

## BIBLIOGRAFIA

1. MESQUITA, L. M. S. *Biossorção de cádmio por duas linhagens de Micrococcus luteus*. Rio de Janeiro: Escola de Química/UFRJ, 1993. 100p. Tese (Mestrado em Tecnologia de Processos Bioquímicos).
2. HOLAN, Z. R.; VOLESKY, B. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, v.43, p.1001-1009, 1994.
3. VOLESKY, B.; HOLAN, Z.R. Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnol. Prog.*, v.11, p.235-250, 1995.
4. COSTA, A. C. A.; GONÇALVES, M. M. *Utilização de biomassas no tratamento de efluentes contendo metais pesados*. In: ANAIS DO XVI ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, vol.II, 1995, Rio de Janeiro, RJ.
5. LEUSCH, A., et al. Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.62, p.279-288, 1995.
6. COSTA, A. C. A. et al. *Metabolically mediated cadmium uptake and cadmium biosorption*. In: FIRST LABS LATIN AMERICAN BIODETERIORATION SYMPOSIUM, 1992, Campos do Jordão, SP.
7. HOLAN, Z. R., et al. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, v.41, p.819-825, 1993.
8. LOPES, J. R. H. *Fermentação alcoólica com células de leveduras imobilizadas em gel de poli(acrilamida)*. Rio de Janeiro: Escola de Química/UFRJ, 1987. 137p. Tese (Mestrado em Tecnologia de Processos Bioquímicos).
9. TAGER, A. *Physical Chemistry of Polymers*. 2ª edition. Moscow: Mir Publishers, 1978. (chapter 3).
10. MANO, E. B. *Introdução a Polímeros*. SP: Editora Edgard Blücher Ltda., 1985. 120p. (capítulo 8).

# PAINEL 17

## *Drenagens Ácidas do Estéril Piritoso da Mina de Urânio de Poços de Caldas*

**Carlos Fernando Ferreira de Araújo**  
Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF

**Vicente Paulo de Souza**  
Orientadora, Eng. Químico, M.Sc.

## DESTAQUE

### 1. INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais gerados pelas drenagens ácidas das atividades de mineração (mina a céu aberto ou subterrânea, bacia de rejeitos, pilhas do estéril e estocagem do minério), tem-se constituído nos últimos anos em uma questão bastante séria e vêm requerendo a união de esforços de empreendedores, centros de pesquisa, universidades, governos, população adjacente e entidades ambientalistas em todo mundo(1). As minerações que operam com minerais sulfetados ou quando estes se encontram disseminados na rocha encaixante, são os casos que merecem atenção especial, pois sob condições apropriadas, os sulfetos podem reagir com o oxigênio e a água, produzindo ácido sulfúrico, bem como espécies dissolvidas. A reação de oxidação é natural, e envolve fatores químicos e biológicos. O ácido assim formado geralmente cria condições hostis ao meio ambiente, impedindo o estabelecimento e crescimento da vegetação, resultando em

um processo de erosão, acidificação do solo e descargas de espécies químicas dissolvidas para os cursos d'água (2).

Em várias localidades já existem sérios problemas com relação às drenagens ácidas, dentre os quais citam-se: Sullivan (Cominco - Canadá); Ok Tedi (BHP - Papua Nova Guiné); Gunung Biji (Free Port - Indonésia) e Neves Corvo (Portugal) (3). No Canadá o problema atingiu tamanha proporção que houve a necessidade da criação de um programa denominado MEND (*Mine Environmental Neutral Drainage*) tendo sido envolvida de 1988 até 1997 a importância dezoito milhões de dólares canadense (4). A finalidade desse programa foi iniciar e coordenar pesquisas no sentido de desenvolver novas tecnologias que viessem prevenir ou reduzir substancialmente o problema das drenagens ácidas. No Brasil, a mina de urânio do Complexo Mineral-Industrial do Planalto de Poços de Caldas (MG) e a região carbonífera ao sul do país (SC) são as regiões mineiras onde o fenômeno foi registrado.

## 2. OBJETIVO

Simular em laboratório as zonas de oxidação e de saturação da pilha de estéril correspondendo, respectivamente, às regiões em contato direto com a atmosfera e a que se encontra inundada no interior da pilha, através da interpretação dos parâmetros químico (espécies dissolvidas), físico-químicos (Eh, pH, condutividade) e biológico.

## 3. METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados com amostras (sólida e líquida), provenientes da pilha de estéril do Complexo Mineral-Industrial do Planalto de Poços de Caldas.

