

BIOSSOLUBILIZAÇÃO DE METAIS PESADOS EM LAMAS RESIDUAIS

M. TERESA TAVARES¹⁾, CARLA TAXA²⁾

RESUMO

O objectivo deste trabalho consiste na definição e desenvolvimento de um sistema de biossolubilização selectiva de metais pesados presentes nas lamas residuais dos tratamentos primários de efluentes industriais, de forma a aumentar a tratabilidade das mesmas. Recorreu-se a suspensões de *Pseudomonas fluorescens* e de *Escherichia coli* e iniciaram-se ensaios com um microorganismo autotrófico, *Thiobacillus ferrooxidans*, que promove a acidificação do meio e conseqüente solubilização dos metais. Este processo consiste numa lixiviação biológica. Conseguiram-se solubilizações do crómio, elemento especialmente complexo, em sistemas batch ao fim de 2-3 dias de contacto. O efeito do pH e do potencial oxidação-redução está a ser avaliado, assim como a adição de sulfato de ferro heptahidratado no crescimento do *Thiobacillus*.

PALAVRAS-CHAVE: Biossolubilização; Crómio Hexavalente; Metais Pesados; Lamas Residuais; *Thiobacillus ferrooxidans*.

INTRODUÇÃO

Os efluentes líquidos industriais produzidos na região onde se encontra sediada a nossa instituição são vulgarmente caracterizados por um elevado teor em metais pesados, cujo tratamento consiste na redução seguida de precipitação dos iões metálicos, em condições de relativo controlo de pH. Pequenas e médias unidades industriais da área da galvanoplastia e na área de tratamento de curtumes produzem, assim, enormes quantidades de lamas que, após filtração, prensagem e desidratação, têm vindo a ser acumuladas em recipientes de estanquicidade duvidosa, à espera de melhor solução.

¹⁾ Prof. Auxiliar, Dep. de Engenharia Biológica, Univ. do Minho
Tel: 053-604410; Fax: 053-604413; Email: ttavares@ci.uminho.pt

²⁾ Estudante de Mestrado em Engenharia Biológica, Univ. do Minho
Tel: 053-604400; Fax: 053-604413

ambiental. Estas lamas, devido exactamente ao seu teor em metais pesados, não podem ser espalhadas no solo. A incineração e o aterro sanitário têm as desvantagens conhecidas. Estes resíduos sólidos não só constituem problema nacional, mas refira-se que só os Estados Unidos produzem 56 mil toneladas por ano e à escala mundial produzem-se 10 vezes mais essa quantidade.

O objectivo deste trabalho consiste na definição e desenvolvimento de um sistema de biossolubilização selectiva de metais pesados presentes nessa lamas de forma a aumentar a sua tratabilidade e viabilizar o espalhamento no solo. A recuperação e reciclagem de metais pesados presentes em lamas industriais têm sido avaliadas segundo processos físico-químicos diversos (Rivoallan *et al.*, 1994) e a viabilidade económica destes depende de vários factores entre os quais o valor comercial dos metais em questão. A lixiviação biológica de metais em lamas aeróbias e em lamas anaeróbias foi considerada por um grupo de investigadores do Quebec (Couillard e Mercier, 1993; Couillard e Chartier, 1991). Os estudos com lamas aeróbias foram realizados em sistemas batch de 30 litros, com *Thiobacillus ferrooxidans* e verificaram solubilizações elevadas: 47% a 80% para o Cu, 81% a 89% para o Mn e 42% a 60% para o Ni. Não se verificou solubilização do crómio mas os autores consideram que os ensaios não avaliaram todos os parâmetros determinantes. As lamas anaeróbias foram tratadas em reactores contínuos, com tempos de residência entre 0.5 e 0.75 dia. Os resultados preliminares destes estudos indicam a viabilidade de uma instalação à escala industrial considerando a maior tratabilidade das lamas resultantes do processo de depuração (Couillard e Mercier, 1991), a possibilidade de precipitar e recuperar selectivamente os iões solubilizados (Couillard e Mercier, 1992).

