

ESTUDO MICROBIOLÓGICO RELACIONADO À GERAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA EM ANTIGAS MINAS DE PIRITA NO MUNICÍPIO DE OURO PRETO, MG.

C.M. MARTINS¹, D. DAMAN², H.M.P. ROESER¹, H.A. NALINI JR.¹

¹ Geoquímica Ambiental, Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto, MG, geoquimica@degeo.ufop.br

² Núcleo de Valorização de Materiais Mineraiis, Departamento de Metalurgia da Universidade Federal de Ouro Preto, MG, ddaman@em.ufop.br

Recebido em 11/03; aprovado para publicação em 01/05

ABSTRACT

In Ouro Preto, Minas Gerais, pyrite of old mines was explored to make powder, mainly during the Second World War. In one of the old mines, the existence of an acid drainage in the rain-season was observed, with pH values in the range of 3.6. It is known that the acidity process is generated by the action of the atmosphere air over sulphide deposits allied to some factors such as the presence of water and specific microorganisms. The emphasis of this research is to study the existence of bacteria of acid environments in the region of the old pyrite mines.

RESUMO

Este trabalho possui um enfoque geomicrobiológico, voltado para investigar a existência de microrganismos oxidantes em ambientes ácidos de regiões que envolvem antigas minas de pirita (FeS_2) de Ouro Preto, MG. Este estudo tem o propósito de verificar a presença de microrganismos acidófilos em tais regiões, e constatar se os mesmos atuam na oxidação da pirita. Para tanto, foram coletadas amostras de rochas e sedimentos contendo esse sulfeto, localizados em ambientes ácidos de duas antigas minas. Nos experimentos realizados, pôde-se relacionar um aumento brusco no potencial de oxi-redução (Eh) à existência de bactérias acidófilas que atuam na oxidação da pirita contida nas amostras de rochas e sedimentos. A presença de bactérias foi posteriormente confirmada pela observação desses microrganismos ao microscópio.

INTRODUÇÃO

No município de Ouro Preto, Minas Gerais, região do Bairro Padre Faria e proximidades, são conhecidas algumas regiões onde se exerciam atividades exploratórias de pirita. As atividades tiveram início na década de 30, e perduraram até a década de 60, destinadas à produção de ácido sulfúrico, muito utilizado na confecção de pólvora, principalmente em épocas da Segunda Guerra Mundial. Sabe-se que, durante a exploração mineral, grandes quantidades de pirita eram mobilizadas e, então, oxidadas. Além do ar atmosférico, a atividade microbiana constitui um outro fator que pode atuar na oxidação da pirita (cf. Evangelou 1995, Dold 1999). Alguns microrganismos oxidantes podem ser encontrados em ambientes ácidos de

minas, que foram gerados devido à presença de sulfetos, tais como a pirita.

Devido à percolação de água nas rochas sulfetadas, supõe-se que prevaleciam condições de drenagem ácida na região das minas, fato ainda observado pontualmente. Atualmente, observa-se que a água meteórica percola as rochas sulfetadas, auxiliando na geração de uma drenagem localmente ácida (pH = 3,7) na antiga Mina do Piquete (Fotografia 1). Na antiga Mina de Santa Efigênia, existe um material ácido de rejeito, cujo pH apresenta valores de 3,8, posicionado ao lado do Rio do Carmo (Fotografia 2).

Uma maior oxidação de sulfetos conduz a um maior potencial de acidez. Uma maior condição de acidez no ambiente, por sua vez,



Fotografia 1 - Rocha filítica apresentando capa de oxidação às margens de um curso d'água em região da antiga Mina do Piquete.

pode mobilizar elementos químicos, que, em outras condições, poderiam estar anteriormente imóveis. Este fator deve ser observado com atenção principalmente quando a mineralogia local propicia a liberação de elementos pesados que, uma vez mobilizados, podem ser

acumulados no ambiente e gerar um impacto danoso para a biota. De um outro ponto de vista, a capacidade que alguns microrganismos possuem de oxidar alguns elementos químicos, como o ferro e o cobre, pode ser utilizada na biolixiviação desses elementos, nas indústrias de mineração e metalurgia.

LOCALIZAÇÃO E GEOLOGIA

As áreas que compreendem as antigas minas de pirita situam-se na região sudeste do município de Ouro Preto, Estado de Minas Gerais, próximo a Estrada de Ferro Central do Brasil (Figura 1), na saída de Ouro Preto em direção à Mariana.

