

Redução de Sulfato na Drenagem Ácida de Mina Através de Tratamento Anaeróbio com Bactérias Redutoras de Sulfato

V.S. Madeira¹, A.B. Eckert¹, C..H. Schneider¹, I.A.H. Schneider²

¹ – Carbonífera Criciúma S.A.

Av. Presidente Juscelino 715, Bairro Santa Catarina, CEP: 88810-200, Criciúma-SC

E-mail: vivian@carbocri.com.br; andre@carbocri.com.br; schneider@carbocri.com.br

² DEMET/PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Centro de Tecnologia, Av. Bento Gonçalves, 9500 – Bairro Agronomia, Porto Alegre, RS

E-mail: ivoandre@ct.ufrgs.br

RESUMO

A drenagem ácida de minas gerada na região carbonífera do sul do Estado de Santa Catarina apresenta como características uma alta acidez, elevado teor de ferro e sulfato. Os métodos de neutralização comumente empregados são eficientes na correção do pH e precipitação dos metais, porém o sulfato permanece solúvel. Assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o tratamento da drenagem ácida de mina com o uso de bactérias redutoras de sulfato. Amostras de DAM foram obtidas de duas unidades mineradoras de carvão da Empresa Carbonífera Criciúma: a primeira proveniente da Unidade Mineira II situada no Município de Forquilha e a segunda proveniente da Unidade Mineira VI situada no Município de Santa Rosa. As bactérias, nutrientes e matéria orgânica para o processo anaeróbio foram obtidas através de dejetos de suínos coletados em uma granja a 18,5 km da UM VI. Os experimentos foram realizados em Erlenmeyers de 2 litros, hermeticamente vedados para evitar a entrada de ar e ligados por uma mangueira a um frasco preenchido com água para verificar a formação de gás. Manteve-se constante as relações estequiométrica de N/DQO em 0,012; P/N em 0,14 e variou-se a relação estequiométrica DQO/SO_4^{2-} = 0,67 em 0,5x, 1,0x e 2,0x. A temperatura foi mantida constante em 30°C e os experimentos foram conduzidos por um período de 28 dias, onde monitorou-se os seguintes parâmetros: ferro, oxigênio, sulfato, DQO, pH e potencial redox. Durante a evolução dos experimentos observou-se um aumento do pH, uma redução do potencial redox (passando de oxidante para redutor logo nos primeiros dias) e a formação de um precipitado de escuro pela presença de sulfetos metálicos. Os resultados obtidos permitiram observar que o tratamento anaeróbio com a relação estequiométrica $DQO=2x0,67xSO_4^{2-}$ reduziu em 40% a concentração de sulfato, em 90% o teor de ferro e em até 90% a matéria orgânica adicionada.

PALAVRAS-CHAVES: drenagem ácida de minas, carvão, tratamento de efluentes, bactérias redutoras de sulfato

1. INTRODUÇÃO

O carvão mineral de Santa Catarina apresenta um grande teor de minerais sulfetados, tais como a pirita, marcassita, a pirolusita e a calcopirita. Estes minerais, por possuírem um poder calorífico mais baixo do que o carvão, e por produzirem grande quantidade de SO_2 na combustão, são denominados rejeitos e, como tais, devem ser descartados sob condições específicas.

Considerando-se uma recuperação média de 50% do carvão bruto após o beneficiamento, operações unitárias que visam separar o rejeito do carvão mineral e diminuir as partículas na granulometria definida pelo mercado, e partindo-se da produção média de 100.000,00 ton/mês na Região Carbonífera de Santa Catarina, (Informativo Anual da Indústria Carbonífera, 2000), tem-se a geração de aproximadamente 50.000,00 ton/mês de rejeito sulfetado. Isto atenta para o grande impacto ambiental causado mensalmente na região Carbonífera de Santa Catarina

O rejeito obtido após o beneficiamento do carvão mineral é descartado em módulos controlados (pilhas de rejeito piritoso). O contato desse rejeito com água e ar, provoca a lixiviação das pilhas, resultando na drenagem ácida de minas (DAM). Uma vez que o mineral sulfetado predominante é a pirita, FeS_2 , os componentes majoritários da solução aquosa que é obtida por percolação no módulo de rejeitos são ferro e o sulfato.

