

# ESTUDOS DE REMOÇÃO DE ENXOFRE DE BORRACHA VULCANIZADA UTILIZANDO UMA CULTURA DE *Thiobacillus ferrooxidans*.

L. A. Silva<sup>1</sup>, G. E. Englert<sup>2</sup> C. H. Sampaio<sup>3</sup>.

1 – Msc. Engenharia Química, Doutoranda do Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

2- Dra. Pesquisadora do Departamento de Metalurgia da UFRGS.

3- Dr. Ing. Professor Adjunto do Departamento de Metalurgia da UFRGS

Centro de Tecnologia- Laboratório de Processamento Mineral- Caixa Postal –CEP: 00000-000 – Porto Alegre- RS  
Brasil

Telefone: (0-xx-51)3316-7103 – Fax: (0-xx-51)3316-7116 – E-mail: lorenza@ct.ufrgs.br

## RESUMO

A Biolixiviação de sulfetos minerais já é um processo bastante difundido na mineração e no tratamento de rejeitos piritosos de carvão, entre outras aplicações.

O gênero *Thiobacillus* se caracteriza pela capacidade de utilização do enxofre inorgânico para a produção de energia, ao mesmo tempo em que promove uma série de reações oxidativas de seus compostos, tendo o ácido sulfúrico como produto final. Dentro do gênero, o *Thiobacillus ferrooxidans*, uma bactéria acidófila e mesofílica, é a espécie mais estudada.

Este trabalho apresenta um estudo para o uso de uma cultura de *Thiobacillus ferrooxidans* com o intuito de remover o enxofre de resíduos de pneus.

A cultura de *Thiobacillus ferrooxidans* foi isolada a partir do solo no meio de cultura 9K, seletivo para a espécie, sendo conservada no mesmo meio de cultura, em pH ácido e temperatura de 30°C.

Para a realização destes experimentos, a amostra consistiu de resíduos de pneus moídos a <74µm, que foram colocados em contato com a cultura bacteriana, sendo a suspensão formada mantida em Incubadora Shaker sob agitação de 200 rpm a 30°C, durante 56 dias.

Os resultados deste estudo preliminar foram avaliados em função do decréscimo do pH, da concentração de ácido sulfúrico e do teor de enxofre dos resíduos de pneus. Entre o início e o fim dos ensaios, em valores médios, o pH decresceu de 3,2 para 1,5 e o teor de enxofre da amostra teve um percentual médio de aproximadamente 15 % de remoção, o que indica a necessidade de ensaios mais conclusivos quanto ao comportamento dos parâmetros da reação, visto ser possível a redução do teor de enxofre de resíduos de pneus pela técnica proposta.

PALAVRAS-CHAVE: Biolixiviação, pneumáticos, enxofre.

## 1. INTRODUÇÃO

O destino final dos pneus usados se constitui em um problema mundial. Embora uma parte desses resíduos possa ser reaproveitado, uma grande quantidade acaba indo para lixões, para a beira de rios e de estradas, e até para o quintal das casas, onde acumulam água, que, por sua vez, atrai insetos transmissores de doenças.

Segundo as estimativas da ANIP (Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos), em 2001, o passivo ambiental gerado pela sucata de pneus foi de aproximadamente 100 milhões de unidades.

A resolução 258 de 26 de agosto de 1999 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) considera que os pneumáticos inservíveis abandonados ou dispostos inadequadamente constituem um passivo ambiental que resulta em sério risco ao meio ambiente e à saúde pública. A partir de 2002, as empresas fabricantes e importadoras de pneus ficam obrigadas a coletar e dar destinação final ambientalmente adequada aos pneus inservíveis existentes dentro do território nacional.

A utilização dos pneus moídos como carga para o asfalto e a pirólise estão sendo muito difundidas como uma solução para

reduzir o volume destes resíduos. No entanto, a sucata de pneus é uma matéria-prima de inegável valor econômico, e uma técnica de processamento que viabilize sua reciclagem deve ser desenvolvida.

Em função disso, processos de reciclagem envolvendo a destruição das ligações cruzadas tem sido propostos, como: 1) Tratamento químico, realizado sob altas pressões, o que o torna um processo de alto custo e que envolve o manejo de solventes aromáticos tóxicos e poluentes; 2) Tratamento por ultra-som, cujos custos envolvidos inviabilizam a reciclagem e 3) Biolixiviação.

O uso de microorganismos vem sendo muito difundido dentro da hidrometalurgia por representarem diminuição de custos, ao mesmo tempo em que as questões de ordem ambiental se tornam uma preocupação cada vez maior.

