

Atuação das Bactérias Redutoras de Sulfato no Processo Biológico de Remoção de Níquel de Efluentes Líquidos

Suzana Muniz de Almeida Pinto

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFRJ

Márcia M. Machado Gonçalves

Orientadora, Engenharia Química, M.Sc.

RESUMO

Esse trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento da população de bactérias redutoras de sulfato no lodo anaeróbio do reator UASB. Observou-se a manutenção da viabilidade desta população e a geração *in situ* de sulfeto no lodo. Esse íon foi o responsável pela precipitação do níquel, sob a forma de NiS.

1. INTRODUÇÃO

No processo de tratamento anaeróbio de rejeitos contendo altas concentrações de sulfato, observa-se, muitas vezes, a geração de sulfetos. Este fato é explicado pelo desenvolvimento no lodo de uma flora de bactérias redutoras de sulfato, além das normalmente presentes (bactérias fermentativas, acetogênicas, homoacetogênicas e metanogênicas). Estas bactérias são tidas muitas vezes como as vilãs nos processos de digestão anaeróbia, por competirem com as metanogênicas pelo substrato (H_2) e pelo efeito tóxico do sulfeto.

As bactérias redutoras de sulfato utilizam o íon sulfato, ao invés do oxigênio molecular, como agente oxidante na respiração, gerando como produtos finais CO_2 , H_2O e altas concentrações de sulfeto. Este grupo de bactérias compreende nove gêneros, segundo o *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology* (1), sendo que o gênero *Desulfovibrio* é o mais estudado. As BRS são, em sua maioria, gram-negativas. Existem linhagens mesofílicas, com temperatura ótima de crescimento na faixa de 34 a 37°C, e linhagens termofílicas, com crescimento ótimo na faixa de 50 a 70°C. Normalmente a temperatura utilizada para incubação é

30°C e a faixa de pH mais comumente empregada para crescimento é de 7,2 a 7,6.

O emprego das BRS na remoção de metais pesados já está sendo utilizado industrialmente na Alemanha e Holanda. O processo consiste na produção anaeróbia do íon sulfeto pelas BRS e a reação deste com os metais em solução, precipitando-os em uma forma bastante estável (sulfetos) e passível de recuperação. Deve-se também considerar que essa metodologia poderá se constituir em um processo para polimento, quando os comumente empregados não forem completamente eficientes na remoção dos poluentes.

2. OBJETIVO

Acompanhamento do comportamento da população de bactérias redutoras de sulfato no lodo anaeróbio do reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*), durante o processo de remoção de níquel de efluentes líquidos, sob a forma de sulfeto metálico, e avaliação da resposta dessa população a possíveis alterações nas condições de operação.

3. METODOLOGIA

A estimativa da população de bactérias redutoras de sulfato presentes no lodo anaeróbio foi realizada utilizando-se o método do Número Mais Provável. Foi empregado para cultivo o meio Postgate B semi-sólido (2), adicionado de solução indicadora de resazurina a 0,0025% (p/v). Este meio foi preparado de forma anaeróbia, e seu pH foi ajustado para 7,6. Após autoclavado a 1 atm/15 minutos, foi feita a inoculação das bactérias a partir de várias diluições da amostra original. Essas foram, então, incubadas a 30°C durante 28 dias. A composição do meio utilizado é descrita na Tabela 1.

A determinação da concentração de sulfato em solução foi realizada segundo metodologia baseada no American Public Health Association (APHA) Standard Methods (3), em amostras de afluente e efluente do reator UASB nos tempos de retenção hidráulicos (TRH) avaliados.

Tabela 1 - Meio Postgate B semi-sólido

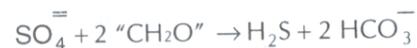
Componentes	(g/L)	Componentes	(g/L)
KH ₂ PO ₄	0.5	Extrato de levedo	1.0
NH ₄ Cl	1.0	Ácido ascórbico	0.1
CaSO ₄ .2H ₂ O	1.26	Tioglicolato de Na	12.4
MgSO ₄ .7H ₂ O	2.0	Lactato de Na	3.5
FeSO ₄ .7H ₂ O	0.5	Agar-agar	1.9

A concentração de níquel na biomassa do reator UASB foi determinada por espectroscopia de absorção atômica após digestão ácida da amostra de lodo, previamente calcinada a 600°C/30 min, com HNO₃/HClO₄.

