

RECUPERAÇÃO DE ALUMÍNIO A PARTIR DA BORRA DE TRATAMENTO DE ÁGUA (ETA), UTILIZANDO ÁCIDO SULFÚRICO GERADO BIOLÓGICAMENTE

RECOVERY OF ALUMINUM FROM WATER TREATMENT SLUDGE (WTS) USING BIOLOGICALLY GENERATED SULPHURIC ACID

Amandha Gomes Tavares de Miranda

Aluna de Graduação de Ciências Biológicas, 8º período
Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ-ZO)
Período ESTÁGIO/CETEM: junho de 2023 a junho de 2024
amandhamiranda3@hotmail.com

Luis Gonzaga Santos Sobral

Orientador, Engenheiro Químico, Ph.D.
lsobral@cetem.gov.br

Andriela Dutra Norberto de Oliveira

Coorientadora, Bióloga, MSc.
adoliveira@cetem.gov.br

RESUMO

O estudo teve como objetivo a recuperação de alumínio da borra gerada nas estações de tratamento de água (ETA) de maneira sustentável, utilizando ácido sulfúrico gerado biologicamente pela oxidação de enxofre elementar utilizando a bactéria acidófila *Acidithiobacillus thiooxidans*. Essa abordagem evita os impactos ambientais associados à obtenção primária de alumínio e é economicamente vantajosa. Os microrganismos foram adaptados para suportar crescentes cargas de enxofre, alcançando um pH reacional de 0.8 ao final do processo. Os testes foram realizados em um sistema reacional *in vitro* contendo as culturas de *A. Thiooxidans* e a borra de tratamento em temperatura controlada de 30 °C, em agitação orbital por 15 dias, avaliando-se a solubilização dos metais. Os resultados demonstraram que foi possível solubilizar o alumínio e o ferro presentes, provenientes da borra de tratamento de água, utilizando o ácido biológico gerado. Essa metodologia oferece uma alternativa promissora para a recuperação de metais a partir de resíduos industriais, destacando-se pela sua eficiência e menor impacto ambiental comparado aos métodos convencionais.

Palavras-chave: recuperação, alumínio, microrganismo.

ABSTRACT

This study aimed at recovering aluminum from the sludge generated in the water treatment plants (WTP) in a sustainable way, using sulphuric acid biologically generated by the oxidation of elemental sulphur through the acidophilic bacteria *Acidithiobacillus thiooxidans*. This approach avoids the environmental impacts associated with primary aluminum sourcing and is economically advantageous. The microorganisms were adapted to withstand increasing sulphur loads, reaching a reaction pH of 0.8 at the end of the process. The tests were carried out in an *in vitro* reaction system containing *A. Thiooxidans* cultures and the sludge at a controlled temperature of 30 °C, in orbital shaker for 15 days, evaluating the solubilization of metals. The results demonstrated that it was possible to solubilize aluminum and iron present from water treatment sludge, using the biological acid generated. This methodology offers a promising alternative for recovering metals from industrial wastes, standing out for its efficiency and lower environmental impact compared to conventional methods.

Keywords: recovery, aluminium, microorganisms.

1. INTRODUÇÃO

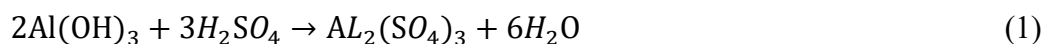
Devido ao crescimento populacional atual da sociedade, a procura pelo desenvolvimento sustentável tem sido considerado a fim de minimizar os impactos ambientais. Uma das áreas de interesse é a reutilização de resíduos industriais e subprodutos. Neste contexto, a borra do tratamento de água, que é o sedimento decantado nas estações de tratamento de água (ETA), proveniente da etapa de clarificação, pode ser processada para a recuperação do alumínio (Al) utilizado durante o tratamento da água. Esse alumínio recuperado pode ser reutilizado, reduzindo a necessidade de extração da bauxita, que é a forma primária do alumínio.