A Biolixiviação dos resíduos de pneus consiste no uso de microorganismos específicos, capazes de utilizar o enxofre como fonte de energia para seu crescimento, desintegrando as ligações enxofre-enxofre e carbono-enxofre da borracha vulcanizada, de modo a deixar a superfície da cadeia polimérica mais flexível.

Alguns autores têm estudado a utilização de microorganismos sulfooxidantes na reversão das ligações cruzadas da borracha vulcanizada. Entre eles, destacam-se os trabalhos de Holst (1999), que utilizou culturas mistas de *Thiobacillus ferrooxidans* e *Thiobacillus thiooxidans* e *Thiobacillus thioparus*. Esta última espécie também foi estudada por Löffler (1996), que obteve resultados satisfatórios de remoção de enxofre. Romine (1998) realizou experimentos com as mesmas culturas e também com espécies termófilas, tais como o *Sulfolobus acidocaldarius*, tendo com esta última espécie obtido os melhores resultados.

Para a realização deste estudo preliminar, foi utilizado o *Thiobacillus ferrooxidans*, uma espécie mesofílica e acidófila que é amplamente difundida em processos de lixiviação bacteriana de sulfetos minerais, caracterizando-se pela capacidade de obter toda a sua energia através da oxidação do enxofre inorgânico e o carbono do  $\text{CO}_2$ .

## 2. METODOLOGIA

A primeira etapa deste estudo consistiu no isolamento da espécie *Thiobacillus ferrooxidans* a partir de uma amostra de solo proveniente de um depósito de pneus usados localizado na área metropolitana de Porto Alegre, RS.

Para tanto, 10 g de solo seco foram colocados em contato com 200 ml de meio de cultura 9K (Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater) durante duas semanas sob agitação de 200 rpm a 30°C.

A tabela I mostra a composição do meio de cultura utilizado para o cultivo dos microorganismos.

**Tabela I** - Meio de Cultura 9K para *Thiobacillus ferrooxidans* (Fonte: Standard Methods for the Examination of water and wastewater, 1995)

Meio de cultura 9K
3 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
0,1 g KCl
0,5 g $\text{K}_2\text{HPO}_4$
0,5 g $\text{Mg}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
0,01 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
1 ml $\text{H}_2\text{SO}_4$ 10N
700 ml $\text{H}_2\text{O}$
300 ml sol. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 14,74%
Ajustar o pH entre 3,0 e 3,6
Para meio sólido, adicionar 15 g de Agar.

A suspensão resultante foi filtrada e semeada em placas de Petri contendo o mesmo meio de cultura sólido.

As colônias foram isoladas em placas sólidas após três repiques sucessivos. Para a identificação das espécies de *Thiobacillus*, foi seguido o roteiro de testes bioquímicos sugerido por Hutchinsons (1969).

A partir do isolamento, as espécies foram novamente colocadas em meio de cultura 9K sob agitação na temperatura ideal até a obtenção de uma suspensão contendo o mesmo meio de cultura e os microorganismos a concentração de  $2,4 \times 10^3$  ufc/ml, medida através de contagem por Tubos Múltiplos (Metodologia CETESB) e por Célula de Neubauer.

Para 200 ml da suspensão preparada, foram adicionados 10 g de resíduos de pneus moídos a  $<74 \mu\text{m}$ , previamente esterilizados. O tempo de contato entre os resíduos de pneus e a suspensão bacteriana foi de 57 dias, tendo permanecido durante este tempo a  $30^\circ\text{C}$  em incubadora Shaker, sendo mantida uma rotação de 200 rpm.

Os parâmetros utilizados para avaliar o andamento da reação foram o pH, a concentração de ácido sulfúrico da suspensão e o teor de enxofre dos resíduos de pneus.

O controle do pH era feito a cada 24 horas e a cada sete dias eram retiradas três alíquotas da suspensão que eram destinadas à determinação do teor de ácido sulfúrico, por titulação com uma solução padrão de NaOH a 0,5 N.

Para a determinação do teor de enxofre dos resíduos de pneus, foi utilizada a técnica de análise elementar por EDS acoplada ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Foram feitas determinações do teor de enxofre das amostras de borracha moída antes e depois das reações bacterianas.

Os resultados obtidos são relatados na seção a seguir.

