

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

DIANETE PIVA DE BIAZI

REMOÇÃO DE FÓSFORO DO MINÉRIO DE FERRO
UTILIZANDO MICROORGANISMOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella.

Coorientador: Prof. Dr. Elídio Angioletto

FLORIANÓPOLIS
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

De Biazi, Dianete Piva

Remoção de Fósforo do Minério de Ferro Utilizando Microorganismos /
Dianete Piva de Biazi ; orientador, Humberto Gracher Riella ; coorientador,
Elídio Angioletto. - Florianópolis, SC, 2016.
99 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro
Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. minério de ferro. 3. fosfato. 4.
Biohidrometalurgia. 5. *Aspergillus niger*. I. Riella, Humberto Gracher. II.
Angioletto, Elídio. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química. V. Título.

**Remoção de Fósforo do Minério de Ferro Utilizando
Microorganismos**

por

Dianete Piva de Biazzi

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
orientador

Prof. Dr. Elidio Angioletto
coorientador

Prof^a. Dr.^a. Cíntia Soares
coordenadora

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

Prof. Dr. Geraldo Jorge Mayer Martins

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori

Florianópolis, 14 de abril de 2016.

“Apesar dos nossos defeitos, precisamos enxergar que somos pérolas únicas no teatro da vida e entender que não existem pessoas de sucesso ou pessoas fracassadas. O que existe são pessoas que lutam pelos seus sonhos ou desistem deles.”

Augusto Cury

Dedico este trabalho ao meu filho,
Lorenzo de Biazi Medeiros, amor
para dar continuidade a esta
conquista e ausência durante este
período. Dedico-lhe com carinho.

AGRADECIMENTOS

À Deus fonte de vida e sabedoria.

Ao meu filho, Lorenzo de Biazi Medeiros, anjo que me ensinou a seguir em frente, mesmo nos momentos mais difíceis, coragem e otimismo.

Ao meu esposo Juan Felipe Búrigo Medeiros e a família Medeiros, pela ausência durante este período, pela compreensão e incentivo.

Aos meus pais, Claudino e Fátima de Biazi, que sempre me ensinaram a nunca desistir dos meus sonhos, a sempre lutar e ir à busca dos meus ideais.

Aos meus irmãos Henrique e Gabriela de Biazi, pela ausência e compreensão durante este período, pelo apoio e incentivo.

A família Medeiros pelo apoio e incentivo.

Ao meu Orientador Prof. Dr. Humberto Gracher Riella pelos ensinamentos e oportunidade na realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Elídio Angioletto pela disponibilidade de realização deste trabalho em seu laboratório (LADEBIMA), ensinamentos e conselhos que me acompanharão ao longo do meu caminho.

Ao Prof. Me Andriago Rodrigues pelos ensinamentos.

Aos colegas de Laboratório Willian A. Cardoso, Ana L. Bristot e Ana C. Feltrin, pelo apoio, ensinamento e companheirismo nos trabalhos realizados.

Aos amigos que conquistei durante esta longa viagem, amigos estes que me ensinaram, apoiaram e ajudaram durante a realização deste trabalho e conquista. Horas de estudo, troca de experiência, conhecimento, estes são Aline S. Vieira, Filipe Freitas, Francielen Kubalt, Gabriela B. Vieira, Michele C. Dutra, Priscila dos Reis, Rodrigo Ramos e Willian Bonelli.

A todos os professores, amigos e familiares que me acompanharam durante esta trajetória, pelos ensinamentos e amizade.

A todos que souberam compreender minha ausência durante este período.

RESUMO

As reservas de minério de ferro com alto teor estão se esgotando, sendo necessária a busca por novas tecnologias para exploração de minérios com concentrações elevadas de ganga. Contaminantes como sulfetos e fósforo são cada vez mais comuns e estes são prejudiciais para fabricação do aço, causando fragilidade a frio. A goethita adsorve maior quantidade de fosfato por unidade de área comparada à hematita, por possuir maior afinidade com este composto. Neste trabalho, o minério de ferro é formado pela goethita, onde a remoção de fosfato é mais difícil. Na busca por alternativas na redução deste contaminante uma série de alternativas estão sendo testadas e utilizadas, pois os minérios apresentam uma considerável concentração de fosfato, requerendo sua redução até um limite de 0,04% para a utilização em aços sem um maior comprometimento com a qualidade. O uso do processo hidrometalúrgico tradicional para remoção de fosfato não é viável, pois seu custo é muito elevado e o minério é um bem de baixo valor agregado. Nesse contexto a biohidrometalurgia que utiliza microrganismos para solubilização de fosfato contido nesses minerais é uma saída promissora, visto que, estes produzem ácidos orgânicos através do seu metabolismo e os custos de operação e investimento nesse processo são baixos. Neste trabalho após a caracterização físico-química do minério e de sua calcinação se utilizou fungos do tipo *Aspergillus niger*, que são comprovados produtores de ácidos orgânicos para promover a solubilização do fósforo presente no minério. Os resultados demonstraram que ocorreu a acidificação do meio e a liberação parcial do fósforo contido no minério.

Descritores: minério de ferro, fosfato, Biohidrometalurgia, *Aspergillus niger*.

ABSTRACT

The iron ore reserves with high content are being depleted, requiring the search for new technologies for exploitation of minerals with high concentrations of gangue. Contaminants such as sulfides and phosphorus are increasingly common and these are harmful to steel manufacture, causing cold brittleness. The goethite adsorbed higher phosphate per unit area compared to hematite, by having greater affinity for this compound. In this work, the iron ore is formed by goethite, where phosphate removal is more difficult. In the search for alternative to reducing dopant this a number of alternatives have been tested and used, because the ores exhibit considerable phosphate concentration, requiring its reduction to a limit of 0.04% for use in steels without further involvement with quality. The use of traditional hydrometallurgical process for phosphate removal is not feasible because the cost is very high and the ore is a very low value. In this context Biometallurgy using microorganisms contained in these minerals to phosphate solubilising a promising is output, since these produce organic acid by metabolism and operating and investment costs in the process are low. In this work after the physicochemical characterization of the ore and its calcination type used fungi *Aspergillus niger*, which are proven producers of organic acid to promote the solubilization of phosphorus present in the ore. The results showed there acidification of the medium and the partial release of phosphorus contained in the ore.

Key words: iron ore, phosphate, Biometallurgy, *Aspergillus niger*.

LISTA DE FIGURA

Figura 1: Fluxograma do tratamento de minério:	33
Figura 2: Modo com o íons fosfato são removidos da solução do solo e fixados por reações com o ferro e alumínio, em vários oxi-hidróxidos. Os fosfatos de Al, Fe e Mn recém-precipitados (a) são relativamente solúveis, embora com o tempo se tornem cada vez mais insolúveis. (b) o fosfato é reversivelmente adsorvido por troca aniônica. (c) um íon fosfato substitui um grupo – OH ₂ ou – OH na estrutura superficial de minerais de oxi-hidróxidos de Al ou Fe. (d) o fosfato posteriormente penetra na superfície mineral, formando uma ponte binuclear estável. 38	38
Figura 3: Esquema do processo de precipitação de fósforo.....	40
Figura 4: Mecanismos de interação micro-organismo/substrato propostos para a biolixiviação de minerais.	50
Figura 5: Análise Química por DRX, indicando a presença de goethita, hematita e quartzo na amostra A62 sem calcinar e hematita e quartzo na amostra A62 calcinada.....	63
Figura 6: Análise Térmica da amostra A62.....	65
Figura 7: Amostra AN 03 após 15 dias de inoculação.....	76
Figura 8: Amostra AN 03 após 15 dias de inoculação, minério contendo o microrganismo com formação de biofilme	76
Figura 9: Amostra AN 02 após 15 dias de inoculação.....	77
Figura 10: Amostra AN 02 após 15 dias de inoculação, minério contendo o microrganismo com formação de biofilme	77
Figura 11: Amostra AN 01 após 15 dias de inoculação.	78
Figura 12: Amostra branco após 15 dias de inoculação.	78
Figura 13: Amostra AN 01 após 30dias de inoculação	79
Figura 14: Amostra AN 02 após 30 dias de inoculação.	80
Figura 15: Amostra AN 03 após 30dias de inoculação	80
Figura 16: Amostra branco após 30 dias de inoculação.	81
Figura 17: Amostra AN 01 após 45dias de inoculação.	82
Figura 18: Amostra AN 02 após 45 dias de inoculação.	82
Figura 19: Amostras AN 01 e 02 após 45 dias de inoculação	82
Figura 20: Amostra AN 03 após 45 dias de inoculação	83
Figura 21: Amostra branco após 45 dias de inoculação	83

LISTA DE GRÁFICO

Gráfico 1: pH x tempo de inoculação.....	67
Gráfico 2: Percentual de fósforo no minério de ferro x tempo de inoculação.....	71
Gráfico 3: Média do percentual de mobilização de fosfato no minério de ferro.....	74

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Principais características dos óxidos e hidróxidos de ferro:..	32
Tabela 2: Meio de cultura líquido com Caldo Nutriente.	57
Tabela 3: Distribuição de tamanho de partícula do minério após secagem.	61
Tabela 4: Análise química minério por FRX.....	62
Tabela 5: Análise qualitativa por FRX.....	62
Tabela 6: Valores de pH das amostras	66
Tabela 7: ANOVA para o fator tempo de inoculação influenciando os valores de pH.....	68
Tabela 8: Teste de Tukey para comparação entre as médias dos tratamentos.....	68
Tabela 9: Percentual de fósforo no minério de ferro.	70
Tabela 10: ANOVA para o fator tempo de inoculação influenciando nos valores do percentual de fósforo no minério de ferro.....	72
Tabela 11: Média do percentual de mobilização de fosfato	74

ABREVIATURAS E SIGLAS

AlPO_4	Fosfato de Alumínio
Al_2O_3	Alumina
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Alumina trihidratada
Al^{3+}	Íon Alumínio
AN 01	Aspergillus Niger 01
AN 02	Aspergillus Niger 02
AN 03	Aspergillus Niger 03
ADP	Adenina difosfato
ATP	Adenosina trifosfato
ATPase	Enzima adenosinatrifosfatases
BaO	Óxido de bário
Ca	Cálcio
Ca^{2+}	Íon cálcio
CaO	Óxido de cálcio
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Fosfato de Cálcio
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$	Apatita
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	Hidroxiapatita
CCT	Coleção de culturas tropicais
CO_2	Dióxido de Carbono
DNA	Ácido desoxirribonucléico
DRX	Difração de Raios X
EPS	Substâncias poliméricas extracelulares
FAD	Flavina adenina dinucleótido
Fe	Ferro
Fe^{2+}	Íon ferroso
Fe^{3+}	Íon férrico
Fe_2O	Óxido de diferro
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Hematita trihidratada
Fe_3O_4	Hematita
$\text{FeO} \cdot \text{OH}$	Goethita
FePO_4	Fosfato de Ferro III
FRX	Fluorescência de Raios X
GOD	Enzima glicose oxidase
HG-ICP OES	Método gerador de hidreto com Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado
	Indutivamente
HCL	Ácido clorídrico
HNO_3	Ácido Nítrico
H_2O	Água

$H_2PO_4^-$	Íon dihidrogenofosfato
JCPDS	Banco de Dados da “Joint Committee for Powder Diffraction Standards”
K	Potássio
MEV	Microscopia eletrônica por Varredura
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
$NADH^+ H^+$	Forma reduzida da Nicotinamida
NADP	Adenina Dinucleotídio
	Nicotinamida adenina dinucleótido fosfato
O_2	Gás Oxigênio
O	Oxigênio
O^{2-}	Óxido
OH^-	Hidróxido
P	Fósforo
pH	Potencial hidrogeniônico
P_i	Fósforo inorgânico
PO_4^{3-}	Íon ortofosfato
RNA	Ácido ribonucléico
SiO_2	Quartzo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 OBJETIVO	29
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
3.1 MINÉRIO DE FERRO.....	31
3.1.1 Goethita	34
3.1.2 Hematita	35
3.2 FÓSFORO E FOSFATO.....	35
3.3 HIDROMETALURGIA E BIOHIDROMETALURGIA.....	41
3.4 A INFLUÊNCIA DO FÓSFORO NAS PROPRIEDADES DO AÇO	44
3.5 MICRORGANISMOS SOLUBILIZADORES DE FÓSFORO	45
3.5.1 Modelo do mecanismo de lixiviação	48
3.5.2 Fatores que afetam a Biolixiviação.....	51
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
4.1 MINÉRIO	53
4.1.1 Distribuição de tamanho de partículas	53
4.1.2 Análise Química.....	53
4.1.2.1 Fluorescência de Raios X.....	53
4.1.3 Análise de fase mineralógica	54
4.1.3.1 Difração de Raios X	54
4.1.3.2 Análise de fosfato incorporado na amostra A62	54
4.1.4 Análise Térmica.....	54
4.1.4.1 Calcinação do Minério	55
4.2 CRESCIMENTO DO MICRORGANISMO	55
4.3 INOCULAÇÃO DO FUNGO EM MEIO DE CULTURA LÍQUIDO CONTENDO MINÉRIO DE FERRO	56
4.4 MEDIÇÃO DE PH.....	57
4.5 ANÁLISE NO HG-ICP OES	58
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
5.1 MINÉRIO	61
5.1.1 Distribuição de tamanho de partícula	61
5.1.2 Análise Química.....	61
5.1.2.1 Fluorescência de raios X (FRX).....	61
5.1.3 Análise das Fases Mineralógicas.....	63
5.1.3.1 Difração de Raios X	63
5.1.3.2 Análise de fosfato incorporado na amostra A62212.....	64
5.1.3 Calcinação do minério	64
5.2 PH E MOBILIZAÇÃO DE FOSFATO (%).....	66

5.2.1 pH.....	66
5.2.2 Resultados análise do ICP OES.....	70
5.2.3 Cálculo do percentual de fosfato mobilizado no minério.....	74
6 CONCLUSÃO.....	85
7 REFERENCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

As reservas mundiais de minério de ferro totalizam 170 bilhões de toneladas, e o Brasil representa 13,6% dessas reservas. O Brasil foi o terceiro maior produtor mundial em 2013, atingindo 386,3 milhões de toneladas. (SUMÁRIO MINERAL, 2014).

Os principais estados brasileiros detentores das reservas de minério de ferro são: Minas Gerais (72,5% das reservas e teor médio de 46,3% de Fe), Mato Grosso do Sul (13,1% e teor médio de 55,3%) e Pará (10,7% e teor médio de 64,8%) (SUMÁRIO MINERAL, 2014). Essas reservas com valores consideráveis de ferro (em média 55%) estão se esgotando e reservas com baixo teor de ferro e com contaminantes têm sido exploradas.

O minero de ferro utilizado neste trabalho é proveniente da empresa SAMARCO, uma empresa brasileira de mineração, controlada por dois acionistas: BHP Billiton Brasil Ltda e Vale S. A., localizada na cidade de Germano, Minas Gerais.

Os minérios de ferro apresentam diversos contaminantes, entre eles o fósforo, que é um elemento bastante nocivo para o aço, pois torna o material frágil, com baixa resistência ao choque e baixa tenacidade (fragilidade a frio). (CHIAVERINI, 2008).

Nos mercados internacionais de comércio de ferro, a exigência é de minérios com baixo teor de fósforo devido aos efeitos prejudiciais ocasionados por esta substância sobre o aço e outros materiais obtidos a partir do ferro (CHENG, 1999).

O processo de lixiviação ácida pode ser utilizado na remoção de fósforo do minério de ferro, mas é um processo que necessita de cuidados, pois pode ser prejudicial ao meio ambiente e os preços dos minérios de ferro tornam este processo inviável economicamente. Levando em consideração estes fatores, faz-se a exploração nas jazidas com baixo teor de contaminantes, como o fósforo. (CHENG, 1999; KOKAL et al, 2003).

Pesquisas estão sendo realizadas na remoção de fósforo do minério de ferro e um dos processos é conhecido como hidrometalurgia (KOKAL et al., 2003). Este processo consiste na remoção do metal-ganga do metal-minério, através de reações de dissolução em meio aquoso. (BRANDL, 2001.)

Dentre os processos hidrometalúrgicos, a biolixiviação ou lixiviação utilizando microrganismos tem sido explorada na remoção de contaminantes de minérios. Neste processo os microrganismos produzem através do seu metabolismo subprodutos que atacam as

gangas contidas nos minérios, dissolvendo-as e removendo estes rejeitos. (JAIN E SHARMA, 2004).

Para remoção de fósforo presente nos minérios, a biohidrometalurgia é uma opção, pois em ambientes limitados de nutrientes, os microrganismos são capazes de mobilizar o fósforo contido nos minerais. O fósforo é um nutriente importante para os microrganismos e sob condições de jejum esses utilizam o fósforo presente nos minerais. (BANFIELD et al, 1999;. NAUTIYAL, 1999, apud DELVASTO et al, 2009).

A biolixiviação é um processo extrativo, que pela ação dos microrganismos produz ácidos orgânicos, polímeros e enzimas, e as vantagens são o baixo consumo de energia, de reagente e a obtenção de produtos com valor agregado.

Vários autores citam o fungo *Aspergillus niger* como produtor de ácidos orgânicos (NAHAS, 2008, SILVA FILHO E VIDOR, 2000, DELVASTO, 2005). Há a produção de ácido cítrico e ácido glucônico, decorrente do bloqueio no ciclo de Krebs, na ausência de fósforo inorgânico. Esses ácidos são responsáveis pela lixiviação do fósforo no minério de ferro, fazendo com que esse nutriente seja utilizado pelos microrganismos para formação de ATP.

Nesta pesquisa foi utilizado o fungo *Aspergillus niger* CCT 4157, responsável pela produção de ácido glucônico. Esse fungo foi inoculado durante períodos de 15, 30 e 45 dias em um meio de cultura líquido contendo glicose como fonte de carbono e sem a presença de fósforo, forçando esse microrganismo a utilizar o fósforo contido no minério como nutriente.

O processo de extração do cobre por microrganismos, conhecido como biolixiviação, foi descrito pela primeira vez em 162 a. C., na mina Rio Tinto, no sul da Espanha, sendo aceito somente em 1752. (DRESHER, 2004 apud GIESE, 2014). Atualmente, esse processo é utilizado em cerca de 20 minas no mundo, em países como Chile, Peru, Austrália, EUA, China, dentre outros para recuperação de cobre, ouro, urânio e zinco. (ARAUJO, 2014).

