



## Estudo de métodos biotecnológicos para a valorização do rejeito piritoso proveniente da mineração de carvão

**TRAMONTIN, Deise Parolo<sup>1</sup>. FERNADES, Elisandra G<sup>2</sup>. BON, Morgana<sup>3</sup>. DE LUCA, Renata<sup>4</sup>. PETERSON, Michael<sup>5</sup>.**

<sup>1</sup>Universidade do Extremo Sul Catarinense (deiseparol@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade do Extremo Sul Catarinense (elis\_gf@hotmail.com)

<sup>3</sup>Universidade do Extremo Sul Catarinense (morganabon@hotmail.com)

<sup>4</sup>Universidade do Extremo Sul Catarinense (Renata\_tatta@hotmail.com)

<sup>5</sup>Universidade do Extremo Sul Catarinense (michael@unesc.net)

### Resumo

O carvão mineral é a principal fonte de energia não renovável do país, sendo que as maiores reservas estão localizadas no Sul. Esta atividade trouxe à região profundas transformações ambientais. Neste contexto estuda-se a valorização de materiais a partir de resíduos através de processos biotecnológicos de transformação da pirita em produtos químicos para as mais diversas utilizações. O beneficiamento do carvão gera um passivo ambiental, pela exposição de sulfetos contidos no mesmo a agentes oxidantes. Esses resíduos contêm minerais sulfetados que se oxidam em presença do ar e da água, desencadeando o processo de acidificação de drenagens de mina (DAM), disponibilizando metais bio-acumulativos. Para a remoção do enxofre inorgânico, é utilizada a biotecnologia em processos que empregam atividades de microorganismos. As bactérias responsáveis por este processo biotecnológico são as *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Thiobacillus ferrooxidans*. As mesmas removem de 90 a 98% do enxofre presentes em variedades de carvão mineral e pode ser precursora de produtos com maior valor agregado. Resultados preliminares do projeto mostram a possibilidade de construção de um reator bioquímico para o estudo desta reação.

Palavras-chave: Bactérias. Prita. Ação Oxidativa.

Área Temática: Resíduos sólidos.

### 1 Fundamentação teórica

O carvão mineral é a principal fonte de energia não renovável do país, sendo que as maiores reservas estão localizadas no Rio grande do Sul, Santa Catarina e Paraná.

A atividade carbonífera está presente há mais de um século em Santa Catarina e traz consigo uma história de desenvolvimento econômico e social. Tal atividade proporcionou o aparecimento de outros setores industriais como a cerâmica, plástica e atualmente a química. Em contra partida, a região passou por uma profunda transformação ambiental devido à extração desenfreada e sem fiscalização de algumas décadas atrás.

Para cada tonelada lavrada de carvão mineral, são gerados cerca de 60% de resíduos sólidos e aproximadamente 1,5m<sup>3</sup> de efluentes ácidos (NASCIMENTO, 2002).

O mecanismo químico de geração de drenagem ácida em minas (DAM) de carvão é o seguinte: (EVANGELOU, V.P.,2000)

1.  $\text{FeS}_2 \text{ (s)} + 7/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O} \text{ (l)} \rightarrow \text{Fe}^{++} \text{ (aq)} + 2 \text{ SO}_4^{-} \text{ (aq)} + 2\text{H}^+ \text{ (aq)}$
2.  $\text{Fe}^{++} \text{ (aq)} + 1/4 \text{ O}_2 \text{ (g)} + 2\text{H}^+ \text{ (aq)} \rightarrow \text{Fe}^{+++} \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O} \text{ (l)}$
3.  $\text{Fe}^{+++} \text{ (aq)} + 3\text{H}_2\text{O} \text{ (l)} \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + 3\text{H}^+ \text{ (aq)}$



## 2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 28 a 30 de Abril de 2010



O íon ferroso originado da reação (equação 1) pode ser oxidado ao estado férrico (equação 2) que se hidrolisa acarretando maior acidez (equação 3). Os hidróxidos ferrosos e férricos, associados na reação química (equação 2), dão a cor vermelho-alaranjada que é característica da drenagem ácida da mina, podendo ser observada, geralmente, nos córregos e nas áreas da mina de carvão. Uma vez que os produtos da oxidação estão na solução, a etapa que determina a reação ácida e a oxidação do íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ao íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

Os produtos solúveis da oxidação da pirita são removidos pela água, consequentemente, na ausência de materiais alcalinos, as reações de produção de ácidos podem prosseguir por períodos de tempo indefinidos (ZIVKOVIC, Z.D.; MILOSAVLJEVIC, p. 215 – 219). As causas mais freqüentes desse processo são: rios com pH baixo e com presença de metais pesados, solos totalmente inférteis pela presença do rejeito piritoso, atmosfera contaminada com enxofre.