A bioremediação anaeróbia com o uso de bactérias redutoras de sulfato (SRB) é um método de descontaminação da drenagem ácida de minas em biorreatores ou em banhados construídos. Esse processo é capaz de remover metais como ferro, zinco, cobre, entre outros, baixar a concentração de sulfatos e elevar o pH da água. Com a

bioremediação anaeróbica, há a redução do sulfato para sulfetos como parte da atividade metabólica dos microrganismos. Os sulfetos metálicos precipitam, sendo removidos da água (Hard et al, 1997; Kontopoulos, 1998).

Assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o tratamento da drenagem ácida de mina com o uso de bactérias redutoras de sulfato.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

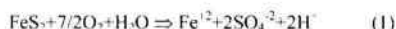
2.1. Oxidação da pirita

A oxidação da pirita é um processo complexo no qual participam diversos tipos de reações de oxidação-redução, hidrólise e formação de íons complexos. Mecanismos químicos e biológicos participam da oxidação da pirita, porém em condições ótimas de temperatura e pH, as reações assistidas pelas bactérias são muito mais rápidas do que aquelas promovidas pelo mecanismo químico.

De uma forma geral, o processo de lixiviação bacteriana consiste de uma série de reações bioquímicas e químicas que solubilizam o metal de uma forma direta, quando a própria bactéria ataca o sulfeto, ou de uma forma indireta, quando os produtos do metabolismo bacteriano atuam sobre o sulfeto metálico (Sand et al, 2001). Dentre os agentes que podem participar da oxidação da pirita, destacam-se: o oxigênio, o sulfato férrico, o *Thiobacillus ferrooxidans* e o *Thiobacillus thiooxidans*. As reações químicas responsáveis pela oxidação da pirita foram pesquisadas por diversos autores (Herbert, 1999; Crundwell, 1996; Cabral e Ignatiadis, 2001; Fowler et al. 2000) e atualmente são bastante conhecidas. As reações responsáveis pela oxidação da pirita podem ser descritas como:

Oxidação direta da pirita:

A oxidação direta da pirita pelo oxigênio ocorre abioticamente e/ou por ação oxidante direta das bactérias.



Oxidação e hidrólise do ferro:

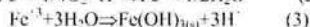
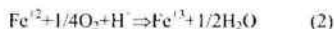
A velocidade de oxidação de ferro ferroso em condições abióticas é extremamente dependente do pH, diminuindo bruscamente à medida que o pH diminui. A velocidade da reação de oxidação abiótica em função do pH foi determinada por Stumm e Morgan (1981), apresentada abaixo.

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k_1 * [\text{Fe}^{2+}] * [\text{OH}^-]^2 * p\text{O}_2 \Rightarrow \text{pH} \geq 4,5;$$

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k_2 * [\text{Fe}^{2+}] * p\text{O}_2 \Rightarrow \text{pH} \leq 3,5;$$

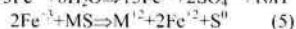
onde $k_1 = 8 * 10^{13}$ e $k_2 = 1 * 10^{-7}$ ($\text{L}^2 * \text{mol}^{-2} * \text{atm}^{-1} * \text{min}^{-1}$), as concentrações são dadas em mol/L e a pressão parcial de O_2 é expressa em atm.

Pode-se observar que em $\text{pH} \geq 4,5$ a oxidação é praticamente independente das bactérias. Entretanto, em $2,5 \leq \text{pH} \leq 4,5$ a reação ocorre a uma velocidade totalmente determinada pela atividade das bactérias *Thiobacillus ferrooxidans*, as quais podem acelerar a oxidação do ferro em até 10^6 vezes. Além da oxidação, em $\text{pH} > 3,0$ inicia-se também a hidrólise e precipitação de ferro férrico. As reações de oxidação e hidrólise estão apresentadas abaixo.