A área investigada encontra-se geotectonicamente localizada na região sudeste do Quadrilátero Ferrífero, porção nordeste do Sinclinal Dom Bosco. As rochas presentes na área em questão pertencem ao Supergrupo Minas, de idade proterozóica. Foram reportadas ocorrências de pirita em rochas da Formação Cercadinho, cujos litotipos compreendem quartzitos alternados com filitos ricos em hematita, bem como em litotipos do Grupo Sabará, representado por clorita xistos com lentes de quartzito (*cf.* Barbosa 1968, Dorr 1969).



Fotografia 2 - Ruínas das instalações da Mina de Santa Efigênia, exibindo rejeito às margens do Ribeirão do Carmo.

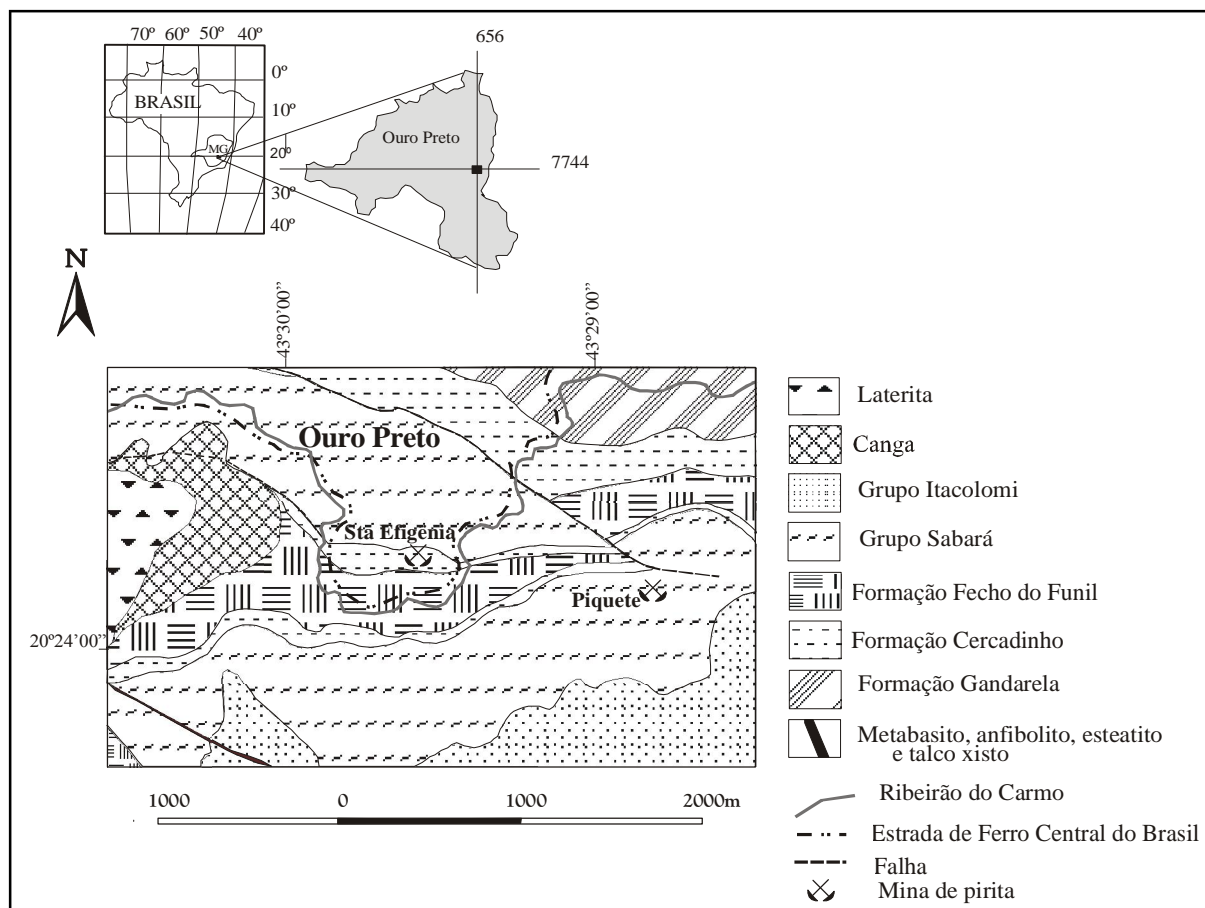


Figura 1 - Mapa geológico contendo a localização das minas em estudo. Modificado de Dorr (1969).