A optimização deste processo foi feita em termos de pH e de potencial de oxidação-redução (Couillard *et al.*, 1991). A adição de sulfato de ferro heptahidratado implementou notoriamente o processo (Couillard e Mercier, 1993), sendo conhecida a cinética de oxidação daquele composto por parte do *Thiobacillus ferrooxidans* (Lacey e Lawson, 1970). A possível adaptação daquela bactéria à presença de iões específicos foi sugerida por alguns autores (Kai *et al.*, 1995). A cinética do seu crescimento também já foi devidamente explanada (Konishi *et al.*, 1994). O caso particular da solubilização do crómio foi considerado por investigadores americanos que recorreram a um consórcio bacteriano isolado de águas subterrâneas (Kong *et al.*, 1993).

Finalmente importa dizer que um estudo económico sobre a solubilização biológica, comparada com outros métodos de processamento das lamas permitiu concluir que a lixiviação bacteriana das lamas, com neutralização e espalhamento, é competitiva com os outros processos para o tratamento de 400 000 m³.dia⁻¹ de efluentes líquidos. Para instalações de tratamento

menores, com uma capacidade da ordem dos 20 000 m³.dia⁻¹, a lixiviação biológica pode tornar-se mais dispendiosa mas tem, sem dúvida, um impacto ambiental menor que qualquer outro método de processamento de lamas residuais (Couillard e Mercier, 1994).

MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados em sistemas batch, colocando-se quantidades fixas de lamas residuais industriais em erlenmeyers com 90 ml de: 1) água ultra-pura ; 2) meios de crescimento e 3) suspensões bacterianas, de forma a se obter concentrações iniciais de lamas de 22, 56, 111 e 167 g.l⁻¹. Os erlenmeyers foram colocados em incubadoras orbitais a 150 rpm e à temperatura indicada para o desenvolvimento do microorganismo em questão. Os ensaios com água ultra-pura e com os meios de crescimento servirão de base comparativa ao efeito solubilizante da bactéria.

Amostras da fase líquida foram retiradas desde o instante inicial e em intervalos de tempo regulares. A concentração de Cr (VI) no sobrenadante das amostras centrifugadas foi determinada, esporadicamente, pelo método colorimétrico da difenilcarbazida e com um espectrofotómetro JASCO 7850 a 540 nm. A concentração de Cr total foi determinada por Espectrometria de Absorção Atómica, VARIAN SPECTRA AA-250 PLUS.

As lamas utilizadas são as lamas sólidas residuais do tratamento primário do efluente líquido de uma unidade industrial local dedicada a tratamentos metálicos de superfícies. A análise elementar dessas lamas indica que, para além de concentrações traço de outros metais, predominam o Cr (18.8%), Fe (8.2%), Ni (6.7%), Cu (17.3%) e Zn (24%).

As culturas bacterianas consideradas foram a *Pseudomonas fluorescens*, a *Escherichia coli* e o *Thiobacillus ferrooxidans* de Spanish Type Culture Collection. As duas primeiras bactérias foram inoculadas em meios de crescimento compostos por extracto de levedura (0.5%w/v), glucose (1% w/v) e peptona (1% w/v) a 27°C para a *Pseudomonas* e 37°C para a *Escherichia*. O *Thiobacillus* foi inoculado no meio 9K de composição: (NH₄)₂SO₄, 3 g.l⁻¹; KCL, 0.1 g.l⁻¹; K₂HPO₄, 0.5 g.l⁻¹; MgSO₄.7H₂O, 0.5 g.l⁻¹; Ca(NO₃)₂, 0.01 g.l⁻¹; FeSO₄.7H₂O, 30 g.l⁻¹ e H₂SO₄ até pH 2.0-2.3. O crescimento foi induzido a 30°C, com arejamento. As lamas foram introduzidas naquelas culturas já na fase estacionária do seu crescimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios de solubilização biológica iniciaram-se com a *Pseudomonas fluorescens*, considerando a facilidade de promoção do seu crescimento. A Fig.1 descreve os resultados obtidos com esta cultura e com quantidades iniciais de lamas de 2, 5, 10 e 15 g adicionados a 90 ml de fase líquida. Para cada um destes valores fez-se um ensaio só com o meio de cultura (denominado branco) e outro inoculado, com a bactéria já na fase estacionária do seu crescimento.