Além de ser usado na mineração, este processo pode ser aplicado na solubilização de metais em lodo de esgoto e como método de reciclagem de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos para recuperação de metais presentes em circuitos impressos. (ARAUJO, 2014).

Este trabalho tem como finalidade demonstrar que a biolixiviação também pode ser utilizada na remoção de fósforo em minérios de ferro. Pesquisas constataram que microrganismos ácido-produtores como

fungos filamentosos e bactérias ferro-oxidantes são adequados para este processo. (PARKS ET AL, 1990).

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Diminuir a concentração de fósforo no minério de ferro, utilizando o processo de biolixiviação com o *Aspergillus Niger*.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização físico-química do minério A62.
- Determinar através da análise térmica a temperatura ótima de calcinação do minério de ferro.
- Verificar o comportamento dos microrganismos inoculados juntamente com o minério de ferro, acompanhando a acidificação do meio.
- Verificar a significância estatística dos resultados obtidos para a redução do percentual de fósforo no minério de ferro e do pH do meio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MINÉRIO DE FERRO

Minério é toda rocha que contém um mineral ou mistura de minerais da qual se obtém uma ou mais substâncias de importância econômica (depende da concentração e da viabilidade da extração da substância de interesse). Mineral é todo corpo inorgânico de composição química e de propriedades físicas definidas, encontrado na crosta terrestre. Nos minérios existem dois tipos de minerais, o mineral de minério, que apresenta valor econômico e o mineral rejeito ou ganga que não é economicamente aproveitável. (DA LUZ et al, 2004)

Os aglomerados de minérios são muito diversificados, existem regiões mais ricas em um determinado tipo de minério do que outras (GAUTO; ROSA, 2013). A maioria dos minerais contém metais em sua composição química. O metal ferro na natureza não se encontra no estado puro, mas sim em combinações químicas com outros elementos formando as rochas. Essas combinações químicas contendo ferro são misturadas com as “gangas”, compostas de silício, alumínio e magnésio (REMY; GAY; GONTHIER, 2002).

O ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre. Liga-se aos íons oxigênio (O^{2-}) formando os óxidos e também as hidroxilas (OH) formando os hidróxidos, apresentando-se sob a forma de cristais. O grau de ordenação das estruturas e o tamanho desses cristais dependem das condições em que foram formados. Como os ânions são maiores que os cátions, o arranjo dos ânions é quem determina a estrutura cristalina a ser formada. (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996, apud COUTO, 2009).

Os estados de valência na qual se encontra o ferro são Fe^{2+} (ferroso) e Fe^{3+} (férrico). Os óxidos de ferro são compostos de empacotamento fechado com os íons O^{2-} e Fe preenchendo os interstícios. Os óxidos de ferro são encontrados tanto em arranjos hexagonais (hcp), como hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) e goethita ($\alpha-FeO.OH$) e arranjos cúbicos (ccp), como maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$) e lepidocrocita ($\gamma-FeO.OH$) (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996, apud COUTO, 2009).

No Brasil, os minérios de ferro são formados principalmente por hematitas (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), goethita ($FeO.OH$) e alguns minerais de ganga do grupo dos silicatos, principalmente quartzo. A tabela 1 mostra algumas características dos principais óxidos de ferro (ALMEIDA, 2013).

Tabela 1 – Principais características dos óxidos e hidróxidos de ferro:

Nome	Hematita	Magnetita	Goethita
Fórmula Química	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO.OH
Densidade	4,9 a 5,3 g/cm ³	5,18 g/cm ³	
Densidade do cristal	5,26 g/cm ³	5,18 g/cm ³	4,37 g/cm ³
Dureza	5,5 a 5,6	6,0	5,0 a 5,5
Cor	Castanho avermelhada a preto	Preto	Castanho amarelado a acastanho escuro
Brilho	Metálico	Metálico	Adamantino a opaco
Traço	Vermelho acastanhado	Preto	Castanho amarelado
Composição	70,0% Fe e 30,0% O	72,4% Fe e 27,6% O	62,9% Fe, 27,0% O e 10,1% H ₂ O

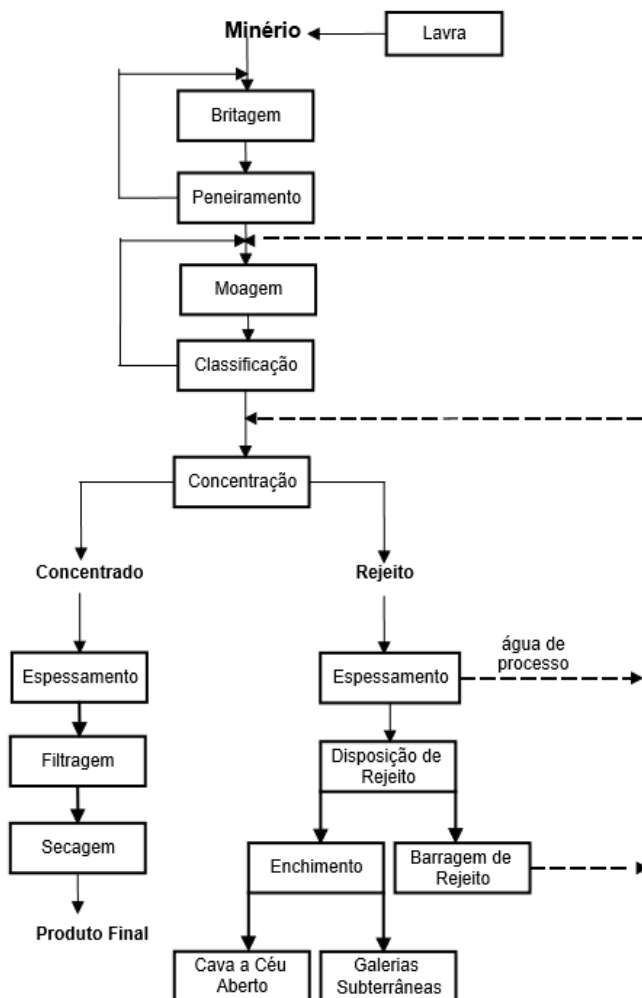
Fonte: Adaptado Santana, 2012.

A predominância é dos minérios hematíticos, composta por hematita e martita. Esses minerais diferem entre si pela sua composição, estrutura cristalina e estado de valência do ferro. (SANTOS, 2005, apud NUNES, 2009).

Minério concentrado é aquele que apresenta uma única espécie mineralógica, ou seja, a maior parte da ganga é removida. As operações de concentração, na maioria das vezes, são realizadas a úmido, sendo necessário no final do processo a eliminação de boa parte da água do concentrado. (DA LUZ et al, 2004).

As operações unitárias utilizadas no tratamento de minério são apresentadas na figura 1:

Figura 1: Fluxograma do tratamento de minério:



Fonte: Adaptado de DA LUZ, et al, 2004.

Os minérios ricos em ferro (concentrados) são processados em circuitos de fragmentação (britagem e moagem), peneiramento e classificação por tamanho (processo a úmido) e desaguamento (espassamento e filtragem). Nas operações de classificação a úmido e desaguamento há a remoção das lamas argilosas, onde se concentram as

impurezas como fósforo e alumina (COELHO, 1984; SILVA e VALADARES, 1988).

Os minérios que possuem baixos teores de ferro necessitam de etapas de concentração para adequá-los as especificações exigidas pelo mercado. Os métodos utilizados são os de concentração gravítica, de concentração magnética e concentração por flotação. (SANTANA, 2012). Os métodos gravíticos, após britagem e classificação por tamanho, são utilizados quando os grãos são mais grossos. Quando a faixa granulométrica é mais fina, o que ocorre nos minérios de ferro itabiríticos, os métodos utilizados de concentração são separação magnética de alta intensidade a úmido e flotação catiônica reversa, sendo este último considerado uma operação de baixo custo. (SANTOS, 2002)

O ferro é o elemento mais empregado nas ligas metálicas, devido por ser um metal de fácil processamento e ligar-se a outros elementos metálicos e não metálicos, como o carbono. Desta forma, faz parte de uma ampla variedade de aços, material utilizado na indústria moderna. O valor comercial do minério depende do teor de ferro contido no minério e da composição química. (COUTO, 2009).

3.1.1 Goethita

A goethita é um mineral do sistema ortorrômbico, classe bipiramidal. É um dos minerais mais comuns, sendo formado sob condições oxidantes como produto de intemperismo de minerais com ferro, tais como siderita, magnetita, pirita e outros. Em algumas localidades constitui um importante minério de ferro. (KLEIN E DUTROW, 2012, p. 419). Além da fórmula FeO.OH , pode conter quantidades variáveis de água adsorvida, Al_2O_3 , CaO , BaO e SiO_2 . Em sua composição tem-se 62,9% de Fe, 27% O, 10% H_2O e 1% Mn (podendo conter até 5%) (RESENDE, 2009).

As características deste mineral são cor amarela até marrom, não apresenta caráter magnético, possui pouca consistência e apresenta textura porosa, brilho adamantino e opaco (DETLEF, 1986, apud COUTO, 2009).

Com aquecimento em temperaturas entre 250 e 350°C, a goethita se transforma em hematita (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989, apud COUTO, 2009).

3.1.2 Hematita

De todos os minérios de ferro é o mais abundante e importante. Ocorre como produto de sublimação em conexão com as atividades vulcânicas, em depósitos metamórficos de contato e, como mineral acessório, nas rochas ígneas feldspáticas, tais como o granito (DANA, 1978, apud COUTO, 2009). Cristaliza-se no sistema hexagonal, classe escalenoédrica-hexagonal (RESENDE, 2009)

Apresenta cor vermelha viva, sua fórmula Fe_2O_3 contém entre 60 a 70% de ferro, sendo o restante O, podendo conter titânio e muitas poucas impurezas (REMY e GONTHIER, 2002, p.27). Seu brilho é metálico azul do aço, comumente variando de embaçado, nos cristais, a opaco nas variedades terrosas (DANA, 1981; RAMDOHR, 1980 apud RESENDE 2009).

A substituição isomórfica de Al^{3+} por Fe^{3+} é um fenômeno natural comum na goethita e hematita, sendo mais frequente em goethitas de clima tropical (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989; CORNELL e SCHWERTMANN, 1996, apud COUTO, 2009).

3.2 FÓSFORO E FOSFATO

O fósforo ocorre naturalmente como fosfato, reagindo com diversos compostos importantes. É um macroelemento não metálico, não encontrado livre na natureza, de grande importância para as plantas e outras formas de vida, pois está envolvido em muitas reações bioquímicas importantes, como na composição de biomoléculas como ácidos nucleicos (DNA, RNA e outros), regulador de diversas vias metabólicas, papel relevante como constituinte das membranas celulares, fosfolipídios e nucleotídeos (armazena e transporta energia na forma de fosfato de adenosina - ATP e outros). (NUNES, 2009; NAHAS, 2008).

“O fósforo existe inicialmente como íon fosfato (PO_4^{3-}) e sofre pequenas modificações em seu estado de oxidação. O ciclo do fósforo, ao contrário, envolve mudanças de forma solúveis para insolúveis e de fosfato orgânico para inorgânico, frequentemente em relação ao pH. Por exemplo, o fosfato nas rochas pode ser solubilizado pelo ácido produzido por bactérias como o *Thiobacillus*. (TORTORA, FUNKE E CASE, 2012, p.774)”.

A disponibilidade do fósforo para o meio ambiente está relacionada com a atividade dos microrganismos, sendo que no final do seu ciclo esses microrganismos devolvem o fósforo para o solo onde, no período de estações chuvosas, uma parte desse fósforo entra em solução juntamente com o ferro (Fe^{+2}), filtrando através da formação ferrífera. A saturação relativa dessa solução promove a cristalização (no caso da goethita) em poros, fraturas, diaclases, etc. Como de modo geral a formação ferrífera é pobre em cátions livres (metais alcalinos e alcalino-terrosos), o fósforo tem poucas chances de sintetizar um fosfato, permanecendo então como uma fase possivelmente aniônica adsorvida na microporosidade da goethita (COELHO, 1999, apud COUTO, 2009).

O fósforo existente no solo encontra-se na forma orgânica e inorgânica. Na fração inorgânica, os íons fosfatos dissolvidos nos solos minerais sofrem várias reações que removem os íons da solução do solo e produzem compostos que contenham fósforo, mas de solubilidade baixa. Essas reações referem-se à fixação e retenção de fósforo. Retenção de fósforo inclui tanto a precipitação como as reações de fixação, que ocorre por adsorção e oclusão das partículas sólidas, ou por precipitação, quando se formam os fosfatos insolúveis. A adsorção e oclusão ocorrem principalmente em solos ácidos e se constituem, de modo geral, nas primeiras formas de retenção. A adsorção é um processo rápido, onde o fosfato fica adsorvido à superfície dos óxidos de ferro e alumínio e aos colóides do solo. A oclusão, um pouco mais lenta, é a penetração difusiva do fosfato no corpo das partículas coloidais, sendo considerada uma substituição isomórfica onde os fosfatos ocupam os locais deixados por partículas de sílica. (MALA VOLTA, 1976, apud NARLOCH, 2002; BRADY E WEIL, 2012).

A adsorção de fósforo é o fenômeno no qual formas solúveis de fósforo se tornam menos solúveis ao entrarem em contato com a fase sólida do solo, ou seja, o fósforo na forma solúvel reage com cálcio (Ca^{2+}), ferro (Fe^{2+}) e alumínio (Al^{3+}), formando complexos de alta insolubilidade conduzindo à precipitação do fósforo disponível (GYANESHWAR et al., 2002; REICHARDT; TIMM, 2004, apud DALCIN, 2008).

Com o tempo, a precipitação adicional de oxi-hidróxidos de ferro ou de alumínio pode ocultar o fosfato no interior da partícula de óxido (BRADY E WEIL, 2012). A precipitação, ao contrário das outras formas de retenção, é o processo que origina os compostos mais estáveis, quando os ortofosfatos reagem, por afinidade, com os cátions do solo, formando fosfatos insolúveis. Nos solos ácidos, são formados fosfatos de ferro e alumínio. Nos neutros, são formados fosfatos de

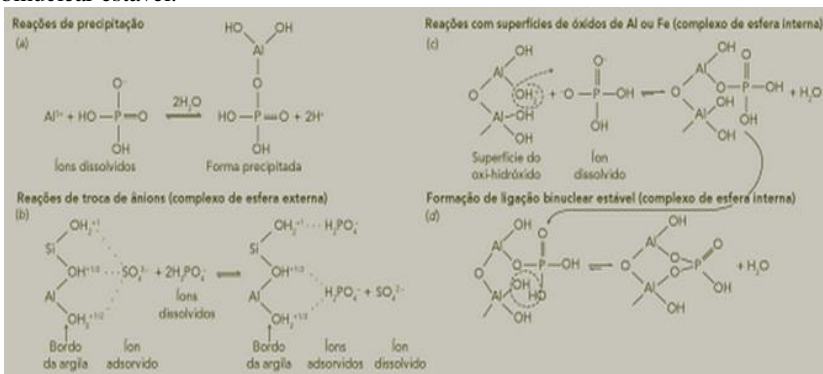
cálcio parcialmente solúveis, e nos solos calcários e alcalinos, formam-se os fosfatos insolúveis de cálcio (FASSBENDER, 1977, apud NARLOCH, 2002).

Essas reações dos íons fosfatos estão relacionadas com o pH. Em solos ácidos, as reações envolvem principalmente Al, Fe ou Mn. Em solos alcalinos e calcários, envolvem principalmente a precipitação na forma de minerais de fosfato de cálcio ou a adsorção às impurezas de ferro pela superfície dos carbonatos e das argilas. Em pH moderados, há a adsorção nas bordas dos cristais de caulinita ou nas camadas envoltórias de óxido de ferro (BRADY E WEIL, 2012).

A reação mais simples de fixação do fósforo é a dos íons H_2PO_4^- com os íons dissolvidos de Fe^{3+} , Al^{3+} e Mn^{3+} formando precipitados insolúveis na forma de hidroxifosfatos. Em solos ácidos, essa fixação de fósforo ocorre quando os íons H_2PO_4^- reagem ou são adsorvidos às superfícies dos óxidos insolúveis de ferro, alumínio e manganês (como gibsite $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ e goethita $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ e as argilas silicatas do tipo 1:1). Esses oxi-hidróxido ocorrem na forma de partículas cristalinas e não cristalinas que formam revestimentos entre as superfícies externas e as existentes entre as camadas das partículas de argila (BRADY E WEIL, 2012);

Os mecanismos de reação dos íons H_2PO_4^- não foram totalmente identificados, mas esses reagem com as superfícies de ferro e alumínio de várias maneiras, com diferentes graus de fixação do fósforo, como mostra a figura 2:

Figura 2: Modo com o íons fosfato são removidos da solução do solo e fixados por reações com o ferro e alumínio, em vários oxi-hidróxidos. Os fosfatos de Al, Fe e Mn recém-precipitados (a) são relativamente solúveis, embora com o tempo se tornem cada vez mais insolúveis. (b) o fosfato é reversivelmente adsorvido por troca aniônica. (c) um íon fosfato substitui um grupo –OH₂ ou –OH na estrutura superficial de minerais de oxi-hidróxidos de Al ou Fe. (d) o fosfato posteriormente penetra na superfície mineral, formando uma ponte binuclear estável.



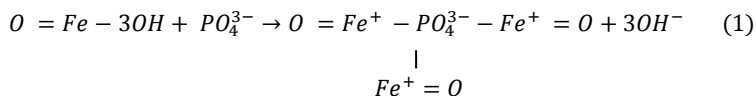
Fonte: Adaptado de BRADY E WEIL, 2012.

A adsorção de fósforo pela goethita e hematita foi estudada por vários autores. Segundo TORRENT et al (1992), a adsorção de fósforo pela goethita é simples e ocorre principalmente com a face cristalina 110 que se mostra dominante em cristais naturais ou sintéticos. Análise de microscopia eletrônica de transmissão foi importante para esta conclusão. Para BARRON et al, 1988 e TORRENT et al, 1994, a adsorção de fósforo na hematita está associada não somente á área superficial das partículas (superfície específica), mas com o formato destas, isto é, a capacidade de adsorção de fósforo na hematita é diminuída quando a razão diâmetro/espessura das partículas aumenta. Ocorre nas faces não basais do mineral. A goethita possui maior adsorção de fosfato por unidade de área quando comparada a hematita, por ter maior afinidade com o fosfato (BIGHAM et al., 1978; KARIM & ADAMS, 1984; FONTES & WEED, 1996 apud VILAR et al, 2010).

