

## IV-020 - REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS IMPACTADAS POR DRENAGEM ÁCIDA MINERAL PARA FINS DE REÚSO ATRAVÉS DE BACTÉRIAS SULFATO REDUTORAS E CASCA DE CAMARÃO

**Fernanda Caldeira de Andrada Poersch<sup>(1)</sup>**

Engenheira Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Mestranda em Engenharia Ambiental na UFSC.

**Flávio Rubens Lapolli<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Civil pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Mestre em Engenharia de Produção pela UFSC. Doutor em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo (USP) e pela Université Montpellier 2 (UM2/França). Professor titular da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

**Maria Eliza Nagel Hassemer<sup>(1)</sup>**

Engenheira Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Mestre em Engenharia Ambiental pela UFSC. Doutora em Engenharia Ambiental pela UFSC e pela Universidade do Minho/Portugal). Pós-Doutora pela UFSC. Professora Adjunta da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

**Paula Magro<sup>(1)</sup>**

Graduanda em Engenharia Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Bolsista de Iniciação Científica pela UFSC.

**Maria Ángeles Lobo Récio<sup>(1, 2, \*)</sup>**

Química pela Universidad Complutense de Madrid (UCM). Mestre em Química pela UCM. Doutora em Química pela UCM. Pós-Doutora pela Université Montpellier 2 (UM2) - França e Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) - Espanha. Professora Adjunta da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Campus Universitário Reitor João David Ferreira Lima - Trindade, Florianópolis – SC- CEP: 88040-900- Brasil - Tel: (48) 3721-7750 - e-mail: [fepoersch@gmail.com](mailto:fepoersch@gmail.com); <sup>(2)</sup> Campus Universitário de Araranguá – UFSC – Rodovia Jorge Lacerda 3201, Araranguá-SC - CEP 88900-000 – Brasil.

### RESUMO

As águas impactadas pela drenagem ácida mineral (DAM) têm como características a elevada acidez mineral e a presença de íons metálicos e sulfatos provenientes da exposição de materiais piritosos a intempéries. Ao serem abandonados, os resíduos onde ocorreu a exploração extrativista do carvão vão sofrendo processos oxidativos pelos agentes naturais e se dissolvendo na água, poluindo-a gravemente. O presente trabalho propõe uma alternativa de remediação para estas águas através da ação biológica de bactérias sulfato redutoras (BSR) em sinergia com a quitina e o carbonato de cálcio, contidos na casca de camarão. Foram realizados ensaios de bancada em anaerobiose para verificar o potencial do lodo de leito do rio de águas impactadas, que presume-se conter BSR, em conjunto com a casca de camarão, rica em quitina, um biopolímero que deve funcionar como substrato doador de elétrons para as bactérias, e em carbonato de cálcio, que deve aumentar a alcalinidade da água até valores ideais para o crescimento e proliferação bacteriana. As amostras de sedimentos foram coletadas no manancial da Língua do Dragão/Siderópolis-SC e as de água no Rio Sangão/Criciúma-SC, ambos pontos inseridos na Região Hidrográfica 10 – Extremo Sul Catarinense, cujas águas estão fortemente impactadas por DAM. Em ensaios preliminares obteve-se um incremento do pH de 3,50 a 7,23 em 4 dias de tratamento, remoção total de sulfato e de alumínio em 30 dias, e ferro e manganês atingiram os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011 para águas com fins de reuso na primeira semana de tratamento. É possível por tanto verificar que o tratamento apresentado neste trabalho indica ser efetivo para o objetivo proposto. A expectativa deste projeto é contribuir na busca de alternativas simplificadas e economicamente viáveis para o tratamento de águas degradadas pela mineração.

**PALAVRAS-CHAVE:** Drenagem ácida mineral (DAM), bactérias sulfato redutoras (BSR), casca de camarão, remoção de sulfato, remoção de metais.

