

12. SHRINER, R.L. et al. *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 5ª Ed., N.Y., Wiley & Sons (1964)
13. PHILLIPS, M.A. *Journal Chem. Society*: 2393-99 (1928)
14. NEWBOLD, G.T. et al *Journal Chemical Society*, 519-23 (1948)
15. REDDY SASTRY, C.V. *Indian Journal of Chemistry*, 27 (B): 1110-12 (1988)
16. DEWAR, M.J.S. et al. *J. Chem. Soc.:* 2521 (1957)
17. MARCH, J. *Advances Organic Chemistry Reactions; Mechanisms and Structure*, 3ª Ed., John Wiley & Sons, pp 461-80 (1985).
18. ALDRICH Catalog Handbook of Fine Chemicals (1993)

PAINEL

11

Biolixiviação de Ferro e Manganês *Presentes no Talco*

DESTAQUE

José G. Antunes
Bolsista de Inic. Científica, Eng.
Química, UFRJ

Sorele Fiaux de Medeiros
Orientadora, Engª Química, M.Sc. -

1. INTRODUÇÃO

O talco é um mineral industrial utilizado nas indústrias de cosméticos, tintas, farmácia e cerâmica, entre outras, tendo cada aplicação uma especificação própria à qual o talco deve atender (1). A presença de certos metais no mineral pode afetar sua qualidade, principalmente no que diz respeito a sua alvura, tornando-o impróprio para utilizações mais nobres. O Brasil é o terceiro produtor mundial de talco, mas somente 4% de sua produção atende às especificações mais rígidas (2).

Existem vários métodos físicos para a remoção de metais e outras impurezas presentes no talco, porém o sucesso desses métodos depende fortemente das propriedades do material que está sendo tratado (3). Os métodos químicos são, em geral, eficientes; no entanto, são onerosos e operam em condições drásticas, podendo causar danos ao meio ambiente. Como alternativa, a capacidade

que alguns microorganismos heterotróficos possuem de solubilizar metais de minérios oxidados pode ser aproveitada, de forma a remover os metais que impurificam o talco, aumentando a sua qualidade. Tal capacidade está relacionada à formação de ácidos orgânicos, principalmente cítrico e oxálico, que atuam como quelantes sobre os metais, solubilizando-os (6). Além disso, outros produtos do metabolismo do microorganismo podem auxiliar nesta solubilização.

Diversos trabalhos já realizados comprovam ser viável a utilização de microorganismos heterotróficos para a remoção de metais de minérios oxidados. A maior parte visa à recuperação de metais de minérios de baixo teor (4) ou de rejeitos industriais (5). No presente trabalho, a remoção de metais do talco tem como objetivo o aumento de sua qualidade, relevantemente à alvura. O ferro e o manganês, presentes sob a forma de óxidos, foram os metais estudados, por serem os de maior influência na alvura dos concentrados de talco utilizados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Microorganismos

Foram utilizadas oito linhagens fúngicas isoladas de talco *rom* e sete linhagens de *Aspergillus niger* cedidas da coleção da Escola de Química / UFRJ. O isolamento foi feito por plaqueamento em gelose agar-extrato de malte, a partir de uma suspensão do talco em solução de NaCl 0,9% estéril, tendo como base as características macroscópicas de cada colônia formada. As linhagens foram mantidas em solo estéril à temperatura ambiente.

2.2 Meios

A composição (g/L) dos meios utilizados se encontra na Tabela 1. Os meios foram preparados em água deionizada e distribuídos em erlenmeyers de 500 mL, sendo 150 mL por recipiente. A esterilização foi feita a 115°C, em autoclave, por 20 min.

Tabela 1 - Composição (g/L) dos meios utilizados.