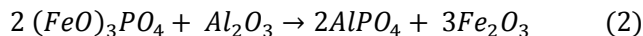
Várias teorias têm sido propostas para explicar a existência de fósforo na goethita. Segundo GRAHAM (1973), o fósforo no minério de ferro pode estar associado à goethita (FeOOH), sob a forma de solução sólida. Para DUKINO (1997) esta teoria não é válida visto que, uma solução sólida intersticial é provável apenas se o cátion é substituído por um tamanho semelhante ou menor do que o cátion ligado a rede e sua

carga é a mesma. O tamanho e a valência do fósforo não são adequados para a sua existência em solução sólida com goethita, e considera-se improvável que o fósforo elementar exista em solução sólida com a goethita.

Um mecanismo aceito por DUKINO (1997) e proposto por MORRIS E BARBOUR (1973) envolve a adsorção superficial. Antes da desidratação do hidrato de ferro da goethita, um grupo hidroxila da superfície é substituído por um ligante de fosfato, como mostrado na equação 1:



Essa teoria é considerada ser uma explicação provável a existência de fósforo na goethita. Além disso, esta teoria pode ser usada para explicar a desfosforização. Aquecimento do minério de ferro faz com que a goethita se desidrate a hematita, liberando o fósforo num composto solúvel em ácido, por exemplo, a fosfato de alumínio como mostra a equação 2:



Análises químicas do minério indicam que vários compostos fosfatos são solúveis em ácidos, incluindo o fosfato de alumínio, fosfato de manganês e fosfato de magnésio (CHENG, et al, 1999).

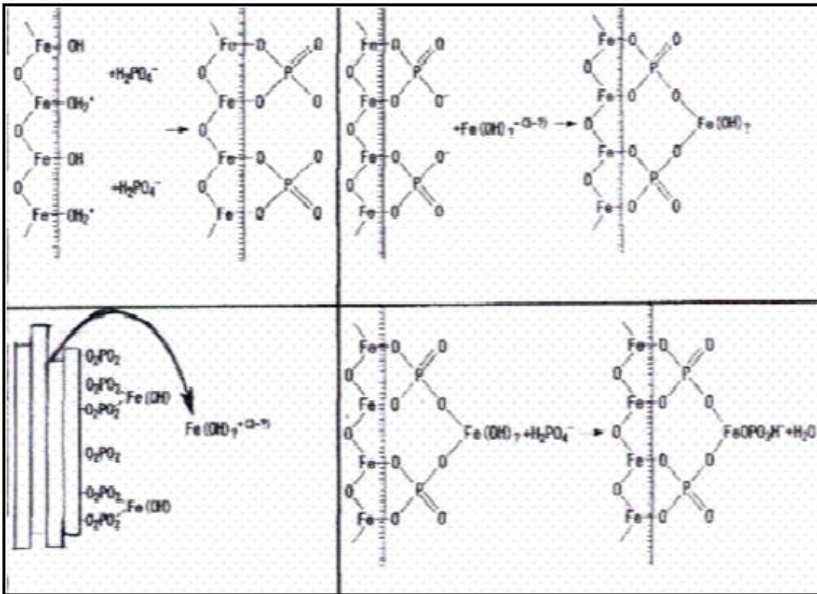
O processo de desfosforização está relacionado com a adsorção superficial da goethita, onde através do aquecimento do minério de ferro na presença de ácido sulfúrico causa a desidratação da goethita liberando o fósforo na forma ácida solúvel, sendo possível reduzir o teor de fósforo em até 65% (CHENG et al, 1999, apud COUTO, 2009).

As etapas de interação entre o fosfato e a goethita citados por LER e STANFORTH, 2003 estão relacionadas com a adsorção ternária/precipitação superficial e a formação de um complexo superficial:

- A chegada do fosfato forma um complexo monodentado ou bidentado com as hidroxilas na superfície da goethita;
- O fosfato adsorvido age como um sítio de sorção para ferro dissolvido, formando um complexo ternário e reduzindo a concentração de ferro em solução;

- A goethita é dissolvida para então fornecer o íon ferro em solução, que pode assim adsorver fosfato em sua superfície. Tem sido mostrado que ânions adsorvidos podem formar complexos ternários com metais em solução;
- O ferro adsorvido age como um sítio de sorção par ao fósforo e o processo continua (COUTO, 2009)

Figura 3: Esquema do processo de precipitação de fósforo.



Fonte: Adaptado de LER e STANFORTH, 2003, apud COUTO, 2009.

Através de análises em infravermelho, verificou-se a formação de um complexo binuclear em que o fosfato é substituído em dois grupos – OH que foram coordenados separadamente com dois íons férricos (PARFITT et al, 1975). MARTIN e SMART (1987) usando espectroscopia de raios-X por fotoelétron em goethita fosfática obtiveram a mesma conclusão (CHENG ET AL, 1999, apud COUTO, 2009).

Fosfatos de ferro são mais raros na natureza que os fosfatos de alumínio, pois a reação do íon fosfato com hidróxidos de ferro são mais lentas e ocorrem somente na ausência de material argiloso ou em condições muito redutoras (TOLEDO, 1999, apud, NUNES, 2009). Os

óxidos de ferro podem apresentar sítios de sorção para compostos com alta afinidade pela superfície do óxido de ferro como é o caso de muitos metais traços, sílica e fósforo (KROM e BERNER, 1980, apud COUTO, 2009).

Como mencionado, a forma na qual o fósforo se encontra nos minérios de ferro, e também o elemento alumínio, ainda não é bem conhecida, mas com base em resultados encontrados para amostras sintéticas de goethita e hematita pode-se inferir que o fósforo, provavelmente na forma de fosfato, se encontra adsorvido na superfície das partículas, ocluído nos microporos, inserido na estrutura cristalográfica ou como mineral fosfatado (TORRENT, 1992; COLOMBO, 1994, GÁLVEZ, 1999, apud COUTO, 2009).

Ele pode ser incorporado quer na rede cristalina do óxido de ferro ou em minerais de ganga (DUKINO, et al, 2000), sendo prejudicial ao aço. Por esse motivo, os minérios com baixos teores de fósforo são extraídos (menos de 0,08% em peso) deixando muitas minas enriquecidas com minérios de ferro com alto teor de fósforo (CHENG et al, 1999, DUKINO et al, 2000, CHIME et al, 2011).

O fósforo orgânico do solo é proveniente de resíduos vegetais e animais e está presente principalmente na forma de fosfato de inositol (fitatos), nos fosfolípidios e nos ácidos nucleicos (ALEXANDER, 1980; TSAI; ROSSETTO, 1992). Os microrganismos decompõem esses resíduos através da produção das enzimas fosfatases (responsáveis pela mineralização do fósforo orgânico) e retém temporariamente parte do P em suas células (P da biomassa microbiana), mas acabam liberando parte deste por intermédio da mineralização. O fósforo se associa a matéria orgânica do solo, onde é posteriormente liberado. Essas formas orgânicas também são mineralizadas lentamente, liberando íons fosfatos. As principais enzimas fosfatases são as fitases, as nucleases e as fosfolipases (NAHAS; ASSIS, 1992; GYANESHWAR et al., 2002, apud DALCIN, 2008; BRADY E WEIL, 2012).

3.3 HIDROMETALURGIA E BIOHIDROMETALURGIA

Os métodos de extração alternativos utilizados na metalurgia são os processos hidrometalúrgicos ou de lixiviação de metais, onde este se baseia na solubilidade de metais, por soluções aquosas contendo ácidos (como ácido sulfúrico), bases (como hidróxido de sódio) e agentes complexantes (como cianeto de sódio), por meio de reações químicas e bioquímicas em condições variadas de temperatura e pressão, ou seja, é

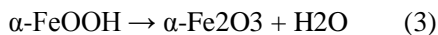
a dissolução de um metal ou mineral em um líquido (MARSDEN et al, 1992 apud LIMA, 2006). A hidrometalurgia é definida como o tratamento de materiais contendo metais por processo úmido ou a extração e recuperação de metais a partir de seus minérios por processo nos quais soluções aquosas desempenham um papel predominante (BRANDL, 2001).

Dois rotas têm sido tradicionalmente propostas para a desfosforação do minério de ferro: rotas físicas e hidrometalúrgicas. A escolha de um ou outro processo dependerá fortemente das características do minério bem como o grau e o tipo de associação entre o mineral ferro e o fósforo:

- Quando o fósforo está presente como um produto da mineralização primária (são herdados do material originário, mantém-se praticamente inalterado na sua composição), a desfosforação pode ser alcançada através de uma combinação de processos físicos, como libertação mecânica e flotação.
- Quando os minérios de ferro são compostos por minerais secundários (produzidos por intemperismo das rochas primárias), exibem uma relação íntima entre P e óxidos de Fe, para este tipo de minério a via hidrometalúrgica tem sido utilizada (DELVASTO, 2005).

A distribuição do fósforo ao longo dos cristais da goethita impede a utilização das técnicas de separação física e requer a utilização de técnicas químicas de separação (processo hidrometalúrgico) (GOODEN et al, 1979). O processo de flotação de espuma convencional para remoção de fósforo acaba não sendo adequado para este tipo de minério devido o fósforo não estar associado à ganga, mas estar em ligação com o ferro (ANYAKWO; OBOT, 2010).

O fósforo é menos solúvel na goethita do que na hematita. A goethita pode ser convertida em hematita por desidroxilação térmica (perda de OH), o que fará com que o minério seja mais receptível a lixiviação. A conversão de goethita para hematita é facilitada pela rede de ânions compartilhada pelos dois minerais. Essa rede permanece mais ou menos intacta, enquanto a água é expulsa e os cátions rearranjados, conforme equação 3:



Três células unitárias de goethita formam uma célula unitária de hematita. Com a calcinação, há um aumento no custo do processo (CHENG et al, 1999; LEONEL, 2011).

Processamento hidrometalúrgico de minérios de ferro tradicionais com alto teor de P, que compreendem uma combinação de tratamento de calor e lixiviação, resulta na remoção de fosfato entre 60 a 97% (DELVASTO, 2009). Este processo possui eficiência elevada, mas envolve consumo de energia, e a manipulação de substâncias altamente perigosas, sendo que o minério de ferro é um bem de preço baixo, de modo que o custo de desfosforação tradicional em plantas de processamento de minério de ferro não é sempre justificado, nem do ponto de vista econômico, nem ambiental (DELVASTO, 2005). A utilização de meios biohidrometalúrgicos para remoção de fosfato a partir de minério de ferro pode variar entre 1 a 79%, exigindo tempos de tratamento mais longos, variando de semanas a meses (DELVASTO, 2009).

A Biohidrometalurgia representa uma área interdisciplinar onde aspectos da microbiologia, geoquímica, biotecnologia, hidrometalurgia, mineralogia, geologia, engenharia química e engenharia de mineração são combinados. (BRANDL, 2001). Nesta área temos os processos de biolixiviação ou biomineração que é utilizado na extração de metais a partir de minerais com baixa concentração. No processo pirometalúrgico tradicional tem-se a extração do metal desejado e os resíduos consideráveis são processados através da Biohidrometalurgia, através da ação de microrganismos, devido ao seu baixo custo de operação (HUTCHINS et al., 1986; TORMA, 1986, ROSSI, 1990 apud TAKAMATSU, 1995). A Biohidrometalurgia é definida como:

“Processo de dissolução de rochas, concentrados produzidos por métodos minerais metalúrgicos ou componentes de produtos metalúrgicos, catalisado por microrganismos adequados” (ROSSI, 1990 apud TAKAMATSU, 1995, p. 18).

O processo de biolixiviação está sendo estudado por alguns autores para remoção de fósforo do minério de ferro utilizando microrganismos, como fungos e bactérias, porque muitos microrganismos em ambientes de nutrientes limitados são capazes de solubilizar o fósforo contido em minerais (BANFIELD ET AL, 1999; NAUTYAL, 1999 apud DELVASTO, 2008). Esse processo é influenciado por fatores ambientais, biológicos e físico-químicos, pois

tais parâmetros afetam a extração do metal (TORMA,1977; LUNDGREN e SILVER, 1980 apud LIMA, 2006).

A biolixiviação é realizada em condições suaves, normalmente sem a adição de produtos químicos tóxicos, pois os microrganismos produzem como consequência do seu metabolismo, substâncias químicas, ácidos orgânicos, polímeros e enzimas, sendo que esses produtos químicos atacam as gangas minerais contidas no minério, dissolvendo-as e produzindo assim a sua remoção seletiva (JAIN E SHARMA, 2004, apud CHIME, 2011).

As vantagens da Biohidrometalurgia são:

- Economia de insumos utilizados em um processo hidrometalúrgico convencional (ácidos e agentes oxidantes), pois a própria bactéria produz tais insumos a partir de substratos presentes no referido minério.
- Baixo requerimento de energia, se comparado a um processo pirometalúrgicos, e mesmo a um processo hidrometalúrgico em que se utilizam agitadores (lixiviação ácida agitada).
- Baixo investimento de capital inicial e baixo custo operacional, devido a simplicidade das instalações.
- Reduzida necessidade de mão de obra especializada na operação
- Não poluição atmosférica, pois não ocorre emissão de SO_2 como no processo pirometalúrgico (GARCIA E URENHA, 2001).

3.4 A INFLUÊNCIA DO FÓSFORO NAS PROPRIEDADES DO AÇO

Os elementos normalmente encontrados nos aços-carbonos, além do carbono que é considerado elemento liga, são impurezas como o fósforo, o enxofre, o manganês, o alumínio e o silício (CHIAVERINI, 2008). Esses elementos acabam reagindo entre si, ou com oxigênio e nitrogênio formando as inclusões não metálicas, que se formam na fase final de desoxidação dos aços.

As propriedades mecânicas dos aços-carbonos são afetadas pela composição química e microestrutura. Nos aços esfriados normalmente onde há total formação da austenita, o elemento predominante é o carbono. Quando misturado com elementos residuais, como fósforo, traz malefícios às propriedades do aço (CHIAVERINI, 2008).

Nos aços-liga, o limite máximo de fósforo é 0,04% e em alguns casos chega a 0,025%. O fósforo é considerado um material nocivo ao

aço, devido à fragilidade a frio que confere aos mesmos, sobretudo nos aços duros, de alto carbono. Por este motivo, as especificações são rigorosas a respeito dos teores máximos de fósforo nos diferentes tipos de aços.

O fósforo se dissolve na ferrita, endurecendo-a e aumentando o tamanho do grão do material, ocasionando a fragilidade a frio (baixa resistência ao choque e baixa tenacidade). Quanto mais alto for o teor de carbono no aço, mais séria essa influência. O fósforo é incompatível com o carbono e ele tende a expulsar o carbono da austenita, de modo que, quando no resfriamento, as áreas ricas em fósforo ficam praticamente constituídas somente de ferrita, com ausência quase que completa de perlita (CHIAVERINI, 2008).

Em aços estruturais o teor de carbono é baixo, contudo o risco do aço sofrer fragilidade a frio é minimizado e, nessas condições, o fósforo em quantidades acima de 0,12% traz benefícios ao aço como aumento da resistência a tração e a dureza dos aços, melhora a resistência a corrosão e a usinabilidade dos aços quando adicionado com o enxofre (CHIAVERINI, 2008).

É impossível produzir-se um aço totalmente isento de inclusões, sendo que as micro-inclusões são necessárias. As inclusões mais prejudiciais são as macro-inclusões. O importante é a identificação dessas inclusões sob os pontos de vista de composição, quantidade e dimensões e aperfeiçoar os processos de fabricação dos produtos siderúrgicos, de modo que elas afetem o menos possível (KIESSILING, 1969; CHIAVERINI, 2008, apud COUTO, 2009).

3.5 MICRORGANISMOS SOLUBILIZADORES DE FÓSFORO

Os microrganismos solubilizadores são encontrados em geral no solo, na superfície das sementes e em rochas e materiais oriundos de minas (DALCIN, 2008). A maioria desses microrganismos solubilizadores são heterotróficos (SILVA FILHO, 1998). O fósforo é um nutriente limitante para todas as formas de vida. Sob condições de jejum, os microrganismos podem utilizar fontes de fósforo a partir de minerais, tais como feldspatos e rochas fosfatadas. O fósforo contido nos minerais pode ser solubilizado biologicamente mais facilmente do que o fósforo não contido em minerais. A acumulação dessas evidências revela que a atividade microbiológica pode ser útil para remover o fósforo, a partir de minérios de ferro (DELVASTO, 2005).

Vários autores citam a produção de ácidos como principal mecanismo para solubilização de fosfato, estando relacionado com o

decréscimo do pH do meio (GYANESHWAR et al., 2002; NARLOCH, 2002, DALCIN, 2008, MARRA, 2012). Segundo DELVASTO et al, 2005 os fungos filamentosos produzem ácidos orgânicos e estes removem o fósforo a partir de minérios. BANFIELD et al, 1999 cita que a produção de ácidos orgânicos constitui uma estratégia de adaptação, através do qual bactérias e outros microrganismos extraem nutrientes limitantes (como P, K e Ca) a partir de matrizes de minerais insolúveis, por ataques químicos da estrutura cristalina dos minerais que contém nutrientes para esses microrganismos. Para BRANDL, 2001 no mecanismo de solubilização os microrganismos estão em contato com o minério de ferro contendo fosfato e esses microrganismos são capazes de mobilizar metais através da formação de ácidos orgânicos ou inorgânicos, reações de oxidação e redução e excreção de agentes de complexação. Ácido sulfúrico é o principal ácido inorgânico encontrado nos processos de lixiviação e vários ácidos orgânicos são formados pelas bactérias e fungos, resultante do metabolismo desses microrganismos.

Os microrganismos solubilizadores de fosfatos solubilizam diferentes formas inorgânicas de fosfatos (Ca-P, Al-P e Fe-P), aumentando o teor de fósforo na solução, que propicia melhor crescimento e maior rendimento das culturas (RALSTON E MCBRIDE, 1976; KUCEY, 1987; CHABOT ET AL., 1993 apud SILVA FILLHO E VIDOR, 2000). A maioria destes microrganismos solubiliza P ligado ao Ca que são encontrados em solos com pH próximos a neutralidade ou levemente alcalinos, sendo que a capacidade dos diferentes organismos de solubilizar fosfatos de Ca é influenciada pela fonte de carbono e nitrogênio no meio, pela capacidade de tamponamento do meio e da fase em que as culturas são amostradas. Poucos microrganismos conseguem solubilizar complexos de P-Al e P-Fe que são encontrados em solos ácidos, podendo ser ainda, eficientes na solubilização de fosfatos de rocha. Relata-se que os fungos são mais eficientes na solubilização de fosfatos de Fe e Al (GOMES et al, 2010).