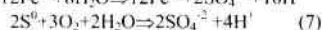
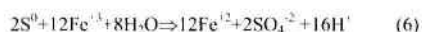


Oxidação indireta da pirita e metais sulfetados:

Em $\text{pH} \leq 4,5$ o ferro férrico formado pode oxidar diretamente a pirita e outros metais associados ao carvão, sendo rapidamente convertido ao Fe^{12} e gerando mais acidez e sulfato solúvel.



O enxofre elementar produzido é oxidado pelo íon férrico e/ou pelo O_2 , sendo convertido rapidamente à sulfato. A reação é acelerada na presença de bactérias oxidantes, principalmente a espécie *Thiobacillus thiooxidans*.



Pelas reações apresentadas acima, pode-se concluir que a drenagem ácida de mina, (acid mine drainage – AMD), é uma água ácida extremamente contaminada com metais dissolvidos e íons sulfato. Na Tabela 1, apresenta-se uma análise da solução obtida após percolação num módulo de rejeito piritoso e uma análise da drenagem ácida de mina gerada em uma mina de carvão em operação da empresa Carbonífera Criciúma S.A., (AMD_{CCSA}).

Tabela 1 - Solução obtida após infiltração numa pilha de rejeito piritoso - solução lixiviante. Drenagem ácida de mina de uma mina de carvão em operação - AMD_{CCSA}.

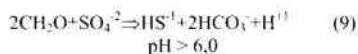
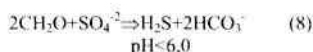
Parâmetro	Solução lixiviante	AMD _{CCSA}
PH	2,89	4,42
SO ₄ ⁻²	14.920,0	969,0
Al	800,0	4,94
Fe	4.537,0	21,79
Cu	73,0	0,10
Zn	0,01	0,10
Mn	155,0	2,20

2.2. Bactérias redutoras de sulfato

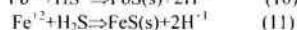
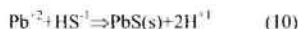
Nas reações de oxidação da matéria orgânica presente na água, sob condições aeróbias, o oxigênio dissolvido é utilizado como acceptor terminal de elétrons. Porém, quando o oxigênio dissolvido não está presente, (condições anaeróbias), outras moléculas podem agir como aceptores de elétrons, como o sulfato e o nitrato. Nas reações de oxirredução ocorre transferência de elétrons de um doador para um receptor, sendo que, em um grande número de oxidações bioquímicas os elétrons são transferidos através dos átomos de hidrogênio. Na respiração anaeróbia, há transferência de hidrogênio da matéria orgânica para o sulfato, utilizando oxigênio combinado como acceptor de elétrons e formando produtos ainda oxidáveis, como o HCO₃⁻¹ e o CH₄. Quando há vários receptores de elétrons predominando no meio, as oxidações bioquímicas ocorrem na ordem em que primeiro se realiza aquela que produza maior quantidade de energia. Inicialmente é utilizado o oxigênio dissolvido como receptor de elétrons; quando este se encontrar em concentrações muito baixas, ou quando for totalmente extinto, o nitrato passa a ser utilizado, quando o nitrato se extingue e o oxigênio dissolvido encontrar-se totalmente extinto, passa a ser utilizado o sulfato, (Nunes A. J., 2001).

Oxidação anaeróbia da matéria orgânica

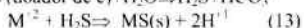
Como descrito no item anterior, a oxidação anaeróbia da matéria orgânica só ocorrerá quando não estiver presente no meio o oxigênio dissolvido. Neste contexto, as bactérias redutoras de sulfato (SRB) são bactérias anaeróbias estritas. Estas bactérias reduzem o sulfato à sulfeto utilizando compostos orgânicos como doadores de elétrons conforme descrito nas Reações 8 e 9, (Gazda B. et al, 1995).



Os íons sulfeto, obtidos tanto na Reação 8 quanto na Reação 9, combinam-se com os metais dissolvidos na água precipitando sulfetos metálicos, Reações 10 e 11.