### Preparação e Caracterização da Amostra Sólida

Após a homogeneização do material retirou-se alíquotas para as caracterizações química e mineralógica, bem como

amostras para os estudos laboratoriais. A caracterização mineralógica da amostra consistiu no estudo das frações  $>38\mu\text{m}$  e  $<38\mu\text{m}$  e seus subprodutos, através de lupa binocular, difratometria de raios X, análise química, microscopia óptica e análise através de microscópio eletrônico de varredura (MEV).

### Preparação das amostras líquidas

A literatura descreve o uso de diversos meios de cultura para manutenção das espécies *Thiobacillus ferrooxidans* e *Thiobacillus thiooxidans*, sendo mais utilizados os meios 9K SILVERMAN e LUNDGREN (1959) (5) e T&K TOUVINEN (1990)(6). Esses permitem verificar a atuação das bactérias que utilizam o  $\text{Fe}^{2+}$  e/ou enxofre elementar como fonte de energia. Dessa forma, suas atividades podem ser detectadas pela presença do  $\text{Fe}^{3+}$  (para o caso do *T. ferrooxidans*). As amostras líquidas foram semeadas em culturas modificadas a partir do meio SILVERMAN e LUNDGREN composto por duas soluções: (A) e (B). A primeira é composta pelos seguintes sais:  $\text{K}_2\text{SO}_4$  - 0,1 g;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  - 0,3 g; KCl - 0,1 g;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - 0,5 g; e o volume completado para 700 mL com água destilada. O valor do pH dessa solução deverá ser igual a 2,0, sendo ajustado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A solução (B) contém  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  na proporção de 44,22 g para 300 mL de água destilada e o pH ajustado para 1,8. A solução (A) é esterilizada em autoclave a  $120^\circ\text{C}$  durante 20 min. Após esterilização procede-se à mistura das duas soluções na proporção de 70 mL da primeira (A) para 30 mL da segunda (B) em frascos Erlenmeyer de 250 mL. O controle do crescimento bacteriano foi realizado através das medições dos valores do pH e Eh (mV), sendo que para as medidas dos valores do pH, utilizou-se um aparelho ANALION - Ion-Analisador digital A/601, com eletrodo de vidro Analion SENSOTEC/V-620 combinado. Para as medidas do potencial Redox Eh (mV), foi empregado um aparelho da ORION RESEARCH - Digital pH/milivolt meter 611, com eletrodo de vidro combinado ANALION ROX 673A. A calibração dos equipamentos foi efetuada com o equipamento pH/mV CALIBRATOR da COLE PARMER e soluções tamponadas MERCK e ANALION.

## Estudo Experimental

Os experimentos foram conduzidos em colunas de acrílico com 150cm de altura (3 módulos de 50 cm), e diâmetro de 10 cm. No total foram quatro colunas denominadas A, B, C e D, cada uma delas com 12 kg do estéril, sendo que nas colunas A e B, simularam-se as condições de oxidação (região aerada) e nas colunas C e D, as condições de redução (região inundada). A recirculação da solução foi realizada com bombas peristálticas MASTERFLEX - COLE PARMER, equipadas com cabeçotes nº 7014 com vazão de 1,25 mL/min. Os valores da condutividade ( $\mu\text{S/cm}$  e/ou  $\text{mS/cm}$ ) foram obtidos utilizando-se os equipamentos pH/conductivity da MYRONYL COMPANY e CHECK\*MATE 90 da Corning Incorporated. A calibração desses equipamentos foi realizada com padrões ANALYON, MYRONYL e CORNING que variavam de 1413  $\mu\text{S/cm}$  a 12,88  $\text{mS/cm}$ . O controle do processo constituiu-se nas medidas dos parâmetros: químico - espécies dissolvidas; físico-químico - potencial redox (mV), pH e condutividade ( $\text{mS}/\mu\text{S/cm}$ ) e biológico - atividade bacteriana. Nas colunas que simularam a zona de oxidação (A e B), o contato sólido/líquido fazia-se periodicamente, para que fosse maior o tempo de contato sólido/ar, nas outras colunas (C e D) o material permaneceu submerso durante todo o tempo.

## 4. RESULTADOS OBTIDOS

### Caracterização Química e Mineralógica

As análises químicas realizadas no estéril encontram-se na Tabela 1, sendo que os radionuclídeos foram analisados nos laboratórios das Indústrias Nucleares do Brasil - Poços de Caldas.