Os fosfatos inorgânicos insolúveis como FePO_4 , AlPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ são solubilizados por ácidos produzidos pelo metabolismo dos microrganismos que diminuem o pH e também por agentes quelantes, substâncias (que podem ser ácidos orgânicos) produzidas pelos MSF que possuem afinidade pelos elementos Ca, Fe e Al formando uma estrutura complexa. (NARLOCH, 2002, DALCIN, 2008, BOLAN, et al, 1994, NAHAS, 1999, LIN et al, 2006). A quelação desses ácidos ocorre pela via oxigenada contendo os

grupos carboxílicos e hidroxilílicos (WHITELAW, 2000 apud MARRA, 2012).

Diferentes tipos de ácidos orgânicos são produzidos pelos microrganismos, tais como cítrico, oxálico, málico, fumárico, succínico, láctico, glicólico, glucônico, entre outros intermediários do metabolismo dos carboidratos (NARLOCH, 2002). Essa produção depende da espécie e também do ambiente onde esses microrganismos são encontrados. A solubilização de fósforo ligado a óxidos de ferro são mais eficazes pela produção de ácido cítrico, málico e oxálico (formado a partir do ácido oxaloacético) (JOHNSON E LOEPPERT, 2006 apud MARRA, 2012). Em alguns casos, a natureza do ácido orgânico demonstrou ser mais importante para a solubilização de fosfatos que a quantidade produzida pelo MSF (AGNIHOTRI, 1970 apud NARLOCH, 2002)

Sob condições de deficiência de fósforo inorgânico, os ácidos orgânicos são liberados no meio externo e, com o decréscimo do pH, há um aumento na solubilização de fosfatos, bloqueando o ciclo de Krebs. Caso contrário, grande parte da força redutora ($\text{NADH} + \text{H}^+$) produzida nessa via seria em vão, já que a produção de ATP na fosforilação oxidativa, também estaria inibida ou reduzida (EIRA, 1992; MARSCHNER, 1995). Nos solos ácidos há grande acúmulo de fosfatos de ferro, e a liberação de ácidos orgânicos pode ser estimulada pela indisponibilidade desses dois nutrientes, e pela maior concentração de prótons H^+ (NARLOCH, 2002).

Bactérias gram-negativas (como *Pseudomonas* e *Burkholderia cepacia*), que utilizam a via de Entner-Doudoroff como principal rota metabólicas de oxidação da glicose a ácido-glucônico, por ação da enzima glicose desidrogenase, solubilizam fosfato por meio deste ácido. O ácido glucônico é oxidado a ácido 2-cetoglucônico, pelas enzimas quinoprotéina glicose desidrogenase e gliconato desidrogenase, acidificando a região ao redor da célula (NARLOCH, 2002, ARBIETO, 2005). Fungos do gênero *Penicillium* também têm sido citados como produtores de ácido glucônico, mas as vias de produção do ácido ainda não foram esclarecidas (NARLOCH, 2002). Os prótons H^+ liberados na oxidação do ácido glucônico elevam a concentração de íons H^+ em solução acidificando o meio (LIN et al, 2006, apud MARRA, 2012).

Fungos como *Aspergillus niger* produzem ácido glucônico através da enzima glicose oxidase (GOD), responsável pela oxidação de um grupo hidroxila da molécula de glicose em um grupo carboxila do ácido glucônico (LOPES, 2011).

Vários autores demonstraram uma relação entre o decréscimo de pH e o fósforo solubilizado (ARORA & GAUR, 1979; ASEA, KUCEY,

STEWART, 1988; MIKANOVA & KUBÁT, 1994a; NAHAS, CENTURION, ASSIS, 1994). Outros citam que a produção de ácidos não é o único processo existente, visto que a relação pH e solubilização não foi linear (SPERBER, 1958a; AGNIHOTRI, 1970; LEYVAL & BERTHELIN, 1989; SALIH et al., 1989; GOMES, OLIVEIRA, SILVA FILHO, 1992, ILLMER & SCHINNER, 1992; NAUTIYAL et al., 2000, apud NARLOCH, 2002).

ILLMER & SCHINNER (1992), realizaram testes de solubilização de fosfatos *in vitro* e verificaram que a produção de ácido não é o único mecanismo para solubilização de fosfato citando outros dois como a acidificação do meio pela liberação de prótons H^+ do citoplasma para a superfície externa da membrana plasmática, em mecanismos de troca de cátions e a liberação de prótons H^+ a partir da cadeia respiratória que, na ausência de fósforo inorgânico, não seriam aproveitados para a ativação da ATPase na fosforilação oxidativa (SILVA FILHO, 1998; NARLOCH, 2002; MARRA, 2012).

Dependendo da fonte de nitrogênio utilizado no meio de cultura, esta pode prejudicar na solubilização dos microrganismos. A taxa de solubilização foi maior na presença de sais de amônio do que na presença de nitrato (ROSS; LUCKNER, 1984). Em alguns casos, no entanto, amônio pode levar a um decréscimo na solubilização de P (REYES et al., 1999a, b GOMES, 2012 EMBRAPA). As fontes de carbono como frutose, glicose, xilose, sacarose e amido favorecem a solubilização em relação à galactose e maltose (SILVA FILHO, 1998).

3.5.1 Modelo do mecanismo de lixiviação

Um modelo com dois mecanismos tem sido proposto por BRANDL o qual são envolvidos no processo de mobilização microbiana.

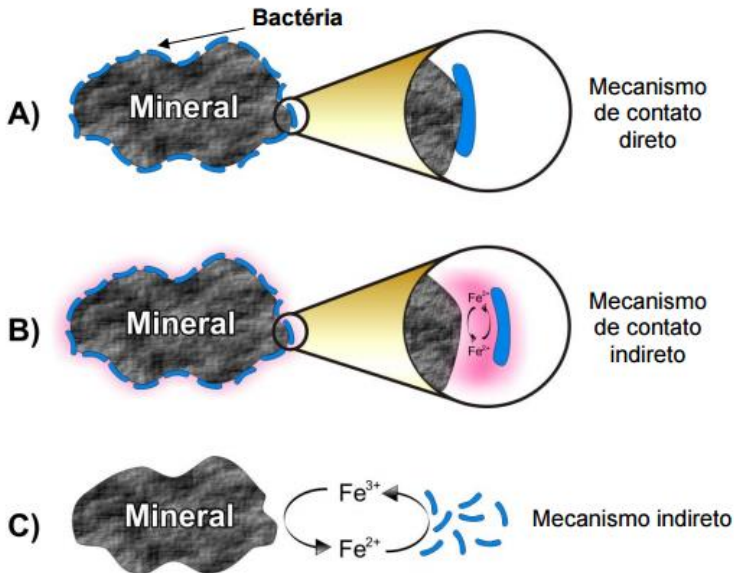
O primeiro mecanismo envolve a sorção física devido a forças eletrostáticas. Um pré-requisito para a adesão inicial da célula na superfície do minério de ferro é a formação de biofilme através da secreção de EPS (Substâncias extracelulares poliméricas) por microrganismos que colonizam essa superfície (LIMA, 2006; DELVASTO, 2009). 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 às células microbianas envoltórias conduzindo a interações eletrostáticas com a fase mineral. Dessa forma, é estabelecida uma atração eletrostática entre a célula microbiana e a superfície negativamente

carregada de alguns minerais. Devido ao pH baixo geralmente ocorre a lixiviação do meio. A interação micro-organismo/mineral mediada por EPS é denominado como mecanismo de contato indireto (OLIVEIRA, 2009; BRANDL, 2001).

No outro mecanismo, denominado mecanismo indireto, o mineral é oxidado quimicamente pelo íon férrico (Fe^{3+}) em solução. Durante a oxidação química do mineral, o íon férrico é reduzido a íon ferroso (Fe^{2+}). A função do micro-organismo, neste caso, é oxidar o íon ferroso a íon férrico, regenerando, desta forma, esse agente oxidante, que atua diretamente na oxidação do mineral (OLIVEIRA, 2009).

No segundo mecanismo, células têm de ser ligada a superfície do mineral e este é caracterizado pela sorção química, onde ligações químicas entre células e minerais pode ser estabelecida. A adsorção das células em suspensão pelas partículas ocorre dentro de minutos ou horas. Células aderem seletivamente à superfície do mineral, ocupando as irregularidades na superfície da estrutura. Há um ataque enzimático aos componentes do mineral susceptíveis de serem oxidados, como exemplo Fe^{2+} . Nesse mecanismo, o microrganismo extrai elétrons diretamente do mineral, que após passagens por subseqüentes reações bioquímicas, são transferidos ao oxigênio (acceptor final de elétrons). Na adição, metabólitos extracelulares (como ácidos orgânicos, etanolamina, aminoácidos, lipídios e fosfolipídios) são formados e excretados durante esta fase nas imediações do sítio de ligação (OLIVEIRA, 2009; BRANDL, 2001).

Figura 4: Mecanismos de interação micro-organismo/substrato propostos para a biolixiviação de minerais.



Fonte: Adaptado de Oliveira, 2009.

Brandl, 2001 propôs outro modelo de mecanismos para mobilização microbiana que não é dependente de uma diferenciação entre “direto” ou “indireto”:

- Células têm de ser ligadas ao mineral e o contato físico com a superfície é necessário;
- Excreção exopolimérica;
- Essas células exopoliméricas encapsuladas contêm compostos de íon férrico o qual são complexadas pelos resíduos de ácido glucônico;

Do ponto de vista bioquímico, os filamentos de fungos ou bactérias realizam três funções principais durante o processo de biodesfosforação: (1) Sentem o ambiente, a fim de encontrar fontes de nutrientes (ou seja, fósforo no minério); (2) Isentando metabólitos que podem ajudar a explorar as fontes de nutrientes e liberar elementos nutritivos (ácidos orgânicos que atacam as fases de fósforo no minério e liberta o fósforo de forma solúvel). (3) Levando os nutrientes solubilizados para o crescimento de bactérias e fungos. (BRANDL, 2001).

3.5.2 Fatores que afetam a Biolixiviação

A Biolixiviação do minério é influenciada por uma série de diferentes fatores. Fatores físico-químicos e microbiológicos podem afetar a eficiência do processo. As propriedades dos minerais que serão lixiviados são de suma importância para um melhor controle do processo.

A oxidação do metal mediada por microrganismos acidofílicos pode ser inibida por uma série de fatores, tais como compostos orgânicos, agentes ativos de superfície, solventes ou metais específicos. Determinados metais presentes no meio biolixiviado podem inibir o crescimento microbiano, reduzindo a eficiência da lixiviação (BRANDL, 2001).

A presença de CO₂ em fase aquosa, com concentração maior que 10 mg/L inibiu o crescimento de *T. ferroxidans* na pirita. A concentração ótima verificada foi de no máximo 7 mg/L (BRANDL, 2001). A presença de carbono orgânico também pode inibir o crescimento de alguns microrganismos autotróficos. O cultivo de *A. ferrooxidans* em meio solidificado com agar, pode inibir o seu crescimento, devido ao efeito inibitório dos açúcares, devendo-se utilizar agarose, a forma purificada desse polissacarídeo (OLIVEIRA, 2009).

Os microrganismos oxidantes de ferro e enxofre são aeróbios. Para que ocorra a biolixiviação, é fundamental a presença de oxigênio dissolvido na superfície do mineral, sendo a concentração de oxigênio dependente do substrato energético utilizado e da sua concentração. A disponibilidade de oxigênio em sistemas estáticos é restrita devido à baixa difusão do ar e à limitada superfície de lixívia a ele exposta (OLIVEIRA, 2009).

A temperatura influencia consideravelmente no processo de biolixiviação. A temperatura ótima para o crescimento de fungos, que são considerados mesofílicos, varia entre 20 a 30°C (TORTORA, 2012).

Os microrganismos envolvidos no processo de lixiviação são quimiotróficos e utilizam compostos químicos como nutrientes, tais como nitrogênio (N), fósforo (P) e outros elementos traços. Dependendo da composição da amostra mineral, as exigências nutritivas desses microrganismos podem ser supridas pelas impurezas presentes no minério (OLIVEIRA, 2009).

A taxa de oxidação microbiana depende da concentração de microrganismos presentes no sistema reacional. Quantidades pequenas

de microrganismos podem ser insuficientes na extração de fosfato. Deve-se levar em consideração a área superficial dos minerais para que o número de células seja condizente com os sítios de captação do mineral a ser oxidado (OLIVEIRA, 2009).

Reduzir o tamanho de partícula de uma determinada amostra mineral significa aumentar a área superficial específica. Convém ressaltar que o tamanho ótimo de partícula para qualquer processo de lixiviação é determinado pelos benefícios que podem ser obtidos a partir da aceleração do processo de extração do metal. Entretanto, devem ser levados em consideração os aspectos econômicos envolvidos no processo (OLIVEIRA, 2009).

Por serem acidofílicos, os microrganismos empregados no processo de biolixiviação, são dependentes do meio ácido para sua sobrevivência. O ajuste do pH é uma condição necessária para a solubilização dos compostos metálicos, principalmente com minérios que possuem ganga associada (OLIVEIRA, 2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MINÉRIO

As amostras utilizadas neste experimento são provenientes do minério de ferro especificado como A62, da empresa Samarco Mineração S/A, localizada na cidade de Mariana, MG. A amostra possui superfície específica de $2496 \text{ cm}^2/\text{g}$ e peso específico de 4240 g/cm^3 . Esses dados foram fornecidos pela empresa.

A amostra A62 apresentou 11,2% de umidade. Sendo assim, a amostra foi seca em estufa por 24 horas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Após a secagem, o minério foi caracterizado com distribuição do tamanho de partícula e análise química por Fluorescência de Raios-X e análise de fases mineralógicas por Difração de Raios-X e caracterização térmica por DSC-TG.

4.1.1 Distribuição de tamanho de partículas

A análise granulométrica consiste na separação das partículas por faixas de tamanhos. Para o minério A62 foi utilizado o método de peneiramento a úmido, utilizando peneiras correspondentes a Série de Tyler. Utilizaram-se peneiras mesh com malhas 42, 100, 270, 325 e 400. Segundo esta técnica, as aberturas das peneiras são dispostas de forma que as aberturas maiores fiquem por cima das menores. As peneiras utilizadas são de aço inoxidável de diâmetro de 8". A amostra utilizada para o peneiramento continha 100 gramas em massa.

4.1.2 Análise Química

A Análise química visa conhecer a distribuição dos elementos químicos da amostra, tanto dos elementos de interesse, quanto dos contaminantes. A análise química utilizada foi fluorescência de raios-X sendo realizada na Universidade de São Paulo (USP).

4.1.2.1 Fluorescência de Raios X

A espectroscopia por FRX é uma técnica de análise que determina quantitativamente e qualitativamente a concentração de elementos. É um método que consiste em analisar a constituição

química de sólidos e líquidos. Nesta técnica de análise a amostra é irradiada por um feixe intenso de raios X que causa a emissão de fluorescência. O espectro da fluorescência emitida é detectado utilizando um detector que faz a separação por energia dispersiva ou por comprimento de onda. Os elementos na amostra são identificados pelo comprimento de onda da fluorescência emitida e as concentrações pela intensidade desta radiação (GOMES, 2006). O equipamento utilizado nas análises do minério foi Espectrômetro, marca Philips modelo PW-2400 por dispersão de comprimento de onda. (WDXRF)

4.1.3 Análise de fase mineralógica

4.1.3.1 Difração de Raios X

A difração de raios X é uma técnica de caracterização que fornece informações importantes sobre a estrutura cristalina dos sólidos, onde cada espécie mineral cristalina tem um modelo de difração específico, além de ser muito útil no estudo de materiais amorfos. (PADILHA E FILHO, 2004).

O equipamento utilizado foi difratômetro de raios-X (marca Shimadzu, modelo XRD-6000), goniômetro theta-theta, radiação k- α com tubo de cobre de comprimento de onda (λ) de 1,5406 Å pertencente ao IDT/UNESC. O passo realizado nas análises foi de 2°/min. O range de medida foi de 3 a 80°, com 30 kV de voltagem e 30 mA de corrente elétrica.

4.1.3.2 Análise de fosfato incorporado na amostra A62

A medida de massa específica dos sólidos foi feita pela técnica de picnometria, que é uma forma rápida e simples de estimar a concentração do mineral de interesse. Esta técnica, que consiste em determinar a razão entre a massa e o volume envolvido pelo fluido que circunda o sólido, utilizou o minério de ferro A62 e etilenoglicol em vários estágios para comprovar se o fósforo está incorporado prioritariamente na goethita.

4.1.4 Análise Térmica

A Análise Térmica consiste em um grupo de técnicas termo analíticas nas quais uma propriedade física de uma amostra e/ou seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a

substância é submetida a um programa controlado de temperatura. (IONASHIRO, 2004).

Dentre as técnicas termo analíticas, as utilizadas na análise da amostra A62 foram calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG). A termogravimetria (TG) é uma técnica que acompanha a variação da massa da amostra em função da programação de temperatura. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é um método calorimétrico no qual são medidas as variações de entalpia da amostra (DENARI, 2012). O equipamento utilizado nas análises é da marca TA Instruments modelo SDT Q600, aplicando-se taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura máxima de 550°C.

4.1.4.1 Calcinação do Minério

Foram realizados previamente alguns testes exploratórios com o minério A62 passante em malha 400 mesh com o intuito de remover o fósforo do minério de ferro, utilizando microrganismos, com o processo de biolixiviação. Os resultados nestes testes não foram satisfatórios. Através de análises, observou-se que o fósforo está presente na goethita. Nestas condições, o processo de biolixiviação não é suficiente para remoção do fósforo no minério de ferro, fazendo-se necessário a calcinação da amostra A62, para conversão da goethita em hematita.

Segundo CHENG et al, 1999, o fósforo é menos solúvel na goethita em comparação com a hematita. A goethita pode ser convertida em hematita por desidroxilação térmica (perda de OH), o que fará com que o minério seja mais susceptível a lixiviação. O grau de conversão da goethita a hematita aumenta com a temperatura e tempo de aquecimento.

