

Utilização de Bactérias Redutoras de Sulfato para o tratamento biológico de efluentes provenientes da indústria da mineração de carvão.

Alexandre Clemente Pinheiro
Bolsista de Iniciação Científica, Química, UFF

Roberta Gaidzinski
Orientadora, Química Industrial, D. Sc.

Vicente Paulo de Souza
Co-orientador, Eng. Químico, D. Sc.

Resumo

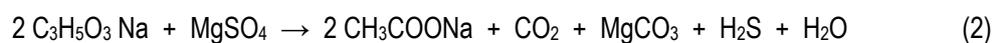
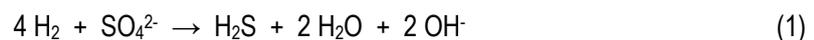
O trabalho apresenta os estudos realizados com a utilização de bactérias redutoras de sulfato (BRS) para o tratamento de efluentes contaminados pela DAM (Drenagem Ácida de Minas) provenientes da mineração de carvão da região sul de Santa Catarina. Mesmo após sofrer um tratamento químico inicial por precipitação alcalina, estes efluentes ainda apresentam concentrações elevadas de íons sulfato. A concentração destes íons de cerca de 1200mg/L deve ser reduzida a 250mg/L (valor permitido pela CONAMA). Uma unidade experimental foi montada contendo um reator anaeróbio de fluxo ascendente e leito de lodo (UASB). O trabalho apresenta os resultados obtidos na etapa de bioativação das BRS presentes no lodo com a utilização de lactato e dejetos suínos como fonte de carbono. Os resultados revelaram uma diminuição progressiva na eficiência de redução de sulfato ao longo do processo devido à substituição gradativa do lactato por dejetos suínos e ao aumento progressivo da concentração de sulfato na solução de alimentação do reator.

1. Introdução

A DAM (Drenagem Ácida de Minas) é reconhecida mundialmente como um sério problema ambiental associado a atividades de mineração. Consiste de uma solução ácida que atua como agente lixiviante dos minerais presentes nos resíduos de mineração, cuja origem está associada à oxidação dos minerais sulfetados presentes quando expostos ao oxigênio atmosférico em presença de água (Thomas *et al.*, 1994), disseminando em solução íons metálicos e sulfato. Geralmente, a DAM apresenta pH muito baixo (1,5 – 2,0) e níveis elevados de sulfato (2000 mg/L) e metais dissolvidos (100 – 3000 mg/L) (Fárfan *et al.*, 2004), o que confere a DAM um caráter nocivo ao meio ambiente, comprometendo corpos hídricos e vegetação.

O método mais utilizado para o tratamento da DAM é o da neutralização por cal ou outro composto alcalino (Luptakova e Kushiera, 2002; Jong e Parry, 2003), resultando na precipitação de íons sulfato e metais sob a forma de gesso e hidróxidos, respectivamente. Entretanto, os custos operacionais são elevados e a eficiência na remoção de sulfato e metais é relativamente baixa (Boonstra *et al.*, 1999), podendo apresentar níveis de sulfato e metais acima dos permitidos por lei. Assim, a aplicação de um processo biológico complementar aos processos existentes poderia se tornar viável devido principalmente ao baixo custo associado.

O tratamento de efluentes provenientes da DAM com a utilização de bactérias redutoras de sulfato (BRS) pode ser cotado como uma possível alternativa principalmente devido ao baixo custo operacional. Este método tem sido utilizado para o tratamento de efluentes industriais com elevada concentração de sulfato em países como Alemanha e Holanda (Morper e Furst, 1991; Scheeren *et al.*, 1992), e consiste no fato de que, em condições anaeróbias, os íons sulfato são reduzidos a sulfeto pelas BRS (Kaprálék, 1986). Durante a respiração anaeróbia das BRS, os íons sulfato são usados como aceptores finais de elétrons com a produção de ácido sulfídrico (H₂S), como mostram as Equações 1 e 2. Esta produção de H₂S deve ocorrer rapidamente, desde que o pH adequado seja atingido. Os doadores de elétrons nesse processo são geralmente substratos como lactato, malato ou hidrogênio gasoso (Odom *et al.*, 1993).



