

QUANTIFICAÇÃO DO ÍON OXALATO EM LIXÍVIA DO PROCESSO DE BIOEXTRAÇÃO DE METAIS POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

Matheus Caputo Bello

Aluno de Graduação da Engenharia Química 3º período, UFRJ

Período PIBIC/CETEM: julho de 2013 a julho de 2014,

mbello@cetem.gov.br

Manuel Castro Carneiro

Orientador, Químico, D.Sc.

mcarneiro@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

Nos processos de biolixiviação de minérios, os nutrientes necessários para os micro-organismos envolvidos são inicialmente disponibilizados nos meios de cultivo. Diversos autores mostraram que em alguns casos estudados, a reposição dos nutrientes não é necessária, pois os minerais da ganga já possuem tais nutrientes, como por exemplo: fósforo e potássio (WATLING *et. al.*, 2014; MUTCH *et. al.*, 2010). Uma das hipóteses que explicam essa disponibilização de nutrientes é a ação simultânea do íon oxalato ($C_2O_4^{2-}$) e um agente oxidante, pois, após a oxidação do mineral por íon férrico e/ou oxigênio, $C_2O_4^{2-}$ atua como agente complexante, fazendo com que esses nutrientes estejam disponíveis na fase aquosa (SHU-XIN *et. al.*, 2007). A quantificação dos íons oxalatos indica a pontencialidade do meio em disponibilizar os nutrientes de espécies mineralógicas que os contém. A utilização da cromatografia de íons é uma técnica adequada para tal determinação (*Metrohm IC Application Work AW UK6-0231-072007*). Embora seja um tema de grande relevância para a biohidrometalurgia, poucos estudos têm sido publicados a respeito da procedência de íons oxalatos. Sabe-se que esses íons podem ser oriundos da membrana celular, da composição do EPS (exopolissacarídeos) ou até mesmo produzidos por micro-organismos heterotróficos que possam estar presentes no sistema. Os pesquisadores de militam na área de biohidrometalurgia no CETEM pretendem realizar um estudo mais detalhado nesse assunto visando elucidar a origem dos íons oxalatos, por essa razão fez-se necessário o desenvolvimento de uma metodologia para a quantificação de íon oxalato nas lixívias provenientes desses processos bio-extrativos.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo eliminar a interferência de SO_4^{2-} na determinação de $C_2O_4^{2-}$ para sua quantificação em amostras de lixívias oriundas de um processo de biolixiviação de minério de cobre, utilizando a técnica de cromatografia de íons.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparo do meio de cultivo dos microrganismos

Foi utilizada uma alíquota de um cultivo misto das bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans*-LR e *Acidithiobacillus thiooxidans*-FG01. O cultivo foi realizado em frasco Erlenmeyer contendo 4% de minério primário de cobre, 10 g L⁻¹ de S⁰, 25 g L⁻¹ de FeSO₄.7H₂O e meio de cultura 9K cuja composição é: (NH₄)₂SO₄: 3,0 g L⁻¹; K₂HPO₄: 0,5 g L⁻¹; MgSO₄.7H₂O: 0,5 g L⁻¹; KCl: 0,1 g L⁻¹; Ca(NO₃)₂.7H₂O: 0,014 g L⁻¹. O pH desse meio foi ajustado para 1,8 com solução de 5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, e em seguida foi inoculado com 5% v/v de *A. ferrooxidans* e 5% v/v de *A. thiooxidans*. O frasco foi então, submetido à temperatura de 30°C e agitação orbital de 150 rpm por um período de cinco dias.

3.2. Preparo das soluções-padrão

Todas as soluções foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico (VETEC) e água ultrapura. A fim de quantificar $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, foram preparadas diariamente soluções-padrão intermediárias (contendo $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) a partir de uma solução-padrão de 100 mg L^{-1} de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Desta forma, foi medida uma massa de $0,0143 \text{ g}$ de ácido oxálico dihidratado e misturada com água até completar 100 mL .