Pirita é o nome comum do Dissulfeto de ferro ( $\text{FeS}_2$ ), um mineral sulfetado, polimorfo, associado ao carvão. Os cristais de pirita podem variar de 5  $\mu\text{m}$  até 400  $\mu\text{m}$  (CARUCCIO e GEIDEL, 1978). O formato pode também variar de cúbico a poliédrico (AINSWORTH, 1979) com um arranjo molecular octaédrico. Cada átomo de ferro em sua forma divalente ( $\text{Fe}^{++}$ ) está rodeado por seis dissulfetos, cada um com uma carga -2. De modo que cada dissulfeto está rodeado por seis átomos de ferro (LOWSON, 1982; LUTHER, 1987).

Sulfetos minerais são explorados para fins comerciais e recuperação de metais por um processo denominado biooxidação. A recuperação é barata, comercialmente viável para a recuperação de metais.

Como estratégia para a remoção do enxofre inorgânico, a utilização de processos que empregam a atividade de microorganismos se mostra bastante promissora (ALVES, apud OLIVEIRA), ampliando o campo da biotecnologia.

As bactérias responsáveis por esse processo são heterotróficas que possuem variabilidade genética, são bacilos não patogênicos, gram negativos, com flagelos polares. Seu metabolismo é diazotrófico, além de estritamente autotrófico e quimiolitolítico, podendo crescer tanto em condições aeróbias quanto anaeróbias (LEDUC e FERRONI, 1994; RAWLINGS & KUSSANO apud KNEGT 2004).

*A. ferrooxidans* é isolado de ambientes inorgânicos e acidofílicos como depósitos minerais e efluentes ácido de minas (RAWLINGS apud KNEGT 2004). Esta é a única espécie do gênero capaz de obter energia através da oxidação aeróbica de íons  $\text{Fe}^{+2}$  (LEDUC e FERRONI, apud KNEGT, 2004). Não havendo disponibilidade de oxigênio é capaz de realizar respiração anaeróbica com diferentes substratos.

Na biolixiviação direta e indireta, essas bactérias oxidam sulfetos insolúveis em sulfatos solúveis, na prática os dois processos acontecem concomitantemente, em uma série complexa de reações químicas.

A pirita sendo rejeito de uma atividade econômica importante, não deve ser dispensada, mas sim aproveitada para a geração de uma matéria prima viável e de produção não muito complexa. Os produtos mais importantes que a pirita pode ser precursora são: enxofre, ácido sulfúrico, hematita, dióxido de enxofre, fertilizantes (após formação de ácido sulfúrico), sulfatos ferrosos (várias hidratações). Sendo usada de maneira adequada garante a preservação ambiental e o seu produto pode atender as necessidades em vários aspectos na medicina, em alimentos, rações de animais e tratamento de efluentes.



## 2 Metodologia

Analisou-se uma amostra de pirita quantitativamente para ter-se uma média do número de bactérias em cada amostra e o ponto ótimo para seu crescimento e desenvolvimento. Inicialmente, os meios de cultura foram preparados no laboratório de microbiologia do IPAT para bactérias ferro-oxidantes e sulfato-redutoras.

Para ambos os tipos de bactérias, foram mantidas duas temperaturas distintas para acompanhamento. As amostras foram diluídas e inoculadas em tubos de ensaio da forma expressa abaixo.

