

Biolixiviação de concentrado piritoso visando à produção de pigmento a base de óxidos de ferro

Gabriel Henrique Costa Peixoto

Bolsista de Iniciação Científica, Química, FTESM

Débora Monteiro de Oliveira

Orientadora, Bióloga, M.Sc.

Luis Gonzaga Santos Sobral

Orientador, Engenheiro Químico, PhD.

Resumo

O presente trabalho abordou o emprego de micro-organismos acidófilos mesófilos e termófilos moderados na biolixiviação de um concentrado piritoso contendo 34,2% de ferro. A utilização de culturas mistas, constituídas por espécies microbianas que atuam em diferentes faixas de temperaturas, visou agilizar o processo de dissolução da pirita contida na amostra mineral em estudo. Ao final de 100 dias de processo oxidativo, no qual se realizou o monitoramento da concentração das espécies solúveis de ferro, do pH e potencial redox, foi possível extrair 60,5% de ferro.

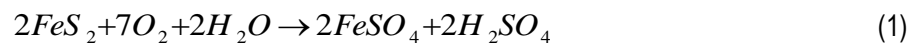
1. Introdução

O carvão é química e fisicamente um mineral heterogêneo. Consiste, basicamente, de carbono em pequenas quantidades, em massa, de enxofre, nitrogênio e hidrogênio (CRNKOVIC *et al.*, 2004). Carvões provenientes das minas brasileiras possuem elevados teores de enxofre. Conseqüentemente, no processo de combustão do carvão, para a geração de energia elétrica, há a liberação de óxidos de enxofre (SO_x). Esses compostos químicos são reconhecidos como altamente poluentes e como indutores da formação da chuva ácida (GIMENO *et al.*, 2001; NORGATE, JAHANSHAHI & RANKIN, 2007). Por esta razão, nas indústrias carboníferas são geradas grandes quantidades de rejeitos a partir do beneficiamento do carvão. Tais rejeitos contêm elevados teores de ferro, oriundos, majoritariamente, da pirita (FeS₂). Com o objetivo de minimizar o impacto ambiental nas regiões onde ocorre a exploração desse bem mineral, algumas unidades carboníferas têm produzido concentrados piritosos, a partir de rejeitos de carvão, visando utilizá-los na produção de insumos que contenham algum valor agregado. Um desses insumos é o pigmento à base de óxido de ferro. Diante desse cenário, faz-se necessário o desenvolvimento de rotas processuais para promover a dissolução da pirita visando obter uma lixívia contendo elevadas concentrações de espécies iônicas de ferro que serão, numa etapa posterior, utilizadas na produção do pigmento supramencionado. Uma alternativa tecnológica que vem se mostrando bastante atraente é a rota bio-hidrometalúrgica, mais especificamente, a biolixiviação, que permite alcançar altos percentuais de extração do metal de interesse com baixo custo operacional.

2. Revisão Bibliográfica

A biolixiviação é um processo de dissolução de sulfetos minerais que resulta da ação de um grupo de micro-organismos (PRADHAN *et al.*, 2008). Os micro-organismos capazes de promover a lixiviação de sulfetos minerais são acidófilos, quimiotróficos (obtem energia a partir da oxidação de compostos inorgânicos), autotróficos, pois executam a biossíntese de todos os constituintes celulares utilizando o dióxido de carbono (CO₂) como única fonte de carbono e são classificados de acordo com a temperatura em que se desenvolvem, distinguindo-se em: mesófilos (até ~40° C), termófilos moderados (~40 - ~55° C) e termófilos extremos (~55 - ~80°C) (SHIPPERS, 2007).

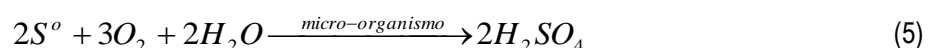
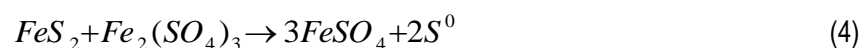
De acordo com Crundwell (2003) e Watling (2006), o processo de biolixiviação consiste de uma série de reações químicas e bioquímicas que solubilizam metais a partir de mecanismos oxidativos que podem ocorrer simultaneamente em um sistema de lixiviação. No mecanismo de contato direto (Equação 1) ocorre a interação da célula com a superfície do sulfeto mineral, seguindo-se um ataque enzimático aos componentes do mineral susceptíveis de serem oxidados, a exemplo do Fe²⁺. Nesse mecanismo, o micro-organismo retira elétrons, que serão utilizados na produção de energia, diretamente do mineral.