Embora o Brasil seja considerado o terceiro maior produtor de bauxita (*i.e.*, gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), boehmita ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) e diásporo ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$) e alumina (Al_2O_3) em ranking mundial, o país enfrenta dificuldades para diminuir os gases de efeito estufa gerados nesses processos (ABAL, 2017). Apesar dos esforços para minimizar os impactos ambientais associados à extração e processamento primário da bauxita, a recuperação do alumínio a partir de resíduos pode apresentar uma alternativa mais vantajosa e econômica.

As empresas de tratamento de água têm a responsabilidade de fornecer água de qualidade para a população, garantindo que ela seja potável, e livre de microrganismos patogênicos, além de outros resíduos. Para alcançar essa qualidade, utilizam hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), que é gerado quando do uso do sulfato de alumínio, proveniente da reação da bauxita com ácido sulfúrico, que atua como coagulante no processo de tratamento. No processo de coagulação, o hidróxido de alumínio provoca a aglomeração das partículas sólidas suspensas, formando flocos que sedimentam e são removidos na etapa de decantação. Esse processo facilita a remoção de toda matéria residual, incluindo matéria orgânica, partículas grosseiras e outras impurezas presentes na água bruta (KATRIVES et al., 2019).

As etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção são utilizadas nas estações de tratamento de água no Brasil, seguidas pela correção do pH para níveis ideais de consumo e pela fluoretação (ROSSANA, 2020). A borra de tratamento gerada por essas etapas pode conter diferentes composições, dependendo da localidade, devido às variações nas fontes de água bruta e nos contaminantes regionais. É comum encontrar elementos como sílica (Si), alumínio (Al), ferro (Fe), cálcio (Ca), bário (Ba) e fósforo (P), entre outros (AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016). A elevada concentração de metais pesados na borra, se presente em concentrações elevadas e descartada em rios ou aterros, pode causar grandes desastres ambientais, impactando a saúde animal e vegetal. Esses metais pesados podem contaminar a cadeia alimentar, ser tóxicos para organismos aquáticos e representar riscos ambientais significativos (WHO, 2017).

Para mitigar esses riscos ambientais e aproveitar os recursos minerais presentes na borra de tratamento, técnicas de recuperação de metais são empregadas. Nesse caso, para a recuperação do Alumínio é utilizado o método de acidificação da borra solubilizando o alumínio contido, pela reação de Hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e Ácido Sulfúrico (H_2SO_4), possibilitando recupera-lo na sua forma de Sulfato ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) (ROSSANA, 2020), como mostra a equação (1) a seguir.



O emprego de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado para este processo pode ocasionar riscos significativos a quem manuseia e ao meio ambiente. Por ser um componente altamente corrosivo e tóxico, é necessário utilizar aparatos específicos e contar com profissionais especializados para sua manipulação. Entre os riscos, o mais relevante está relacionado ao transporte. Um estudo realizado em 2020 apontou um aumento de 59% nos acidentes envolvendo o transporte de ácido sulfúrico no período de janeiro de 2015 a agosto de 2019 (LORRAINE, MILENA, 2020).

Diante dos riscos associados ao uso de ácido sulfúrico concentrado, como sua alta corrosividade e toxicidade, existe uma alternativa biotecnológica para a produção de ácido sulfúrico que utiliza bactérias autotróficas oxidantes de enxofre, conhecidas como *Acidithiobacillus*

thiooxidans. Essas bactérias são capazes de oxidar compostos reduzidos de enxofre, como o enxofre elementar (S) e sulfeto (S²⁻), produzindo ácido sulfúrico (H₂SO₄) como subproduto desse processo metabólico (GOSH, 2009; DAM, 2009). A produção biológica de ácido sulfúrico por meio dessas bactérias é mais segura, reduzindo a necessidade de manuseio de ácido sulfúrico concentrado, que é altamente perigoso. Além disso, a utilização de *Acidithiobacillus thiooxidans* pode ser integrada em processos de recuperação de metais, aproveitando sua capacidade de gerar ácido sulfúrico *in situ*, o que simplifica o processo e minimiza os riscos associados ao transporte e armazenamento de produtos químicos perigosos.

2. OBJETIVO

Realizar a recuperação do alumínio utilizado no tratamento de água (ETA) a partir da produção biogênica de ácido sulfúrico (H₂SO₄).