A gênese dos corpos sulfetados foi interpretada por Cerceau *et al.* (1996) como acumulações sin-deposicionais formadas pelas descargas de salmouras metalíferas em uma bacia euxínia, possivelmente associadas ao Evento Transamazônico. Os fluidos contendo os metais podem ter sido conduzidos por uma falha direcional NW-SE, responsável pela inflexão da aba sul do Anticlinal de Mariana e que intercepta os depósitos de pirita.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletados diferentes tipos de materiais, contendo pirita, em ambientes ácidos das antigas minas. Em um ponto da antiga Mina do Piquete, foram coletadas duas amostras de rocha (P1R1-A; P1R1-B) e uma amostra de sedimento de corrente (P1S1c). Na antiga Mina de Santa Efigênia, coletou-se uma amostra de rejeito ácido (P2Jc). Realizou-se a caracterização mineralógica do material coletado por meio de difratometria de raios-X (rochas e sedimentos) e de lâminas delgadas e polidas (rochas).

Para a execução da análise bacteriológica, utilizou-se alíquotas das amostras para a verificação da presença de bactérias acidófilas, a partir de um meio de cultura para *Acidithiobacillus ferrooxidans* - "TK". Ressalta-se que todos os materiais utilizados estavam úmidos, pois foram coletados em estação de chuva. Para cada experimento, adicionou-se, em um erlenmayer, 5 g da amostra relativa ao mesmo (P1R1-A, P1R1-B, P1S1-c ou P2J-c) junto a 80 mL de uma solução A e 20 mL de uma solução B. Essas soluções são assim preparadas - Solução A: 0.5 g $MgSO_4$, 0.5 g $(NH_4)_2SO_4 \cdot 7H_2O$, 0.5 g de K_2HPO_4 , H_2O para completar 800 mL, pH ajustado em 1.8; solução B: 33.3 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, H_2O para completar 200 mL, pH ajustado em 1.8.

De maneira similar, foram realizados os experimentos controles de cada amostra, que correspondem a uma duplicata de cada experimento, sendo a eles adicionados o bactericida de nome Timol. Os experimentos-controle foram efetuados com o objetivo de verificar se os potenciais de oxi-redução (Eh)

das soluções seriam alterados sem atividade bacteriana, uma vez que esses microrganismos deveriam ser eliminados pela ação do bactericida.

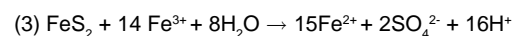
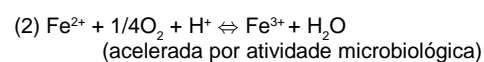
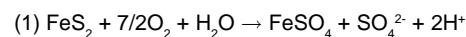
Os experimentos foram mantidos em agitação em uma sala climatizada a 34°C. Durante o tempo (T) de quinze dias, mediu-se o valor do Eh e controlou-se o pH das soluções para um valor entre 1,7±0.3; tais valores de acidez são propícios à proliferação de bactérias acidófilas.

Realizou-se um teste de confirmação, para certificação de que não houve contaminação nos experimentos e confirmar a existência das bactérias encontradas nos primeiros experimentos. Nesses testes, efetuou-se o mesmo procedimento anterior, com as exceções do tipo de bactericida, do número de dias envolvidos na cultura e de que não se interferiu no pH das soluções dos experimentos. Neste caso, foram medidos somente os valores finais de pH e Eh, de maneira a se evitar uma interferência externa na solução. A modificação do bactericida anteriormente utilizado (Timol) para um outro denominado Lauril Tiosulfato de sódio foi realizada em função de que o Timol mostrou-se ineficaz na eliminação das bactérias em amostras-controle. Ressalta-se que as soluções e os materiais utilizados nos procedimentos foram esterilizados.

O PAPEL DAS BACTÉRIAS NA OXIDAÇÃO DE SULFETOS

Durante os últimos anos, tem-se estudado, cada vez mais detalhadamente, o papel que determinados microrganismos acidófilos exercem na biolixiviação de metais, propriedade pela qual são utilizados na indústria minero-metalúrgica. Algumas bactérias exibem grandes diversidades moleculares e metabólicas que as permitem responder à presença de algumas substâncias dissolvidas no meio, como é o caso dos metais. Esses microrganismos podem alterar a química dos microambientes que os envolvem, em função do seu próprio benefício, realizando, para tanto, reações de oxi-redução, onde podem atacar e solubilizar metais (Southam 2002). Dessa maneira, as bactérias utilizam o mineral como fonte de combustível, capturando elétrons para seus próprios propósitos de sobrevivência.