4.2 CRESCIMENTO DO MICRORGANISMO

Os microrganismos, como fungos e bactérias, produzem através do seu metabolismo ácidos orgânicos, na ausência de nutrientes como o fósforo. DELVASTO, 2005, relata em seu experimento que o fungo *Aspergillus niger* produz substâncias como ácido cítrico e ácido glucônico e estes têm sido utilizados com sucesso na lixiviação de minerais.

O fungo utilizado neste experimento foi o *Aspergillus niger* CCT4157, responsável pela produção de ácido cítrico e ácido glucônico. Este fungo é de origem comercial e preservado na forma liofilizada ou por congelamento a -80°C. Para reativação das células, faz-se necessário

a utilização de condições favoráveis ao crescimento do fungo, sendo assim, foram utilizados dois meios de cultura apropriados, sabourard e extrato de malte. Esses meios são de fontes comerciais, com componentes pré-misturados.

No preparo dos meios de cultura sabourard e extrato de malte, foi adicionada água aos mesmos e posteriormente autoclavado. Após a esterilização desses meios, foram preparadas placas contendo o meio sabourard (meio de cultura sólido) e erlenmeyers contendo o meio extrato de malte (meio de cultura líquido). O microrganismo foi inoculado nesses meios, estando à temperatura de 26°C durante um período de sete dias. Após este período, as amostras contendo o fungo foram analisadas e observou-se um melhor crescimento dos fungos em meio líquido (extrato de malte).

4.3 INOCULAÇÃO DO FUNGO EM MEIO DE CULTURA LÍQUIDO CONTENDO MINÉRIO DE FERRO

Para o seu desenvolvimento os fungos necessitam de carboidratos como glicose, frutose, maltose e sacarose, pois 50% do seu peso seco são representados por carbono. Segundo PARKS, fungos são capazes de produzir ácidos como produtos metabólitos, quando consome glicose como fonte de carbono.

Além do carbono, outros macronutrientes são necessários para o seu desenvolvimento como nitrogênio, enxofre, fósforo, potássio e magnésio, obtidos através de sais inorgânicos e outras fontes.

Para fornecer esses nutrientes essenciais para o crescimento dos fungos, foi preparado um meio de cultura líquido com Caldo Nutriente, conforme tabela 2:

Tabela 2: Meio de cultura líquido com Caldo Nutriente.

Solução glicose com caldo nutriente (g/L)	
Água Destilada	1L
Glicose	10 g
Solução Sais Nutrientes	50 mL

Solução sais nutrientes (g/mL)	
Água Destilada	500 mL
MgCl ₂ .6H ₂ O	50 g
MgSO ₄ .7H ₂ O	2,5 g
KCl	2 g
NH ₄ SO ₄	1 g

Fonte: Adaptado de Delvasto et al, 2005.

No meio de cultura não há a presença de fósforo, pois este nutriente está presente no minério. O intuito é forçar o microrganismo a utilizar o fósforo existente no minério de ferro.

Foram preparados 12 erlenmeyers contendo 100 mL de solução glicose com caldo nutriente e 10 g do minério de ferro calcinado. Esses frascos foram autoclavados. Logo após, 25 mL do meio líquido (Extrato de malte), contendo os fungos, foram inoculados nos erlenmeyers autoclavados.

Os erlenmeyers foram identificados como AN 01 (*Aspergillus niger* 01), AN 02 (*Aspergillus niger* 02) e AN 03 (*Aspergillus niger* 03), sendo preparadas amostras em triplicata. Os outros três erlenmeyers restantes foram identificados como branco (amostra sem a presença do microrganismo).

Esses erlenmeyers foram deixados sob agitação em estufa a temperatura de 26°C (temperatura adequada para o crescimento dos fungos) durante um período de 15, 30 e 45 dias.

4.4 MEDIÇÃO DE pH

As amostras AN 01, AN 02, AN 03 e branco (considerando os períodos de inoculação início, 15, 30 e 45 dias) foram submetidas à medição de pH, utilizando o Phmetro de bancada marca Tecnal, modelo TEC 5. Este parâmetro foi empregado para verificar a produção de

ácidos pelos microrganismos. O pH ideal para o desenvolvimento dos fungos varia entre 5 a 6, sendo que muitos se adaptam a amplas variações de pH (TORTORA, et al, 2012).

Após a medição de pH, o meio de cultura líquido com caldo nutriente foi retirado com o auxílio de uma pipeta. As amostras AN 01, AN 02 e AN 03 formadas por minério e microrganismo (com formação de biofilme) foram peneiradas para separação dos mesmos. Para total eliminação dos microrganismos, o minério foi submetido à filtração a vácuo. Para cada amostra de minério, foram utilizados 1L de água a 100°C na filtração a vácuo.

As amostras de minério AN 01, AN 02 e AN 03 e branco foram deixadas em estufa a 100°C durante 24h para eliminação da água. Essas amostras foram armazenadas em frascos para posteriormente serem analisados no HG-ICP OES.

4.5 ANÁLISE NO HG-ICP OES

Para realização das análises no equipamento HG-ICP OES, as amostras de minério AN 01, AN 02, AN 03 e branco foram preparadas, através da etapa de digestão.

Este método consiste em converter os analitos (minério) em forma de solução empregando ácidos minerais e aquecimento. Para isso foram adicionados a 12 balões volumétricos, contendo 1g de cada amostra de minério, dois ácidos fortes, 20 mL HNO₃ e 20 mL de HCL e avolumado a solução com água destilada para 100 mL. Esses dois ácidos melhoram a eficiência da digestão quando a amostra contém compostos inorgânicos (SOUZA, 2011). Logo após, as amostras foram aquecidas em uma chapa de aquecimento até sua completa decomposição.

As amostras na forma de solução foram analisadas no equipamento Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado HG-ICP OES com vista axial da Agilent (Mulgrave, Austrália) equipado com nebulizador concêntrico e câmara de nebulização tipo ciclone. Sua faixa de trabalho varia de 168nm a 785 nm. O gás argônio utilizado é da White Martins tipo comercial.

As análises foram realizadas na Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, no Setor IPARQUE/IPAT – Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas.

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O teste de Shapiro Wilk foi realizado para a comprovação da normalidade dos dados amostrais de pH e mobilização de fosfato. Com a confirmação dos dados amostrais serem provenientes da distribuição normal, as análises estatísticas dos resultados de pH e mobilização de fosfato foram realizadas através do Teste t de Student, da Análise de variância (ANOVA) e do teste de Tukey. Para ambos os testes foi utilizado o software IBM SPSS e nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 MINÉRIO

5.1.1 Distribuição de tamanho de partícula

A distribuição de tamanho de partícula tem como objetivo o conhecimento da distribuição de tamanhos das partículas da amostra. O resultado da distribuição de tamanho de partícula do minério A62 está representado na tabela abaixo:

Tabela 3: Distribuição de tamanho de partícula do minério após secagem.

Malha (mesh)	% (em massa)
+42	0,9
-42+100	1,0
-110+270	9,7
-270+325	1,8
-325+400	9,57
-400	77,03

Fonte: USP

Aproximadamente 80% do minério são passantes em malha 400 mesh, sendo este utilizado no experimento, na análise química, na análise de difração de raio-X e na análise térmica. Quanto menor for o tamanho da partícula, mais eficiente será a extração do fósforo, pois as partículas estarão expostas a um maior número de sítios de reação (OLIVEIRA, 2009). Os fungos formam um biofilme de forma mais eficiente quando em contato com partículas menores.

5.1.2 Análise Química

5.1.2.1 Fluorescência de raios X (FRX)

Análises químicas por Fluorescência de Raios X (FRX) do minério A62 foram realizadas e o resultado está representado na tabela 4:

Tabela 4: Análise química minério por FRX

Compostos	Amostra A62 passante em malha 400 mesh (% em peso)
Fe₂O₃	95,7
SiO₂	3,01
Al₂O₃	0,42
P₂O₅	0,21
MnO	0,04
CaO	0,04
Pr₂O₃	0,58
Cr₂O₃	0,03

Fonte: USP

A análise quantitativa por FRX da amostra A62 apresenta como composto em maior quantidade óxido de ferro, seguido por óxido de silício em menor quantidade e óxido de alumínio em proporção pequena. Contaminante como fosfato aparece em quantidade significativa na amostra. Além desses óxidos presentes, outros contaminantes aparecem em quantidades insignificantes e constituem pouco ou nenhum problema na fabricação do aço (CHIME, 2011).

A análise qualitativa por FRX é uma ferramenta importante para avaliar quais os elementos estão presentes na amostra. Essa análise do minério A62 está reportada na tabela 5.

Tabela 5: Análise qualitativa por FRX

Amostra A62 Passante malha 400 mesh	
Elementos majoritários	Fe
Elementos em pequeno percentual	Si
Elementos traços	Al,P,Ca,Cr,Mn,Pr

Fonte: USP

A análise qualitativa e quantitativa da amostra A62 apresentou como elemento majoritário o Fe. Para fabricação dos aços-liga o teor de fósforo presente no minério deve ser menor ou igual a 0,04%. Na análise observa-se que a quantidade deste contaminante está muito

acima do ideal (em torno de 0,2%), esta é a razão pela qual este minério de ferro não tem sido utilizado para a fabricação do aço. (CHIAVERINI, 2008 e COUTO, 2009). Adequar o minério A62 para a fabricação do aço, diminuindo a quantidade de fósforo presente na amostra, tem sido um desafio para pesquisadores, visto que o fósforo está incorporado na rede cristalina do óxido de ferro, onde sua remoção se torna mais complicada.

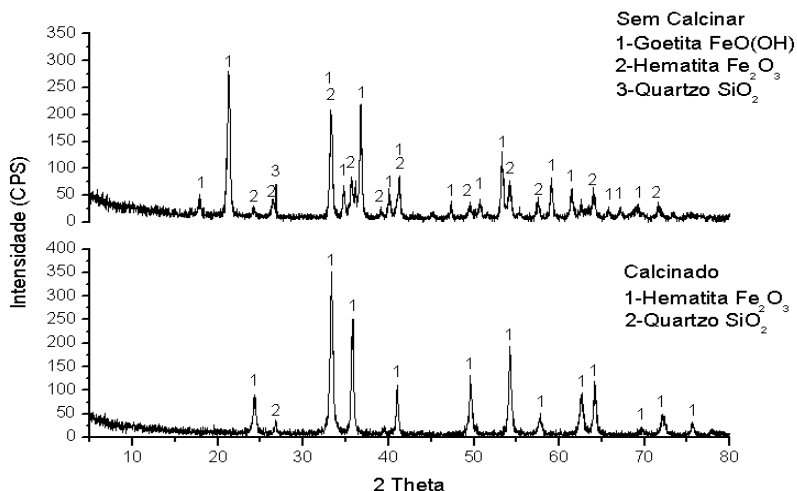
5.1.3 Análise das Fases Mineralógicas

5.1.3.1 Difração de Raios X

Os óxidos de ferro, como a hematita (Fe_2O_3) e a goethita (FeO.OH) formam os minerais dos depósitos ferríferos brasileiros, além de algumas impurezas como quartzo (SiO_2) e caulinita (Al_2O_3) (ALMEIDA, 2013).

A composição mineralógica do material foi identificada através da difração de raios X, indicando a presença em sua maior parte de goethita (FeO.OH) JCPDS 29-0713 e hematita (Fe_2O_3) JCPDS 33-0664 e uma pequena porção de quartzo (SiO_2) JCPDS 46-1045, conforme mostrado na figura 5:

Figura 5: Análise química por DRX, indicando a presença de Goethita, Hematita e Quartzo na amostra A62 sem calcinar e Hematita e Quartzo na amostra A62 calcinada.



Fonte: IDT/UNESC

Hidróxidos de ferro, como a goethita, algumas vezes se apresentam amorfos e criptocristalinos (CHAGAS, 2008). Entretanto, nas amostras analisadas por Difração de Raios X, foi possível a identificação das fases goethita e hematita. Nessa análise não foi identificado o mineral caulinita, mesmo a amostra contendo cerca de 0,4% de Al_2O_3 .

O teor de fósforo na goethita é alto e também detectado na hematita. A goethita possui maior adsorção de fosfato por unidade de área quando comparada a hematita, devido à maior área superficial e porosidade das partículas deste mineral (COUTO, 2009). A goethita é um óxido de Fe hidratado e devido a este fator, a célula unitária de goethita possui menos Fe do que a hematita (62,9% e 70%, respectivamente). Sendo assim, a presença de uma maior quantidade de goethita significará um concentrado mais pobre em conteúdo metálico (FEITOSA ET AL, 1993, apud RESENDE, 2009).

5.1.3.2 Análise de fosfato incorporado na amostra A62212

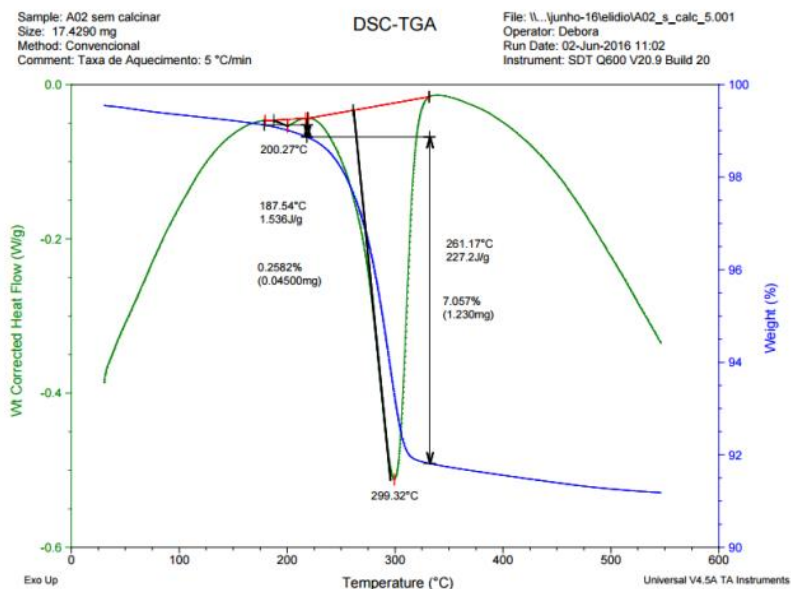
Analisando a densidade relativa da amostra A62 pela técnica de picnometria (utilizando como valores de referência as densidades relativas de 4,9 - 5,3 g/cm^3 para a hematita, 3,3 - 4,3 g/cm^3 para a goethita e 2,62 g/cm^3 para o quartzo) (TORRES, 2015), observou-se que a amostra é composta por hematita e goethita. O concentrado que apresentou densidade relativa entre 3,3 a 4,6, mostrou ser formado pela fase goethita. Uma análise química elementar desse concentrado indicou um teor de P_2O_5 no valor de 0,205%, ficando o valor muito próximo a aquele apresentado pela amostra A62 que foi de 0,213%, indicando que o fósforo está incorporado na goethita.

5.1.3 Calcinação do minério

Análises de fase mineralógica por DRX mostraram a presença de goethita na amostra A62. O fósforo é menos solúvel na goethita do que na hematita (CHENG, 1999), principalmente quando está presente na rede cristalina desse óxido de ferro. Testes em laboratório com o minério de ferro A62 sem calcinar, utilizando microrganismos foram realizados para remoção do fósforo, mas os resultados não foram satisfatórios. Para um melhor rendimento no processo de lixiviação a amostra A62 foi calcinada a 550°C por um período de 3 horas, pois conforme a figura 6, a aproximadamente 350°C a goethita perde as hidroxilas e se transforma em hematita, onde a remoção do fósforo é

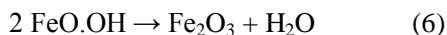
mais fácil de ser realizada. A amostra foi peneirada em peneira com malha 325 mesh, obtendo desta forma partículas finas, aumentando a área superficial específica, e com isso, aumentando a disponibilidade ao ataque químico e microbiano. Logo, a extração de metais é mais eficiente quanto mais finamente dividido estiver à amostra mineral, pois um número maior de sítios de reação estará exposto para uma mesma massa total de partículas (OLIVEIRA, 2009).

Figura 6: Análise térmica da amostra A62



Fonte: IDT/UNESC

Na figura 6 em temperatura de aproximadamente 300°C a goethita se transforma em hematita, com a liberação de um mol de água, segundo a equação 6:



O percentual de perda de massa na transformação da goethita em hematita foi de 7,05%. De acordo com cálculos estequiométricos, o percentual de água liberada durante a calcinação é de aproximadamente 10%.

5.2 PH E MOBILIZAÇÃO DE FOSFATO (%)

O fungo *Aspergillus niger* foi inoculado em 12 erlenmeyers contendo meio de cultura líquido e o minério. Aleatoriamente, os frascos foram escolhidos e rotulados como AN 01, AN 02 e AN 03, ou seja, as amostras foram preparadas em triplicata para uma melhor avaliação do desempenho na porcentagem de desfosforação do minério. O pH e a análise do percentual de fósforo presente no minério através do equipamento ICP-OES foram utilizados como parâmetros para avaliar se o experimento apresentou os resultados esperados.

5.2.1 pH

As amostras contendo solução de glicose com caldo nutriente e minério de ferro, após o período de inoculação dos microrganismos de 15, 30 e 45 dias, apresentaram os seguintes valores de pH, mostrados na tabela 6:

Tabela 6: Valores de pH das amostras

	Branco	AN 01	AN 02	AN 03	\bar{X} (AN)	p-valor
Início	6,42	4,67	4,81	5,12	4,87	0,007
15 dias	4,84	3,41	3,6	4,52	3,84	0,101
30 dias	5,4	3,02	3,4	3,9	3,44	0,016
45 dias	5,76	3,36	3,55	4,1	3,67	0,011

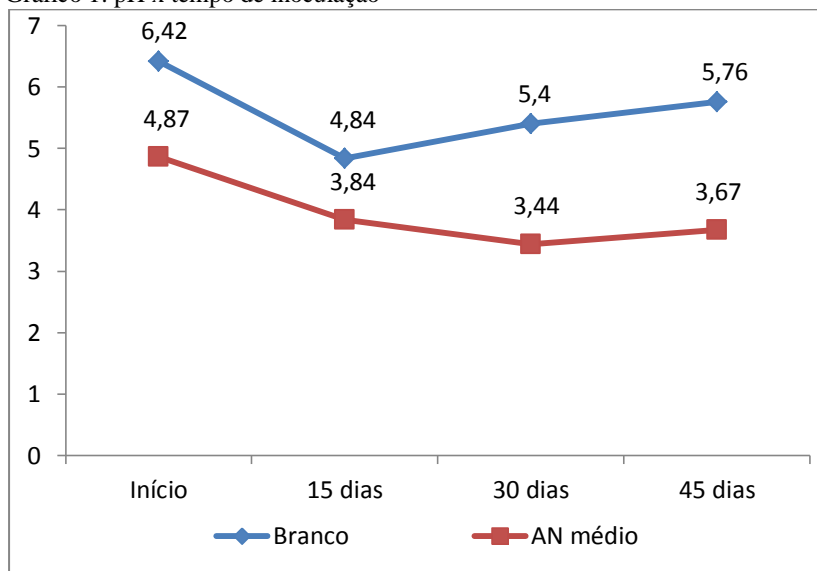
Fonte: Da Autora.