3. METODOLOGIA

Culturas puras de *A. thiooxidans* (FG01) foram adaptadas utilizando diferentes cargas de enxofre elementar com o objetivo de obter a menor faixa de pH possível ao fim do processo. A inoculação foi realizada em meio MKM modificado (*i.e.*, 0,4 g/L de sulfato de amônio, 0,4 g/L de sulfato de magnésio hepta-hidratado e 0,04 g/L de di-hidrogenio fosfato de potássio). O pH do meio foi ajustado para 2,0 com uma solução de ácido sulfúrico 5M. Os frascos foram mantidos em agitador orbital a 150 rpm em temperatura de 30°C. O enxofre foi adicionado de forma crescente em cada fase dos testes (relação solido-líquido 10%), com intervalos de 7 dias, período ideal para o crescimento do microrganismo utilizado, acompanhando a viabilidade do processo e resistência celular. Tempo total do ensaio de adaptação foram de 35 dias.

Ao final do processo de geração de ácido sulfúrico biológico, ao alcançar um pH abaixo de 0,8, foi adicionada uma massa de 10g de borra de tratamento em cada frasco Erlenmeyer (relação solido-líquido 10%). A borra, proveniente da estação de tratamento de água (CEDAE) com teor de 14,6% de alumínio e 10,3% de ferro, conforme determinado por espectrometria de absorção atômica. A viabilidade celular do microrganismo foi determinada por microscopia com contraste de fase utilizando a câmara de Thoma, alcançando uma densidade populacional de 10⁷ células por mililitro. O potencial Redox (Eh) foi verificado para avaliar a atividade bacteriana. Amostras foram coletadas em intervalos de 72 horas para análise da solubilização de alumínio e ferro contidos no meio reacional. Tempo total dos ensaios de extração de Al e Fe foram de 16 dias.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os testes de recuperação de alumínio a partir da borra de tratamento de água, utilizando o ácido sulfúrico gerado biologicamente, propiciou a total solubilização do alumínio contido, de acordo com a relação de massa e volume propostos. A Figura 1 explica a solubilização de alumínio (Al) e ferro (Fe) mostrando a variação das concentrações desses elementos ao longo de 16 dias; para tal, foram coletadas amostras em intervalos estabelecidos para avaliar a eficiência da solubilização.

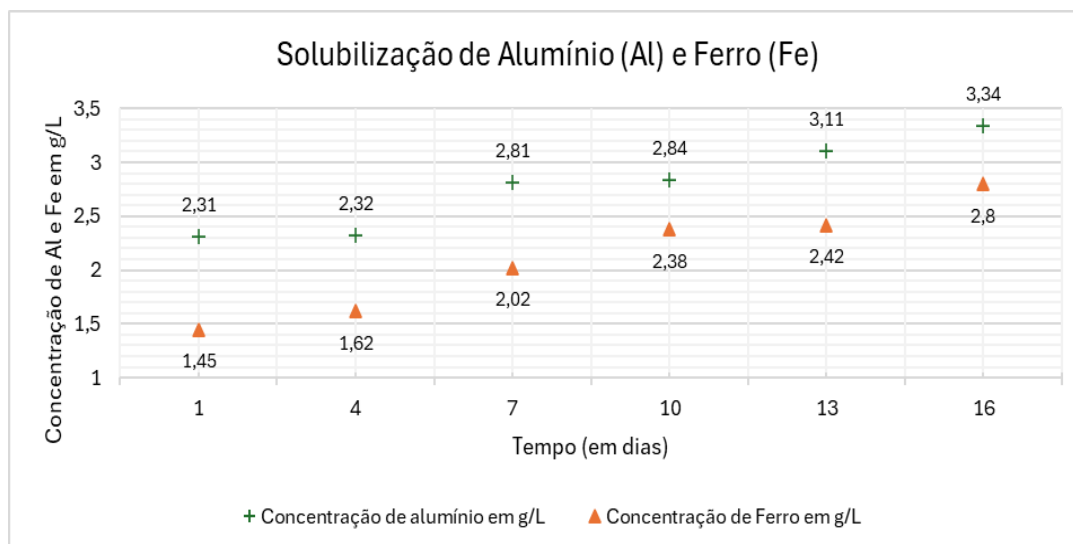


Figura 1: Gráfico de solubilização de Alumínio (Al) e Ferro (Fe).