Amostras de lodo do reator, foram metalizadas com carbono e observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) com sistema de microanálise pontual por dispersão de energia (EDS).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A redução da concentração dos íons sulfato em solução no reator UASB é um indicativo da geração de íons sulfeto, sendo, portanto, uma prova da atividade bacteriana. Em condições de anaerobiose, as bactérias redutoras de sulfato presentes no lodo metabolizam compostos orgânicos simples, representados genericamente como "CH₂O", e reduzem os íons sulfato, gerando H₂S e tornando o meio alcalino, devido à formação de bicarbonato, conforme apresentado na reação abaixo.



A Figura 1 mostra o acompanhamento da concentração de sulfato no afluente e no efluente do reator, ao longo do tempo de operação total do sistema. São apresentadas também as eficiências de redução atingidas, que foram calculadas segundo a fórmula a seguir.

$$\eta_{\text{red}} = \frac{([\text{SO}_4]_{\text{a}} - [\text{SO}_4]_{\text{e}})}{[\text{SO}_4]_{\text{a}}} \times 100$$

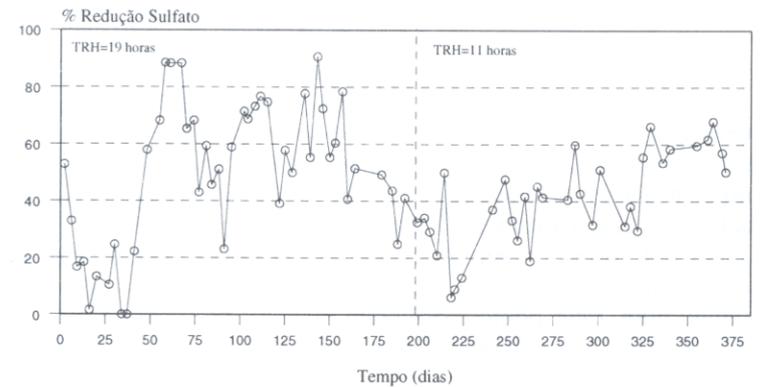
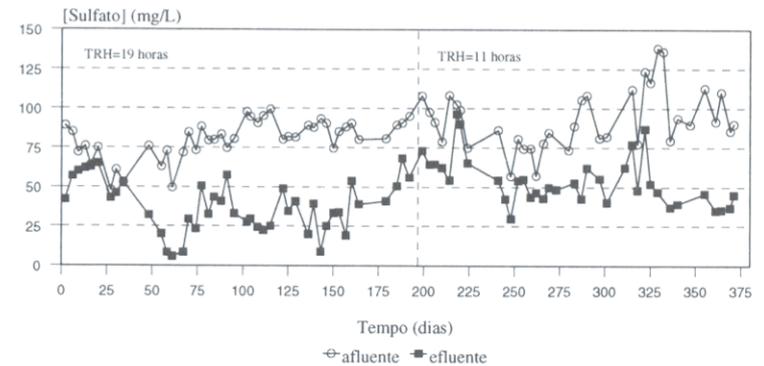


Figura 1 - Perfil da concentração de sulfato em função do tempo

Nos primeiros 55 dias, correspondendo a uma etapa preliminar de operação do sistema, o reator UASB foi alimentado com esgoto sanitário suplementado com sulfato de sódio e operou com tempo de retenção hidráulica de 19 horas. Nos 140 dias consecutivos, o TRH não foi alterado, mas passou-se a adicionar ao afluente do reator cerca de 20 mg/L de níquel. Ao final desse período, o TRH foi reduzido para 11 horas e o sistema operou nestas condições durante 180 dias.