Em um outro mecanismo, denominado mecanismo indireto (Equação 3), o mineral é oxidado, quimicamente, pelo íon férrico (Fe³⁺) em solução. Isso ocorre, pois o sulfato férrico, gerado a partir da Equação 3, é um eficiente agente lixiviante/oxidante, capaz de promover a dissolução de sulfetos em geral, incluindo a pirita (FeS₂), retornando ao estado ferroso (YAHYA e JOHNSON 2002).



Durante o mecanismo indireto, o íon férrico (Fe³⁺) é reduzido a íon ferroso (Fe²⁺). A função do micro-organismo, nesse caso, é oxidar o Fe²⁺ a Fe³⁺, regenerando, dessa forma, esse agente oxidante. Além disso, ao ocorrer a formação de enxofre elementar (Equação 4), é importante a atuação dos micro-organismos oxidantes de enxofre (Equação 5), de modo a impedir a deposição do enxofre elementar (S⁰) sobre o mineral, formando uma barreira para a difusão do agente oxidante até a superfície do mineral, fato que pode dificultar, ou até mesmo impedir, a reação de oxidação dos constituintes do mineral.



A adesão dos micro-organismos à superfície do mineral também pode ser mediada por substâncias poliméricas extracelulares (EPS - *Extracellular Polymeric Substances*), as quais são produzidas por alguns dos micro-organismos lixiviantes (HUGUES *et al.*, 2008). Rodríguez *et al.* (2003) mostraram que a excreção de material exopolimérico é importante para a adesão microbiana, e a subsequente dissolução do mineral, pois o ferro, que

se complexa ao material polimérico, confere carga positiva à célula. Dessa forma, é estabelecida uma atração eletrostática entre a célula microbiana e a superfície negativamente carregada de alguns minerais (SAND e GEHRKE, 2006). A interação micro-organismo/mineral, mediada por EPS, é denominada como mecanismo de contato indireto (CRUNDWEL, 2003; WATLING, 2006).

3. Objetivo

Promover a dissolução da pirita, presente em concentrado piritoso, através do ataque microbiano como forma de aceleração do processo de lixiviação. Para tanto, serão realizados experimentos de biolixiviação em escala semi-piloto promovendo, desta forma, a geração de lixívia ácida, contendo elevadas concentrações de espécies iônicas de ferro, que, posteriormente, será utilizada na produção de pigmento à base de óxido de ferro.

4. Materiais e Métodos

4.1. Amostra Mineral

A amostra mineral utilizada nesse estudo é um concentrado piritoso, produto de beneficiamento de rejeito de carvão. O teor de ferro na referida amostra é de 34,2 %.

4.2. Micro-organismos e Meio de Cultivo

Os micro-organismos mesófilos utilizados neste estudo são espécies dos gêneros *Leptospirillum* e *Acidithiobacillus*, cultivados à 30°C. O consórcio de micro-organismos termófilos moderados utilizado é constituído por espécies dos gêneros *Acidithiobacillus*, *Sulfobacillus* e *Acidimicrobium* sendo cultivados a 50°C. Os cultivos foram realizados em meio de cultura MKM (*Modified Kelly Medium*) que possui a seguinte composição: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0,8 g/l; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0,8 g/l, K_2HPO_4 : 0,08 g/l e 0,2 g/l de extrato de levedura (este último é oferecido somente para o consórcio termófilo). Como fonte energética foram utilizados 25 g/l de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 2,5 g/l de S^0 . O ajuste do pH para 1,8 foi feito com a adição de solução de H_2SO_4 5M.

A partir dos consórcios de micro-organismos, foram preparadas sub-culturas sucessivas estabelecidas com concentrações crescentes da amostra mineral em estudo. À medida que se aumentava a concentração de concentrado de pirita, a população microbiana se estabelecia sendo alcançadas concentrações celulares equivalentes a $1,21 \times 10^8$ e $6,19 \times 10^6$ céls/mL para os consórcios de micro-organismos mesófilos e termófilos moderados, respectivamente. Ao serem cultivados em meio contendo concentrado de pirita os micro-organismos habitam-se a oxidar o referido substrato ainda que na presença das fontes solúveis de energia que são mais facilmente oxidadas, a exemplo do FeSO_4 .

4.3. Experimento de Biolixiviação

O experimento de biolixiviação foi realizado em uma coluna de polipropileno, a qual possui 60 cm de altura e 10 cm de diâmetro. Essa coluna foi preenchida com a amostra mineral e, de modo contínuo, foi realizada a irrigação de solução sulfúrica (pH 1,7) contendo os micro-organismos mencionados no item 4.2 e fonte dos nutrientes nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K) e magnésio (Mg). O sistema de injeção de, ar em fluxo ascendente, assegurou o fornecimento de oxigênio e carbono no sistema reacional.