Ao observar o gráfico da Figura 1, ao final dos 16 dias de experimento, foi observada uma extração significativa de alumínio (Al) e ferro (Fe) do meio reacional, o que sugere uma eficiência elevada desse processo extrativo. Ou seja, a solubilização progressiva dos metais indica um mecanismo ativo de mobilização dos íons metálicos, possivelmente facilitado pela atividade metabólica dos microrganismos e pelas condições do meio.

Para a extração de alumínio e ferro, ao longo do período de 16 dias, foi calculado o balanço de massa com base nas concentrações medidas desses elementos no meio reacional. Inicialmente, a concentração de alumínio era de 2,31 g/L e aumentou para 3,34 g/L após 16 dias. Isso resultou em uma massa extraída de alumínio de 1,03 g. Para o ferro, a concentração inicial era de 1,45 g/L, aumentando para 2,80 g/L ao final do período, o que resultou em uma massa extraída de ferro de 1,35 g, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Balanço de massa de extração de Alumínio (Al) e Ferro (Fe).

Elementos	Concentração inicial (g/L)	Concentração final (g/L)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Massa extraída (g)
Alumínio (Al)	2,31	3,34	2,31	3,34	1,03
Ferro (Fe)	1,45	2,80	1,45	2,80	1,35

Com os resultados gerados, é possível afirmar a continuidade da geração de ácido sulfúrico através da bio-oxidação do enxofre elementar adicionado ao meio reacional, como evidenciado pelo monitoramento do pH (Figura 2). A Figura 2 mostra uma tendência decrescente tanto para o pH final quanto para o Eh final ao longo do tempo, com taxas de variação médias de -6.09% para o pH e -3.17% para o Eh.

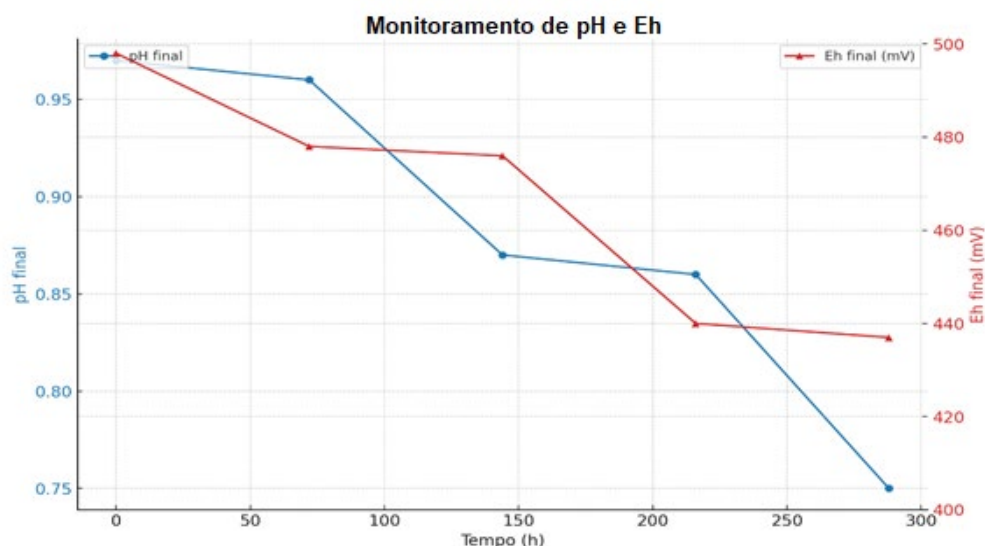


Figura 2: Variação de pH e Eh durante o tempo de ensaio.