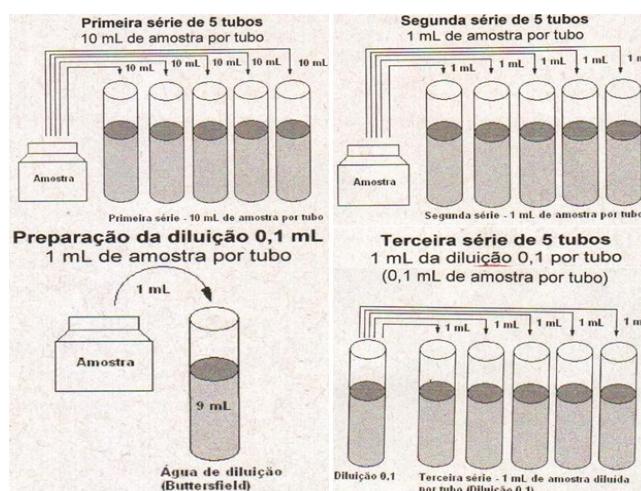


Figura 1 – Diluição das amostras

Retirou-se da amostra anteriormente preparada 10ml e adicionou-se na primeira série de cinco tubos de ensaio junto a 9ml de meio de cultura. Em seguida, da mesma amostra, retirou-se uma alíquota e adicionou-se 1ml a segunda série de cinco tubos novamente junto aos meios de cultura. Nas duas primeiras séries, tem-se amostras de concentrações não diluídas. 1ml da mesma concentração foi adicionada a um tubo de ensaio contendo 9ml de água de solução (água deionizada, cloreto de sódio e peptona bacteriológica). A concentração obtida foi  $10^{-1}$ . Desta mesma concentração foi acrescentada uma alíquota de 1ml na terceira série de 5 tubos. Da mesma solução, adicionou-se 1ml em outro tubo de ensaio contendo 9ml de água de solução, e assim obteve-se uma solução de concentração de  $10^{-2}$ . Assim sucessivamente até obter-se uma solução de concentração de  $10^{-7}$ . Este procedimento foi adotado para meio de cultura com concentrações simples e duplas. Nos tubos de ensaio que onde as bactérias sulfato-redutoras foram inoculadas, houve a adição de Agar para que a mesma absorvesse o oxigênio presente na amostra e não deixasse que este entrasse, devido as sulfato-redutoras serem bactérias totalmente anaeróbias.

Após inoculação as bactérias ferro oxidantes foram incubadas a temperatura de 28 e 32°C. Os tubos foram agitados diariamente, pois são microorganismos altamente aeróbios. As bactérias sulfato redutoras foram incubadas à temperatura de 25 e 30°C. Após a inoculação embrulhou-se os suportes com papel pardo para evitar incidência de luz. Todas as amostras tiveram um período de incubação de 4 a 21 dias.

Após estes testes foram realizados ensaios para o crescimento das bactérias em diversas condições experimentais. Em vidrarias específicas foram colocadas amostras de pirita moída em contato com água nas seguintes condições: sistema aberto e totalmente



## 2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 28 a 30 de Abril de 2010

fechado em condições de luz solar e também sem luz solar; uma amostra foi ainda submetida a presença de matéria orgânica para visualização de sua influência.

### 3 Resultados

Os resultados das análises se mostraram muito semelhantes aos resultados citados na literatura. As bactérias sulfato redutoras positivas após inoculação apresentaram coloração negra. Na temperatura de 30°C houve a presença de  $1,2 \times 10^6$  bactérias por ml. A 25°C houve a presença de  $1,3 \times 10^4$  bactérias por ml. As bactérias ferro oxidantes positivas após inoculação apresentaram coloração amarelo alaranjada (ferrugem). Na temperatura de 32°C apresentaram um nível crescimento maior que  $1,6 \times 10^{11}$ . A 28°C as bactérias não apresentaram crescimento.

As figuras abaixo demonstram resultados de amostras que foram tratadas biologicamente em diferentes condições:



Figura 2 – Amostra de pirita e água aberta com radiação solar.

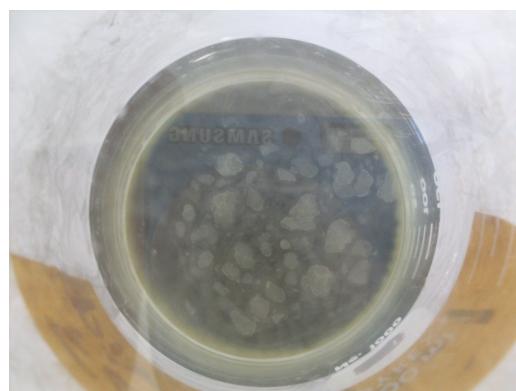


Figura 3 – Amostra de pirita fechada com radiação solar.

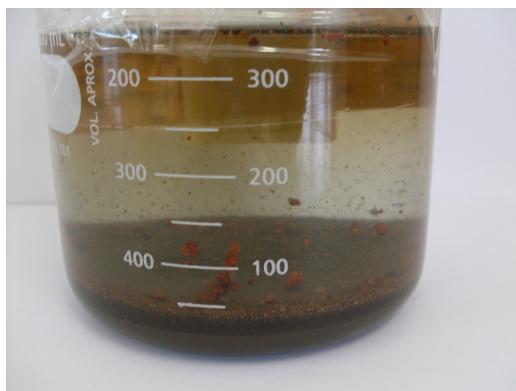


Figura 4 – Amostra de pirita com água e material orgânico fechada, com radiação solar.

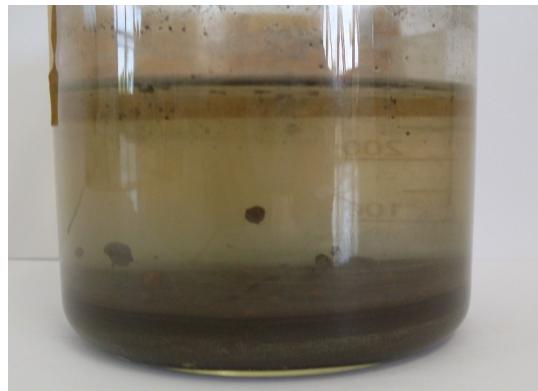


Figura 5 – Amostra de pirita com água e material orgânico aberta, com radiação solar.