A bactéria mais utilizada na lixiviação de metais é a *Thiobacillus*. Esse microrganismo obtém energia a partir da oxidação do íon ferroso, ou de espécies reduzidas de enxofre, que é utilizada pela bactéria na fixação do CO₂, bem como em outras funções metabólicas (Gómez *et al.* 1990). Dentre os microrganismos que atuam na biolixiviação, podem ser descritos: *Thiobacillus ferrooxidans*; *Thiobacillus thiooxidans*; *Leptospirillum ferrooxidans*; *Sulfolobus acidocaldarius*; *Acidianus*; *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*. Também bactérias heterotróficas, algas verdes, fungos, germes, microplasma e ameba têm sido registrados em resíduos ácidos de mina. O *Thiobacillus ferrooxidans* oxida sulfetos a sulfatos e gera ácido sulfúrico, atuando na produção de águas ácidas em minas e rejeitos de minas. Durante a oxidação da pirita (reações 1, 2 e 3), a bactéria *Thiobacillus ferrooxidans* atua como agente catalizador (reação 2) em ambientes ácidos, principalmente naqueles de pH na faixa entre 2,8 a 3,2. A atividade bacteriana pode elevar a taxa da reação 2 até o fator 10⁵ acima da oxidação abiótica. Durante essa atividade, as bactérias liberam trabalho e calor, sem necessitar de altas energias de ativação para o processo, pois as reações transcorrem a baixa pressão e a baixa temperatura (Gómez *et al.* 1990, Dold,1999).



Os ambientes aquosos das minas que contêm sulfetos estão quase sempre caracterizados por baixos valores de pH, altas concentrações de metais pesados, e, em alguns casos, por temperaturas elevadas. A lixiviação de metais pode estar condicionada à existência de bactérias no ambiente. Em minas de urânio de Ontario, Canadá, observou-se que as águas ácidas continham importantes quantidades de urânio e ferro. Nesse ambiente foram encontradas bactérias do gênero *Thiobacillus*, que atuavam na formação do ferro férrico, agente oxidante na dissolução do urânio naquelas minas. Observou-se que, na ausência de bactérias, não havia lixiviação do urânio (Gómez *et al.* 1990).

A lixiviação bacteriana restringe-se, industrialmente, a minérios de cobre, urânio e

ouro. A biolixiviação é realizada de modo a degradar a matriz sulfetada, onde o metal é posteriormente recuperado, utilizando-se o tratamento químico convencional. A grande desvantagem da biolixiviação consiste no fator tempo, pois corresponde a um processo que trabalha em escala de dias, e não de horas.

Existem controvérsias sobre o papel da bactéria na lixiviação; os autores questionam se a bactéria participa de forma direta no processo, havendo, portanto, contato físico entre as bactérias e as partículas de sulfetos, ou se esse contato se dá de maneira indireta. A solubilização biológica dos metais pode ser efetuada de uma maneira indireta por meio da interação do mineral com produtos intermediários ou finais do metabolismo dos microorganismos. Nesse caso, não há, portanto, reações enzimáticas, e o agente de lixiviação é unicamente produzido ou gerado pelo organismo. Por exemplo, os sulfetos metálicos podem se oxidar quimicamente a sulfatos por meio do sulfato férrico, sem participação alguma das bactérias (Gómez *et al.* 1990, Evangelou, 1995).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As rochas analisadas (P1R1-A, P1R1-B) são filitos compostos por quartzo, moscovita, hematita, goethita, caulinita, carbonato, pirita, pirolusita e esfalerita. O sedimento de corrente (P1S1c) é composto de quartzo, moscovita, caulinita, hematita, goethita e pirita, e o material ácido de rejeito (P2Jc) é composto por quartzo, moscovita, goethita, hematita, caulinita e gibbsita. As análises bacteriológicas permitiram verificar a presença de microorganismos acidófilos atuantes em todos os materiais. A suspeita da existência de atividade bacteriana foi relacionada a um aumento brusco de Eh, verificado por uma inflexão na curva de Eh-T, conforme exibido nas Figuras 2 e 4. No experimento relativo à rocha P1R1-A, verifica-se um aumento mais intenso de Eh a partir do nono dia de cultura, que alcança um valor de 588 mV, próximo ao ponto de inflexão, e depois atinge um valor máximo de 592 mV, para o tempo considerado no experimento (Figura 2, Tabela 1). No sedimento P1S1c, observa-se uma forte inflexão na curva, que atinge valores máximos de Eh a partir do décimo dia de cultura (Figura

4, Tabela 3). Os experimentos relativos às amostras de rocha P1R1-B (Figura 3; Tabela 2) e do material de rejeito - P2Jc (Figura 5; Tabela 4) não exibiram gráficos que indicassem comportamentos típicos da atividade de microorganismos, relacionáveis a um aumento brusco de Eh. Inicialmente, pode-se supor a inexistência de bactérias acidófilas nesses últimos experimentos (P1R1-B e P2Jc). Mas essa consideração não é verdadeira, uma vez que se observou, ao microscópio, a existência de bactérias em todas as amostras analisadas. Supõe-se, então, que os baixos valores de Eh constituam o reflexo de uma fraca atividade bacteriana.