A atividade microbiana, a produção de ácido sulfúrico e a disponibilidade de substratos minerais no meio reacional influenciam na variação dessas variáveis (*i.e.*, pH e Eh). Inicialmente, a atividade microbiana intensa e a disponibilidade dos referidos substratos mantêm o Eh elevado; mas, com o tempo de ensaio, a diminuição do pH, a limitação de substratos e as interações microrganismo-substrato resultam na queda do Eh, o que afeta o processo de bio-oxidação. Além disso, a presença de alumínio influencia o Eh através de suas interações químicas e efeitos sobre a microbiota, contribuindo para a tendência decrescente observada no Eh ao longo do tempo, pois quando a concentração de alumínio no meio é alta, ele pode causar estresse oxidativo nos microrganismos. Esse estresse oxidativo ocorre devido à produção de espécies reativas de oxigênio (EROs), que danificam proteínas, lipídios e ácidos nucleicos dentro das células microbianas (Blair et al., 2009).

Foi possível atestar que quanto maior a concentração do enxofre, mais ácido foi gerado no meio reacional. Foi verificada uma diminuição do potencial redox ao final do processo, o que está relacionada à crescente carga de Enxofre (S^0) no meio. Esses resultados indicam a eficiência do processo na solubilização do Alumínio (Al) e Ferro (Fe) contidos na borra.

4. CONCLUSÕES

A solubilização de alumínio (Al) a partir de borra de tratamento de água (ETA) define as condições experimentais adequadas, além de melhorar a recuperação dos metais remanescentes (*i.e.*, Ferro, Fe). Os testes *in vitro* demonstraram extrações significativas de alumínio e ferro, especialmente com o uso de enxofre elementar (S^0) na produção de ácido sulfúrico biogênico (H_2SO_4).

Otimizar as condições experimentais para alcançar máxima solubilização dos metais, é de fundamental importância. A produção biogênica de ácido sulfúrico, utilizando enxofre elementar, se configura como uma rota biotecnológica alternativa sustentável e economicamente viável para a recuperação de metais pesados. Além disso, os sólidos remanescentes podem ser aproveitados na produção de artefatos cerâmicos e na recuperação ambiental, evitando impactos ambientais negativos e promovendo a reutilização de recursos minerais não renováveis.

5. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM pela infraestrutura e fomento, aos meus orientadores Sobral e Andriela pelos ensinamentos, e a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, T.; AHMAD, K.; ALAM, M. Sustainable management of water treatment sludge through 3'R' concept. *Journal of Cleaner Production*, vol. 124, 2016b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (ABAL). Alumínio brasileiro: soluções para uma vida sustentável. São Paulo: ABAL, 2017. Disponível em: <https://abal.org.br/wp-content/uploads/2017/11/ABAL-ALUMINIO-BRASILEIRO-SOLUCOES-PARA-UMA-VIDA-SUSTENTAVEL.pdf>. Acesso em: 04 jul. 2024.

BLAIR, M.W., López-Marín, H.D., & Rao, M.I. (2009). Identification of aluminium resistant Andean common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) genotypes. *Brazilian Journal of Plant Physiology*.

CHIARAMONTE, R.C. Estudo da viabilidade da recuperação do coagulante sulfato de alumínio em lodo de tratamento de água (LETA). [s.l.] Universidade do Vale do RIO DO SINOS- UNISINOS, 2020.

GHOSH, W.; ROY, P. Ubiquitous presence and activity of sulphur-oxidizing lithoautotrophic microorganism in the rhizospheres of tropical plants. *Current Science Bangalore*, vol. 91, p. 159-161, 2006.

LOURENÇO, Lorraine Cristina Carvalho. Análise dos efeitos tóxicos do extrato da hidrólise ácida da *Agave sisalana* Perrine (EHAAS), em linhagens celulares de melanoma metastático. 2020. 84 f. Dissertação (Mestrado em Biociências) - Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2020.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Guidelines for Drinking-water Quality. 2017. Disponível em: <http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/254637/9789241549950-eng.pdf;jsessionid=71AECD2CD4B96D11FB1B1B0FA55F4D73?sequence=1>. Acesso em: 16 Mai. 2024.

YANG, L. et al. *Acidithiobacillus thiooxidans* and its potential application. *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 103, n. 18, p. 7819-7833, 2019.