Os íons de bicarbonato obtidos nas Reações 8 e 9, aumentam a alcalinidade do meio o que também resulta na precipitação de íons metálicos dissolvidos. De uma forma geral, podemos escrever a redução bacteriana de sulfato da seguinte maneira:



Características das SRB

- Dentre as características principais das bactérias redutoras de sulfato - SRB, pode-se citar:
- aumentam o pH do meio, removendo sulfato e metais pesados;
 - o volume de lodo produzido por SRB é muito menor do que o volume de lodo produzido por precipitação química;
 - bactérias anaeróbias que utilizam compostos orgânicos como doadores de elétrons;
 - os nutrientes essenciais são o nitrogênio e o fósforo;
 - as condições ótimas requeridas potencial redox: 100 à 300 mV; temperatura: 25 à 30°C; pH: 6,5-7,5; relações estequiométricas: DQO / SO₄=0,67; N₂ / DQO=0,012; P / N₂ = 0,14 (Canmet Mining and Mineral Sciences Laboratories, 2002).

3. EXPERIMENTAL

O presente estudo experimental visa a aplicação da técnica de tratamento passivo da drenagem ácida de mina, através das SRBs. Para tanto, foram consideradas as seguintes condições:

- condições anaeróbias da DAM;
- disponibilidade de bactérias redutoras de sulfato e nutrientes;
- disponibilidade de matéria orgânica.

As amostras da drenagem ácida de mina foram provenientes de duas unidades mineradoras de carvão da empresa Carbonífera Criciúma S.A., situada no sul do estado de Santa Catarina. A amostra denominada UM II foi coletada da unidade mineira II situada na cidade de Forquilha/SC. A amostra denominada SR veio da unidade mineira VI no município de Santa Rosa/SC. As bactérias, nutrientes e a matéria orgânica necessária, estão presentes nos dejetos líquidos e sólidos de suínos. O dejeito de suínos foi coletado em uma granja de suínos situada a 18,5 km da UM VI. Foram programadas 2 baterias de testes (SR e UM II), tendo sido definidos 4 pontos em cada bateria conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2 - Pontos estudados nas baterias 1 (SR) e 2 (UM II).

Pto	Condições experimentais
Pto1	DQO=0,5x0,67xSO ₄ ⁻²
Pto2	DQO=0,67xSO ₄ ⁻²
Pto3	DQO=2x0,67xSO ₄ ⁻²
Pto4	DQO=2x0,67xSO ₄ ⁻² ; pH=5,5; T=30°C.

Os parâmetros analisados foram: ferro, oxigênio, nitrato, sulfato, DQO, pH e potencial redox. As análises foram realizadas segundo o "Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater" (APHA, 1995).

Os experimentos foram conduzidos em frascos fechados, cuja saída estava acoplada a uma garrafa com água destilada para evitar a introdução de oxigênio nas amostras, bem como para prover a saída de gases formados, caso necessário.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de drenagem ácida de mina foram analisadas segundo o Standard Methods (APHA, 1995), evitando-se ao máximo a introdução de oxigênio devida coleta. A caracterização das drenagens esta apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Caracterização da água da mina de Santa Rosa, SR, e UMII – Verdinho.

Parâmetro	SR	UM II
pH, 27°C	2,9	6,5
Acidez, mg/L CaCO ₃	28,8	5,8
Ferro, mg/L	43,0	13,7
Alumínio, mg/L	24,5	0,4
Manganês, mg/L	1,7	1,5
Zinco, mg/L	0,4	0,0
Cobre, mg/L	0,1	0,1
Sulfato, mg/L	818,9	1.100,0
Nitrato, mg/L	36,2	0,1
OD, mgO ₂ / L	4,0	1,2

Comparando-se as duas drenagens, observa-se que a água proveniente da mina da Santa Rosa, SR, apresenta maior acidez, maior contaminação com metais, principalmente ferro, e maiores teores de agentes oxidantes, como o oxigênio dissolvido e o nitrato. Entretanto, o teor de sulfato da água da mina UM II é ligeiramente maior do que o teor de sulfato da água da mina Santa Rosa.