A quantificação de bactérias redutoras de sulfato presentes no lodo anaeróbico do reator UASB foi realizada no início e ao final do período com TRH de 19 horas (1° e 195° dias), no 141° dia de operação do sistema com TRH de 11 horas (336° dia) e ao final do processo (375° dia). Os resultados são mostrados na Tabela 2.

O emprego dessa metodologia como parâmetro de controle de processo não é recomendado, devido ao longo tempo necessário para a obtenção dos resultados da quantificação. Entretanto, esse tempo poderia ser consideravelmente reduzido com a pré-inoculação do meio empregado com bactérias não redutoras de sulfato (4).

Tabela 2 - Resultados da Quantificação das BRS

Dia da Análise	Células/mL de lodo
1º	9.5×10^4
195º	1.5×10^5
336º	4.5×10^5
375º	4.5×10^5

Na análise da Figura 1 percebe-se que a redução de sulfato foi muito baixa nos primeiros 50 dias de operação, sugerindo que as condições necessárias ao desenvolvimento das BRS não haviam sido atingidas. De fato, durante esse período, foram feitos ajustes no Eh e pH do meio através da adição de sulfeto de sódio e ácido sulfúrico, respectivamente. Os dois pontos referentes a estas alterações correspondem ao 34º e 37º dias, onde percebe-se um desequilíbrio no sistema, correspondendo a uma redução de sulfato nula. Estes pontos não foram plotados no primeiro gráfico devido ao brusco aumento nas concentrações de íons sulfato nas duas correntes do reator.

Nota-se ainda que, entre o 55º e o 195º dias de operação, houve uma variação muito grande na eficiência da redução do sulfato. Após o 155º dia, foram observados valores na faixa de 25 - 50%, sendo que, a eficiência de redução média desse período foi de 62%. Os resultados da quantificação das BRS (Tabela 2) mostram que ocorreu um aumento de 37% na população ativa durante os primeiros 195 dias, apesar de ter sido observado um arraste de sólidos (células) na etapa preliminar de operação.

Durante o período com TRH de 11 horas, foi novamente observada grande variação nas eficiências de redução de sulfato (Figura 1), sendo obtida uma redução média de 42,2%. Percebe-se também que, até o 241º dia, os resultados encontram-se abaixo da média, indicando um provável período de adaptação da população bacteriana ao novo tempo de retenção hidráulica. No

entanto, nos últimos 40 dias de operação, que correspondem ao período no qual o número de bactérias presentes no lodo anaeróbio permaneceu aparentemente constante (4.5×10^5 céls/mL de lodo), foram obtidos valores de redução em torno de 60%. Além disso, observou-se um aumento de 200% na população ativa em relação ao final do período com TRH de 19 horas, ou seja, a população triplicou, sendo que o volume de lodo no reator permaneceu constante.

As fotos apresentadas na Figura 2 representam o lodo anaeróbio ao final do processo de remoção de níquel. A presença de bactérias anaeróbias pode ser evidenciada na foto (a) pelas formas cilíndricas. No entanto, não é possível identificá-las como bactérias redutoras de sulfato devido ao fato do lodo ser composto de uma flora mista, onde estão presentes outros grupos bacterianos, como, por exemplo, as bactérias metanogênicas. Algumas espécies desse grupo, como *Methanothrix* spp., desempenham um papel importante na formação do lodo granular, mas têm sua atividade reduzida na presença de altas concentrações de sulfato (5). Esta pode ser uma provável justificativa para o fato de não ter sido observada a formação de grânulos no lodo anaeróbio do reator UASB.

Na foto (b) podem ser observados precipitados de sulfeto de ferro e níquel formados durante o processo. Os espectros da microanálise correspondentes aos compostos mostrados confirmaram a presença dominante de enxofre e dos respectivos metais. Estudos de microscopia eletrônica e análises por EDS, realizados em rejeitos de minérios de cobre e zinco, indicaram que as BRS podem atuar como sítios de nucleação para a formação de minerais de sulfeto de ferro. Possivelmente, as BRS criam um microambiente ao redor das células, adequado para a precipitação de sulfetos metálicos (6).