Meios	Glicose	Sacarose	NH ₄ NO ₃	KH ₂ PO ₄	MgSO ₄ .7H ₂ O
1	20	-	3	1	0,2
2	-	100	3	1	0,2

2.3 Talco

Foram utilizados dois concentrados de flotação de talco proveniente do Paraná, cuja alvura e teores de ferro e manganês se encontram na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição e alvura dos concentrados de talco utilizados.

Concentrado	Fe (%)	Mn (ppm)	Alvura
A	0,29	595	63,7
B	0,15	376	74,1

2.4 Técnica de cultivo

Os meios foram inoculados com esporos do microorganismo, suspensos em solução de 0,1% de Tween 80, salvo nos ensaios de seleção, onde, para certas linhagens que não apresentavam esporulação, a inoculação foi feita com fragmentos de micélio. Foram realizadas fermentações em superfície e em submerso, conforme indicado no item 2.6. A fermentação em submerso foi conduzida em agitador de plataforma a 160 rpm e a fermentação em superfície em uma estufa, ambas a 32°C. Ao final de cada fermentação, o meio foi filtrado para a separação do micélio.

2.5 Técnica de lixiviação

A lixiviação foi realizada à temperatura ambiente, em frascos erlenmeyers de 250 mL, utilizando o filtrado da fermentação e um concentrado de talco (conforme indicado), para uma densidade de polpa de 0,20. Os recipientes foram agitados em agitador de plataforma a 160 rpm, por 4 h. Findo o tempo de lixiviação, o talco foi filtrado a vácuo, lavado com água deionizada e secado a 80°C, sendo medida a sua alvura.

2.6. Procedimento experimental

Todos os experimentos foram conduzidos em duas etapas: os microorganismos foram cultivados em meio de cultura, o qual, fermentado, foi utilizado na lixiviação de talco. Em alguns experimentos os microorganismos foram cultivados em presença de talco, mas a difícil separação entre talco e micélio, resultando em baixas recuperações, tornou o procedimento inviável. Para os ensaios de seleção, foram utilizados o meio 1 em pH 7 na fermentação, e o concentrado de talco A na lixiviação, sendo cada linhagem cultivada separadamente, em submerso. Foram analisados, no meio fermentado, a concentração de ácido e o pH; na lixívia foi analisado o teor de ferro lixiviado.

Com a linhagem selecionada, foram realizados outros experimentos, utilizando o meio de fermentação 2 e o concentrado B, variando o pH de fermentação (6 e 2,5) e a forma de cultivo (superfície e submerso). Nesses ensaios foram determinados os teores de ferro e manganês na lixívia, além da concentração de ácido cítrico, o pH e a acidez no meio fermentado.

2.7 Métodos analíticos

As determinações analíticas foram feitas da seguinte forma: a acidez foi determinada por titulação com NaOH 0,1 N, utilizando fenolftaleína como indicador; a concentração de ácido cítrico foi determinada segundo Marier e Boulet (6); o pH foi medido em pHmetro; os teores de ferro e manganês foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica a alvura do talco foi determinada em fotômetro de reflexão.

3. RESULTADOS OBTIDOS

3.1 Seleção da linhagem

Com exceção de duas linhagens, todas as demais demonstraram crescimento no meio e condições utilizadas. O consumo da fonte de carbono (glicose) foi total em sete dias, dando-se a fermentação

por terminada. As linhagens também foram capazes de produzir ácido, o que pôde ser observado pelo decréscimo do pH do meio, de 7,0 para aproximadamente 2,0.

Nos primeiros experimentos deu-se maior importância à remoção de ferro do talco, pois acreditava-se ser esta a impureza de maior influência na alvura. Por isso, a seleção da linhagem foi baseada na lixiviação de ferro obtida por cada linhagem.

