

# **USO DE BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO SULFATO E METAIS**

**Flávia Romero de Oliveira**

Bolsista de Inic. Científica, Biologia, Univercidade

**Marise Costa de Mello**

Co-orientadora, Eng<sup>a</sup>. Química, D. Sc.

**Ivan Ondino C. Masson**

Orientador, Eng<sup>o</sup>. Químico, D. Sc

## **RESUMO**

*Efluentes, gerados durante a metalurgia do zinco, contendo concentrações elevadas de íons de cálcio, magnésio e sulfato, bem como proporções relativamente baixas de zinco, cádmio, manganês e chumbo, foram tratados biologicamente usando culturas de bactérias redutoras de sulfato (BRS) ou lodo digerido como agentes biológicos. O objetivo desse tratamento foi avaliar a ação das BRS na remoção dos íons citados, em especial, daqueles presentes em grandes quantidades. Os ensaios foram realizados em batelada, em escala laboratorial. A*

*fonte de carbono utilizada durante os ensaios, para crescimento das BRS, foi o esgoto ou o soro de leite. Foram realizadas determinações de pH, Eh, DQO e sulfato para avaliar o efeito do tratamento. Verificou-se que, nas condições experimentais testadas, o melhor resultado obtido para remoção dos interferentes dos efluentes estudados foi alcançado nos ensaios onde culturas de BRS foram usadas como agente biológico, e esgoto como fonte de carbono. Nesse caso houve uma remoção de 31,2% na concentração inicial de sulfato.*

## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1. PROCESSO ANAERÓBIO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Os processos biológicos anaeróbios vêm sendo empregados, com sucesso, por mais de um século no tratamento de despejos industriais e municipais concentrados em matéria orgânica. As principais vantagens apresentadas

por processos deste tipo são o baixo consumo energético e a reduzida produção de lodo. A comprovada presença no lodo anaeróbio de bactérias redutoras de sulfato (BRS) representa uma possível tecnologia alternativa de tratamento visando a remoção dos metais de efluentes contaminados. O sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), geralmente presente em altas concentrações, é utilizado pelas BRS na geração de íons sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) em solução, tendo como consequência a instantânea precipitação dos íons metálicos no lodo sob a forma de sulfetos insolúveis, juntamente com a redução, no efluente, da matéria orgânica e do sulfato (Lima, 1996).

## **1.2. MICROBIOLOGIA E BIOQUÍMICA DO PROCESSO ANAERÓBIO**

A digestão anaeróbia é um processo fermentativo complexo de flora mista que envolve diferentes reações bioquímicas. Estas são responsáveis pela conversão de substratos orgânicos, em uma mistura de gases, composta, principalmente, por metano e gás carbônico. Nesse processo, o aceptor de elétrons é, geralmente, uma molécula inorgânica (nitrito, sulfato ou nitrato). Dependendo da composição do substrato disponível, as diversas bactérias presentes no lodo anaeróbio seguirão diferentes vias metabólicas (Barbosa, 1988).

No primeiro estágio da digestão anaeróbia, a hidrólise dos carboidratos, proteínas e lipídeos origina açúcares, aminoácidos, ácidos graxos de cadeias longas e álcoois que fermentados podem produzir ácidos orgânicos voláteis, principalmente o ácido acético, outros álcoois, hidrogênio e dióxido de carbono. Essa etapa é medida pela atividade de bactérias denominadas hidrolíticas-fermentativas. No segundo estágio do processo atuam 3 grupos bacterianos distintos, as bactérias acetogênicas, as bactérias homoacetogênicas e as bactérias redutoras de sulfato. Estas bactérias, geralmente, utilizam os intermediários solúveis, o acetato,  $\text{H}_2$  e o  $\text{CO}_2$ , produzidos no primeiro estágio, para a formação de mais acetato,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e também  $\text{H}_2\text{S}$ . No terceiro estágio, conhecido como metanogênese, atua um grupo de bactérias especiais, as metanogênicas ou metanobactérias tidas como responsáveis pela fase limitante do processo. Essas espécies bacterianas, através da descarboxilação do acetato ou da redução do dióxido de carbono pelo hidrogênio, produzem o metano, a forma gasosa mais reduzida do carbono na natureza (Vazoller, 1993).