O teste de Shapiro-Wilk foi aplicado nos dados amostrais de pH para verificação de Normalidade, sendo que em todos os períodos de inoculação (início (p-valor = 0,590), 15 dias (p-valor = 0,307), 30 dias (p-valor = 0,850) e 45 dias (p-valor = 0,477)) os dados foram confirmados como provenientes da distribuição normal.

Assim, o teste t de Student foi utilizado para comparar os valores médios de pH encontrados na amostra em triplicata (AN), nos 4 diferentes períodos de inoculação, com os valores apresentados pela amostra Branco (sem a presença de microrganismos).

No gráfico 1, é possível verificar a diminuição de pH, comparando a amostra branco com a média das amostras AN para os tratamentos (tempo de inoculação).

Gráfico 1: pH x tempo de inoculação



Fonte: Da autora

Para comprovar se os valores de pH para as amostras AN em comparação a amostra branco, durante os diferentes períodos de tempo são significativos ou não, leva-se em consideração os valores de p-valor, para o nível de significância de 5% ($p\text{-valor} > 0,05$).

Analisando as amostras em triplicata (AN – *Aspergillus niger*) no período inicial do experimento houve uma diminuição significativa nos valores de pH ($p\text{-valor} = 0,007$), comparado com o valor da amostra branco (sem a presença de microrganismos).

No período de 15 dias, os valores de pH das amostras em triplicata (AN) comparadas com o valor da amostra branco não apresentou significância estatística ($p\text{-valor} = 0,101$) suficiente para afirmar que os valores em triplicata são diferentes da amostra branco.

Nos períodos de 30 e 45 dias, as amostras em triplicata (AN) apresentaram valor significativo de redução de pH ($p\text{-valor} = 0,016$ e $p\text{-valor} = 0,011$) comparadas com o valor da amostra branco.

A ANOVA (análise de variância) testou a influência do fator tempo de inoculação nos valores médios de pH encontrado nas amostras em triplicata (AN 01, AN 02 e AN 03). O resultado da ANOVA está representado na tabela 7.

Tabela 7: ANOVA para o fator tempo de inoculação influenciando os valores de pH.

Fonte da variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Estatística F	p-valor
Entre Grupos (Tempo de inoculação)	3,57	3	1,19	6,36,4	0,016
Dentro dos grupos	1,50	8	0,19		
Total	5,07	11			

Fonte: Da autora

De acordo com a ANOVA, foram encontradas evidências de diferenças significativas (p -valor = 0,016), ao nível de significância de 5%, entre os valores médios de pH das amostras NA, nos quatro níveis de tempo de inoculação do estudo. Sendo assim, faz-se necessário uma comparação entre os valores médios de pH encontrados nos quatro diferentes períodos de inoculação, utilizando o teste de Tukey conforme tabela 8:

Tabela 8: Teste de Tukey para comparação entre as médias dos tratamentos.

Comparações Múltiplas						
Variável dependente: Ph						
	(I) Tempo	(J) Tempo	Diferença entre as médias (I-J)	P-valor	Intervalo de confiança de 95%	
					Limite inferior	Limite superior
T u k e y	0,00	15,00	1,02333	0,077	-0,1073	2,1540
		30,00	1,42667*	0,016	0,2960	2,5573
		45,00	1,19667*	0,038	0,0660	2,3273
	15,00	0,00	-1,02333	0,077	-2,1540	0,1073
		30,00	0,40333	0,676	-0,7273	1,5340
		45,00	0,17333	0,959	-0,9573	1,3040
H S D	30,00	0,00	-1,42667*	0,016	-2,5573	-0,2960
		15,00	-0,40333	0,676	-1,5340	0,7273
	45,00	-0,23000	0,912	-1,3607	0,9007	
	45,00	0,00	-1,19667*	0,038	-2,3273	-0,0660
		15,00	-0,17333	0,959	-1,3040	0,9573
	30,00	0,23000	0,912	-0,9007	1,3607	

*A diferença média é significativa ao nível de 0,05.

Fonte: Da autora

Através do teste de Tukey é possível detectar em quais níveis de tempo houve a diferença significativa entre os valores médios de pH. Para o tempo 0 (início) em comparação aos tempos 30 e 45 dias houve uma diferença significativa (p-valor = 0,016 e p-valor = 0,038) na redução de pH, o mesmo aplica-se aos tempos de 30 dias em relação ao tempo 0 (início) (p-valor = 0,016) e 45 dias ao tempo 0 (início) (p-valor = 0,038). Para o tempo de 15 dias não houve diferença significativa em relação aos outros tratamentos em um intervalo de confiança de 95%.

Os microrganismos utilizados neste experimento são acidofílicos, ou seja, se adaptam a valores baixos de pH. O pH do meio onde o microrganismo está inserido e o pH intracelular possuem valores diferentes, essa diferença de pH confere o gradiente à membrana e, conseqüentemente, o potencial elétrico requerido na formação de ATP, bem como o suprimento necessário de H^+ para redução de O_2 e de algumas reações necessárias para a fixação do carbono. Em suma, isso explica a natureza acidófila obrigatória dos microrganismos acidófilos envolvidos na biolixiviação e a importância no monitoramento do pH neste experimento. (OLIVEIRA, 2009).

Os valores de pH foram significativos para os períodos de 30 e 45 dias. Isso evidencia a produção de ácidos orgânicos durante o período de inoculação dos microrganismos. DELVASTO (2009) relata em seus artigos que, tanto a bactéria *Burkholderia Caribensis* e o fungo *Aspergillus niger*, demonstraram esses indícios. Os valores baixos de pH são devido aos ácidos produzidos pelo fungo presente em solução. O microrganismo tem acesso ao nutriente (neste caso o fósforo), evoluindo o metabolismo, permitindo uma maior acidificação do meio envolvente e como consequência uma maior mobilização e absorção de fósforo ocluído no minério. Temos o processo de lixiviação das impurezas presentes no minério.

Para o período de 15 dias, não houve diferença significativa no valor de pH em relação à amostra branco. Esse resultado pode estar relacionado ao crescimento da população de microrganismos, visto que durante este período a porcentagem de remoção de fósforo no minério de ferro também não foi satisfatória. Sendo assim, a reprodução celular não foi totalmente desenvolvida e a produção de ácidos orgânicos ainda é pequena.

5.2.2 Resultados análise do ICP OES

O minério depois do tratamento com o microrganismo foi analisado no equipamento ICP OES, apresentando os seguintes resultados para percentual de fósforo no minério de ferro:

Tabela 9: Percentual de fósforo no minério de ferro.

	Branco (%)	AN 01 (%)	AN 02 (%)	AN 03 (%)	\bar{X} (AN) (%)	p-valor
15 dias	0,130	0,117	0,129	0,122	0,123	0,170
30 dias	0,139	0,136	0,142	0,138	0,139	0,868
45 dias	0,133	0,113	0,117	0,135	0,122	0,236

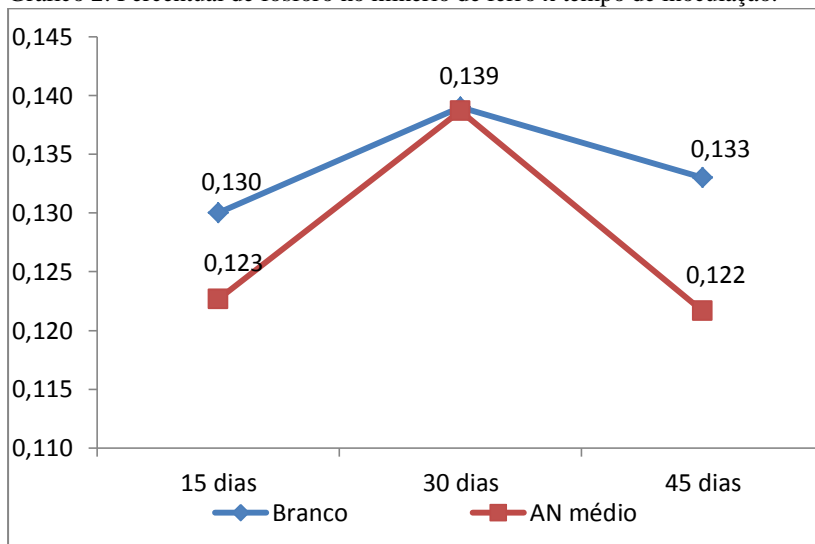
Fonte: Da Autora.

O teste de Shapiro-Wilk foi aplicado nos dados amostrais para a percentual de fósforo presente no minério de ferro para verificação de normalidade, sendo que em todos os períodos de inoculação (15 dias (p-valor = 0,817), 30 dias (p-valor = 0,637) e 45 dias (p-valor = 0,328)) os dados foram confirmados como provenientes da distribuição normal.

Assim, o teste t de Student foi utilizado para comparar os valores médios do percentual de fósforo encontrados nas amostras em triplicata (AN), nos três diferentes períodos de inoculação, com os valores apresentados pela amostra branco (sem a presença de microrganismos).

Através do gráfico 2 é possível observar o percentual de fósforo final presente no minério de ferro da média das amostras AN em comparação com a amostra branco após os períodos de inoculação de 15, 30 e 45 dias:

Gráfico 2: Percentual de fósforo no minério de ferro x tempo de inoculação.



Fonte: Da autora

Observa-se que durante os períodos de 15 dias e 45 dias houve uma diminuição no percentual de fósforo presente no minério de ferro, mas esses valores não foram significativos em relação à amostra branco (p -valor = 0,170 e p -valor = 0,236).

O pequeno número de amostras utilizadas neste experimento não proporcionou uma diferenciação estatística.

Para o período de 30 dias, a média do percentual de remoção de fósforo das amostras AN aproximou-se ao percentual de fósforo presente na amostra branco, não apresentando também valores significativos (p -valor = 0,868) de remoção. Como o p -valor para este período está próximo de 1, não há evidência suficiente para rejeitar a H_0 .

A ANOVA (análise de variância) testou a influência do fator tempo de inoculação nos valores médios de porcentagem de fósforo no minério de ferro encontrado nas amostras em triplicata (AN 01, AN 02 e AN 03). O resultado da ANOVA está representado na tabela 10.

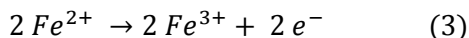
Tabela 10: ANOVA para o fator tempo de inoculação influenciando nos valores de percentual de fósforo no minério de ferro.

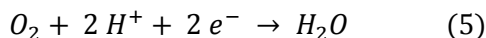
Fonte da variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Estatística F	p-valor
Entre Grupos (Tempo de inoculação)	0,001	2	0,000	4,475	0,065
Dentro dos grupos	0,000	6	0,000		
Total	0,001	8			

Fonte: Da autora

O fator tempo de inoculação dos microorganismos de 0,15, 30 e 45 dias não influenciou nos valores médios da porcentagem de fósforo no minério de ferro (p-valor = 0,065). Sendo assim, não é necessário fazer-se uma comparação entre as médias (teste de Tukey).

Os valores do percentual de fósforo no minério de ferro após o período de inoculação em comparação com a amostra branco não apresentaram valores significativos. A explicação para esse resultado não satisfatório pode estar relacionada com a concentração de O₂. Os microorganismos oxidantes de ferro são aeróbios. O Oxigênio tem papel importante durante o metabolismo dos microorganismos. Na fosforilação oxidativa, os elétrons são transferidos de compostos orgânicos para um grupo carreadores de elétrons (normalmente NAD⁺ e FAD). Esse processo ocorre na membrana mitocondrial interna dos eucariotos (fungos). A transferência de elétrons de um carreador de elétrons para o próximo libera energia, sendo uma parte dela utilizada para gerar ATP a partir de ADP em um processo chamado de quimiosmose. As moléculas carreadoras de elétrons são compostas pelos citocromos, proteínas com um grupo contendo ferro (heme) capaz de existir alternadamente como uma forma reduzida (Fe²⁺) e uma forma oxidada (Fe³⁺). Cada citocromo na cadeia é reduzido quando captura elétrons e é oxidado ao doar elétrons. O último citocromo passa seus elétrons para o oxigênio molecular (O₂), que se torna carregado negativamente e então captura prótons (H⁺) do meio circundante para formar H₂O. Os elétrons são transferidos ao longo da cadeia transportadora, acarretando a redução de O₂ a H₂O, conforme as equações 3, 4 e 5 (TORTORA, 2012; OLIVEIRA, 2009):





Os íons H^+ são também necessários para a redução de nucleotídeos e pirimidinas (NAD e NADP), os quais são necessários para a fixação do CO_2 atmosférico. Existe a necessidade de H^+ para redução do O_2 e para estabelecer um gradiente elétrico através da membrana.

Outra explicação plausível para este resultado não satisfatório é citado por DELVASTO (2009) em seu artigo. Este autor comenta sobre o acúmulo de fosfato nos biofilmes. As condições físico-químicas dentro do microambiente do biofilme podem ser diferentes do meio circundante. Metabolitos, tais como ácido glucônico pode ser liberado pelos fungos na interface entre a superfície do minério e do biofilme, o que resulta em uma concentração elevada de ácido nesta região.

Como consequência, a dissolução dos óxidos de ferro e das fases de fosfato de outros portadores (como minerais de ganga) pode ser conduzida pela superfície de complexação de íons metálicos por ligantes orgânicos. Ânions de ácido glucônico acumulado podem auxiliar na dissolução de minerais, ou por interação com a superfície do minério (complexante Al^{3+} ou Fe^{3+}) ou complexar os cátions liberados em solução por ataque de prótons, acelerando a dissolução do mineral (DELVASTO, 2009).

DELVASTO (2009) relata através de análises com Difração de Raios X que a quantidade de fósforo extraída através do mineral pode se acumular não somente no material celular (fosfolipídios, componentes da parede celular, DNA, etc), mas também é co-precipitado nos biofilmes, atuando como reservatório de fosfato. Este processo dinâmico de re-absorção de fosfato solubilizado em biofilmes de minérios deve ser levado em consideração, porque pode afetar o processo de mobilização.

Partícula extensivamente coberta pelo biofilme pode manter boa parte do fosfato dissolvido a partir do minério, mesmo após o procedimento de lavagem para extração do biofilme (DELVASTO, 2009). Esta característica pode explicar a diminuição da eficiência na remoção de fósforo do minério de ferro.

5.2.3 Cálculo do percentual de fosfato mobilizado no minério

A partir dos dados obtidos através do ICP OES foi possível calcular a porcentagem de fosfato mobilizado, conforme equação 7:

$$\% \text{ Mobilização de Fosfato} = \frac{\% \text{ peso } P_{\text{inicial}} - \% \text{ peso } P_{\text{final}}}{\% \text{ peso } P_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (7)$$

Onde, % peso P_{inicial} refere-se a porcentagem de fósforo originalmente contido no minério (Branco) e % peso P_{final} corresponde ao percentual de fósforo contido no minério após tratamento com o microrganismo.

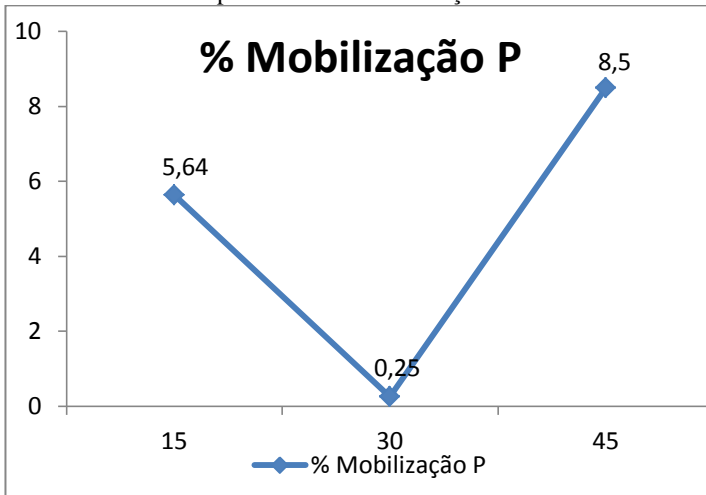
A tabela 11 apresenta os resultados obtidos através dos cálculos do percentual de fosfato mobilizado no minério de ferro:

Tabela 11: Média do percentual de mobilização de fosfato

Tempo (dias)	AN 01 (%)	AN 02 (%)	AN 03 (%)	\bar{X} AN (%)
15	10,00	0,77	6,15	5,64
30	2,15	-2,15	0,77	0,25
45	15,00	12,00	-1,50	8,50

Fonte: Da Autora

Gráfico 3: Média do percentual de Mobilização de fosfato no minério de ferro



Fonte: Da autora

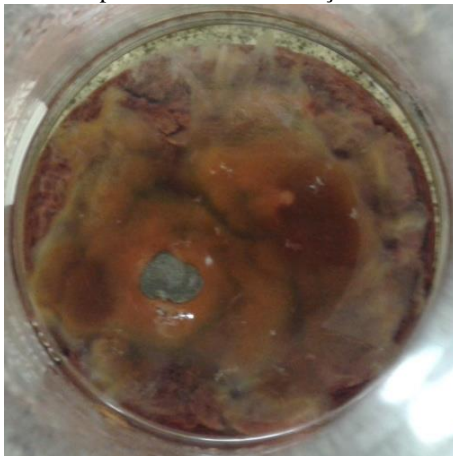
Para os intervalos de tempo (15, 30 e 45 dias), os percentuais de mobilização de fosfato não apresentaram crescimento exponencial. CHIME (2011) relatou em seu artigo, utilizando a bactéria *A. ferroxidans*, que durante o período de inoculação o crescimento dos microrganismos foi exponencial. Durante os primeiros 15 dias, o percentual de desfosforação em seu experimento foi pequena, em média 8% devido à fase lag de crescimento predominar, mostrando que a divisão celular não foi totalmente iniciada. Segundo OLIVEIRA (2009), o percentual de remoção de fosfato do minério de ferro está relacionada com a concentração de microrganismos presentes no sistema reacional. Se o crescimento de microrganismos é insuficiente, ou seja, se a quantidade de microrganismos não é proporcional a área do minério a ser lixiviado, o processo de extração não será satisfatória. A partir do momento em que as células começam a se dividir e entram em um período de crescimento, temos a fase log ou fase exponencial de crescimento. A reprodução celular é mais ativa neste período, e o tempo de geração atinge um valor constante (TORTORA, 2012). Nesta fase a população de microrganismos aumenta consideravelmente, sendo o momento de maior atividade metabólica, onde o número de células é apropriado para extração de fósforo do mineral.