## INTRODUÇÃO

A exploração do carvão mineral em Santa Catarina teve um incremento significativo a partir da década de 70 com a primeira crise do petróleo. A extração do carvão foi realizada de forma extrativista, causando grande impacto ambiental na região devido à produção de grandes quantidades de rejeitos dispostos de forma incorreta. Ao expor o carvão e seus rejeitos às condições oxidativas do ar e a água é formada a drenagem ácida mineral (DAM), tipicamente caracterizada por baixo pH, entre 2 e 4, grande quantidade de sólidos suspensos e altas concentrações de metais dissolvidos (Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Pb, etc.) e sulfatos (NORDSTRON e ALPERS 1999; PETERSON, 2013). A combinação do baixo pH e das concentrações de metais associados à DAM faz com que esta altere a cobertura vegetal quando atinge o solo, podendo ter efeitos toxicológicos nos ecossistemas aquáticos, como mortalidade, disfunções no crescimento e nas taxas de reprodução, deformidade e lesões (LEWIS e CLARK, 1996).

Trabalhos anteriores do grupo de pesquisa demonstraram a eficiência da casca de camarão (CC) no tratamento de águas contaminadas por DAM (NÚÑEZ GOMEZ et al., 2015; NÚÑEZ GOMEZ, 2014; NÚÑEZ GOMEZ et al., 2013), devido ao seu conteúdo em quitina, com capacidade de adsorver metais, e em carbonato de cálcio, com capacidade em neutralizar a acidez. Porém, nestes ensaios não houve remoção de sulfato. Pretende-se agora remover o sulfato por meio do uso da matriz complexa da casca de camarão como fonte de carbono para estimular o desenvolvimento de bactérias anaeróbias redutoras de sulfato.

As bactérias sulfato redutoras (BSR) são microrganismos anaeróbios que utilizam, através da respiração, o sulfato como agente oxidante ou receptor de elétrons primário para o seu crescimento (MUYZER e STAM, 2008). Nesse processo, o íon sulfato através de sua ação oxidante, oxida a matéria orgânica, assimilando as bactérias uma pequena parte do sulfato reduzido e liberando a maior parte como íon sulfeto. As fontes energéticas, ou agentes redutores do sulfato, podem ter caráter inorgânico como o hidrogênio gasoso (H<sub>2</sub>) e caráter orgânico como os ácidos carboxílicos lactato, piruvato e acetato.

Na presença de metais dissolvidos (M<sup>+2</sup>), como no caso da drenagem ácida mineral, os sulfetos são precipitados pelo mecanismo representado nas equações 1 e 2.



Dessa forma, o presente trabalho propõe uma alternativa de remediação para recursos hídricos impactados pela DAM através da ação biológica de bactérias sulfato redutoras em sinergia com a quitina e o carbonato de cálcio, contidos na casca de camarão.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos descritos neste trabalho foram realizados no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC.

A água de estudo impactada por DAM foi proveniente do Rio Sangão em seu passo pela cidade de Criciúma/SC e o sedimento foi coletado no Manancial Língua do Dragão (Siderópolis/SC). Ambos os pontos amostrais estão localizados na Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá (Região Hidrográfica 10: “Extremo Sul Catarinense”). As amostras de água foram coletadas em local de fácil acesso e armazenadas em garrafas de polipropileno de 5L de capacidade (não estéreis) totalmente preenchidas. As amostras de sedimento foram coletadas com espátula de polipropileno e armazenadas em tubos falcon previamente esterilizados (Autoclave Phoenix Modelo AV - PLUS). Ambas as amostras foram transportadas a temperatura constante de 4°C para evitar a degradação das mesmas.

O procedimento de purificação da CC como fonte de quitina foi conforme Núñez Gomez (2014). Apenas a casca do corpo do camarão foi usada, por conter a cabeça matéria orgânica em demasia. O substrato foi então lavado com água corrente de forma metódica, para eliminar restos de matéria orgânica e outros materiais grosseiros, secado em estufa por 72 horas, a 100°C nas primeiras 48 horas e a 50°C as últimas 24 horas. Posteriormente, a CC foi pulverizada em liquidificador e peneirada para promover maior homogeneidade e

superfície de contato. A CC processada foi sempre mantida em dessecador até seu uso para evitar a absorção de umidade.