### **1.3. BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO (BRS)**

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) são microrganismos que realizam a redução desassimilativa do íon sulfato, na qual este íon atua como agente oxidante para a metabolização da matéria orgânica. Nesse processo apenas uma pequena parcela do enxofre reduzido é assimilada pelos microrganismos, sendo a maior parte excretada na forma de íon sulfeto normalmente hidrolisado a  $H_2S$  livre (Postgate, 1984). Em sua maioria as BRS são Gram-negativas e mesofílicas, com temperatura ótima de crescimento na faixa de 34 a 37 °C e com tolerância máxima de 42 a 45 °C. Linhagens termofílicas, apresentando crescimento ótimo na faixa de 50 a 70 °C, podem ser encontradas também. O crescimento das BRS mesofílicas, a 30 °C, é normalmente lento podendo levar semanas de acordo com a espécie. Por outro lado, as BRS termofílicas crescem rapidamente em torno de 12 a 18 h, a 55 °C. Em geral, no crescimento das BRS, a temperatura de incubação normalmente utilizada é de 30 °C, enquanto que a faixa de pH mais empregada é de 7,2 a 7,6 (Sérvulo, 1991).

O metabolismo oxidativo das BRS é conduzido em ambientes cujo potencial de oxi-redução se encontre na faixa de -150 a -200 mV, uma vez que esses microrganismos não necessitam possuir co-fatores da cadeia de transporte de elétrons cujas formas estáveis só são encontradas em valores de potencial redox positivos. É necessário então, em algumas situações, que seja adicionado um agente redutor, como o  $Na_2S$ , até que o crescimento vigoroso da cultura seja estabelecido e assim as próprias bactérias gerem o  $H_2S$  suficiente para manter o potencial de oxi-redução baixo (Postgate, 1984).

### **2. OBJETIVO**

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o emprego de BRS na remoção de íons sulfato e metálicos em efluentes gerados por indústrias minero-metalúrgicas.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. AMOSTRAS

Efluentes gerados durante o processo de metalurgia do zinco. A Tabela 1 apresenta o pH e a composição química do efluente estudado.

Tabela 1. Valor de pH e composição química do efluente estudado

EFLUENTES	pH	Zn Mg/l	Cd mg/l	Mg g/l	Ca mg/l	Mn mg/l	Pb mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> g/l
ORIGINAL	5,75	509	13,3	2,1	430	270	0,4	10,7
ENSAIO I	10,23	< 0,2	<0,02	0,36	460	<0,05	< 0,05	5,6
ENSAIO II	9,25	0,55	1,8	1,9	374	141	<0,1	8,8
	10,5	0,02	0,06	1,4	501	< 0,1	<0,1	7,2
ENSAIO III	9,50	0,07	5,7	1,8	385	19,3	< 0,1	8,0
	10,40	0,05	0,03	0,03	548	<0,1	< 0,1	5,6

#### 3.2. MICROORGANISMO

Os agentes biológicos usados durante os ensaios foram culturas de BRS ou lodo digerido. O primeiro foi cedido pela Prof<sup>a</sup> Eliana Flávia Camporese Sérvulo (Escola de Química da UFRJ) e o segundo pela Estação de Tratamento de Esgoto da Penha. Para obtenção do inóculo a partir da cultura inicial de BRS, esta foi repicada para frascos de penicilina contendo meio líquido (Postgate) e incubada a 30 °C por cerca de 20 dias.

#### 3.3. CONDIÇÕES DO ENSAIO

Os ensaios foram realizados em kitassatos de 500 mL, nos quais foram colocados 200 ml do efluente (material a ser tratado), 200 ml de esgoto ou

soro (fontes de carbono) e 100 ml do lodo ou da cultura de BRS (inóculos). Quando o inóculo usado foi a cultura de BRS, a mistura de efluente mais esgoto ou soro foi previamente esterilizada a 0,5 atm por 20 min, e a inoculação foi realizada em fluxo laminar. Durante os ensaios, os kitassatos eram vedados com rolhas de silicone contendo uma entrada para realizar a purga de ar e H<sub>2</sub>S com nitrogênio. A saída lateral desses frascos, por onde esses gases eram expulsos, era conectada, através de uma mangueira de silicone, à tampa de silicone de outro kitassato, contendo água com pH próximo a 8, ajustado com uma solução de NaOH 0,1N. Ao final da purga, o sistema era totalmente fechado, de tal forma que, a mangueira de entrada do frasco de ensaio e da saída lateral do frasco de coleta de gases eram comprimidas com uma pinça de Hofman, impedindo a entrada de ar. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente e sob leve agitação ou sem agitação, durante 7 dias.

### **3.4. Medidas de pH e Eh**

As medidas de pH e Eh foram feitas em um medidor digital de pH/ milivolt ANALION, modelo IA 601 com eletrodo combinado universal ANALION, modelo V 620 (no caso de pH) e eletrodo ANALION, modelo ROX 673A (no caso de Eh). O pH foi verificado no início e final dos ensaios, enquanto o Eh apenas no final.