Mineralogicamente o material analisado é constituído de feldspato potássico, muscovita, albita, caulinita, ortoclásio, e em menores quantidades pirita, óxidos e hidróxidos de ferro e quartzo. Os sulfetos presentes na fração 1,5 A não magnética

foram concentrados através de catação manual em lupa binocular e, posteriormente, os minerais foram analisados em difração de raios X (Figura 1) e microscópio eletrônico de varredura (Digital Scanning Microscope - DSM/940-A) da COPPE/UFRRJ. A pirita foi detectada no concentrado não magnético ocorrendo em pequena quantidade, menos de 0,2% do total da rocha. O mineral é de granulometria fina, encontrando-se liberado com tamanho em torno de 80 $\mu\text{m}$ .

Tabela 1 - Resultado das análises químicas realizadas na amostra.

Elemento	(%)	Elemento	(%)
Fe	3,0	S <sub>t</sub>	0,05
K	8,1	Ca	0,14
Al	13,2	Mg	0,07
Mn	0,14	SiO <sub>2</sub>	47,7
F	0,16	-	-

Elemento	mg/Kg	Elemento	Bq/Kg
Cu	32	Th*	68
Zn	99	Ra <sup>226</sup> *	877
U <sup>238</sup> *	68,3	-	-

Na Figura 1 é apresentado o difratograma de raios X da pirita concentrada a partir das sucessivas etapas de preparação.

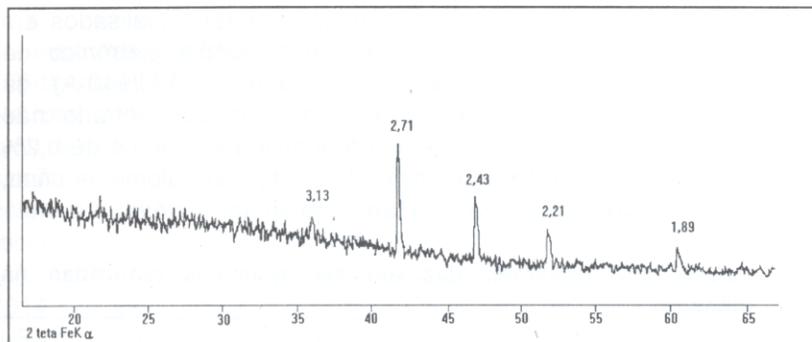


Figura 1 - Difratoograma de raios X da pirita concentrada a partir da fração 1,5A não magnética.

#### Parâmetros Químicos

Dentre as espécies químicas solubilizadas nas quatro colunas, o acompanhamento analítico recaiu sobre os seguintes elementos:  $SO_4^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Fe$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$ . A concentração desses íons é importante em termos de gestão ambiental da mina, uma vez que uma alta taxa de solubilização que venha a ultrapassar os limites de tolerância estabelecidos por lei, significa maiores custos de tratamento de efluentes para atender aos padrões de emissão. Na Tabela 2 podemos verificar os limites de emissão estabelecidos por lei, para algumas espécies.

Tabela 2 - Limites de lançamento ao ambiente.

Espécie	Limites*
$^{226}Ra$	1,0 Bq/L (a)
$^{238}U$	1,0 Bq/L (a)
Fe	15 mg/L (b)
Mn	1,0 mg/L (b)
Al	0,1 mg/L (c)
$SO_4$	250 mg/L (c)
F	10 mg/L (b)
pH	6,0-9,0

(a) - Limites estabelecidos pela CNEN (1990) e adotados pela INB. (b) - Resolução CONAMA n<sup>o</sup>. 20 Art. 2 de 18/06/86. (c) - Resolução CONAMA n<sup>o</sup>. 20 Art. 4<sup>o</sup>. de 18/06/86.

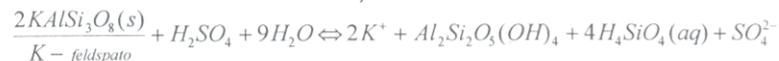
As espécies químicas contidas nas soluções das colunas que simularam a região aerada apresentaram extrações de 15 a 30% superiores, em relação àquelas simuladas para as condições de anaerobiose, demonstrando com isso que a atuação catalisadora da bactéria no mecanismo de oxidação dos sulfetos fica altamente favorecida em presença do oxigênio (Tabela 3).

Tabela 3 - Espécies químicas solubilizadas (mg), para as duas condições estudadas.