### 3. RESULTADOS

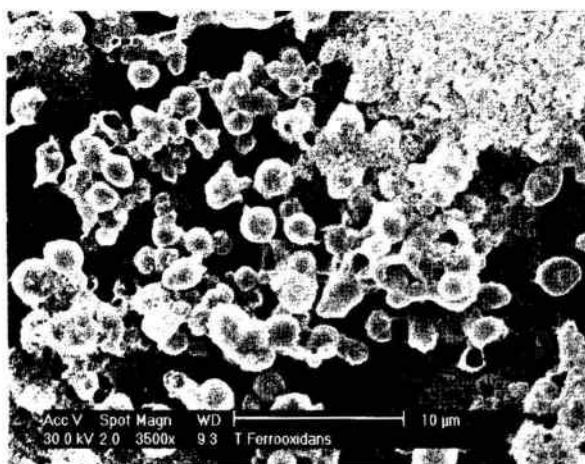


Figura 1 - Micrografia eletrônica do Thiobacillus ferrooxidans

Os microorganismos isolados foram submetidos a uma desidratação e posteriormente observados no microscópio eletrônico de varredura. A micrografia da espécie isolada pode ser observada através da figura 1

A figura 2 mostra o teor de ácido sulfúrico formado durante a bio-oxidação da borracha pela ação do *T. ferrooxidans*.

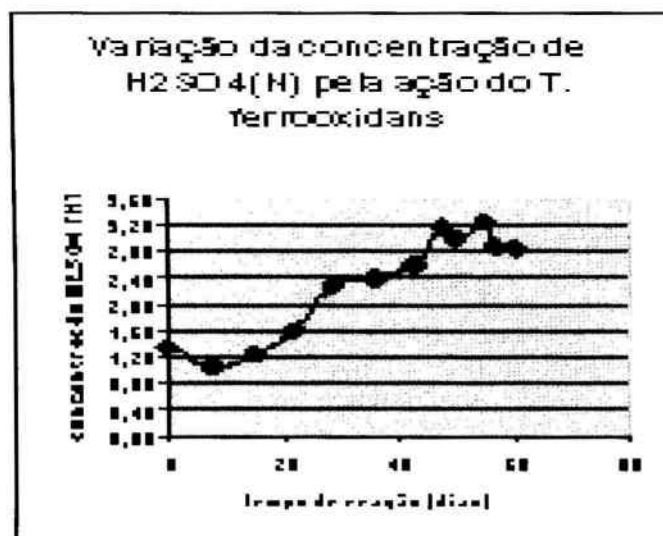


Figura 2 - variação da concentração de ácido sulfúrico no decorrer da reação

O teor percentual de enxofre medido diretamente nas amostras de borracha moída foi determinado por EDS.

Em valores médios, o pH inicial das suspensões era de 3,2 e, no final dos ensaios, o valor encontrado foi igual a 1,5. O teor inicial médio de enxofre da amostra de borracha decresceu de 1,62 % para 1,39 %, representando um percentual de aproximadamente 15 % de remoção.

#### 4. CONCLUSÕES

Tais resultados permitem concluir que é possível utilizar uma cultura de microorganismos para reduzir o teor de enxofre de pneumáticos, embora haja a necessidade de estudos mais conclusivos e de otimização dos fatores envolvidos na eficiência da reação.

Para as próximas etapas deste trabalho, serão avaliados os seguintes parâmetros: concentração inicial do inóculo bacteriano, tamanho de partícula da borracha, concentração da borracha no inóculo, bem como a otimização do tempo de reação e das condições de agitação.

Serão realizados testes de resistência mecânica em corpos de prova, relacionando as propriedades mecânicas da borracha com a diminuição do grau de reticulação causada pela remoção bacteriana do enxofre.

Também estão previstos testes com outras espécies de microorganismos sulfoxidantes.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CEMPRE-Compromisso Empresarial para a reciclagem- Pneus, (on line) disponível no <http://www.cempre.org.br/ficha8.htm>

Holst, O. Biological treatment of waste tyre-rubber. TMR Summer School Programme. The Biological Sulphur Cycle: Environmental Science and Technology, 1999.

Hutchinsons, M., Johnstone, K., White, D. Taxonomy of the genus Thiobacilli: the outcome of numerical taxonomy applied to the group as a whole. Journal of General Microbiology 57: 397-410, 1969.

Loffler, M.; Straube, G.; Straube, R. Dessulfurization of rubber by Thiobacilli. In: Thorma, A.C.; Apel, M.L.; Brierly, C.L. (Eds). Biohydrometallurgical Technologies, v. 2, pp 673-680. The Minerals and Materials Society, 1995.

Romine, R.A.; Snowden-Swan, L. Enzymatic devulcanization of vulcanized waste rubber to virgin rubber products. US Patent. 5597851A970128, 1998.

American Public Health Association, Standard Methods for the examination of water and wastewater, 17<sup>th</sup> ed., Washington DC, EUA, 1989.

Torma, A.E.; Raghavan, D. Biodesulfurization of rubber materials. Bioprocess Engineering Symposium, v.16, p.81-87, American Society of Mechanical Engineering, Bioengineering Division, 1990.