3.3. Condições cromatográficas

Para a determinação de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, foi utilizado um cromatógrafo de íons Metrohm contendo um degaseificador modelo 837 CI e um detector condutimétrico modelo 819 CI. Também foi utilizada uma coluna Metrosep A SSUP 10 100/4,0 mm constituída de copolímero poliestireno-divinilbenzeno com grupos amônio quaternário e tamanho de partícula $4,5 \mu\text{m}$. O eluente consistiu de uma solução contendo Na_2CO_3 $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e NaOH $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$. As condições utilizadas foram: vazão de trabalho de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; pressão de trabalho de $6,2 \text{ MPa}$; temperatura da coluna de $25 \text{ }^\circ\text{C}$; volume de amostra injetada (*loop*) de $10 \mu\text{L}$; tempo de corrida de 10 min e supressor químico de H_2SO_4 200 mmol L^{-1} .

3.4. Preparo das amostras

Cada amostra foi previamente filtrada em membrana com diâmetro poroso de $0,45 \mu\text{m}$ (Millipore, Molsheim, France) e em seguida diluída com água ($10000 \times$), utilizando um tubo de ensaio de plástico graduado da Techno Plastic Products (TPP).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Curva de calibração

A equação da reta da curva de calibração foi igual a $189,47x - 2,1314$. O coeficiente de determinação (R^2) ($0,998$) foi considerado satisfatório, já que foi maior que $0,99$.

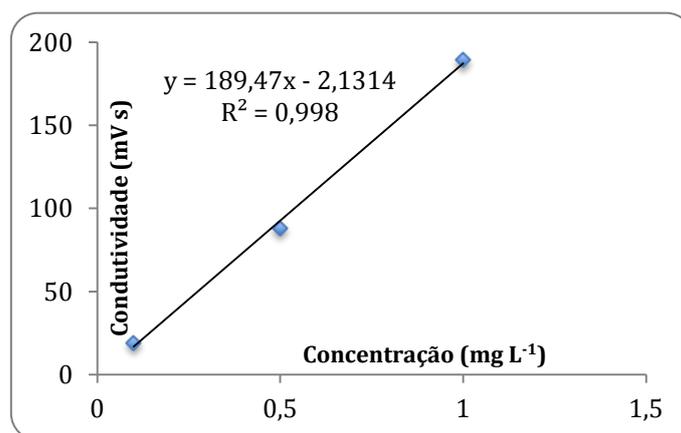


Figura 1: Curva de calibração construída com soluções-padrão contendo $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$; $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$; $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

4.2. Avaliação dos métodos utilizados para eliminar a interferência de SO_4^{2-}

Tendo em vista que as amostras de lixívia contêm uma concentração muito maior de SO_4^{2-} que de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, e que o pico de SO_4^{2-} (tempo de retenção de 6,72 min) impede a separação cromatográfica do pico de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (tempo de retenção de 7,84 min), foram avaliados dois métodos para eliminar a interferência: (i) diluição da amostra de lixívia e (ii) precipitação de SO_4^{2-} .

4.2.1. Efeito da diluição da amostra para eliminação da interferência causada pelo SO_4^{2-}

A Tabela 1 apresenta os resultados de recuperação de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ adicionado à amostra A, diluída com diferentes fatores de diluição (1000-100000 x).

Tabela 1: Recuperação de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ obtidos em testes de adição e recuperação

Amostra	Fator de diluição	Concentração adicionada (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)
A	1000	50 mg L ⁻¹	88,89 %
A	10000	5,0 mg L ⁻¹	99,82 %

A Figura 2 apresenta cromatogramas obtidos para a amostra A diluída 50 ou 10000 x.