Para avaliar o potencial de biorremediação das águas impactadas pela DAM por bactérias BSR, foram desenvolvidos experimentos em microcosmos do tipo sacrifício com o intuito de estimular a proliferação de BSR e consequentemente remover o sulfato e os metais dissolvidos na forma de sulfetos insolúveis. Os microcosmos consistiram em 07 frascos reagentes de vidro preenchidos com 260 mL de amostras de água do rio, 5g/L de sedimento (ROBINSON-LORA e BRENNAN, 2009) e 10 g/L de CC (NÚÑEZ GÓMEZ, 2014). Para conduzir o experimento em anaerobiose, a amostra de água não filtrada foi purgada com gás N<sub>2</sub> até obter nível de oxigênio dissolvido menor que 0,5 mg/L. Após a adição dos demais componentes do microcosmos (lodo e CC), foi efetuada uma nova purga de 10 min para remoção de traços de O<sub>2</sub> (ROBINSON-LORA & BRENNAN, 2009). As amostras então foram incubadas a temperatura ambiente em local privado de luz, sendo extraídas uma por uma em intervalos de tempo prefixados em 24h e 4, 7, 17, 25 e 30 dias. A extração de cada amostra de água do ambiente anaeróbico foi realizada mediante filtração a vácuo em atmosfera inerte antes de efetuar as análises físico-químicas, evitando assim a oxidação dos compostos. Para isso, a amostra foi coletada do microcosmos e transferida através de uma bomba peristáltica MILAN modelo BP600/1 diretamente ao sistema de filtração em atmosfera de nitrogênio, composto por um filtro Millipore de 0,45 µm e um Kitasato conectado a uma bomba à vácuo Prismatec modelo 131. Todo o procedimento foi realizado dentro de uma capela, para evitar a inalação de gases tóxicos (H<sub>2</sub>S) liberados pela amostra.

Para a caracterização da água pré e pós-tratamento, foram analisados o parâmetro pH (pHmetro Thermo Fisher, Scientiphic Orion 3 Stars) e os íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup> por Espectrometria VIS (Espectrofotômetro HACH DR/4000U) com a utilização de kits colorimétricos da marca HACH®.

## RESULTADOS

A água do Rio Sangão apresentou um pH de 3,58 (Fig. 1) e elevadas concentrações de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (980 mg.L<sup>-1</sup>), bem como de Al (15 mg.L<sup>-1</sup>), Fe (50,6 mg.L<sup>-1</sup>) e Mn (1,3 mg.L<sup>-1</sup>) (Fig. 2).

O tratamento da água causou um rápido incremento de pH, de 3,6 a 7,2, chegando à neutralidade em apenas 4 dias, como mostra a Figura 1. Isto pode ser devido ao CaCO<sub>3</sub> presente na CC, que diminui a acidez da água (NÚÑEZ GÓMEZ, 2014; NÚÑEZ GÓMEZ et al., 2013), bem como à remoção do alumínio, ácido de Lewis, que foi praticamente completa após quatro dias de tratamento (Fig. 2-b). Em 3 dias de tratamento, o pH encontrou-se dentro da faixa de valores que caracterizam água de Classe III, adequadas para reuso secundário não potável, segundo a Resolução CONAMA 357/2005.