Entre os indicadores de sucesso na aplicação da técnica de redução bacteriana de sulfato pode-se citar a remoção de metais pesados, a redução na DQO, a redução do potencial redox, a formação de um precipitado escuro e a presença de sulfeto na fase aquosa.

Conforme indicado na literatura (Hard et al, 1997), durante a reação anaeróbica de redução bacteriana de sulfato pode ocorrer a formação de um precipitado escuro. Uma coloração escura das amostras foi observada após 5 dias de reação, para a água da mina UM II, (bateria 2), e após 20 dias de reação para a água da mina SR (bateria 1). A coloração pode ser observada na Figura 1.



(bateria 1) (bateria 2)

Figura 1 – Aspecto do efluente após 5 dias de reação.

O pH dos pontos 1 a 4 das duas baterias de teste esta apresentado na Figura 2. Observa-se que o pH das amostras aumentou consideravelmente com o tempo de reação, principalmente para as amostras da bateria 1, SR, inicialmente mais ácidas.

A variação do potencial redox dos pontos 1 a 4 das duas baterias em função do tempo está apresentada na Figura 3. Observa-se que, conforme o esperado, o potencial redox diminui consideravelmente durante a reação, passando o meio de oxidante, no primeiro dia de contato, para redutor após 20 dias de reação.

Passados 11 dias de experimento, o oxigênio dissolvido das amostras da bateria 2, UM II, extinguiu-se totalmente. Na bateria 1, isto ocorreu somente com os pontos 3 e 4 e com aproximadamente 28 dias de experimento. Isto ocorreu provavelmente devido ao maior teor inicial de oxigênio dissolvido presente na amostra da mina da Santa Rosa.

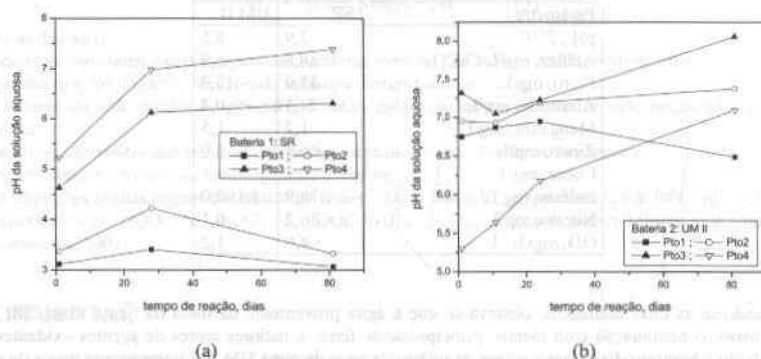


Figura 2 – Variação no pH da água durante a reação: (a) bateria 1; (b) bateria 2.

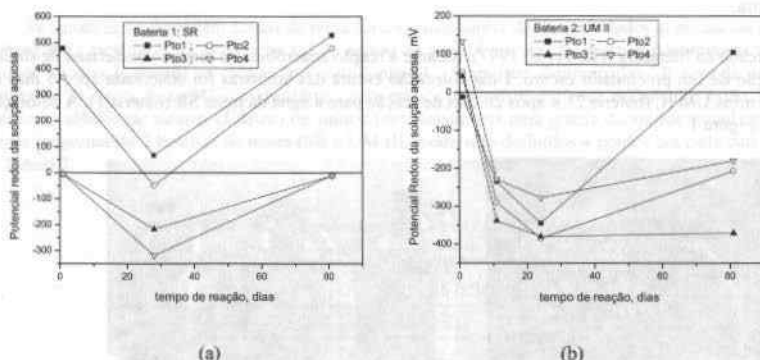


Figura 3 - Potencial redox da água em função do tempo de reação: (a) bateria 1; (b) bateria 2.

Com relação ao nitrato, observa-se na Tabela 3 que o teor inicial de nitrato na água da mina UM II é muito baixo, 0,10 mg/L. Já para a água da mina da Santa Rosa, este teor é mais elevado, 36,2 mg/L. Assim, após 11 dias de experimento, o nitrato da água da mina UM II, bateria 2, já se encontrava totalmente extinto em todos os pontos. Isto não ocorreu na água da mina de Santa Rosa. Neste caso, após 7 dias de reação, ainda foram detectados teores significativos deste contaminante.