De acordo com o gráfico 3, nos 15 primeiros dias houve um aumento no percentual de mobilização (5,64%). Durante o período de 15 a 30 dias observa-se um decréscimo no percentual de mobilização (0,25%) para depois aumentar novamente no período de 30 a 45 dias (8,5%). Essa diminuição nos valores do percentual de mobilização poderia estar relacionada ao crescimento da população de microrganismos. Segundo TORTORA (2012) a causa da interrupção do crescimento exponencial dos microrganismos não é sempre clara. O esgotamento dos nutrientes, o acúmulo de resíduos e mudanças no pH danosas à célula podem ser os motivos.

Anyakwo & Obot (2010) citam em seu artigo que a redução da atividade microbiana pode ser atribuída aos componentes antimicrobianos no minério e outros metais pesados que possam ter afetado a absorção de fósforo a partir do minério. No início os microrganismos degradam fósforo nas amostras de minério e com o tempo morrem de toxidade devido a resíduos da biodegradação, resultando em uma população reduzida.

Observando as figuras 7 a 21, percebe-se que a formação de biofilme fica evidente e que o crescimento dos microrganismos durante o período de inoculação foi satisfatório.

Figura 7: Amostra AN 03 após 15 dias de inoculação



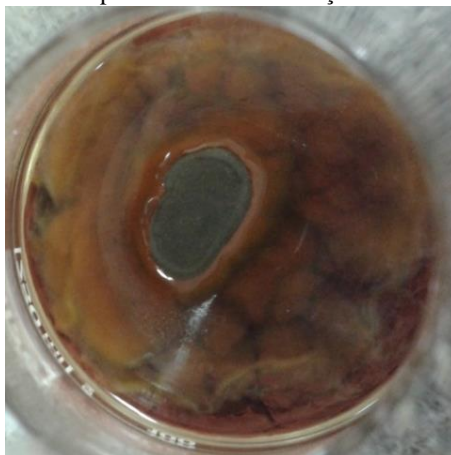
Fonte: Da Autora.

Figura 8: Amostra AN 03 após 15 dias de inoculação, minério contendo o microrganismo com formação de biofilme



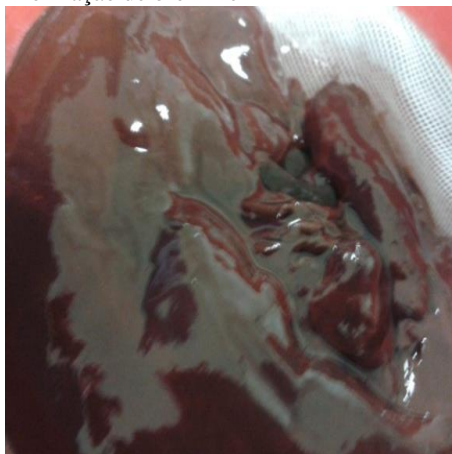
Fonte: Da Autora.

Figura 9: Amostra AN 02 após 15 dias de inoculação



Fonte: Da Autora.

Figura 10: Amostra AN 02 após 15 dias de inoculação, minério contendo o microrganismo com formação de biofilme



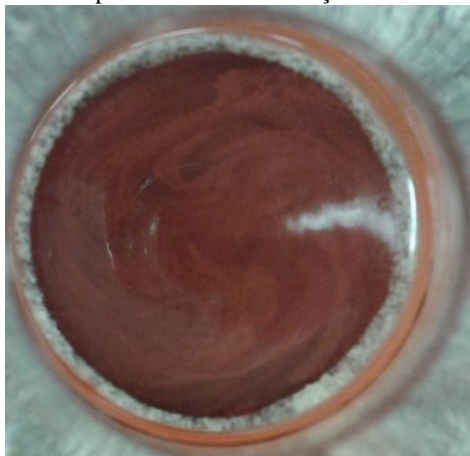
Fonte: Da Autora

Figura 11: Amostra AN 01 após 15 dias de inoculação.



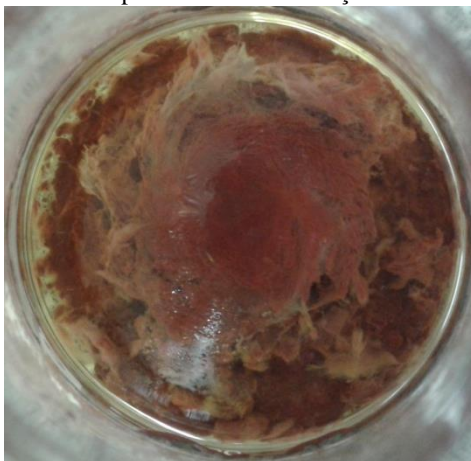
Fonte: Da Autora

Figura 12: Amostra branco após 15 dias de inoculação.



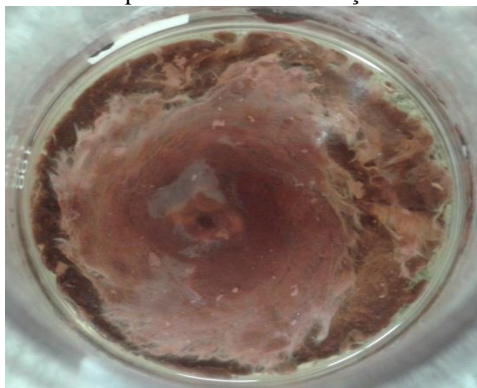
Fonte: Da Autora

Figura 13: Amostra AN 01 após 30 dias de inoculação



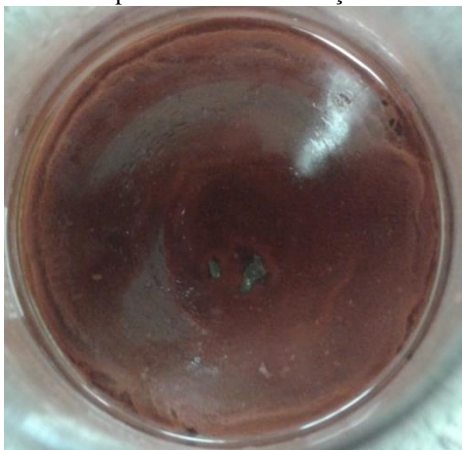
Fonte: Da Autora

Figura 14: Amostra AN 02 após 30 dias de inoculação.



Fonte: Da Autora

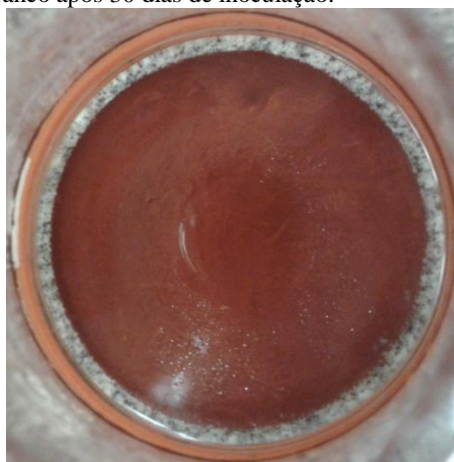
Figura 15: Amostra AN 03 após 30 dias de inoculação





Fonte: Da Autora

Figura 16: Amostra branco após 30 dias de inoculação.



Fonte: Da Autora

Figura 17: Amostra AN 01 após 45 dias de inoculação.



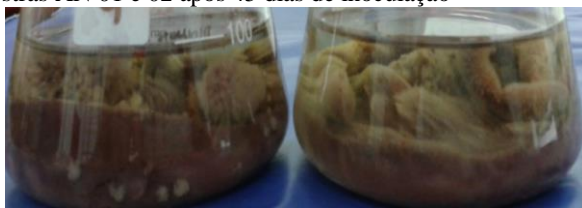
Fonte: Da Autora

Figura 18: Amostra AN 02 após 45 dias de inoculação.



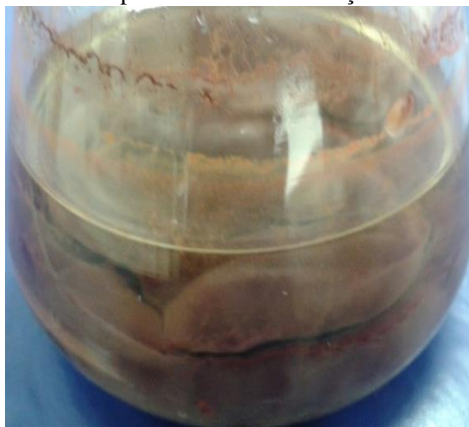
Fonte: Da Autora

Figura 19: Amostras AN 01 e 02 após 45 dias de inoculação



Fonte: Da Autora

Figura 20: Amostra AN 03 após 45 dias de inoculação



Fonte: Da Autora

Figura 21: Amostra branco após 45 dias de inoculação



Fonte: Da Autora

Portanto, descarta-se a hipótese de que a diminuição do percentual de mobilização durante o período de 15 a 30 dias e que o resultado da ANOVA para percentual de mobilização, que não foram significativos, estejam relacionados com a diminuição da população de microrganismos.

A explicação para esta diminuição no percentual de mobilização e também para os resultados não satisfatórios para remoção de fósforo do minério de ferro pode estar relacionado à justificativa proposta por DELVASTO (2009). Em seu experimento, os resultados foram contraditórios ao de CHIME (2011). Este pesquisador observou,

utilizando a bactéria *B. caribensis* FeGL03 em frasco agitado com aeração ilimitada, que durante o primeiro dia de tratamento houve um crescimento rápido da população de microrganismos. Logo após este período de tempo houve um ligeiro decréscimo, atingindo a fase estacionária até o dia 7, para posteriormente crescerem novamente até o período de inoculação de 21 dias. Nesta fase rápida de mobilização (durante o período de um dia) houve uma queda acentuada de pH no meio, indicando um processo de eliminação de fosfato, permitindo o crescimento da população.

A explicação deste autor quanto à diminuição no processo de mobilização está relacionado ao fato de que o fosfato extraído do minério pelos microrganismos pode ser imobilizado e liberado novamente. Isto sugere que um processo dinâmico é estabelecido entre o fosfato liberado e a superfície do minério ou os microrganismos aderidos sobre ele. Reabsorção de fosfato extraído pela superfície do minério é susceptível de ocorrer, devido à capacidade de ligação elevada de fosfato ao óxido de ferro. A diminuição no percentual de mobilização de fosfato no período de 15 a 30 dias pode estar relacionada com este processo dinâmico de mobilização e imobilização.

6 CONCLUSÃO

O minério de ferro A62, sem ser calcinado, demonstrou através de análises de DRX possuir em sua estrutura os óxidos de ferro goethita e hematita. O fósforo está incorporado na estrutura cristalina da goethita. A remoção do fósforo presente na goethita é mais difícil de ser obtida em relação à hematita. Contudo fez-se a calcinação do minério.

A análise térmica mostrou que a temperatura ótima de calcinação do minério é em torno de 500°C e a perda de massa está relacionada com a desidratação da goethita, transformando-se em hematita.

O minério de ferro foi inoculado juntamente com o microrganismo *Aspergillus niger* em um meio de cultura líquido. O crescimento desse microrganismo, com formação de biofilme sobre a superfície do minério durante os períodos de inoculação de 15, 30 e 45 dias, ficou evidente quando comparados com a amostra branco (sem a presença de microrganismos). Além da análise visual, outro parâmetro utilizado no processo de biolixiviação para acompanhar o desenvolvimento desses microrganismos foi à acidificação do meio.

O pH das amostras durante os períodos de 30 e 45 dias apresentaram valores significativos de redução, demonstrando que o fungo *Aspergillus niger* produz através do seu metabolismo ácidos orgânicos, quando presente em ambientes sem a presença de fósforo.

O percentual de fósforo presente no minério de ferro, após o tratamento, não apresentou valores significativos de redução. Vários podem ter sido os fatores que acarretaram esse resultado. Como o experimento é com microrganismos, o controle do processo se torna mais complicado, visto que, o fósforo, proveniente do minério de ferro, pode ser utilizado pelo microrganismo para formação de ATP, como também pode ser liberado para o ambiente através da biolixiviação (liberação de ácidos orgânicos pelas células microbianas e lixiviação do mineral ferro, liberando fósforo para o ambiente) e fixar-se no biofilme formado por esses microrganismos.

Outros fatores podem ter contribuído com este resultado, como aeração limitada, presença de agentes antimicrobianos e metais pesados presentes no minério e quantidades pequenas de amostragem.

REFERÊNCIAS

AGNIHOTRI, V.P. Solubilization of insoluble phosphates by some fungi isolated from nursery seedbeds. *Can. J. Microbiol.*, 16: 877-880, 1970.

ALEXANDER, M. *Introducción a la Microbiología del suelo*. México: AGT, 1980. p. 491.

ALMEIDA, C. M. R.. *A Flotação de Minérios de Ferro de Baixo Teor no Brasil: Uma Revisão*. 2013. 28f. Monografia (Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Minerais) – Curso de Especialização em Engenharia de Recursos Minerais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG

ANYAKWO, C.N., OBOT, O.W.. Phosphorus Removal Capability of *Aspergillus Terreus* and *Bacillus Subtilis* from Nigeria's Agbaja Iron Ore. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, v. 9, n. 12, 2010, p.1131-1138.

ARAÚJO ECO, et al. *Biominação: extração sustentável e silenciosa de minério*. *Revista Saúde e Ciência*, 3(3): 253-265, set-dez, 2014.

ARBIETO, E. A. M. de. *Biodisponibilização de nutrientes de rochas por microrganismos do solo*. 2005. 81f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

ARORA, D. & GAUR, A.C. Microbial solubilization of different inorganic phosphates. *Indian J. Exp. Biol.*, 17: 1258-1261, 1979.

ASEA, P.E.A.; KUCEY, R.M.N.; STEWART, J.W.B. Inorganic phosphate solubilization by two *Penicillium* species in solution culture and soil. *Soil Biol. Biochem.*, 20: 459-464, 1988.

BANFIELD, J., BARKER, W., WELCH, S., TAUNTON, A. Biological impact on mineral dissolution: application of the lichen model to understanding mineral weathering in the rhizosphere. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96, 3404-3411, 1999.

BARBOUR, A.R., Distribution of phosphorus in iron ore deposit of Itabira, Minas Gerais, Brazil, *Economic Geology*, 1973, 68 (1).

BARRÓN, V.; HERRUZO, M. & TORRENT, J. Phosphate adsorption by aluminous hematites of different shapes. *SoilSci. Soc. Am. J.*, 52:647-651, 1988.

BARROSO, C. B., NAHAS E., Solubilização do fosfato de ferro em meio de cultura. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, v.43, n.4, p.529-535, abr. 2008.

BIGHAM, J.M.; GOLDEN, D.C.; BUOL, S.W.; WEED, S.B. & BOWEN, L.H. Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols: II. Influence on color, surface area, and phosphate retention. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:825- 830, 1978.

BOLAN, N. S.; NAIDU, R. MAHIMAIRAJA, S; BASKARAN, S. Influence of low-molecular-weight organic acids on the solubilization of phosphates. *BiologyFertilitySoils*, Berlin, v.18, p. 311 – 319, 1994.

BRADY, N. C., WEIL, R. R. *Elementos da natureza e propriedades dos solos*.3ª ed. Porto Alegre: Bookman., 2012. 716p.

RANDL, H. Microbial leaching of metals. *Biotechnology*, v. 10. p.191-224, 2001.

CHABOT, R.; ANTOUN, H. & CESCAS, M.P. Stimulation de la croissance du maïs et de la laitue romaine par des microorganismesdissolvant le phosphoreinorganique. *Can. J. Microbiol.*, 39:941-947, 1993.

CHAGAS, T. T. R.. A moabilidade na moagem secundária de pellet-feeds de minérios de ferro em função da mineralogia, química, e microestrutura. 2008, 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG.

CHENG, C. Y. , MISRA, V. N., CLOUGH, J. T, MUN, R., Dephosphorisation of Western Australian Iron Ore by Hydrometallurgical Process. *MineralsEngineering*, v. 12, n. 9, p. 1083-1092, 1999.

CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos. 7ª Ed. São Paulo: ABM. 2008. 161p.

CHIME, T.O., MENKITI, M.C., ONUKWULI, O.D.
Biodephosphorization of Iron Ore using Acidothiobacillusferrooxidans.
New York Science Journal, 2011; 4(1):1-6

COELHO, E. M.. Beneficiamento de minérios de ferro. 1984. Tese (Concurso para professor titular)-Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte. Cap.3. 1984.

COELHO, L. H.. A Origem do Fósforo e sua localização Espacial nos Minérios de Ferro Enriquecidos Supergenicamente. In: II SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO, Ouro Preto, Brasil, Anais. p. 44-52.1999.

COLOMBO, C., BARRÓN, V., TORRENT, J. (1994). Phosphate adsorption and desorption in relation to morphology and crystal properties of synthetic hematites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.58, n. 4:1261-1269.

CORNELL, R. M. & SCHWERTMANN, U. (1996). *The iron Oxides*. VCH Publischers, New York, 573p.

COUTO, M. L. F.. Caracterização de alumínio e fósforo em minério de ferro. 2009. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto: MG.

DA COSTA, S. A. D. Caracterização química, física, mineralógica e classificação de solos ricos em ferro do Quadrilátero Ferrífero. 2003. 83 f. Tese (Magister Scientiae) – Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

DALCIN, G. Seleção de microrganismos promotores da disponibilidade de nutrientes contidos em rochas, produtos e rejeitos de mineração. 2008. 101 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Federal de Santa, Florianópolis: SC.

DA LUZ, A. B., et al. Tratamento de minérios. 4ª Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. 867p.

DANA, J. D. Manual de mineralogia. Rev. Cornelius S. Hurlbut, JR. Trad Rui Ribeiro Franco. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1981. 667p.

DELVASTO, P., BALLESTER, A., GARCÍA, C., IGUAL, J.M., MUÑOZ, J., GONZÁLEZ, F., BLÁZQUEZ, M. Mineral-phosphate solubilization activity of iron ore associated microflora. *Science*, p. 241-245.