Conforme discutido anteriormente, realizou-se um teste de confirmação para a análise, onde se efetuou o mesmo procedimento anterior, com exceções do tipo de bactericida utilizado, da quantidade de dias de cultivo e da não interferência no meio, uma vez iniciado o experimento. Procurou-se deixar os experimentos, durante um tempo de cultura de 25 dias, isolado do meio externo, e sem alterações ou medições de pH e Eh. As medidas desses parâmetros só foram efetuadas após visualização das bactérias ao microscópio, para evitar qualquer tipo de contaminação. Nesse segundo teste, foram observados, ao microscópio, os mesmos microorganismos observados no primeiro, ou seja, exclui-se a hipótese de contaminação dos experimentos.

Curiosamente, os experimentos que apresentaram pequenos aumentos nos valores de Eh no primeiro teste (P1R1-A, P2Jc), exibiram altos valores de Eh no teste de confirmação (Tabela 5). Então, as bactérias presentes nas amostras dos primeiros testes provavelmente necessitariam de um tempo maior para crescerem, e terem suas atividades refletidas pelos aumentos nos valores de Eh do meio. Os valores de pH medidos ao final do teste de confirmação permaneceram baixos, em uma faixa de 1.37 a 2.67 (Tabela 5). Verifica-se, para algumas amostras (P1R1-A, P1R1-B), que houve um decréscimo no valor do pH inicial da solução, o que pode ser relacionado à liberação de íons H⁺ na reação de oxidação da pirita (*cf.* reações 1, 2 e 3). O bactericida utilizado no teste de confirmação (Lauril thioissulfato de sódio) foi

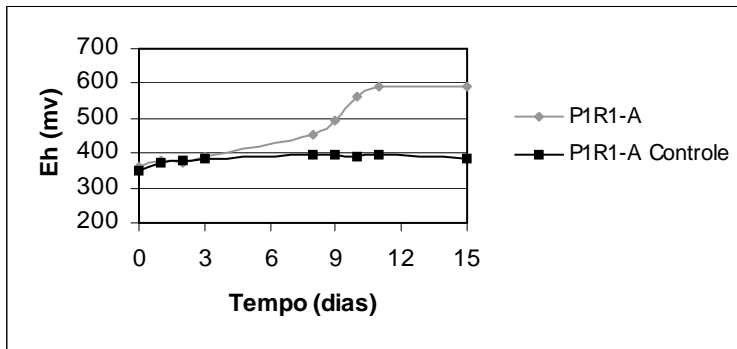


Figura 2 - Gráfico Eh - T para a amostra de rocha P1R1-A.

Tabela 1 - Medidas de Eh e pH para cultura de bactéria em rocha P1R1-A.

Tempo (dias)	P1R1-A		P1R1-A Controle	
	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH
0	360	1.91	352	1.92
1	381	1.85	375	1.84
2	375	1.50	380	1.52
3	388	2.19	382	1.91
8	451	1.75	395	1.87
9	493	1.59	396	1.74
10	563	1.30	390	1.56
11	588	1.74	395	2.22
15	592	1.11	384	1.35

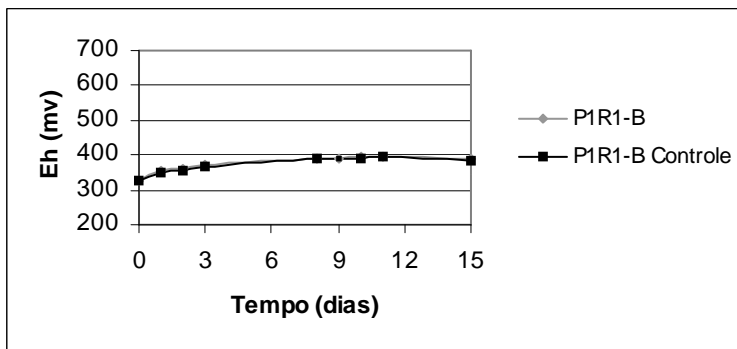


Figura 3 - Gráfico Eh - T para a amostra de rocha P1R1-B.

Tabela 2 - Medidas de Eh e pH para cultura de bactéria em rocha P1R1-B.