Além da lixiviação do talco com cada meio fermentado, também foi realizado um ensaio em branco, substituindo o fermentado por meio de cultura estéril. Não houve solubilização de ferro no ensaio em branco, somente nos ensaios com meio fermentado. A solubilização de ferro pelo meio fermentado demonstrou uma ação indireta do microorganismo sobre o metal, ou seja, os produtos do metabolismo do fungo foram os responsáveis pela solubilização. Foi observado que as linhagens possuíam diferentes capacidades de solubilizar ferro, provavelmente devido às diferentes concentração e natureza dos produtos do metabolismo de cada uma. Também foi observada uma certa correlação entre a formação de ácido e a solubilização do metal. As linhagens melhores produtoras de ácido também foram aquelas que proporcionaram melhor solubilização de ferro. Tais observações indicam que a solubilização do ferro foi devida aos ácidos orgânicos produzidos e excretados pelos fungos para o meio de fermentação. Os resultados obtidos pelas linhagens com melhor desempenho estão expressos na Figura 1.

A linhagem KPM 1, cuja ação proporcionou maior solubilização de ferro, foi a escolhida para o projeto.

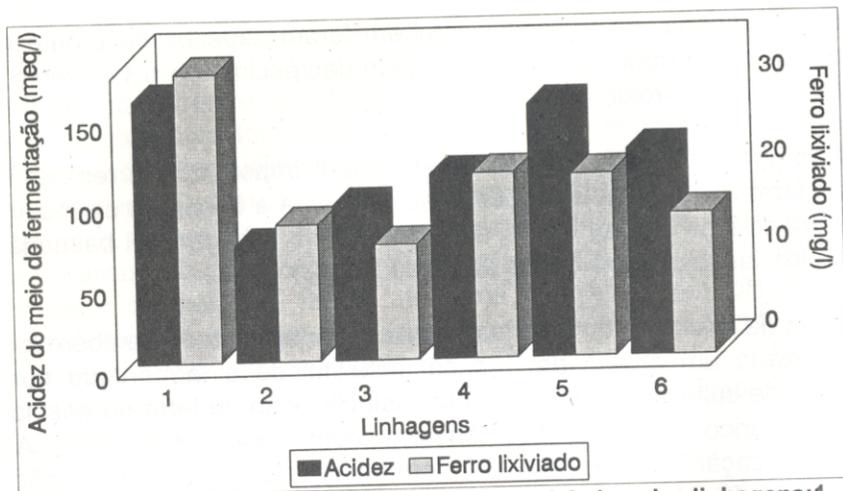


Figura 1 - Acidez do meio de cultivo e ferro lixiviado pelas linhagens: 1. KPM 1; 2. KPM 3; 3. Cetem1; 4. *A. niger* 190; 5. *A. niger* 2014; 6. *A. niger* EMB.

3.2 Ensaios com a linhagem selecionada

Com a linhagem selecionada, foram ensaiadas diferentes condições de fermentação, visando otimizar a produção de ácidos orgânicos. A otimização foi feita em relação à produção dos ácidos cítrico e oxálico, produzidos pelos fungos e também responsáveis em grande parte pela solubilização de metais(3, 7). Da literatura é conhecido que o pH e a forma de cultivo influenciam na produção desses dois ácidos (8). Dessa forma, foram realizados ensaios com dois valores de pH e duas formas de cultivo: submerso e superfície. Os valores de pH escolhidos foram o 6, que proporciona melhor formação de ácido oxálico, e 2,5, que proporciona melhor formação de ácido cítrico. Para cada valor de pH foram feitas duas fermentações: uma conduzida em superfície, e outra conduzida em submerso. Os resultados da fermentação encontram-se na Figura 2. O pH final de todos os meios ficou na faixa de 1,6 a 1,8.