E. Químicas	$SO_4$	Al	Mn	Zn	F	U
Oxidação	7200	805	463	66	392	25
Redução	5700	642	380	53	345	17

## Parâmetros Físico-químicos e Biológico

Com relação aos parâmetros físico-químicos, o pH sistema manteve-se na faixa de 3,0 a 3,5, indicando com isso que existe um efeito tampão, mantendo a acidez estabilizada, devido às reações químicas que ocorrem com os aluminossilicatos (os carbonatos são mais reativos).



Quanto ao potencial redox, o mesmo ficou no entorno de 650 mV, o que caracteriza região de atuação bacteriana. Por outro lado, como pode ser observado nas Figuras 2 e 3, a atividade bacteriana foi menor nas colunas que operaram com o material submerso, uma vez que o tempo para atingir a fase *log* (crescimento exponencial) foi superior àquele verificado para as bactérias presentes nas colunas aeradas.

A constatação da maior atividade bacteriana na região de aerobiose é corroborada por dois fatores verificados para as duas condições estudadas:

- maiores concentrações das espécies químicas solubilizadas nas lixívia das colunas aeradas (Tabela 3);
- menores condutividades nas lixívia das colunas que operaram com o material submerso (Figuras 4 e 5).

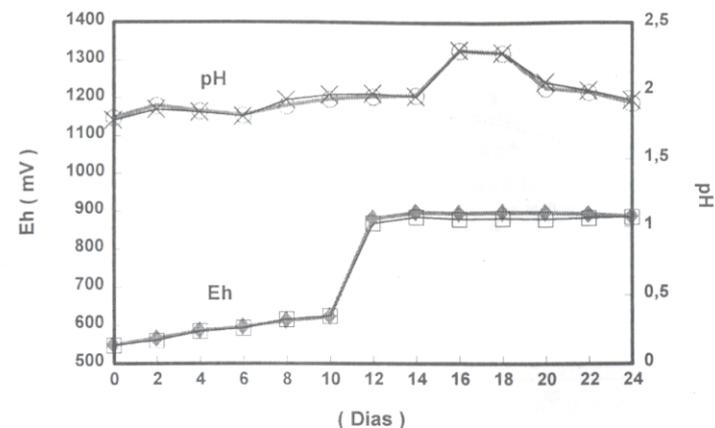


Figura 2 - Evolução do crescimento bacteriano na região de oxidação - Colunas (A e B)

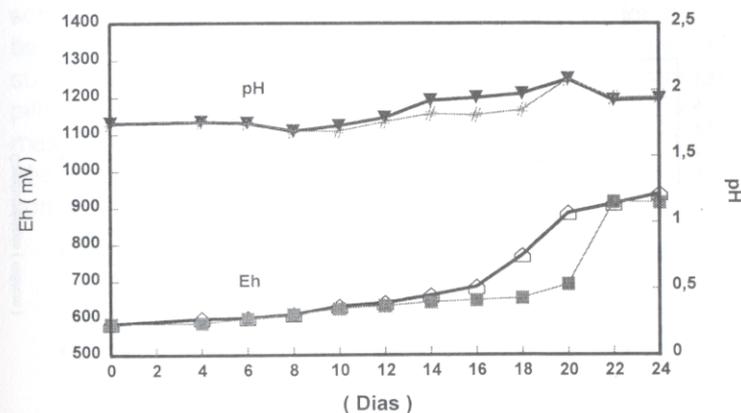


Figura 3 - Evolução do crescimento bacteriano na região de redução - Colunas (C e D)

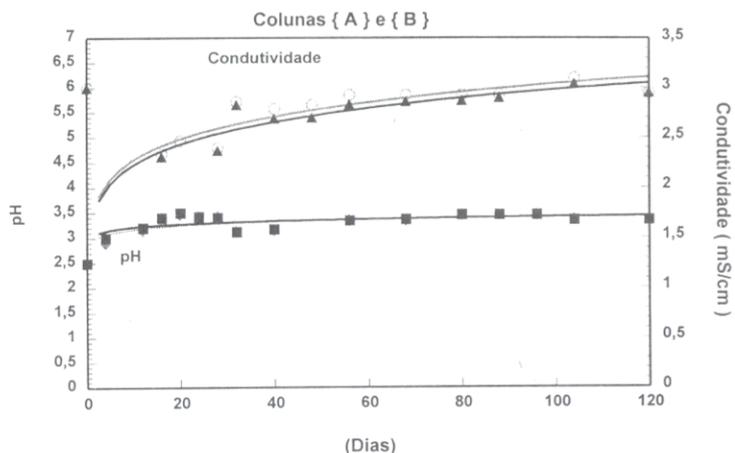


Figura 4 - Variação da condutividade e pH na região de oxidação.