A variação nos teores de sulfato solúvel esta apresentada na Figura 4. Observa-se que para as duas drenagens ácidas de mina analisadas, obteve-se uma redução significativa do sulfato. As máximas reduções observadas foram de 55% no ponto 3 da bateria 2 com 80 dias de reação, e 61% no ponto 4 da bateria 1 com 80 dias de reação.

A variação nos teores de ferro solúvel para os pontos 1 a 4 das baterias 1 e 2, esta apresentada na Figura 5. Observa-se para as duas amostras de drenagem ácida de mina avaliadas, que o teor de ferro solúvel reduz sensivelmente logo nos primeiros dias de reação, isto ocorre provavelmente devida formação de sulfeto de ferro (Reação 11).

A variação na DQO das amostras está apresentada na Figura 6. Observa-se que em todos os pontos das duas baterias houve um grande consumo da matéria orgânica adicionada, ressaltando que a adição periódica da matéria orgânica será requerida neste processo.

Comparando-se os pontos 3 e 4, (mesma DQO inicial porém diferentes valores de pH e temperatura), da bateria 1 e da bateria 2, conclui-se que a diferença de temperatura e pH foi bastante significativa para a Bateria 1, entretanto não

alterou muito a eficiência na remoção de sulfato na bateria 2. Isto pode ser explicado em parte devida grande diferença de pH nos pontos 3 e 4 da bateria 1 (4,5 e 5,5 respectivamente) e devido ao menor potencial redox do ponto 4 também da bateria 1 (- 200 mV do pontos 3 contra -300 mV do ponto 4).

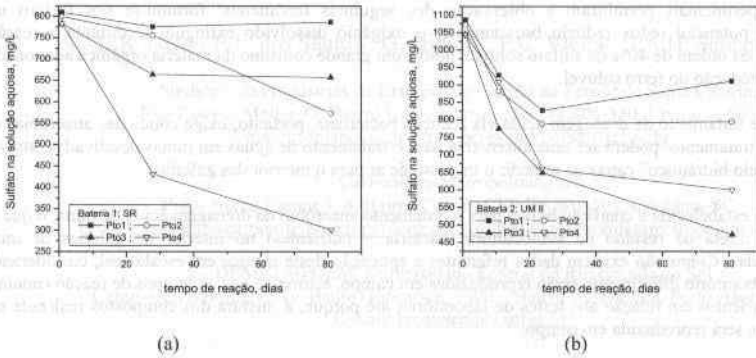


Figura 4 – Redução no sulfato em função do tempo de reação: (a) bateria 1; (b) bateria 2.

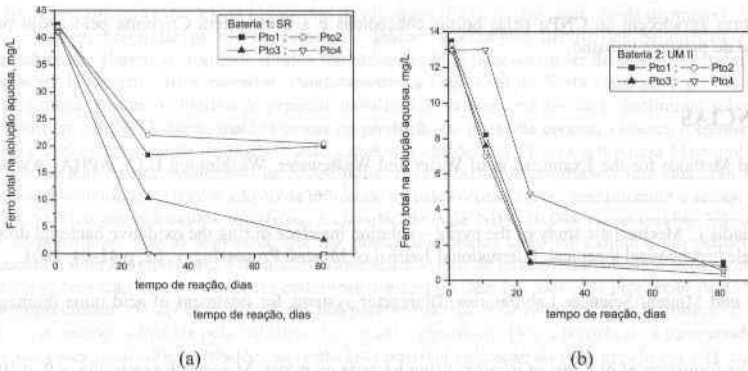


Figura 5 – Remoção do ferro solúvel em função do tempo de reação: bateria 1 (a) e bateria 2 (b).