Tempo (dias)	P1R1-B		P1R1-B Controle	
	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH
0	329	1.95	328	1.91
1	355	1.78	348	1.86
2	360	1.55	356	1.54
3	371	2.00	365	1.88
8	389	1.81	388	1.88
9	390	1.74	392	1.77
10	394	1.82	388	1.53
11	394	1.75	395	2.04
15	389	1.24	385	1.36

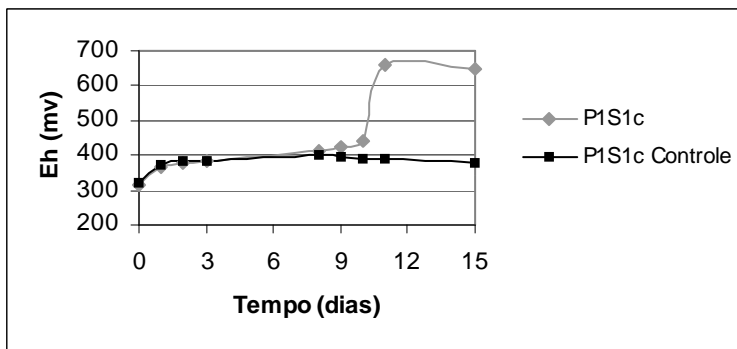


Figura 4 - Gráfico Eh - T para a amostra de rocha P1S1c.

Tabela 3 - Medidas de Eh e pH para cultura de bactéria em rocha P1S1c.

Tempo (dias)	P1S1c		P1S1c Controle	
	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH
0	316	2.2	318	1.96
1	366	1.80	370	1.95
2	377	1.66	383	1.65
3	383	2.02	385	2.07
8	410	1.90	399	1.92
9	425	1.78	397	1.68
10	441	1.45	390	1.50
11	657	1.82	389	1.91
15	648	1.13	379	1.27

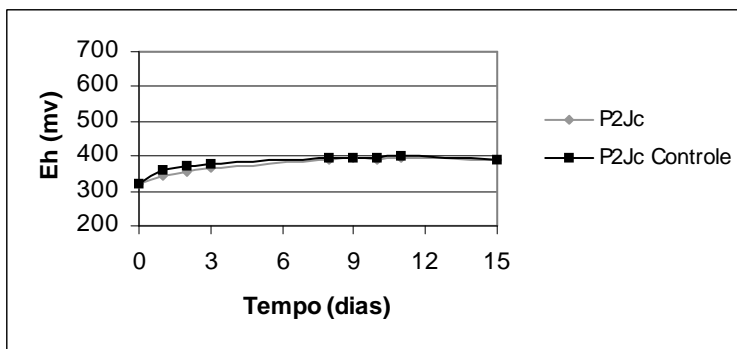


Figura 5 - Gráfico Eh - T para cultura de bactérias em sedimento P2Jc.

Tabela 4 - Medidas de Eh e pH para cultura de bactéria em sedimento P2Jc.

Tempo (dias)	P2Jc		P2Jc Controle	
	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH
0	321	2.1	322	2.00
1	345	1.80	363	1.90
2	355	1.63	372	1.61
3	365	2.05	377	2.02
8	390	1.90	395	1.95
9	393	1.78	396	1.72
10	389	1.55	393	1.59
11	396	2.09	400	2.08
15	389	1.37	388	1.33

Tabela 5 - Medidas de Eh e pH para cultura de bactérias em teste de confirmação.

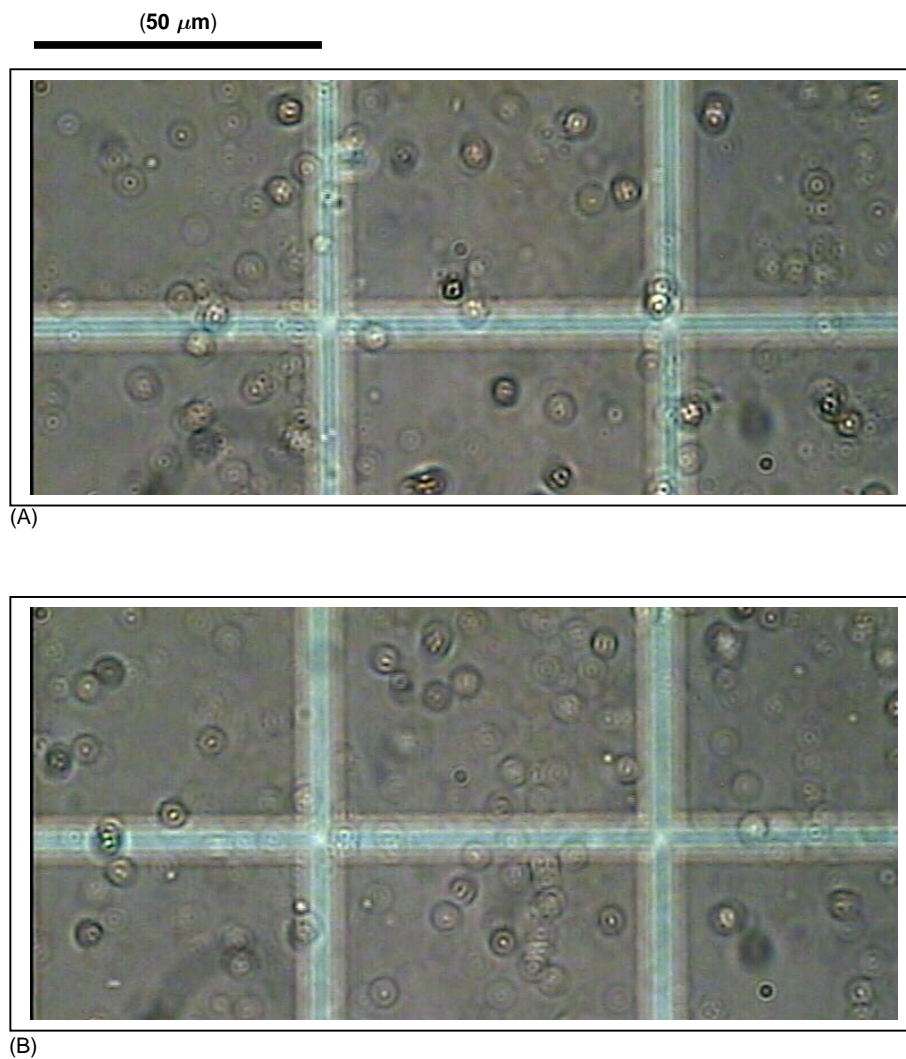
AMOSTRAS	pH	Eh (mV)
P1R1 - A	1.39	583
P1R1 - A Controle	1.66	415
P1R1 - B	1.37	613
P1R1 - B Controle	1.67	414
P1S1 c	1.85	673
P1S1 c Controle	1.70	408
P2J c	1.89	835
P2J c Controle	1.77	405