DELVASTO, P., BALLESTER, A., MUÑOZ, J.A., GONZÁLEZ, F., BLÁZQUEZ, M. L., GARCÍA-BALBOA, C. Exploring the possibilities of biological beneficiation of iron-ores: The phosphorus problem. Argentinean Steelmaking Institute (IAS). San Nicolás, Buenos Aires, Argentina, 2005, p 71-82.

DELVASTO, P., BALLESTER, A., MUÑOZ, J.A., GOZÁLEZ, F., BLÁZQUEZ, M.I., IGUAL, J.M., VAIVERDE, A., GARCÍA-BALBOA, C. Mobilization of phosphorous from iron ore the bacterium *Burkholderiacaribensis* FeGL03. Elsevier, 2009, p 1-9;

DELVASTO, P., VALVERDE, A., BALLESTER, A., MUÑOZ, J. A., GONZÁLEZ, F., BLÁZQUEZ, M. L., IGUAL, J. M., GARCÍA-BALBOA, C. Diversity and activity of phosphate bioleaching bacteria from a high-phosphorous iron ore. Elsevier, 2008, p. 124-129.

DENARI, G. B., CAVALHEIRO, E. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. São Carlos: IQSC/USP, 2012. 40p.

DRESHER, W. H. Producing copper nature's way: bioleaching. Copper applications in mining & extraction. *Innovations*, 05/2004. Cooper Development Association Inc., 2004.

DUKINO, R. Phosphorus in Hamersley Range iron ore. BHP Internal Report, 1997.

DUKINO, R; ENGLAND, B; KNEESHAW, M. "Phosphorus distribution in BIF-derived iron ores of Hamersley province, Western Australia." *Transactions of the Institution of mining and Metallurgy section B: Applied Earth Science*. 2000:168-B176.

EIRA, A.F. – Solubilização microbiana de fosfatos. In: CARDOSO, E.J.B.N.; TSAI, S.M.; NEVES, M.C.P., coords. - Microbiologia do solo. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1992. p. 243-256.

FAQUIN, V.; FURTINI NETO, A. E.; CARVALHO, J. G. (Ed.). Interrelação fertilidade biológica do solo e nutrição de plantas. Viçosa, MG: SBCS/UFLA/DCS, p.467- 486, 1999.

FASSBENDER, H.W. –Química de suelos - com énfasis en suelos da América Latina. Costa Rica, Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA, 1977. p. 398.

FONTES, M.P.F. & WEED, S.B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: Relationships with specific surface area and mineralogy. *Geoderma*, v. 72, p. 37-51, 1996.

GÁLVEZ, N., BARRÓN, V., TORRENT, J.. Preparation and properties of hematite with structural phosphorus. *Clays and Clay Minerals.*, v. 47, p.375-385. 1999.

GARCIA, Jr. O., URENHA, L. C. Lixiviação bacteriana de minérios. In: URGEL DE ALMEIDA LIMA; EUGÊNIO AQUARONE; W. BORZANI & WILLIBALDO SCHMIDELL (Eds.). **Biotecnologia Industrial**. São Paulo: Edgard Blücher. 2001, p. 485 –512.

GAUTO, M., ROSA, G. Química Industrial. Porto Alegre: Bookman, 2012, 284p.

GIESE, E. C.. Biofilmes: A interação microrganismo/substrato mineral na biolixiviação. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014. 41p. (Série Tecnologia Ambiental, 72)

GOMES, E. A., DE SOUZA, F. A., DE SOUSA, S. M., DE VASCONCELOS, M. J. V., MARRIEL, I. E., SILVA, U.C. Prospecção de comunidades microbianas do solo ativas no aproveitamento agrícola de fontes de fósforo de baixa solubilidade. Sete Lagoas : Embrapa Milho e Sorgo, 2010. p.12 - 13.il.

GOMES, K. K. P. Síntese e caracterização do carbeto de molibdênio nano-estruturado para fins catalíticos na reação de oxidação parcial do metano. Dissertação de mestrado, Natal (RN), Universidade Federal do

Rio Grande do Norte. 93p, 2006. GOMES, N.C.; OLIVEIRA, V.L.; SILVA FILHO, G.N. Solubilization of natural phosphates by ectomycorrhizal fungus from *Eucalyptus* spp. In: THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF MANAGEMENT OF MYCORRHIZAS IN AGRICULTURE, HORTICULTURE AND FORESTRY, Perth, Western Australia, 1992. Abstracts. Perth, The Australian Institute of Agricultural Science, 1992. p. 58.

GOODEN, J.E.A., WALKER, W.M., ALLEN, R.J., 'AMDEPHOS'. A chemical process for dephosphorisation of iron ore. Proceedings of National Chemical Engineering Conference, Queensland, 1974, p. 21-33.

GRAHAM, J. Phosphorus in iron ore from the Hamersley iron formations. Proceedings of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1973, n. 246, p. 41-42.

GYANESHWAR, P. et al. Role of soil microorganisms in improving P nutrition of plants. *Plant and Soil*, Dordrecht, v.245, n.1, p.83-93, 2002.

HUTCHINS, S. R., DAVIDSON, M. S., BRIERLEY, J. A., et. al. Microorganisms in reclamation of metals. *Ann. Rev. Microbiol.* v.40. p.311-336, 1986.

ILLMER, P. & SCHINNER, F. "Solubilization of inorganic phosphates by microorganisms isolated from forest soils." *Soil Biol. Biochem.*, v. 24, p. 389-395, 1992.

IONASHIRO, M. *Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial*. São Paulo: Giz Editorial, 2004. 96p.

JAIN, N., SHARMA, D. Biohydrometallurgy for non sulfidic minerals. A review, *Geomicrobiology Journal*. 2004, p.135-144.

JOHNSON, S. E.; LOEPPERT, R. H. Role of organic acids in phosphate mobilization from iron oxide. *Soil Science Society America Journal*, Madison, v. 70, p. 222-234, 2006.

KARIM, M.I. & ADAMS, W.A. Relationships between sesquioxides, kaolinite, and phosphate sorption in a catena of Oxisols in Malawi. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:406-409, 1984.

KOKAL, H. R., SINGH, M.P., NAYDYONOV, V.A. Removal of phosphorous from Lisakovsky iron ore by roast-leach process. In: Young, C.A., et al (Eds.), *Hydrometallurgy 2003 – Proceedings of the 5th International Symposium*, vol. 2, August 22-27, 2003, Vancouver, B.C., Canada. The minerals, Metals & Materails Society (TMS), Warrendale, PA 15086, USA, 2003, p. 1517-1530.

KROM, M.D., BERNER, R.A.. Adsorption of phosphate in anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, v. 25, p. 796-806, 1980.

KUCEY, R.M.N. Increased phosphorus uptake by wheat and field beans inoculated with a phosphorus-solubilizing *Penicillumbiliji* strain and with vesicular-arbuscularmycorrhizal fungi. *Appl. Environ. Microbiol.*, v. 53, p. 2699-2703, 1987.

LEONEL, C. M. L.. Estudo do processo de calcinação como operação unitária adicional na pelletização de minérios de ferro com altos valores de PPC. 2011. 280 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas; Universidade Federal De Minas Gerais, Minas Gerais.

LEYVAL, C. & BERTHELIN, J.. Interactions between *Laccarialaccata*, *Agrobacterium radiobacter* and beech roots: influence on P, K, Mg, and Fe mobilization from minerals and plant growth. *Plant Soil*, v. 117, p. 103-110, 1989.

LER, A. STANFORTH, R.. Evidence for surface precipitation of phosphate on goethite. *Enviromentalscience&technology*, v. 37, n. 12, p. 2694-2700, 2003.

LIMA, R. B. Biolixiviação de Concentrado de Flotação de Sulfetos de Cobre. 2006. 109f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

LIN, T. F.; HUANG, H.; SHEN, F. T.; YOUNG, C. C. The prótons of glucônico acid are the major factor responsible for the dissolution of

tricalcium phosphate by Burkholderiacepacia CC – A174. *BioresourceTecnology*, v. 97, p. 957-960, 2006.

LOPES, S. M. Estudos Preliminares de Produção de Ácido Glucônico a partir da Sacarose Invertida em Biorreator Airlift. 2011, 61f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

LUNDGREN, D.G.; SILVER, M. Ore leaching by bacteria. *Rev. Microbial.*, v. 34 p. 263-283, 1980.

MALAVOLTA, E. - Manual de química agrícola. São Paulo, Ceres, 1976.

MARRA, L. M. Solubilização de fosfatos por bactérias e sua contribuição no crescimento de leguminosas e gramíneas. 2012. 142 f. Tese (Doutorado em Microbiologia e Bioquímica do Solo) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG.

MARSCHNER, H. Mineral nutrition of higher plants. 2. ed. London: Academic Press, 1995. p. 889.

MARSDEN, J.; HOUSE, L. The chemistry of gold extraction — Ellis Horwood Limited, England - 1992.

MARTIN, R. R and R. St. C. SMART. (1987). X-ray photoelectron studies of anion adsorption on goethite. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 51, p.54-56.

MIKANOVA, O. & KUBÁT, J. – Inoculation by *Bradyrhizobium japonicum* strains with different P-solubilizing activity and its effect on soybean yields. *Sci. Agric. Bohem.*, v. 25, p. 63-67, 1994a.

MORRIS, R.C., A pilot study of phosphorus distribution in parts of the Brockman iron formation. HamersleyGroupInternalReport, 1973.

NAHAS, E. Solubilização microbiana de fosfatos e de outros elementos. In: SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S.; LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G.; FAQUIN, U.; FURTINI NETO, A.E.;

CARVALHO, J. G. (Eds). Interrelação fertilidade, biologia do solo e nutrição das plantas: organismos e processos biológicos do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1999, p. 467-486.

NAHAS, E., ASSIS, L. C. Efeito da concentração de fosfato na solubilização de fluorapatita por *Aspergillus Niger*. Revista Brasileira de Microbiologia, São Paulo, v. 23, p. 37-42, 1992.

NAHAS, E., BARROSO, C. B. Solubilização do fosfato de ferro em meio de cultura. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v.43, n.4, p.529-535, abr. 2008.

NAHAS, E.; CENTURION, J.F.; ASSIS, L.C. - Microorganismos solubilizadores de fosfatos e produtores de fosfatases de vários solos. Revista Brasileira Ciências do Solo, v. 18, p. 43-48, 1994.

NARLOCH, C. Interação microrganismos solubilizadores de fosfatos - fungos ectomicorrízicos e o crescimento de *Pinus taeda* L. 2002, 171 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC.

NAUTIYAL, C. Na efficient microbiological growth médium for screening phosphate solubilizing micoorganisms. FEMS Microbiol. Lett., v. 170, p. 265-270, 1999.

NAUTIYAL, C.S.; BHADAURIA, S.; KUMAR, P.; LAL, H.; MONDAL, R.; VERMA, D. – Stress induced phosphate solubilization in bacteria isolated from alkaline soils. FEMS Microbiol. Lett., v. 182, p. 291-296, 2000.

NUNES, A. P. L. Flotação de fosfatos presentes em minérios de ferro brasileiros. 2009. 184 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Belo Horizonte – MG.

OLIVEIRA, D. M.. Potencialidade do tensoativo biológico (ramnolipídio) comercial na biolixiviação de minério primário de cobre. 2009, 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PADILHA, F., FILHO, F.A., Técnicas de análise microestrutural. Ed. Hemus, Brasil, 2004.

PARFITT, R. L., ATKINSON, R. J., and R. St. C. SMART.. The mechanism of phosphite fixation by iron oxides. Soil. Sci. Soc. Am. Proc., v. 39, p. 837-841, 1975.

PARKS, E., OLSON, G., BRINCKMAN, F., BALDI, F.
Characterization by high performance liquid chromatography (HPLC) of the solubilization of phosphorous in iron ore by a fungus. J. Ind. Microbiol, v. 5, p. 183-190, 1990.

PICCOLI, R. et AL. Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17º CBECIMat, 2006, Foz do Iguaçu, PR.

RALSTON, D.B. &Mc BRIDE, R.P. Interaction of mineral phosphate-dissolving microbes with red pine seedlings. Plant Soil, v. 45, p. 493-507, 1976.

RAMDOHR, P. The ore minerals and their intergrowths.2. ed. Oxford: Pergamon Press Ltd., 1202p, 1980.

REICHARDT, K.; TIMM, L. C. Absorção de nutrientes pelas plantas. In: Solo, planta e atmosfera: conceitos, processos e aplicações. São Paulo: Editora Manole, 2004. cap. 16, p. 341-362.

REMY, A., GAY, M. e GONTHIER, R. Materiais, 2 Ed. São Paulo: Hemus Editora Ltda., 2002. 27p.

RESENDE, A. J. C. Influência da perda por calcinação na sedimentação de concentrados de minério de ferro da Samarco Mineração S.A. 2009. 67 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Belo Horizonte – MG.

REYES, I.; BERNIER, L.; SIMARD, R.; TANGUAY, P. H.; ANTOUN, H. Characteristics of phosphate solubilization by an isolate of a tropical *Penicillium rugulosum* and two UV-induced mutants. FEMS Microbiology Ecology, Amsterdam, v. 28, p. 291-295, 1999 a.

REYES, I.; BERNIER, L.; SIMARD, R. R.; ANTOUN, H. Effect of nitrogen source on the solubilization of different inorganic phosphates by an isolate of *Penicillium rugulosum* and two UV induced mutants. *FEMS Microbiology Ecology*, Amsterdam, v. 8, p. 281-290, 1999 b.

ROOS, W.; LUCKNER, M. Relationships between proton extrusion and fluxes of ammonium ions and organic acid in *Penicillium cyclopium*. *Journal of General Microbiology*, London, v. 130, p. 1007-1014, 1984.

ROSSI, G. "Biohydrometallurgy". New York, McGraw-Hill, 1990. p. 609.

SANTANA, P. P. Flotação direta de minério de ferro itabirítico. 2012. 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Belo Horizonte – MG.

SANTOS, L. D. Geologia e Mineralogia de Minérios de Ferro . In: Vários Autores. Minério de Ferro: Processos de Obtenção e sua Utilização na Siderurgia. Cursos ABM, Capítulo 1. Belo Horizonte; 2005.

SALIH, H.M.; YAHYA, A.I.; ABDUL-RAHEM, A.M.; MUNAM, B.H. - Availability of phosphorus in a calcareous soil treated with rock phosphate or superphosphate as affected by phosphate-dissolving fungi. *Plant Soil*, v. 120, p. 181-185, 1989.

SILVA, D. B., VALADARES, M. C. Tratamento de minérios. Anais: Geologia, beneficiamento, caracterização e análise micro-estrutural de minérios de ferro. Vitória: ABM - Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. 1988.

SANTOS, L. D., Caracterização microestrutural de minérios de ferro do Quadrilátero Ferrífero –MG. 2002. 179 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Belo Horizonte – MG.

SCHWETMANN, U. & TAYLOR, R. M. Iron oxides. In: DIXON, J. B. & WEED, S. B., Eds. Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America, 1989, p. 379-438.

SILVA FILHO, G. N., VIDOR, C., Solubilização de fostatos por microrganismos na presença de fontes de carbono. R. Bras. Ci. Solo, v. 24, p. 311-319, 2000.

SILVA FILHO, G.N. Solubilização de fosfatos pela microbiota do solo. 1998. 140 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS.

SOUCHIE, E. L.; ABOUD A. C. S.; CAPRONI, A. L. Solubilização de Fosfato In Vitro por Microrganismos Rizosféricos de Guandu. Biosci. J. Uberlândia, v. 23, n. 2, p. 53-60, Apr./June 2007.

SOUZA, R.. ANALÍTICA AVANÇADA - Preparo de Amostras. Disponível em: http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/07/Aula-8-Preparo-de-amostras-1a-parte_2S-2011-Modo-de-Compatibilidade.pdf. Acessado em 08/11/2015 as 16:22. 2011.

SPERBER, J.I. - Solution of apatite by soil microorganisms producing organic acids. Austr. J. Agric. Res., v. 9, p. 782-787, 1958a.

SUMÁRIO MINERAL. Brasília: DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. 2014, v. 1. 1981, ISSN: 0101 – 2053.

TAKAMATSU, A. A. Avaliação da Biolixiviação de Metais Pesados por Bactérias do Gênero *Thiobacillus* em Lodos Biológicos para Utilização Agrícola como Fertilizante. 1995. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR.

TOLEDO, M. C. M. Os Fosfatos Aluminosos da Série da Crandalita – Uma Revisão. Revista do Instituto Geológico, IG São Paulo. São Paulo, v.20, p.49-63, jan/dez 1999.

TORMA, A. E. Biohydrometallurgy as an emerging technology. Biotechnol. Bioengng. Symp. v.16. p.49-63, 1986.

TORMA, A.E. The role of *Thiobacillusferrooxidans* in hydrometallurgical processes. Adv. Biochem. Eng., v. 6, p. 1-37, 1977.

TORRENT, J.; BARRON, V. & SCHWERTMANN, U. Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 54, p. 1007-1012, 1990.

TORRENT, J., SCHWERTMANN, U., BARRÓN, V. (1992). Fast and slow phosphate sorption by goethite-rich natural material. *Clays and Clay Minerals*, v. 40. n. 1, p. 14-21.

TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U. & BARRON, V. Phosphate sorption by natural hematites. *Europ. J. SoilSci.*, v. 45, p. 45-51, 1994.

TORRES, M. A. Flotação reversa de minério de ferro proveniente do depósito jambreiro da região de Guanhães – MG. 2015. 62f. Monografia (Curso de Engenharia de Minas) – Departamento de Minas e Construção Civil – Araxá, MG.

TORTORA, G. J., FUNKE, B. R., CASE, C. L. *Microbiologia*. Tradução: Aristóbolo Mendes da Silva, et al. 10. ed. Porto Alegre : Artmed, 2012. 774p.

TSAI, S. M.; ROSSETTO, R. Transformações microbianas do fósforo. In: CARDOSO, Elke J. B. N.; TSAI, Sui M.; NEVES, Maria Cristina P. *Microbiologia do solo*. Campinas, SP: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1992. 360p.

VILAR, C. C., DA COSTA, A. C. S., HOEPERS, A., JUNIOR I. G. S. Capacidade Máxima De Adsorção De Fósforo Relacionada A Formas De Ferro E Alumínio Em Solos Subtropicais. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 34, n. 4, jul-ag. 2010, p. 1059-1068.