A remoção de metais pesados na forma de sulfetos consiste em uma alternativa interessante devido à solubilidade dos mesmos ser muito menor que a de seus respectivos hidróxidos, de acordo com a Equação 3:



O objetivo deste trabalho consiste no tratamento de efluentes sintéticos com composições similares aos efluentes provenientes da mineração de carvão da região sul de Santa Catarina com a utilização de bactérias redutoras de sulfato (BRS). Os efluentes desta região mesmo após sofrer um tratamento químico inicial envolvendo a precipitação por substâncias alcalinas, ainda apresenta concentrações elevadas de íons como sulfato para o seu lançamento no meio ambiente de acordo com a legislação vigente (CONAMA, 2005). A concentração de íons sulfato de cerca de 1200mg/L deve ser reduzida a 250mg/L (valor permitido pela legislação). Para a realização deste trabalho, uma unidade experimental foi montada contendo um reator anaeróbio de fluxo ascendente e leito de lodo (UASB). As fontes de carbono utilizadas foram inicialmente lactato de sódio e posteriormente dejetos suínos. A escolha dos dejetos suínos foi motivada por se tratar de um rejeito abundante na região de estudo considerada. O trabalho descreve os resultados obtidos na etapa inicial do processo, ou seja, a bioativação das BRS contidas no lodo. Durante esta etapa, o reator foi alimentado com uma solução sintética contendo as fontes de carbono citadas acima, nutrientes necessários ao crescimento das BRS, sendo introduzidas concentrações crescentes de íons sulfato na forma de sulfato de sódio. Coletas periódicas de amostras foram realizadas, sendo medidos os seguintes parâmetros: pH, potencial de óxi-redução, DQO total, sulfato em solução, acidez volátil e alcalinidade total.

2. Procedimento Experimental

A unidade experimental consiste em quatro componentes principais: tanque de alimentação, bomba rotativa dosadora, reator anaeróbio de fluxo ascendente e leito de lodo (UASB) e um sistema de coleta de biogás (gasômetro). O reator foi inoculado (parte inferior do biorreator UASB) com 5 litros de lodo anaeróbio procedente do Centro Experimental de Tratamento de Esgotos da UFRJ (CETE/UFRJ).

A unidade experimental foi monitorada com uma frequência de duas a três vezes por semana. Os parâmetros físicos e químicos analisados foram: pH, Eh, DQO total, sulfato em solução, acidez volátil e alcalinidade total. Os parâmetros operacionais avaliados foram vazão e medição do biogás. As análises foram realizadas de acordo com a metodologia do Standard Methods and Examination of Water and Wastewater (1989).

3. Resultados e discussão

A etapa de bioativação tem como objetivo estimular o crescimento do consórcio de BRS presente no lodo anaeróbio e elevar sua densidade num curto período de tempo. Além disso, a bioativação visa a aclimação do inóculo à concentração de sulfato e à fonte de carbono/energia empregada. Durante a bioativação, a alimentação do reator consistiu de efluente sintético contendo sulfato (na forma de sulfato de sódio), uma fonte de carbono/energia (lactato e dejetos suínos) e macronutrientes necessários ao desenvolvimento do inóculo (uréia e ácido orto-fosfórico, fontes de nitrogênio e fósforo, respectivamente). A etapa de aclimação das BRS pode ser dividida em três fases: A, B, C. A Tabela 1 descreve a composição da solução de alimentação durante estas fases. Por meio da análise da Tabela 1 verifica-se que a concentração de sulfato foi gradativamente aumentada de forma a adequar as BRS aos teores de sulfato reais do efluente (1200 mg/L). A utilização do lactato como fonte de energia predominante na fase A está relacionada à sua facilidade de assimilação pelas BRS, o que favoreceu o seu desenvolvimento e predominância no meio nesta fase inicial. O lactato foi gradativamente substituído pelos dejetos suínos devido à abundância deste rejeito na região de estudo considerada.