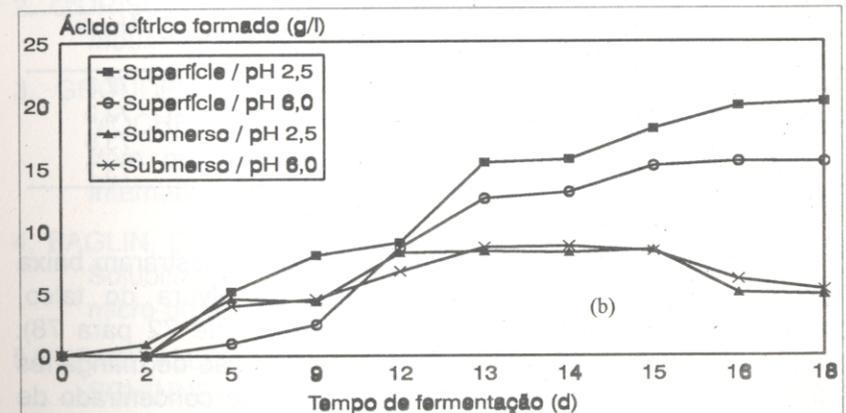
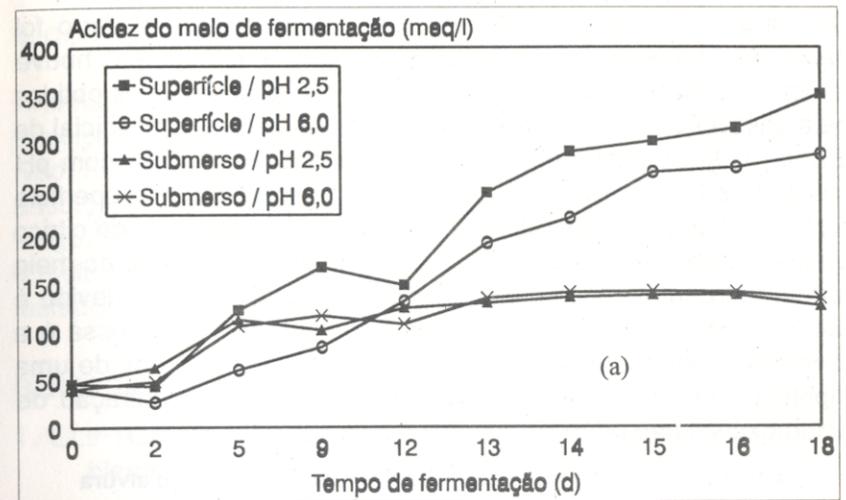


Figura 2 - Acidez (A) e ácido cítrico formado (B) na fermentação com a linhagem KPM 1.

Durante os ensaios, foi verificado, através de análises químicas e observação em lupa binocular, que o manganês, presente no talco na forma de óxido, tinha também influência na alvura, talvez em maior índice do que o ferro. Passou-se então a considerar a lixiviação de manganês, sendo analisado na lixívia, além do teor de ferro, também o teor de manganês. Os resultados obtidos na lixiviação se encontram na Tabela 3.

Os dados da Tabela 3 mostram que a solubilização do ferro foi baixa em todos os casos estudados. Para o manganês, houve maior solubilização, sendo os melhores resultados aqueles obtidos pela utilização do meio fermentado em superfície com pH inicial de 2,5, ou pela utilização do meio fermentado em submerso com pH inicial de 6,0. A melhor atuação do meio fermentado em superfície e pH inicial 2,5 pode ser atribuída à maior produção de ácido cítrico obtida nessa fermentação (Figura 2). O igual desempenho do meio fermentado em submerso em pH inicial 6,0 pode ter sido devido à produção de ácido oxálico em maior quantidade, já que essa é a condição ideal de formação desse ácido. Trata-se, porém, de uma hipótese, uma vez que, por motivos técnicos, a concentração de ácido oxálico não pôde ser medida.

Tabela 3 - Teor de ferro e manganês removido do talco e alvura resultante.