4.4. Determinações Analíticas

As medidas de pH e potencial de oxi-redução (Eh) foram realizadas diretamente nas amostras de lixívia com o aparelho *Analion pHmetro AN2000* micro-processado com a utilização de eletrodo combinado de vidro e eletrodo de Platina (contra $Ag^0/AgCl$), respectivamente. As concentrações das espécies iônicas de ferro (Fe^{3+} e Fe^{2+}) foram determinadas por método colorimétrico (HERRERA, *et al.*, 1988). Esse método é baseado na reação de complexação do íon ferroso (Fe^{2+}) pela ortofenantrolina ($FenH^+$) com formação de um complexo de coloração laranja ($Fe(Fen)_3^{2+}$). A leitura da absorbância foi realizada no comprimento de onda em 510 nm (onde ocorre a máxima absorção do complexo formado) em espectrofotômetro *Lamatte Smart Spectro*.

5. Resultados e Discussão

O experimento de biolixiviação foi finalizado após 100 dias de processo oxidativo. Conforme pode ser observado na Figura 1, o percentual de extração de ferro foi de 60,55%. As oscilações nas concentrações de ferro na lixívia são decorrentes das sangrias realizadas ao longo do processo. Esse procedimento é importante para evitar que a elevação da salinidade e, conseqüentemente, a diminuição da disponibilidade de oxigênio dissolvido provoque redução na velocidade do processo oxidativo.

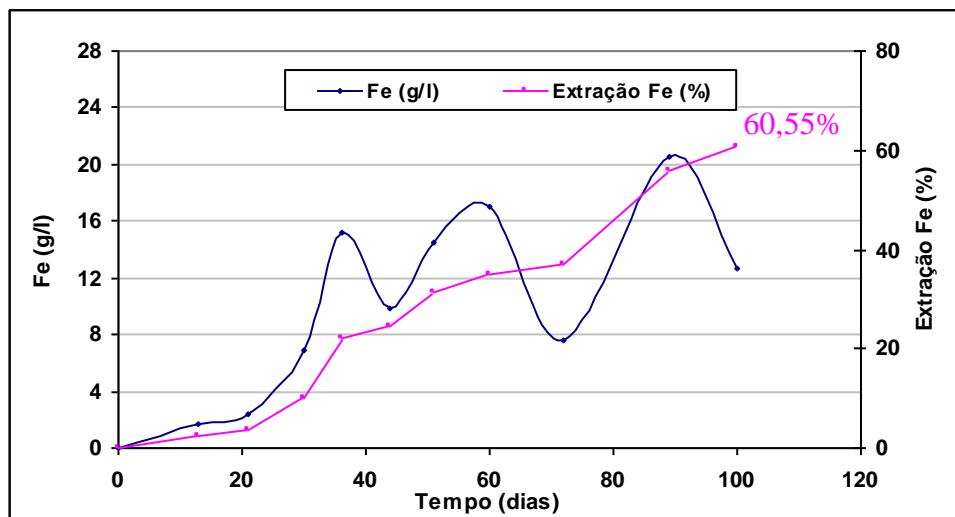


Figura 1. Concentração das espécies iônicas de ferro e percentual de extração no experimento de biolixiviação de concentrado piritoso em escala semi-piloto.

As concentrações das espécies iônicas de ferro estão diretamente relacionadas com o potencial de oxi-redução (Eh). Por esta razão os valores de Eh , medidos durante o processo de biolixiviação, podem ser usados para definir se as condições experimentais são favoráveis à manutenção dos íons férricos no sistema reacional, como pode ser observado no diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema $Fe-H_2O$ (Figura 2). Nota-se, na Figura 2, que a região de estabilidade do íon férrico é muito restrita, dependente de elevados valores de Eh em combinação com baixos valores de pH. Por esta razão, a precipitação do Fe^{3+} , nos sistemas de biolixiviação, nas formas insolúveis ($MFe_3(SO_4)_2(OH)_6^+$, $Fe(OH)_3$, $FeOOH$ etc.), é um inconveniente que deve ser evitado, pois, além de dificultar o processo de extração do metal, por restringir o acesso dos micro-organismos à superfície do

sulfeto mineral, pode, adicionalmente, aprisionar nutrientes, íons férricos e outros metais em sua estrutura (DAOUD & KARAMANEV, 2006).