eficaz, uma vez que se observou muito pouca atividade bacteriana nos experimentos de controle, e o Eh desses permaneceu baixo e praticamente constante (cf. Tabela 5).

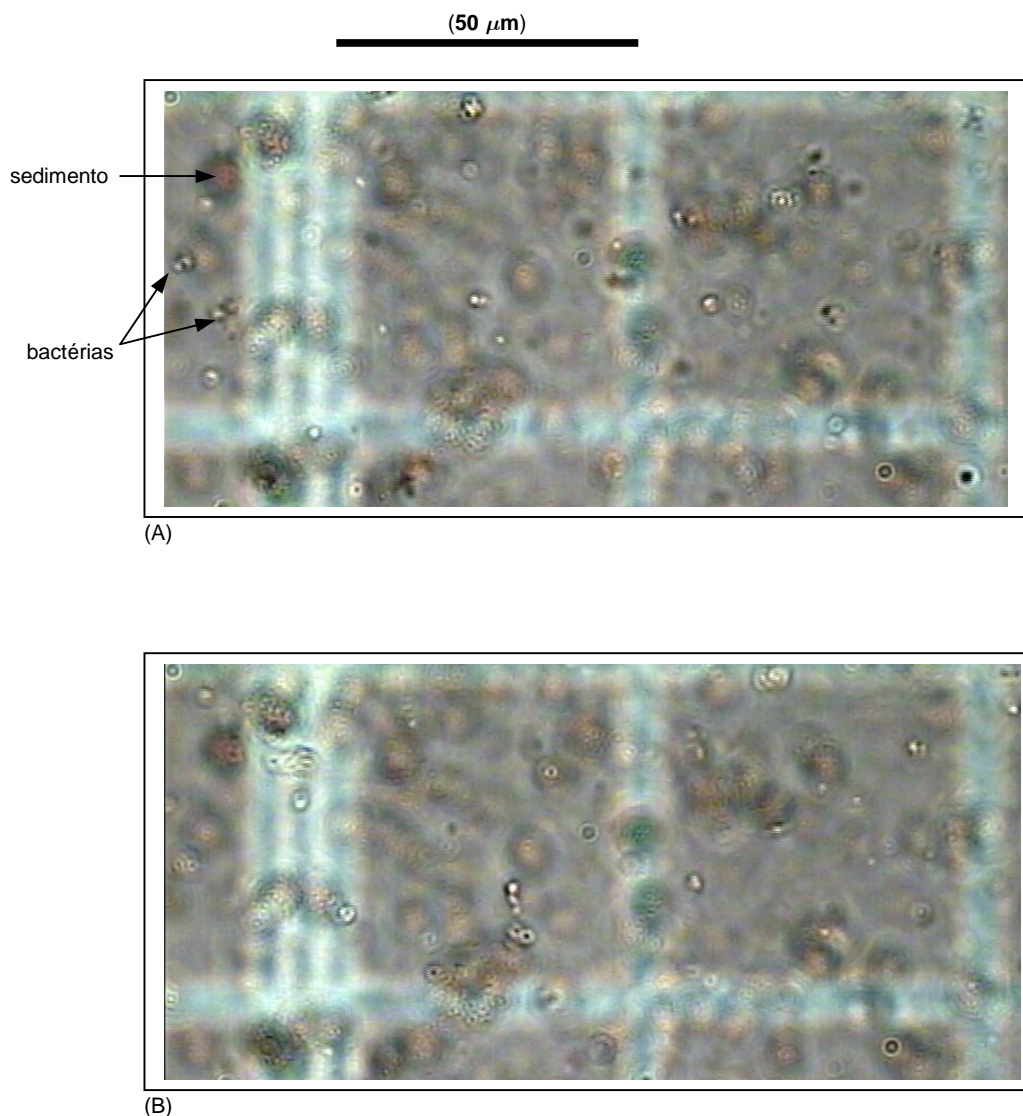
A grande maioria dos microrganismos

observados possui formas esferoidais, e se encontram isolados ou agrupados em colônias (Fotografias 3 - A, B; Fotografias 4 - A, B). Um segundo tipo de microrganismo encontrado, embora com muito menos frequência, possui a morfologia típica da bactéria *Thiobacillus ferrooxidans*. Esse microrganismo possui células com formas cilíndricas de aproximadamente 1-2 mm de largura e 0.5 mm de diâmetro (cf. Gómez et al., 1990).

As Fotografias 3 (A, B), que são relativas à amostra P1S1c, foram tiradas com alguns segundos de diferença entre elas, para exibir o aspecto da movimentação das bactérias, nesse espaço de tempo. Procedimento semelhante foi adotado para as Fotografias 4 (A, B).



Fotografia 3 - Presença de bactérias em experimento relativo a sedimento de corrente P1S1c - (A), e sua mudança de posição alguns segundos depois (B).



Fotografia 4 - Presença de bactérias em experimento relativo a sedimento de corrente - P2Jc - (A), e sua mudança de posição alguns segundos depois (B).

CONCLUSÕES

O estudo microbiológico realizado em rochas e sedimentos das antigas minas de pirita permitiu verificar a existência de bactérias ferro-oxidantes que atuam na oxidação da pirita e na geração de acidez. Verificou-se a presença de bactérias do tipo *Thiobacillus ferrooxidans*, bem como uma outra espécie, ainda não determinada, mas que é abundante em todos experimentos, e pode ser considerada como uma bactéria acidófila. Um importante parâmetro observado foi o tempo considerado para as culturas; as bactérias necessitaram, em alguns experimentos, de um tempo maior para se desenvolverem do que em outros, mesmo havendo uma mineralogia similar nas rochas. Talvez pequenas diferenças físicas e químicas nos materiais poderiam