### **3.5. Determinação de DQO e sulfato em solução**

Essas duas determinações seguiram a metodologia do APHA, “Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater” (Clesceri *et al.*, 1989).

### **3.5. Determinação de metais em solução**

A determinação dos metais em solução foi feita pela Coordenação de Química Analítica do CETEM, empregando a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama, em um equipamento Varian Techtron, modelo AA6, em amostras previamente filtradas em membrana de éster de celulose (Millipore) com diâmetro de poro de 0,45 µm.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os dados apresentados na Tabela 2, verifica-se que os melhores resultados foram obtidos no ensaio I, em especial para amostra EEB10. Todos os parâmetros avaliados neste caso mostraram indícios do desenvolvimento de BRS. O aumento de pH observado constata o fato das BRS alterarem o pH do sistema, uma vez que durante os períodos de ativa redução dos íons sulfato o ambiente tende a ser alcalino. O baixo valor de Eh detectado (-239 mv), provavelmente se deve a produção de H<sub>2</sub>S por parte desses microrganismos. Durante a atividade das BRS ocorre também a remoção de carga orgânica, pois durante o processo de redução do sulfato, as BRS necessitam consumir quantidades substanciais de matéria orgânica que é convertida, na maioria das vezes, a CO<sub>2</sub>. Isto explica, provavelmente, a redução de 26,4 % no valor da DQO inicial. Por fim, a redução de 31,2 % da carga inicial de sulfato confirma ainda mais a hipótese de crescimento das BRS na amostra em questão e mostra o efeito positivo do tratamento na remoção desse íon.

**Tabela 2. Valores de pH, Eh, sulfato e DQO antes e depois do tratamento de efluentes empregando BRS**

ENSAIO I	pH inicial	pH final	Eh final	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> g/l inicial	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> g/l final	DQO g/l inicial	DQO g/l final
EEL10	<b>6,98</b>	<b>7,46</b>	<b>-244</b>	<b>1,4</b>	<b>1,2</b>	<b>0,38</b>	<b>0,34</b>
ESL10	7,01	3,8	-146	1,4	1,1	12,3	12,1
EEB10	<b>7,00</b>	<b>7,46</b>	<b>-239</b>	<b>1,6</b>	<b>1,1</b>	<b>1,1</b>	<b>0,81</b>
ESB10	7,04	4,65	0	nd	nd	nd	nd
ENSAIO II							
EEL9A	7,11	8,50	-220	3,8	4,2	<b>0,24</b>	<b>0,21</b>
EEL9B	7,13	8,45	-230	3,9	4,2	<b>0,25</b>	<b>0,18</b>
EEL10A	8,58	8,49	-240	3,3	3,8	<b>0,21</b>	<b>0,18</b>
EEL10B	8,58	8,47	-182	3,2	3,8	<b>0,20</b>	<b>0,18</b>
ENSAIO III							
EEB9A	<b>6,91</b>	<b>8,44</b>	<b>-260</b>	4,1	4,6	<b>0,66</b>	<b>0,36</b>
EEB9B	<b>6,88</b>	<b>8,16</b>	<b>-310</b>	4,1	4,6	<b>0,65</b>	<b>0,30</b>
EEB10A	<b>6,94</b>	<b>8,35</b>	<b>-230</b>	1,3	1,7	<b>0,66</b>	<b>0,45</b>
EEB10B	<b>7,00</b>	<b>8,11</b>	<b>-305</b>	1,3	1,6	<b>0,73</b>	<b>0,67</b>

EEL = EFLUENTE + ESGOTO + LODO; EEB = EFLUENTE + ESGOTO + BRS

ESL = EFLUENTE + SORO + LODO; ESB = EFLUENTE + SORO + BRS

9 = EFLUENTE DE pH 7 GERADO NA METALURGIA DO ZINCO AJUSTADO PARA pH 9

10 = EFLUENTE DE pH 7 GERADO NA METALURGIA DO ZINCO AJUSTADO PARA pH 10

A e B = ENSAIO REALIZADO EM DUPLICATA

Em relação a remoção de metais, a Tabela 3 indica que essa amostra apresentou redução de 20,8 e 15,7 % na concentração inicial de Mg e Ca, respectivamente. Entretanto, uma vez que os íons de Mg e Ca formam sulfetos solúveis, esses resultados não eram esperados e devem ser reinvestigados. Nota-se ainda no ensaio I (Tabela 2) que, naquelas amostras onde o soro de leite foi usado como fonte de carbono (ESL10 e ESB10), o pH final diminuiu e o Eh permaneceu mais positivo, sugerindo algum tipo de problema no crescimento das BRS. Entretanto, uma redução de 21,4 % do sulfato inicial na amostra ESL10, pode indicar uma possível atuação das BRS. A soma dessas informações parece indicar uma competição entre as BRS e outros microrganismos. Falha no sistema vedação dos frascos durante o ensaio pode ter gerado esses resultados.