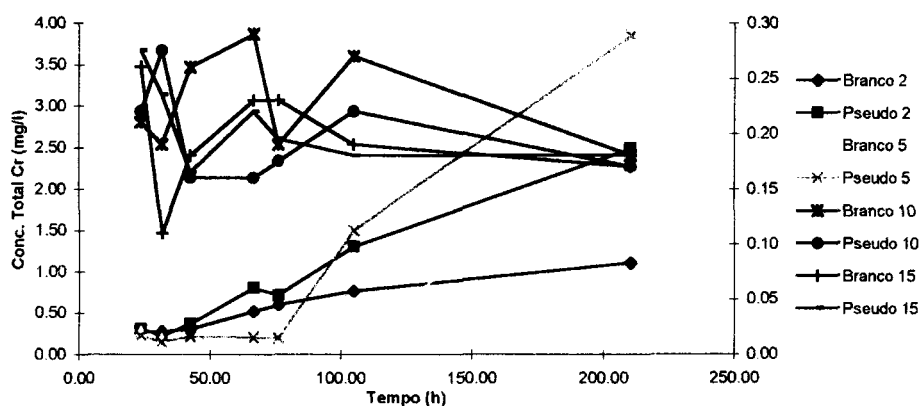


Fig. 1 - Solubilização de Cr com suspensão de *Pseudomonas fluorescens*, com quantidades iniciais de lamas distintas (2, 5, 10 e 15 g) em 90 ml de suspensão. Curvas superiores lidas à direita.

Para as quantidades iniciais de lamas mais baixas e a partir do terceiro dia de contacto, verifica-se a solubilização constante do ião crómio, sendo a cultura bacteriana mais eficaz que o meio de crescimento por si só. A valores mais elevados de quantidade de lamas a suspender no meio líquido, se bem que a cultura de *Pseudomonas* solubilize mais que o meio de crescimento, não há variação do teor de metal na fase líquida ao longo do tempo. Aliás esse efeito da quantidade inicial de lamas sobre a capacidade de solubilização biológica dos metais é evidenciado na Fig. 2. Nesta compara-se a solubilização máxima obtida com a suspensão bacteriana e o meio de crescimento, em função da quantidade inicial de lamas. O efeito do microorganismo está realçado para 5g de lamas suspensos em 90 ml, mas deixa de se fazer sentir para quantidades maiores. Tal será consequência do efeito xenobiótico que as lamas exercem sobre as bactérias. A possível contaminação dos meio de crescimento, não inoculados com *Pseudomonas*, contaminação essa eventualmente a partir das próprias lamas a serem tratadas, justificará a outra curva de solubilização.

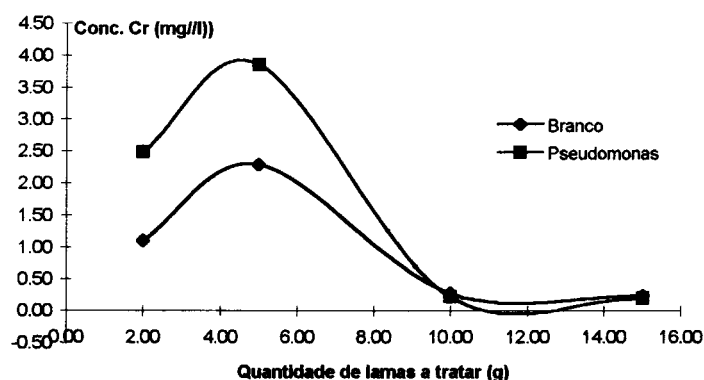


Fig. 2 - Crómio em solução em função da quantidade inicial de lamas em meio de crescimento e em meio inoculado com *Pseudomonas fluorescens*.

O efeito da contaminação do meio na solubilização de crómio é evidenciado na Fig. 3 onde se comparam dois meios de crescimento com cuidados diferentes de assepsia. Havendo contaminação, verifica-se sistematicamente aumento de crómio em solução ao fim de cerca de seis dias. De notar que