## 2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 28 a 30 de Abril de 2010

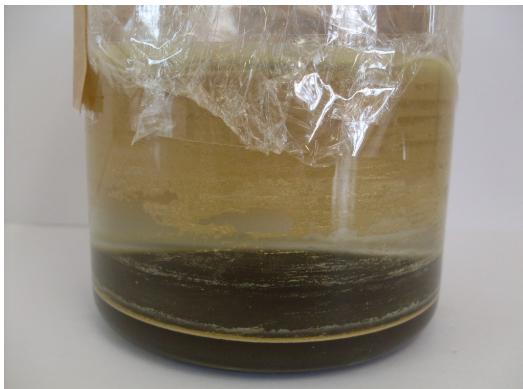


Figura 6 – Amostra de pirita com água fechada na sombra.

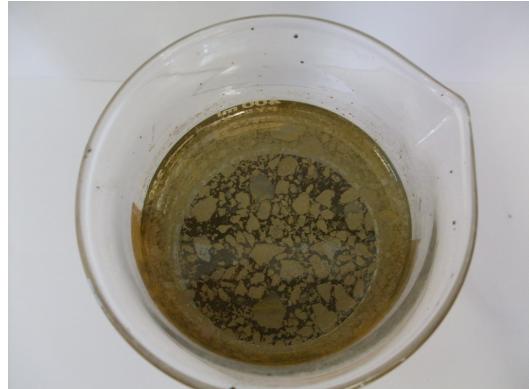


Figura 7 – Amostra de pirita com água aberta na sombra.

Com os experimentos realizados com as amostras mostradas à cima, foi observado que nas misturas encontradas em recipientes abertos teve o aparecimento na superfície de uma camada oleosa, já nos experimentos fechados, essa camada não esteve tão evidente. E em comparação com os experimentos que receberam radiação solar, a camada oleosa também foi encontrada em menor proporção.

Nos experimentos com água e pirita na sombra, formou-se uma crosta de limo ao redor do recipiente, sendo que no experimento fechado foi encontrado em maior quantidade.

### 4 Conclusão

Os resultados obtidos mostraram que as bactérias ferro-oxidantes tiveram um crescimento mais acentuado na temperatura de 32°C o mesmo não ocorrendo com as bactérias sulfato redutoras.

O trabalho mostra novas soluções para a obtenção de produtos com a utilização da biotecnologia e redução do impacto ambiental gerado pela mineração do carvão e exposição do rejeito piritoso ao ar atmosférico e a água.

Condições específicas podem ser estudadas para o aumento da cinética de reatividade das reações de solubilização.

### 5 Referências

CARUCCIO, F. T. ; GEIDEL, G. Geochemical Factors Affecting Coal Mine Drainage Quality, in Reclamation of Drastically Disturbed Lands, SCHALLER, F.W ; SUTTON, P. (Eds), **American Society of Agronomy**, Madison, WI, p. 129, 1978.

KNEGT, Fábio Henrique Pfeilsticker de. **Análise da privação de fosfato em Acidithiobacillus Ferrooxidans.** Campinas, 2004. Disponível em : < <http://biblioteca.universia.net/ficha.do?id=3279170>> Acesso em: 25. nov. 2009.

LOWSON, R. T. Aqueous Oxidation of Pyrite by Molecular Oxygen. **Chemical Rev.** 1982. p. 461.

LUTHER, G. W. III, Pyrite Oxidation and Reduction: Molecular Orbital Theory Consideration. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 1987. p. 2665.



## 2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 28 a 30 de Abril de 2010

NASCIMENTO, F. M. F.; MENDONÇA, R. M. G.; MACÊDO, M. I. F.; SOARES, P. S.M. Impactos Ambientais nos Recursos Hídricos da Exploração de Carvão em Santa Catarina. CONGRESSO BRASILEIRO DE MINA A CÉU ABERTO & II CONGRESSO BRASILEIRO DE MINA SUBTERRÂNEA, 2., 2002 – Belo Horizonte, **Anais**.

OLIVEIRA, Débora Monteiro de; SOBRAL, Luiz Gonzaga Santos; PAULA, Mariana Silva de. **Biodesulfurização de Carvão mineral.** Duque de Caxias. Disponível em : <[http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie\\_anais\\_XV\\_jic\\_2007/Mariana\\_De\\_Paula\\_Luis\\_Sobral.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XV_jic_2007/Mariana_De_Paula_Luis_Sobral.pdf)> Data de acesso: 25.nov.2009.