A presença marcante do níquel no lodo anaeróbio ao final do processo pode ser observada na Figura 3, que apresenta dois espectros representativos da microanálise realizada no lodo no início (a) e ao final do processo (b).

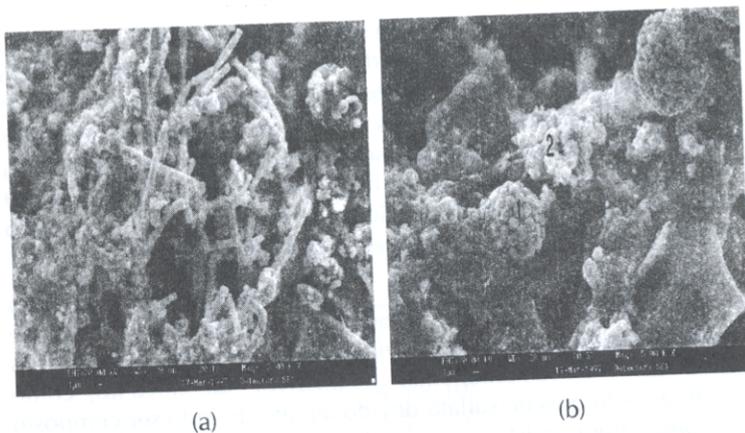
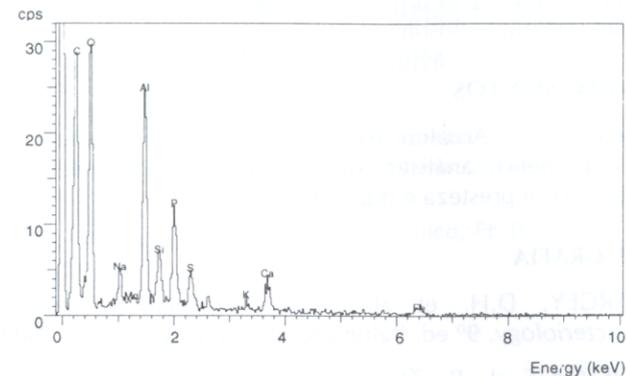
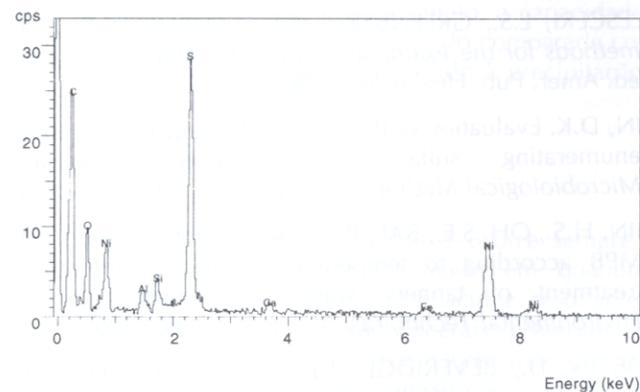


Figura 2 - Microscopia eletrônica do lodo do reator UASB ao final do processo: (a) presença de bactérias anaeróbias, (b) detalhes mostrando os precipitados de sulfeto de ferro (1) e sulfeto de níquel (2)

No espectro (a) verifica-se a presença de enxofre, de uma quantidade representativa de carbono e oxigênio, referentes à matéria orgânica, e de íons constituintes do meio, adequados para o crescimento das BRS, como sódio e fósforo, não tendo sido detectado níquel. O alumínio, encontrado em grande quantidade, corresponde provavelmente ao material do suporte utilizado na análise por EDS. No espectro (b) observa-se que o pico do enxofre aumentou muito quando comparado com o lodo inicial. Isto ocorreu devido à presença dos sulfetos metálicos formados como consequência da atividade metabólica das bactérias redutoras de sulfato (7). O elemento metálico detectado em grandes quantidades foi o níquel, proveniente do afluente do reator. A quantidade desse metal no lodo do reator UASB corresponde a 7.7% da biomassa seca total. As análises EDS não fornecem informações sobre o estado de oxidação das espécies metálicas, mas, considerando-se que os elementos carbono e oxigênio são provenientes da matéria orgânica, conclui-se que o níquel ficou retido no lodo do reator predominantemente sob forma de sulfeto de níquel.