constituir a razão de uma maior ou menor atividade microbiana, mas essa questão tem que ser ainda investigada.

As bactérias encontradas estão sendo objetos de estudos mais detalhados e deverão ser utilizadas para testes de lixiviação de metais, visando uma possível recuperação dos mesmos em processos da indústria minero-metalúrgica.

AGRADECIMENTOS

Os trabalhos foram desenvolvidos em função do projeto de cooperação internacional CAPES/DAAD Probal, com o apoio logístico do Núcleo de Valorização de Materiais Mineraiis, do Departamento de Metalurgia do DEMET/UFOP, e do Laboratório de Geoquímica Ambiental do DEGEO/UFOP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARBOSA A. L. M. (1968) Contribuições recentes à Geologia do Quadrilátero Ferrífero, Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, 68p.
- CERCEAU A., OLIVEIRA C. G., MATTEO J. A. G., 1996. Litoestratigrafia do Grupo Sabará na região de Ouro Preto-MG e possível origem para os sulfetos das minas do Ojô e Piquete. *In: XXXIX Congresso Brasileiro de Geologia, Anais, Salvador- BA, p208-210.*
- DOLD B. (1999). Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation on their original composition and climatic settings - implications for acid mine drainage and element mobility. Tese de Doutorado. Université de Genève, v18, 230p.
- DORR J. V. N. (1969) Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *U. S. Geological Survey Professional Paper. 641(A):110p.*
- EVANGELOU V. P. (1995). Pyrite oxidation and its control. CRC Press, 293p.
- GÓMEZ E. L., NIETO J. M., URBINA F. P. O, PÉREZ A. B, CHAPARRO A. A. M. (1990). Minería Química. Instituto Tecnológico Geominero de España, 652p.
- SOUTHAM G. (2002). Introduction to Microbiology. *In XXI Curso Internacional de Postgrado en Metalogenia: Mineralogía, geoquímica, bio-geoquímica y remediación ambiental de desechos mineros, Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador, 28p.*