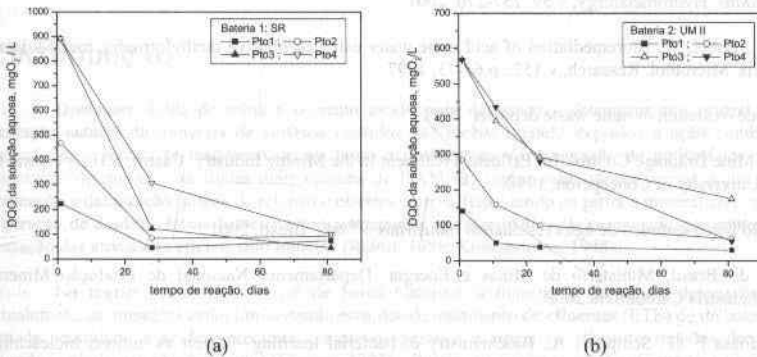


Figura 6 – Variação na DQO em função do tempo de reação: (a) bateria 1; (b) bateria 2.

5. CONCLUSÃO

Os testes experimentais permitiram a observação dos seguintes fenômenos: formou-se nos frascos um precipitado escuro; o potencial redox reduziu bruscamente; o oxigênio dissolvido extinguiu-se durante a reação; obtiveram-se reduções da ordem de 40% do sulfato solúvel; houve um grande consumo da matéria orgânica adicionada; obteve-se uma grande redução do ferro solúvel.

A possibilidade de tratamento de drenagem ácida via redução bacteriana, portanto, exige condições anaeróbias do meio. Esse método de tratamento poderá ser uma alternativa para o tratamento de águas em minas desativadas, através da instalação de um "selo hidráulico" capaz de impedir o ingresso de ar para o interior das galerias.

Desta maneira, foi estabelecida a condição básica para o tratamento anaeróbio da drenagem ácida de mina, o que se dará pela introdução direta de resíduo de suinocultura (bactéria + nutrientes) no interior de galerias de mina abandonadas e inundadas. Como não existem dados referentes a aplicação desta técnica em escala real, considerando que as condições de laboratório dificilmente serão reproduzidas em campo, estima-se que os tempos de reação (mínimo de 60 dias) serão mais lentos em relação aos testes de laboratório, até porque, a mistura dos compostos realizada em laboratório dificilmente será reproduzida em campo.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelas bolsas concedidas e a Carbonífera Criciúma pelo apoio prestado ao desenvolvimento do presente trabalho.

7. REFERÊNCIAS

- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington D.C.: APHA- AWWA- WEF, 1995.
- Cabral T., Ignatiadis I. Mechanistic study of the pyrite – solution interface during the oxidative bacterial dissolution of pyrite by using electrochemical technique. International Journal of Mineral Processing. v. 62, p.41-64, 2001.
- Canmet Mining and Mineral Sciences Laboratories. Bioreactor systems for treatment of acid mine drainage. Canada, 2002.
- Crundwell F., The formation of biofilms of iron-oxidising bacteria on pyrite. Minerals Engineering, v.9, n.10, p. 1081-1089, 1996.
- Fowler T. A., Holmes P.R., Crundwell F. K., On the kinetics and mechanism of the dissolution of pyrite in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. Hydrometallurgy, v.59, 257-270, 2001.
- Hard, B., Friedrich, S.; Babel, W. Bioremediation of acid mine water using facultative methylotrophic metal-tolerant sulfate-reducing bacteria. Microbiol. Research, v.152, p.65-73, 1997.
- Herbert Jr. R. B., Sulfide oxidation in mine waste deposits, 1999.
- Kontopoulos, A. Acid Mine Drainage Control. In: Effluent Treatment in the Mining Industry. Castro, S.H.; Vergara, F.; Sánchez, M.A (Eds.). University of Concepción, 1998.
- Nunes, J.A., Tratamento físico-químico de água residuárias industriais, 3rd ed., Brasil, 2001.
- República Federativa do Brasil, Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral, Informativo Anual da Indústria Carbonífera 2000.
- Sand W., Gehrke T., Jozsa P. G., Schippers A., Biochemistry of bacterial leaching – direct vs indirect bioleaching. Hydrometallurgy, v.59, p.159-175, 2001.
- Stumm, W. & Morgan, J.J., Aquatic Chemistry. Wiley Interscience, New York, 2nd ed., 780, 1981.