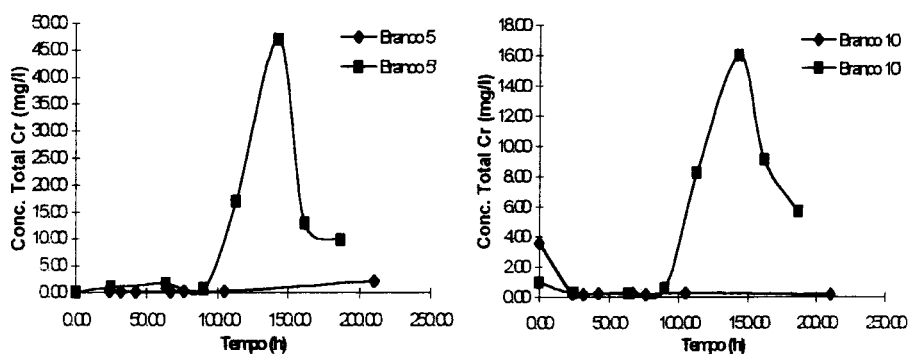


Fig. 3 - Comparação da capacidade de solubilização de crómio entre meios de cultura contaminados (curvas superiores) e não contaminados, partindo de quantidades diferentes de lamas (5g e 10g).

também aqui se faz sentir o efeito xenobiótico da crescente quantidade de lamas pois a concentração máxima de crómio em solução é superior quando se parte de 5g que quando se parte de 10g, isto num volume líquido de 90 ml.

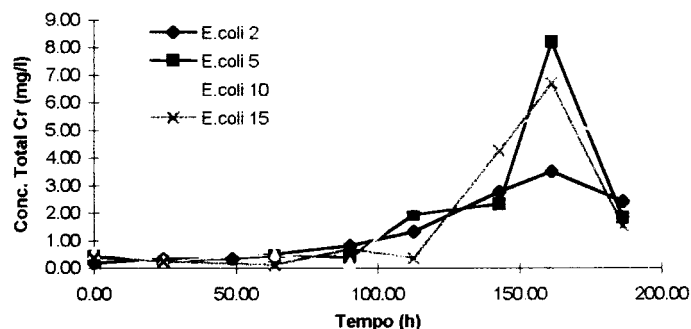


Fig. 4 - Solubilização de Cr a partir de quantidades distintas de lamas residuais (2, 5, 10 e 15 g) com 90 ml de suspensão de *Escherichia coli*.

Na Fig. 4 descreve-se o efeito de outra bactéria, a *Escherichia coli*, na solubilização do crómio. Neste caso, a solubilização faz-se sentir ao fim do quarto dia de contacto e parece existir um óptimo em torno das 160 horas de contacto ao fim das quais alguma precipitação pode ocorrer por inactivação da biomassa. Também para esta bactéria se obtém melhores resultados de solubilização quando se parte de 5 g de lamas residuais. Comparando os resultados obtidos com os correspondentes à *Pseudomonas fluorescens* conclui-se que a concentração máxima atingida da fase líquida é de 9 mg.l^{-1} com a *Escherichia* e de 4 mg.l^{-1} com a *Pseudomonas*. Esta demora cerca de 8 dias para atingir a solubilização máxima contra os 4 dias necessários à *Escherichia*.

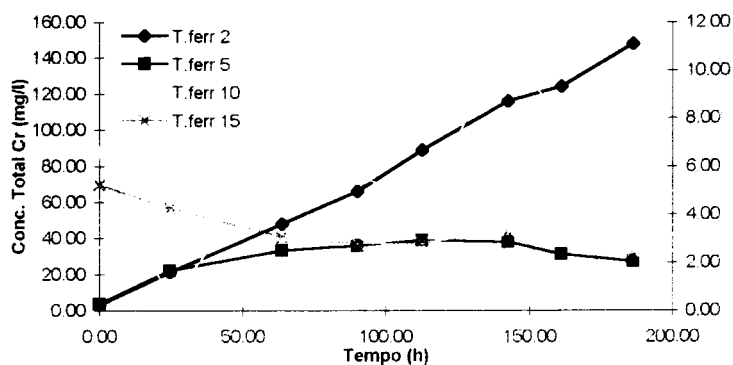


Fig. 5 - Solubilização de crómio a partir de quantidades distintas de lamas residuais em meio de crescimento de *Thiobacillus ferrooxidans*, não inoculado. As curvas de 10 g e 15 g são lidas à direita.

Ensaio com o *Thiobacillus ferrooxidans* são bem mais morosos que os anteriores devido à sua baixa taxa de crescimento. A sua capacidade de solubilização é aceite como bastante elevada, da ordem dos 90% para outros metais que não o crómio. Optamos por iniciar exactamente os nossos ensaios por este elemento devido à falta de conhecimentos acumulados em relação a este sistema e, também, devido ao facto da composição das lamas residuais revelar a importância daquele metal. Considerando que o meio propício ao desenvolvimento daquela bactéria é um meio muito ácido, ele próprio promoverá a solubilização dos metais.