Meio fermentado utilizado	Fe lixiviado (%)	Mn lixiviado (%)	Alvura
Superfície / pH 2,5	1,9	38	72,2
Superfície / pH 6,0	2,0	34	72,3
Submerso / pH 2,5	1,7	34	73,5
Submerso / pH 6,0	1,6	38	73,7

(1) Padrão BaSO₄ alv:99 %

Ensaio com ácidos oxálico e cítrico comerciais mostraram baixa remoção de ferro, mas houve aumento na alvura do talco, principalmente na lixiviação com ácido oxálico (de 72 para 78). Nesse caso também foi observada grande remoção de manganês (80-90%). Tais resultados mostraram que, nesse concentrado de talco, o ferro não está acessível à complexação por ácidos orgânicos, e, conseqüentemente também não está acessível ao ataque pelo meio fermentado. A remoção de manganês, no entanto, proporcionou aumento na alvura do talco. No caso da lixiviação com o meio fermentado, apesar da remoção de manganês, não houve aumento na alvura. Certamente devido à adsorção, pelo talco, de alguma substância colorida, também produzida pelo fungo.

4. CONCLUSÕES

A linhagem selecionada mostrou-se capaz de solubilizar ferro e, principalmente, manganês dos concentrados de talco estudados. Não houve, porém, aumento na alvura, certamente devido à adsorção, pelo talco, de algum produto colorido do metabolismo do fungo. Será dada continuidade aos estudos, no sentido de clarificar o meio fermentado. Como agentes clarificadores, a princípio serão testados o carvão ativo, a diatomita e a atapulgita.

BIBLIOGRAFIA

- CLIFTON, R.A. Talc and pyrophyllite. Mineral Facts and Problems, Washington: Bureau of Mines, 1985.
- O'DRISCOLL, M. Talc review: Consolidation and competition. *Industrial Minerals*, 294: 23, 1992.
- GROUDEV, S. N.; GROUDEVA, V. I.; GENCHEV, F. N.; MOCHEV, D.J.; PETROV, E.C. Biological removal of iron from quartz sands, kaolins and clay. In: XV^e Congrès International de Minéralurgie Tome II: 378, Cannes, 1985.
- BAGLIN, E.G.; NOBLE, E.G.; LAMPSHIRE, D.L.; EISELE, J.A. Solubilization of manganese from ores by heterotrophic micro-organisms. *Hydrometallurgy*, 29: 131, 1992.
- BURGSTALLER, W.; STRASSER, H.; WÖBKING, H.; SCHINNER, F. Solubilization of zinc oxide from filter dust with *Penicillium simplicissimum*: Bioreactor leaching and stichiometry. *Environmental Science and Technology*, 26(2): 340-346, 1992.
- MARIER, J.R.; BOULET, M. Direct determination of citric acid in milk with an improved pyridine-acetic anhydride method. *Journal Dairy Science*, 41: 1683, 1958.
- CHIARIZIA, R.; HORWITZ, E.P. New formulations for iron oxides dissolution. *Hydrometallurgy*, 27: 339, 1991.

8. GROUDEV, S.N. Microbial removal of iron from mineral raw materials. In: *Biogeotechnology of Metals*, G.I. Karavaiko, G. Rossi, A.D. Agate, S.N. Groudev, Z.A. Avakyan eds., Moscow:, UNEP, GKNT, chapter 6, 1988.

PAINEL 12

Um Estudo de Hidrofobicidade da Galena Através do Uso de Técnicas Eletroquímicas e Medidas de Ângulo de Contato

Vânia da Silva André
Bolsista de Iniciação Científica, Eng.
Química, UFRJ

João Alves Sampaio
Orientador, Eng^o. de Minas, M.Sc.

1. INTRODUÇÃO

A medida do ângulo de contato na interface sólido-líquido-gás é uma importante técnica usada na avaliação da flotabilidade dos minerais.

Em um sistema trifásico, sólido-líquido-gás, o ângulo de contato (θ) pode ser entendido como uma medida da deformação ocorrida na interface líquido-gás durante a sua adesão à superfície do sólido. Quando sua medida é efetuada com a interface estática, ele é dito estático, quando não, é dito dinâmico (1). Neste trabalho as medidas foram efetuadas sob condições estáticas.