Tabela 1. Condições experimentais do processo de bioativação nas fases A, B e C.

Fase	Lactato de sódio (ml)	Dejetos suínos (g)	Sulfato de sódio (mg/l)	Tempo (dias)
A	125	6	400	26
B	63	9	400	7
	63	9	800	23
	63	13	1200	5
C	65	200	1200	6
	33	300	1200	4
	16	470	1200	3
	0	500	1200	35

As concentrações de lactato e de dejetos suínos estão expressas em termo de DQO.

A Figura 1A mostra o aspecto inicial do reator e a Figura 1B mostra a aparência do reator após as suas duas primeiras semanas de operação. A coloração rosada apresentada na Figura 1B revela o surgimento de bactérias púrpura-sulfurosas no lodo anaeróbio. Estas bactérias vivem em simbiose com as BRS, oxidando o H_2S produzido a enxofre elementar (S^0), fato que é confirmado também pela constatação de um material esbranquiçado na superfície do líquido de saída do reator, e que se acumulou na mangueira de saída do efluente.



Fig. 1A

Fig. 1B

Figuras 1A e 1B. Fotos do reator UASB inoculado com lodo anaeróbio

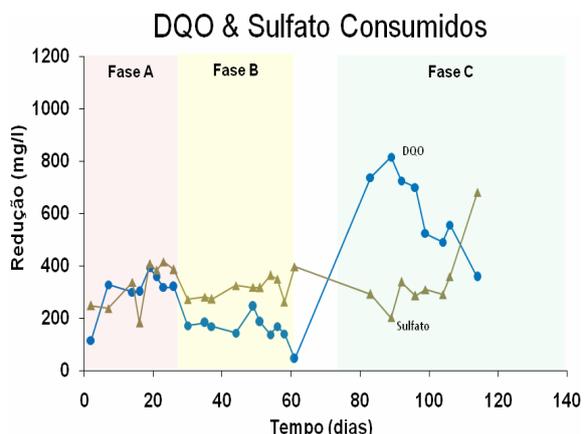


Figura 2. DQO e sulfatos consumidos nas fase A, B e C (linha azul e cinza, respectivamente)

De acordo com Anderson *et al.* (1988), para cada mol de SO_4^{2-} reduzido (96 g/mol), oxida-se 64 g de matéria orgânica (expressa em termos de DQO), revelando uma relação DQO/ SO_4^{2-} teórica de 0,67 (64/96) para uma completa redução de sulfato. Valores acima de 0,67 indicam uma quantidade de sulfato insuficiente para oxidar toda a matéria orgânica, enquanto valores abaixo deste indicam uma quantidade de matéria orgânica insuficiente para reduzir o sulfato presente (Gonçalves, 2001). No caso de valores acima de 0,67 a oxidação total da matéria orgânica pode ser realizada por bactérias metanogênicas com a produção de metano (Omil *et al.* 1998).

A Figura 2 apresenta os resultados de consumo de matéria orgânica (DQO) e de sulfato durante as fases A, B e C. Por meio da análise da Figura 2 observa-se uma redução média de 81% de sulfato em relação a sua concentração inicial. Durante as fases B e C, onde a substituição do lactato pelos dejetos suínos foi acentuada, foram observadas reduções médias de sulfato de 39 e 22%, respectivamente. Esta maior redução de sulfato na fase A pode ser explicada devido ao fato do lactato ser uma fonte de energia de mais facilmente assimilável pelas BRS em relação aos dejetos suínos, e devido à baixa concentração de sulfato inicial. Os valores médios para a relação DQO/ SO_4^{2-} medidos durante as fases A, B e C foram 0,99; 0,52 e 2,08, respectivamente. A redução da relação DQO/ SO_4^{2-} na fase B está relacionada a diminuição da quantidade de lactato inicial associada a maior concentração de sulfato utilizada em relação a fase anterior. Na fase C, o reduzido consumo de sulfato pode estar relacionado à baixa capacidade das BRS de utilizar os dejetos suínos como fonte de carbono, além da maior concentração de sulfato empregada (1200 mg/L).