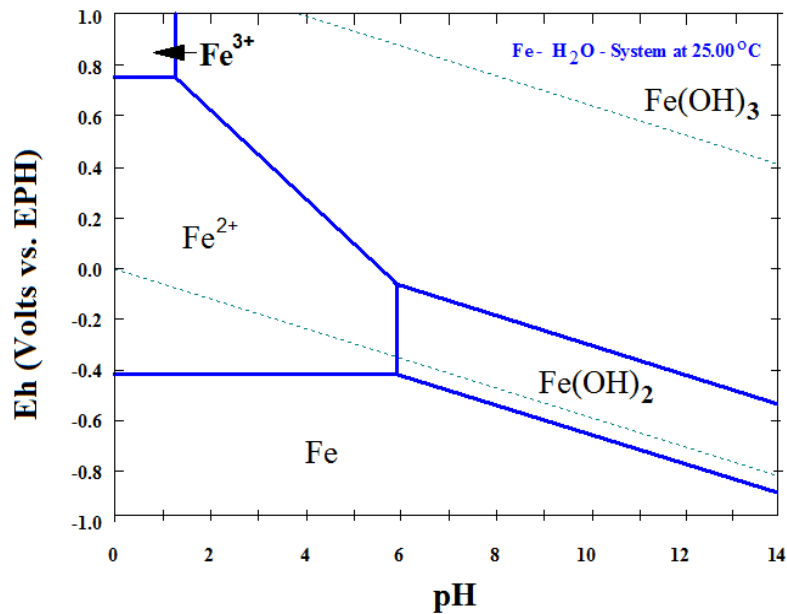


Figura 2. Diagrama de equilíbrio termodinâmico (Eh-pH) do sistema ferro-água à 25°C. Fonte: *Software HSC (OutoTec)*.

A Figura 3 mostra os valores observados durante o monitoramento do potencial de oxi-redução e de pH. Nota-se que o potencial de oxi-redução se manteve próximo de 650 mV vs. EPH, atingindo picos próximos a 800 mV vs. EPH. Esse pico (região delimitada pelo círculo pontilhado) está relacionado com uma maior diluição que foi realizada nesse mesmo período, pois, com a redução da concentração das espécies iônicas de ferro foi fornecido um ambiente mais favorável para a atividade metabólica dos micro-organismos ali presentes. Dessa forma, houve uma atuação microbiológica mais efetiva na oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} , alterando a razão entre essas espécies que, de acordo com a equação de *Nernst* (Equação 6), reflete, diretamente, no potencial de oxi-redução.

$$Eh = E^{\circ}_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (6)$$

Onde:

Eh: Potencial (V vs. EPH) medido, experimentalmente, com eletrodo de platina contra $Ag^{\circ}/AgCl$;

E° : Potencial padrão (V) do par Fe^{3+}/Fe^{2+} ;

R: Constante dos gases 8,31441 Joule.K⁻¹.mol⁻¹ ;

T: Temperatura em graus *Kelvin*;

F: Constante de *Faraday* (96493,5 *Coulombs.mol*⁻¹); e

n: Número de elétrons envolvidos na reação (nesse caso, 1 elétron)

Em relação à variação de pH durante o experimento, como era esperado, ocorreu geração de ácido sulfúrico, proveniente da reação de oxidação da pirita, que levou o pH a valores próximos a 1,0 a partir do 30º dia. Por essa razão, diluições na lixívia do sistema reacional foram necessárias para evitar que condições de elevada salinidade fossem atingidas, bem como, evitar que a alta concentração hidrogeniônica provocasse a diminuição da atividade dos micro-organismos que estão atuantes nesse processo oxidativo.