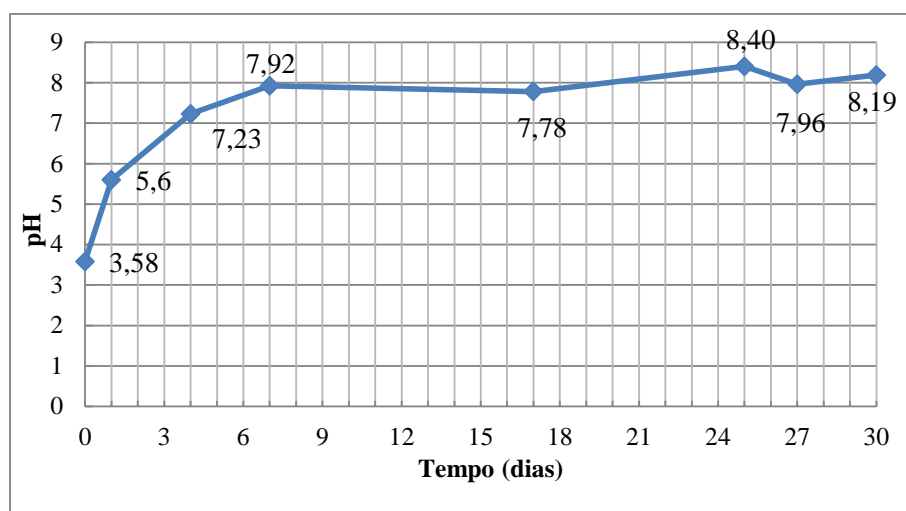
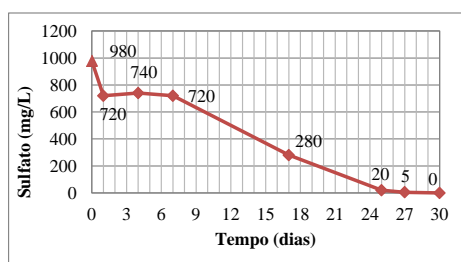
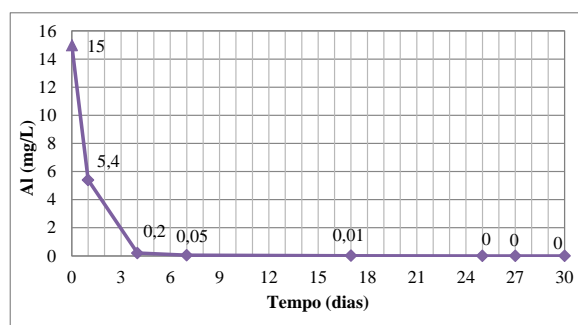


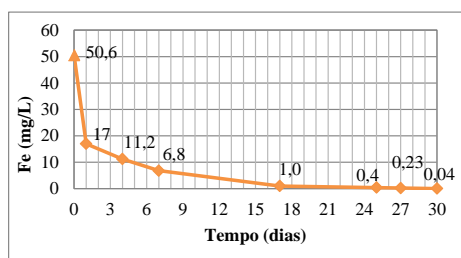
Figura 1: Variação do pH em função do tempo de tratamento dos microcosmos sacrificados.



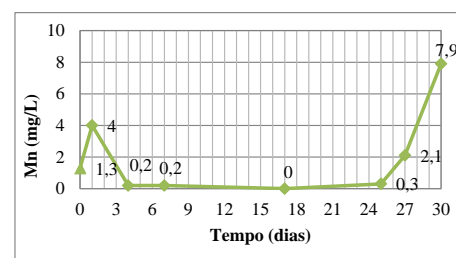
a)



b)



c)



d)

**Figura 2: Variação da concentração de a) sulfato, b) alumínio, c) ferro e d) manganês em função do tempo de tratamento dos microcosmos sacrificados.**

O sulfato, principal íon de interesse nesta pesquisa foi totalmente removido após 30 dias de incubação (Fig. 2a). Essa diminuição é um indicativo químico da presença de bactérias redutoras de sulfato. Durante a incubação, observou-se a formação de um biofilme branco na superfície líquida das amostras, indicativo da formação de colônias de bactérias, em concordância com os resultados analíticos de remoção de sulfato. A concentração constante de sulfato entre os dias 1 e 7 pode estar associada a fase lag de crescimento bacteriano, em que não há reprodução celular, apenas a produção de enzimas para metabolizar os componentes presentes no meio de cultura (ROBINSON-LORA E BRENNAN, 2009). O declínio de sulfato pode estar associado à fase log de crescimento bacteriano, na qual as bactérias se multiplicam regularmente de forma exponencial e consomem maior quantidade de sulfato. Após 19 dias de tratamento, a concentração de sulfato apresenta-se menor que a correspondente a águas de Classe III (Resolução CONAMA 357/2005).