A Tabela 2 apresenta os resultados de acidez volátil e alcalinidade total das amostras durante as fases A, B e C. A acidez volátil (AV) foi expressa em mg ácido acético/L (oriundo do acetato proveniente da oxidação parcial da fonte de carbono/energia), e a alcalinidade total (ALT) foi medida em mg CaCO₃/L (forma precipitada do carbonato oriundo do processo de redução realizado pelas BRS). Por meio da análise da Tabela 2 observa-se que a AV no efluente durante as três fases, com raras exceções, é menor do que a AV do afluente, enquanto para a ALT o oposto foi observado. Os maiores teores de AV na fase A podem ser explicados pelo consumo de lactato por BRS no interior do tanque de alimentação (antes da entrada no reator), gerando acetato pela oxidação parcial deste substrato. Na fase B, a AV no afluente foi reduzida provavelmente devido à diminuição na quantidade de lactato associado ao aumento da concentração de sulfato, além da diminuição dos efeitos da atividade bacteriana no tanque de alimentação (diminuído por meio da implementação de um menor tempo de permanência da solução no tanque de alimentação). Na fase C, os valores de AV do afluente foram verificados devido à digestão anaeróbia dos dejetos suínos, apresentando-se muito próximos aos valores da fase B.

No caso da AV total ser maior do que a ALT pode ocorrer o acúmulo de ácidos graxos voláteis e hidrogênio do sistema. Esta situação acarretaria a acidificação do reator, conduzindo a falhas no processo. A determinação da relação AV/ALT pode prever e evitar a redução do pH (Chernicharo, 1997). Logo, notou-se que tal relação no efluente foi mantida pelos processos biológicos sempre abaixo do recomendável para a operação estável do reator (< 0,15), indicando que o sistema se encontra tamponado e sem risco de acidificação do reator. Os resultados revelaram que o pH do efluente manteve-se, em média, similar ao pH do afluente (8,3), durante todo o processo, confirmando o tamponamento do meio reacional.

Tabela 2. Valores médios de Acidez Volátil (AV), Alcalinidade Total (ALT) e relação AV/ALT no afluente e efluente.

Fase	AV		ALT		AV/ALT	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
A	372	134	754	1180	0.57	0.11
B	110	56	613	872	0.18	0.06
C	145	104	520	791	0.29	0.13

Foram observados valores de potencial de óxi-redução do efluente abaixo de -170 mV durante as fases A, B e C. Estes valores encontram-se descritos na Figura 3 e apresentam variação de -170 mV (fase A) até -400 mV (fase C). Estes valores de potencial de óxi-redução confirmam as condições redutoras no interior do reator.

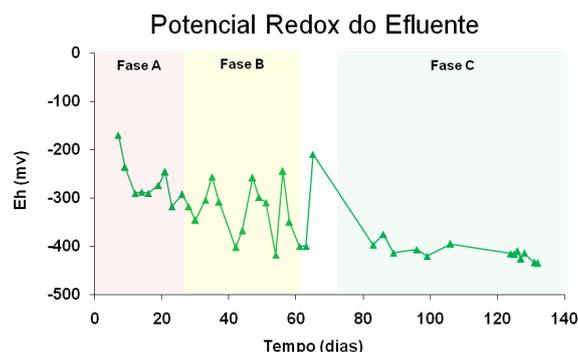


Figura 3. Potencial de óxi-redução medidos nas fases A, B e C.