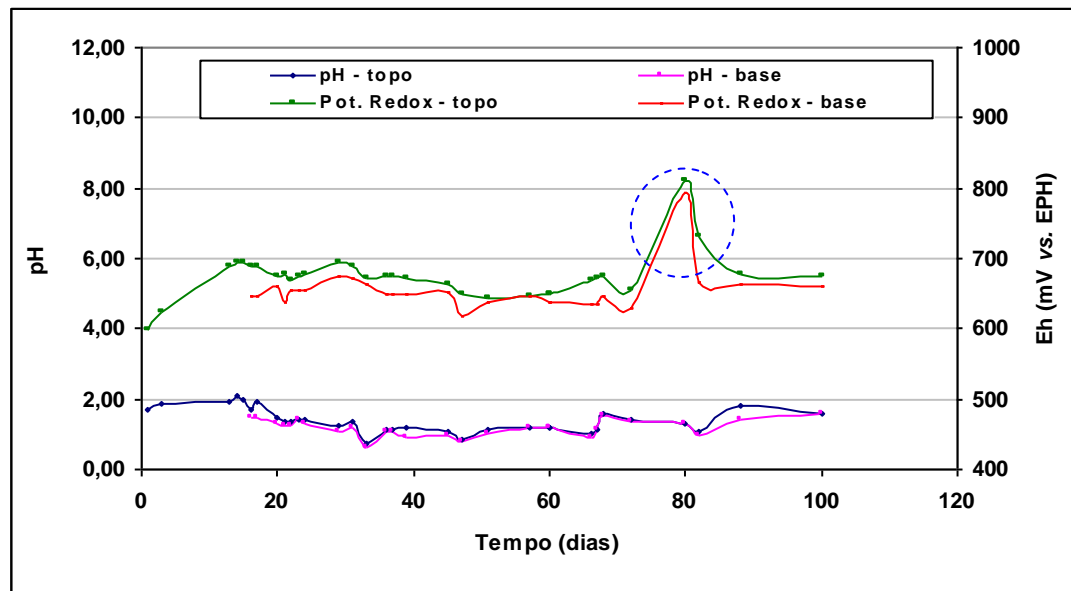


Figura 3. Variação de pH e de potencial de oxi-redução no experimento de biolixiviação de concentrado piritoso em escala semi-piloto.

A partir da lixívia oriunda desse processo de biolixiviação, estudos cinéticos de precipitação de pigmentos à base de óxidos de ferro, em particular a goetita (FeOOH), estão sendo conduzidos em distintas condições a fim de se estabelecer os melhores parâmetros de processo.

6. Conclusão

A partir da rota bio-hidrometalúrgica, o concentrado piritoso foi oxidado resultando em lixívias contendo elevadas concentrações de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} que serão utilizados na produção de pigmentos à base de óxidos de ferro;

7. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infra-estrutura, ao Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq pela concessão da bolsa, aos meus orientadores Luis Sobral e Débora Monteiro, ao Carlos E. G. Souza e a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

8. Referências Bibliográficas

- CRNKOVIC M.P; POLITO L.W; FILHO S.G.C; MILIOLI E.F; PADLIUSO J.D, O Efeito da granulometria na decrepitação durante decomposição térmica de Calcário e carvão, **Quim. Nova**, v. 27, p. 58-61, 2004;
- CRUNDWELL, F.K., How do bacteria interact with minerals? **Hydrometallurgy**, v. 71, p. 75–81, 2003;

DAOUD, J.; KARAMANEV, D. Formation of jarosite during Fe²⁺ oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Minerals Engineering**, v. 19, p. 960–967, 2006;

GIMENO L., MARÍN E., TESO T., BOURHIM S., How effective has been the reduction of SO₂ emissions on the effect of acid rain on ecosystems? **The Science of the Total Environment**, v. 275, p. 63-70, 2001;

HERRERA, L., RUIZ P., AGUILLON J. C., FEHRMANN A., A new spectrophotometric method for the determination of ferrous iron in the presence of ferric iron **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 44, p. 171 – 181, 1988;

HUGUES P.; JOULIAN C.; SPOLAORE P.; MICHEL C.; GARRIDO F.; MORIN D. Continuous bioleaching of a pyrite concentrate in stirred reactors: Population **Hydrometallurgy**, v. 94, p. 34–41, 2008;

NORGATE T.E.; JAHANSHAH S.; RANKIN W.J., Assessing the environmental impact of metal production processes, **Journal of Cleaner Production**, v. 15, p. 838-848, 2007;

PRADHAN N.; NATHSARMA K.C.; S.RAO K.; SUKLA L.B., MISHRA B.K Heap bioleaching of chalcopyrite: A review. **Minerals Engineering**, v. 21, p. 355–365, 2008;

SAND W.; GEHRKE T., Extracellular polymeric substances mediate bioleaching/biocorrosion via interfacial processes involving iron(III) ions and acidophilic bacteria. **Research in Microbiology**, v. 157, 49–56, 2006;

SCHIPPERS, A.; SAND W., Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur, **Applied And Environmental Microbiology**, v. 65, p. 319–321 1999;

WATLING, H.R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review. **Hydrometallurgy**, v. 84, p 81–108, 2006; YAHYA A., D.; JOHNSON B.. Bioleaching of pyrite at low pH and low redox potentials by novel mesophilic Gram-positive bacteria. **Hydrometallurgy**, v. 63, p. 181– 188, 2002.