, no alvejamento do caulim.

Tanto o emprego de meio fermentado quanto o de ácido oxálico no alvejamento de caulim de Macacos se mostraram bastante eficientes. Com isso, uma nova proposta, que é a utilização do ácido oxálico comercial como agente lixiviante, se torna bastante interessante, cabendo aí um estudo econômico dessas opções, após a otimização das condições de alvejamento.

## BIBLIOGRAFIA

1. LUZ, A.B. & DAMASCENO, E.C. Caulim: um mineral industrial importante - Série Tecnologia Mineral, 65. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1993.
2. FERNANDES, F.R.C.; DAMASCENO, E.C. Minerais industriais - Panorama do mercado exportador brasileiro. Brasil Mineral 124, 30 (1994).
3. BORDONALLI, S.P.; MARTINS, L.A.M. Aplicações de minerais brancos na indústria. Nova Química, v. 1, p. 28, 1995.
4. BONNEY, C.F. Removal of iron from kaolins and quartz: dissolution with organic acids. In: Proceedings of International Symposium of Hydrometallurgy, 1994, Cambridge, England, p.313-323.
5. CUNNINGHAM, J.E.; KUIACK, C. Production of Citric and Oxalic Acids and Solubilization of Calcium Phosphate by *Penicillium bilaii*. Applied and Environmental Microbiology; v58 No.5, p. 1451-1458, 1992.
6. ALIBHAI, K.A.K.; DUDENEY, A.W.L., LEAK., D. J.; AGATZINI, S.; TZEFERIS, P. Bioleaching and bioprecipitation of nickel and iron from laterites. FEMS Microbiology Reviews, v.11, p. 87-96, 1993.
7. MARIER, J.R.; BOULET, M. Direct determination of citric acid in milk with an improved pyridine-acetic anhydride method. Journal Dairy Science, v. 41, p. 1683, 1958.
8. SUKLA, L. B.; PANCHANADIKAR, V. Bioleaching of lateritic nickel ore using a heterotrophic micro-organism. Hydrometallurgy, v. 32, p. 373, 1993.

9. LUZ, A.B. Beneficiamento dos Caulins do Rio Capim e do Jari. Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da USP. São Paulo, 1995.
10. POSSA, M.V. & SILVA, J.P. Ensaio de beneficiamento em amostras de caulim da Empresa de Caulim Ltda. RT-10/95 - CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1995.

# PAINEL 19

## *Emprego de Biorreatores de Leito Fixo para Acumulação de Metais Pesados*

**João Tornovsky**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

**Antonio Carlos Augusto da Costa**

Orientador, Eng. Químico, M. Sc.

### DESTAQUE

#### 1. INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico dos últimos dois séculos e a busca incessante por novos materiais trouxeram para os dias de hoje um sério problema, a contaminação por metais pesados. Esses metais (cádmio, zinco, cobre, mercúrio e chumbo) têm sido responsáveis por grandes danos à população. O cobre tem sido alvo de grande preocupação devido à sua aplicação extensiva e à detecção de concentrações crescentes desse metal no meio ambiente (1). Suas aplicações estão em toda parte, inclusive em tubulações de água doméstica. Os danos à saúde podem ser graves, podendo ocorrer distúrbios e danos renais, hepáticos e desordens no sistema nervoso central, entre outros (2).

As atividades minero-metalúrgicas são responsáveis por danos ao meio ambiente devido à emissão de efluentes com concentrações de metais acima das permitidas para o descarte de tais agentes. Acidentes de maiores proporções, envolvendo a dispersão de metais pesados podem também ocorrer, tal como o recente derramamento de efluente contaminado com