**Tabela 3. Dados sobre a concentração inicial e final de Zn, Mg e Ca antes e depois de tratamento do efluente com BRS**

<b>ENSAIO I</b>	<b>Zn mg/l inicial</b>	<b>Zn mg/l final</b>	<b>Mg mg/l inicial</b>	<b>Mg mg/l final</b>	<b>Ca mg/l inicial</b>	<b>Ca mg/l final</b>
EEL10	0,2	0,2	<b>118</b>	<b>92,3</b>	131	192
ESL10	<b>2,8</b>	<b>0,73</b>	<b>135</b>	<b>126</b>	306	449
EEB10	0,2	0,2	<b>144</b>	<b>114</b>	<b>185</b>	<b>156</b>
ESB10	0,2	0,46	<b>180</b>	<b>161</b>	240	330
<b>ENSAIO II</b>						
EEL9A	0,01	0,01	736	792	288	348
EEL9B	0,01	0,01	752	795	280	341
EEL10A	0,01	0,01	574	593	358	527
EEL10B	0,01	0,01	536	578	357	529
<b>ENSAIO III</b>						
EEB9A	<b>0,41</b>	<b>0,01</b>	859	883	301	481
EEB9B	<b>0,12</b>	<b>0,01</b>	<b>892</b>	<b>827</b>	303	490
EEB10A	0,19	0,36	43,9	45,8	447	548
EEB10B	<b>0,27</b>	<b>0,07</b>	45,7	44,2	419	532

Embora os ensaios II e III tenham conduzido à obtenção de dados de pH, Eh, e DQO favoráveis a hipótese de crescimento das BRS, os dados de sulfato não corroboram essa suposição, pois indicam que este composto não sofreu redução. A possibilidade de erro nesta análise foi descartada após os resultados terem sido confirmados em uma nova determinação. Sendo assim, é provável que outros microrganismos anaeróbios devam estar metabolizando a matéria orgânica do meio sem utilizarem o sulfato como aceptor de elétrons. Em relação a análise dos metais, observou-se um aumento inesperado na quantidade de Mg e Ca de ambos os ensaios. Esses resultados talvez tenham origem no fato dos efluentes usados terem sido ajustados a pH em torno de 9 e posteriormente em torno de 10 com cal ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). Por outro lado, observou-se no ensaio III, com exceção da amostra EEB10A, uma diminuição expressiva na concentração de zinco de 77 a 97%.

## **5. CONCLUSÕES**

De acordo com as condições experimentais, os melhores resultados foram obtidos quando, as culturas de BRS foram empregadas como inóculo, utilizando o esgoto como fonte de carbono. Os resultados relativos à remoção dos metais foram, na maioria dos casos, inconsistentes, indicando a necessidade de reavaliar os procedimentos experimentais e analíticos adotados.

## **BIBLIOGRAFIA**

- Barbosa, R.A. 1988. Tratamento anaeróbio de esgoto sanitário em reator de fluxo ascendente com leito de lodo. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ. 242p. Tese (Mestrado em Engenharia Química).
- Clesceri, L.S.; Grenberg, A.E.; Trussel, R.R. 1989. Standard methods for the examination of water and wastewater, 17 ED., apha.
- Lima, A. C.F. 1996. Produção de sulfeto em reator do tipo UASB e sua potencial aplicação na remoção de metais pesados de efluentes. Rio de Janeiro: Escola de Química/UFRJ. 108p. Tese (Mestrado em Tecnologia de Processos Bioquímicos)
- Postgate, J.R. 1984. The sulphate-reducing bacteria. Cambridge: Cambridge University Press.



- Sérvulo, E.F.C. 2001 Ação das bactérias oxidante e reductoras de enxofre sobre xisto. Rio de Janeiro: Escola de Química/UFRJ. 148p. Tese (Doutorado em Ciências (Microbiologia)).
- Vazoller, R.F. 1993. Características e interações microbianas nos processos de tratamento biológico aeróbio e anaeróbio. In: II Curso de Processos Biológicos de Tratamento de Resíduos, São Paulo. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. 18p.