(a)



(b)

Figura 3 - Espectro do lodo anaeróbico: (a) no início do processo, (b) ao final do mesmo

5. CONCLUSÃO

O aumento gradativo da população de bactérias redutoras de sulfato ao longo do tempo de operação do sistema, nos dois regimes empregados, mostra a manutenção da viabilidade dessa população microbiana.

Como consequência da redução de sulfato, ocorreu a geração *in situ* de sulfeto no lodo anaeróbico, sendo este íon responsável pela

precipitação do níquel presente no afluente do reator, sob a forma de sulfeto de níquel insolúvel.

AGRADECIMENTOS

Ao geoquímico Arnaldo Alcover Neto e ao geólogo Reiner Neumann pelas análises de microscopia eletrônica (MEV) realizadas com presteza e boa vontade.

BIBLIOGRAFIA

1. BERGEY, D.H. et al. *Bergey's manual of systematic bacteriology*. 9º ed. Baltimore: Williams & Wilkins, 1984.
2. POSTGATE, J. R. *The sulphate-reducing bacteria*. 2º ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1984.
3. CLESCERI, L.S., GREENBERG, A.E., TRUSSEL, R.R. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 17º ed. Amer. Pub. Health Ass. 1989.
4. JAIN, D.K. Evaluation of the semisolid postgate's B medium for enumerating sulfate-reducing bacteria. *Journal of Microbiological Methods*, v.22, p.27-38. 1995.
5. SHIN, H.S., OH, S.E., BAE, B.U. Competition between SRB and MPB according to temperature change in the anaerobic treatment of tannery wastes containing high sulfate. *Environmental Technology*, v.7, p.361-370. 1996.
6. FORTIN, D., BEVERIDGE, T.J. *Presence of sulfate-reducing bacteria in two sulfidic mine tailings and their potential role in the formation of diagenetic iron sulfide minerals*. In: BIOTECHNOLOGY AND THE MINING ENVIRONMENT - PROCEEDINGS OF 11TH ANNUAL GENERAL MEETING OF BIOMINET, 1995, Ottawa. Canada. p.87-101.
7. BEECH, I.B., CHEUNG, C.W.S. Interactions of exopolymers produced by sulphate-reducing bacteria with metal ions. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v.35, p.59-72. 1995.

Neutralização da Drenagem Ácida de Minas pela Nefelina Sienito

Franciane Martins de Carvalho
Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UERJ
Miguel A. Díaz
Orientador Engenheiro Metalúrgico, Ph.D.

RESUMO

Experimentos realizados indicam que a composição da drenagem ácida influencia a capacidade de materiais alcalinos em neutralizar acidez. No caso da nefelina sienito, a capacidade de neutralização diminui em quase 30%, quando comparada com o controle, composto de ácido sulfúrico, devido à precipitação de hidróxido férrico.

1. INTRODUÇÃO

Drenagem ácida é um fenômeno natural e ocorre sempre em locais onde o material alcalino apresenta-se em quantidade insuficiente ou efetiva para neutralizar a acidez resultante da oxidação dos sulfetos contidos nos minerais presentes. Esta oxidação ocorre naturalmente e envolve fatores químicos (ação da água e do ar), biológicos (bactérias) e físicos (transportes de reagentes). Novas superfícies vão se formando, a partir da desintegração da rocha mineral, facilitando a sua decomposição química, que é catalizada por grupos específicos de bactérias (T. Ferroxidans), as quais sob condições ótimas de pH (pH < 4), e temperatura, aceleram a geração de acidez.

Os problemas ambientais ocasionados por drenagens ácidas não se constituem em um fato novo, tendo sido registrados por Agrícola (1) durante a idade média. Estes problemas vem se tornando mais sérios, a medida que a escala de extração mineral eleva-se, já que, com esse procedimento, há um aumento proporcional na quantidade de rejeitos e estéréis de minerais sulfetados exposta a ação da água, do ar e das bactérias,