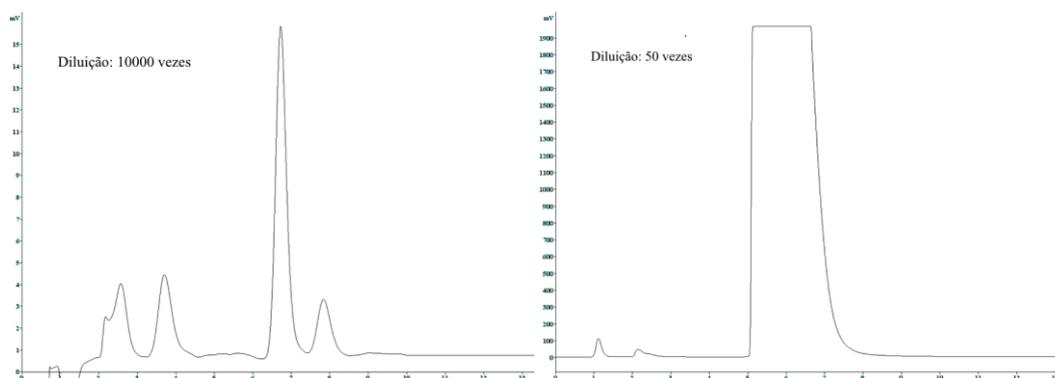


Figura 2: Cromatogramas da amostra A diluída 10000 vezes e da amostra A diluída 50 vezes.

4.2.2. Efeito da adição de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ para eliminação da interferência causada pelo SO_4^{2-}

O íon SO_4^{2-} foi removido previamente através de precipitação como sulfato de chumbo (PbSO_4). Cerca de 6,0 g de nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) foi adicionado à amostra de lixívia previamente diluída 50 vezes. Também foram adicionados 1,5 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 106 g L⁻¹ para aumentar o pH do meio e assim, precipitar PbSO_4 .

4.3. Limite de detecção

O limite de detecção do método, calculado utilizando-se a Equação 1, foi de 0,015 mg L⁻¹ de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

$$\text{LD} = \frac{3 \times s}{s} \quad (1)$$

Onde s é o desvio-padrão de 10 determinações da solução-branco (água, ajustada com solução de ácido sulfúrico até pH 2,0) e S é a sensibilidade da curva de calibração.

4.4. Determinação da concentração de $C_2O_4^{2-}$ na amostra A

Considerando o fator de diluição de 10000 vezes e a resolução entre SO_4^{2-} e $C_2O_4^{2-}$ nas condições cromatográficas, a amostra A foi analisada e sua concentração foi de 3610 mg L^{-1} .

5. CONCLUSÕES

Apesar de necessitar de um menor fator de diluição e ter removido a maior parte de SO_4^{2-} , o procedimento envolvendo precipitação introduziu uma grande quantidade de íon nitrato (NO_3^-), que não chegou a ser um interferente para a separação cromatográfica de $C_2O_4^{2-}$. Entretanto, esse método não foi adotado, uma vez que a eliminação de SO_4^{2-} demandou um grande consumo de $Pb(NO_3)_2$. Considerando o LD do método com diluição, a concentração mínima detectável de $C_2O_4^{2-}$ após diluição de pelo menos 1000 vezes é de 15 mg L^{-1} . O método proposto, após diluição adequada da amostra, permitiu a identificação e quantificação do íon oxalato em presença dos elementos da matriz.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro dado através de bolsas de iniciação científica e aos pesquisadores Maria Inês Couto Monteiro, Luis Gonzaga Santos Sobral e Débora Monteiro de Oliveira, Ellen Cristine Giese, Julianna Ferreira de Almeida Prata, Fernanda Veronesi Marinho Pontes e Fernanda Nunes Ferreira.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MUTCH, L.A., WATLING H.R., WATKIN E.L.J. Microbial population dynamics of inoculated low-grade chalcopyrite bioleaching columns, *Hydrometallurgy Volume (104)*, 391–398, 2010,

SHU-XIN TU, ZHI-FE N GUO, JIN-HE SUN Effect of Oxalic Acid on Potassium Release from Typical Chinese Soils and Minerals, *Pedosphere*, 17 (4): 457–466, 2007

WATLING H.R., COLLINSON D.M., FJASTAD S., KAKSONEN A.H., LI J., MORRIS C., PERROT F.A, REA S.M., SHIERS D.W., Column bioleaching of a polymetallic ore: Effects of pH and temperature on metal extraction and microbial community structure, *Minerals Engineering* 58 (2014) 90–99

Metrohm IC Application Work AW UK6-0231-072007