4. Conclusões

O presente trabalho demonstrou o processo de bioativação das BRS às condições de um efluente contendo cerca de 1200mg/L de sulfato. O processo de bioativação foi realizado em três fases denominadas como A, B e C. Os resultados revelaram reduções médias de sulfato da ordem de 81, 39 e 22% nas fases A, B e C, respectivamente. Esta diminuição da redução de sulfato ao longo das três fases pode estar relacionada a gradual substituição do lactato de sódio por dejetos suínos como fonte de carbono, bem como ao gradativo aumento da concentração de sulfato na solução de alimentação do reator. Os valores de pH, acidez volátil, alcalinidade total e potencial de óxi-redução medidos indicam condições favoráveis ao desenvolvimento e atuação das BRS. Apesar dos resultados ainda não demonstrarem uma eficiência de redução de sulfato satisfatória, a tendência desta redução verificada na fase C (onde foram obtidas reduções máximas de até 40%) sugere a possibilidade de se alcançar eficiências de redução superiores em decorrência de um maior tempo de adaptação do inóculo.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro para a realização deste estudo.

6. Referências Bibliográficas

- Anderson, G.K.; Sanderson, J.A.; Saw, C.B. Fate of COD in an anaerobic system treating high sulphate bearing wastewater. In: Scholze Jr., R.J.; Smith, E.D.; Bandy, J.T. Biotechnology for degradation of toxic chemicals in hazardous wastes. New Jersey, USA: Noyes Data Corporation, 1988, p. 504-531.
- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 17ed. Washington, D.C, American Public Health Association, 1989, 1600 p.

- Boonstra, J.; Van Lier, R.; Janssen, G.; Dijkman, H.; Buisman, C.J.N. Biological Treatment of Acid Mine Drainage. In: Proceedings of Biohydrometallurgy and Environment toward the & mining of the 21st Century. Amsterdam, 1999, p. 559-566.
- Chernicharo, C.A.L Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Reatores anaeróbios. Belo Horizonte, MG, Segrac, 1997, 245p, v.5.
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução nº. 357 de 17/03/2005.
- Farfán, J.R.J.Z.; Filho, O.B.; Souza, V.P. Avaliação do Potencial de Drenagem Ácida de Rejeitos da Indústria Mineral. In: Série Tecnologia Ambiental, 29, CETEM/MCT , Rio de Janeiro, 2004, 58 p.
- Gonçalves, M.M.M. Remoção de metais pesados de efluentes em biorreator anaeróbio empregando fontes de carbono alternativas. 2001. 163p. Tese (Doutorado) – Programa de Engenharia Química COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).
- Jong, T.; Parry, D.L. Removal of Sulfate and Heavy Metals by Sulfate Reducing Bacteria in Short-term Bench Scale Upflow Anaerobic Packed Bed Reactor Runs. *Water Research*, v. 37, p. 3379-3389, 2003.
- Kaprálek, F. Fyziologie Bakterií, SPN, Praha, 1986, p. 446-449.
- Luptakova, A.; Kusnierova, M. Sulfate-Reducing Bacteria in Biohydrometallurgy. In: V International Conference Metallurgy, Refractories and Environment, 2002, Slovakia. Proceedings of International Conference Metallurgy, Refractories and Environment, Slovakia: Vysoke Tatry, 2002, p. 199-204.
- Morper, M.; Furst, P. Biological removal of heavy metals from printed circuit board and electroplating wastewaters in Metex process systems. *Linder Reports on Science and Technology*, v.49, p. 40-42, 1991. .
- Odom, J.M.; Rivers Singleton, J.R. The Sulfate-Reducing Bacteria: Contemporary Perspectives. New York , Springer-Verlag, 1993.
- Omil, F.; Lens, P.; Visser, A.; Hulshoff Pol, L.; Lettinga, G. Long-term competition between sulfate reducing and methanogenic bacteria in UASB reactors treating volatile fatty acids. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 57, p. 676-685, 1998.
- Postgate, J.R. The Sulphate-Reducing Bacteria. 2.ed. Cambridge, University Press, 1984.
- Scheeren, P.J.H.; Koch, R.O.; Buisman, C.J.N.; Barnes, L.J.; Versteegh, J.H. New biological treatment plant for heavy metal-contaminated groundwater. *Trans. Instn. Min. Metall.*, v. 110, p. 190-199, 1992.
- Thomas, V.D.; Herrmann, J.G. Focusing on the problem of mining wastes an Introduction to Acid Mine Drainage. EPA/ 625/R-95/007, USA, Sacramento, 1994.