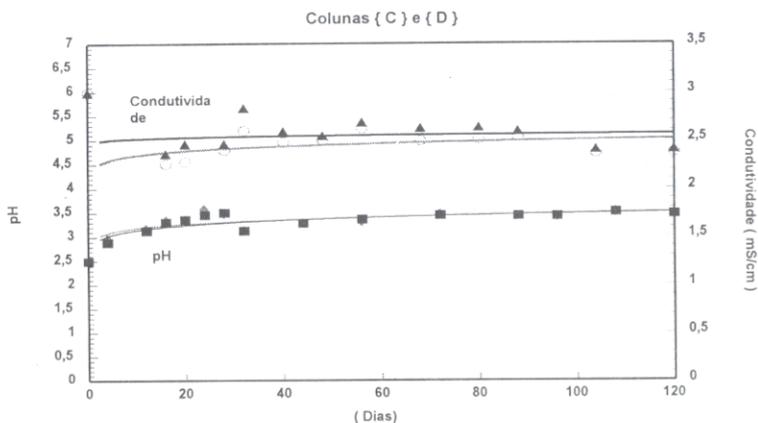


Figura 5 - Variação da condutividade e pH na região de redução.

## 5.COMENTÁRIOS GERAIS

Embora este estudo tenha contribuído para um melhor conhecimento do comportamento biológico, químico e físico-químico da pilha de estéril, estudos mais aprofundados deverão ser executados visando subsidiar a estabilização química e biológica da pilha de estéril da mina de urânio de Poços de Caldas.

## 6. CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos, verifica-se que a oxidação da pirita com a conseqüente geração de ácido sulfúrico e solubilização das espécies químicas fica mais favorecida na região em contacto direto com o ar do que na região submersa. Na realidade, os mecanismos biológico e químico ocorrem simultaneamente. O que os resultados revelaram é que na região aerada existe a predominância do mecanismo biológico sobre o químico, uma vez que verificou-se a maior atividade bacteriana naquela região, ocorrendo o inverso na região submersa. Por outro lado, devido às infiltrações existentes na pilha de estéril - favorecendo as reações químicas no interior da mesma - a solução para a paralisação das drenagens ácidas não se limitará somente à parte superior da pilha em contacto com o ar.

## BIBLIOGRAFIA

1. ATKINSON, K.; The role of mineral processing in reducing the environmental impact of mining activity in Cornwall, UK. *Minerals Engineering*, v.7, n.8, p.967-973, 1994.
2. PITCHEL, J.R.; DICK W.A.; Sulfur, iron and solid phase transformation during the biological oxidation of pyritic mine spoil. *Soil, Biology & Biochemistry*; v.23, n.2, p.101-107, 1991.
3. ANTHONY, M.; Environmental compliance technolog. *Mining Annual Review*, p.9-11, 1993.
4. Acid mine drainage research in Canada. *CIM Bulletin*, v.86, n.969, p.29-30. Apr. 1993
5. SILVERMAN, M.P. & LUNDGREN, D.G. Studies on the chemoautotrophic bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans* I - an improved medium and a harvesting procedures for securing high cell yields. *Journal of Bacteriology*, n.77, p.642-647.(1959).
6. TOUVINEN, O.H. *Microbial mineral recovery*, M.L. Ehrlich & C.L. Brierley (eds.), McGraw-Hill, New York. (1990).

# PAINEL 18

## *Biolixiviação de Caulins Brasileiros Avaliação Preliminar*

**Sandro de Souza Gomes**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

**Luciana Maria Souza de Mesquita**

Orientadora, Eng. Química, M.Sc.

## DESTAQUE

### 1. INTRODUÇÃO

O caulim é uma rocha de granulometria fina e geralmente de cor branca, cujo principal constituinte é a caulinita, um silicato de alumínio hidratado expresso pela fórmula química  $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$  (1). O caulim ocorre de forma abundante no Brasil, que detém cerca de 13% dos recursos mundiais, representando o segundo lugar, logo após os Estados Unidos com 71% (2).

Devido às suas características tecnológicas, o caulim encontra várias aplicações industriais, tornando-se uma categoria importante de insumos para a indústria de papel (responsável por cerca de 50% de todo caulim consumido), de tintas e de plásticos. O caulim é um minério valorizado por suas propriedades físicas, principalmente a alvura, e é empregado como carga, cobertura e pigmento, sendo considerado um dos mais importantes minerais industriais (3).