O alumínio (Fig. 2b) atingiu concentrações de 0,2 mg/L após 4 dias de incubação, fato que enquadra a água tratada como de Classe III para este parâmetro (Resolução CONAMA 357/200). Após 25 dias de tratamento, o alumínio foi totalmente removido.

O ferro, principal responsável pela formação da DAM por ser liberado em solução no processo de oxidação da pirita ( $\text{FeS}_2$ ), é encontrado em alta concentração no Rio Sangão (50,6 mg/L). Com o tratamento associado das BSR e quitina proveniente da CC, foi possível atingir a quase total remoção em 30 dias de incubação chegando à concentração de 0,04 mg/L (Figura 2c). Os níveis de Fe enquadram também a água tratada como de Classe III após 12 dias de tratamento.

O manganês apresentou um comportamento atípico, pois foi totalmente removido em 17 dias de incubação, porém em amostras sacrificadas após 25 dias de tratamento foi percebido o seu incremento (Figura 2d). Isso pode ser atribuído ao processo de sua dessorção do biopolímero e à degradação pela ação bacteriana da casca de camarão, que contém manganês em sua composição (NÚÑEZ GÓMEZ, 2014). Os níveis de manganês enquadram a água tratada como de Classe III para este parâmetro após 4 dias de tratamento.

## CONCLUSÕES

Os resultados preliminares descritos em este trabalho demonstram o potencial de biorremediação da associação de bactérias redutoras de sulfato e casca de camarão, que levou à remoção total do íon  $\text{SO}_4^{2-}$  após 30 dias de tratamento. Al, Fe, Mn e acidez foram também eficientemente removidos das águas impactadas por DAM, de maneira que após 19 dias de tratamento todos os parâmetros avaliados nesta pesquisa classificam a água tratada como de Classe III segundo a Resolução do CONAMA 357/2005, apta para reuso não potável. Tempos maiores de 25 dias levam a um aumento dos níveis de manganês. Recomenda-se efetuar um experimento paralelo ao aqui descrito sem casca de camarão, apenas com lodo, para comprovar sua possível capacidade de adsorção dos metais, bem como o efeito da casca de camarão no desenvolvimento das bactérias redutoras de sulfato.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASIL, Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. 2005. Resolução 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.
2. BRASIL, Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Resolução 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.
3. LEWIS, M. E.; CLARK, M. L. How does stream flow affect metals in the upper Arkansas River? U.S. geological survey. Arkansas-USA, p. 226-296. out. 1996.
4. NORDSTROM, D. K.; ALPERS, C. N. Geochemistry of acid mine waters. In: G.S.PLUMLEE; LOGSDON, M.J . Reviews in economic geology: The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A. Processes, Methods and Health Issues. Littleton-co: Soc. Econ. Geol., 1999. p. 133-160.
5. NÚÑEZ GÓMEZ, D.; NAGEL-HASSEMER, M.E.; RUBENS LAPOLLI, F.; LOBO-RECIO, M.A. Potencial dos resíduos do processamento de camarão para remediação de águas contaminadas com drenagem ácida mineral. *Polímeros*, 2015, no prelo.
6. NÚÑEZ GOMEZ, D. Potencial da casca de camarão para remediação de águas contaminadas com drenagem ácida mineral visando seu reuso secundário não potável. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. 2014
7. NÚÑEZ GÓMEZ, D.; NAGEL-HASSEMER, M.E.; RUBENS LAPOLLI, F.; LOBO-RECIO, M.A. Remediação de águas contaminadas com drenagem ácida mineral, visando seu reuso, por tratamento com casca de camarão. *Anais IV Congresso Brasileiro de Carvão Mineral*. Gramado/RS. 2013.
8. PETERSON, R. A. Passive treatment of acid drainage with sulphate reducing bacteria. 2013. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Science In Environment And Management, Environmental Engineering Technology, Royal Roads University, Canadá, 2013
9. ROBINSON-LORA, M. A.; BRENNAN, R. A. Efficient metal removal and neutralization of acid mine drainage by crab-shell chitin under batch and continuous-flow conditions. *Bioresource Technology*. 100, pp. 5063-5071, 2009