A Fig. 4 indica o efeito do meio de crescimento na concentração de crómio quando se parte de quantidades distintas de lamas. Verifica-se que, quanto menor for essa quantidade maior é a concentração final de crómio na fase líquida: ao fim de sete dias de contacto atingiu-se 160 mg.l⁻¹ partindo de 2 g de lamas e 140 mg.l⁻¹ partindo de 5 g. Quantidades superiores de lamas não sofreram solubilização visível. Se bem que seja conhecida a composição elementar das lamas, não é conhecida a sua composição química e tal permite-nos especular sobre a presença de alguma substância inibidora da solubilização do crómio, ou de outra forma dito promotora da sua precipitação, cujo efeito só se torna evidente a partir de uma quantidade mínima de lama.

CONCLUSÕES

As lamas residuais do tratamento primário de efluentes líquidos de algumas indústrias são especialmente ricas em metais pesados o que inibe o seu espalhamento no solo. O processamento que geralmente sofrem estas lamas tem um impacto ambiental bastante negativo donde a necessidade de se desenvolver um processo de tratamento, que passe pela retirada específica dos metais pesados e permita não só a reciclagem destes como o espalhamento dos resíduos sólidos.

Ensaíram-se sistemas batch de biossolubilização por recurso a lamas residuais de uma indústria local. Usaram-se suspensões de três bactérias distintas e doseou-se o crómio em solução, elemento particularmente difícil de se solubilizar. Verificou-se que a *Escherichia coli* tem vantagens relativamente à *Pseudomonas fluorescens*. Verificou-se também que os meios de crescimento permitem o desenvolvimento de outros microorganismos que por si permitem a solubilização do metal. Concluiu-se que existe uma quantidade máxima a ser tratada por unidade de volume de suspensão pois, por um lado, a partir desse valor faz-se sentir o efeito xenobiótico das lamas no sistema biológico em estudo e, por outro lado, é possível que algum composto presente nas lamas é inibidor da solubilização

metálica, faça sentir a sua acção a partir de uma dada quantidade de lamas. O meio de crescimento do *Thiobacillus ferroxidans*, porque particularmente ácido induz por si só a mobilização do Cr. Os parâmetros determinantes do comportamento daquele microorganismo autotrófico estão de momento sob avaliação.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é financiado pela JNICT, projecto: PEAM/TAI/261/93, e pelo Centro de Engenharia Biológica da Universidade do Minho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Couillard, D., Chartier, M., 1991, "Removal of metals from aerobic sludges by biological solubilization in batch reactors", *Journal of Biotechnology*, 20, 163-180.

Couillard, D., Chartier, M., Mercier, G., 1991, "Importance du pH et du potentiel d'oxydo-réduction sur la solubilisation biologique des métaux dans des boues digérées en aérobiose", *Environmental Technology*, 12, 1095-1105.

Couillard, D., Mercier, G., 1991, "Procédé de solubilisation Biologique des Métaux dans les Boues Anaérobies d'Épuration: Filtrabilité, Neutralisation et Teneurs en N et P des Boues Traitées", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69, 779-787.

Couillard, D., Mercier, G., 1992, "Précipitations Sélectives des Métaux Solubilisés Biologiquement de Boues Aérobie d'Épuration", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 70, 1021-1029.

Couillard, D., Mercier, G., 1993, "Removal of Metals and Fate of N and P in the Bacterial Leaching of Aerobically Digested Sewage Sludge", *Wat. Res.*, 27, 7, 1227-1235.

Couillard, D., Mercier, G., 1994, "An economic evaluation of biological removal of heavy metals from wastewater sludge", *Water Environment Research*, 66, 32-39.

Kai, T., Nishi, M., Takahashi, T., 1995, "Adaptation of *Thiobacillus ferrooxidans* to Nickel Ion and Bacterial Oxidation of Nickel Sulfide", *Biotechnology Letters*, 17, 2, 229-232.

Konishi, Y., Takasaka, Y., Asai, S., 1994, "Kinetics of Growth and Elemental Sulfur Oxidation in Batch Culture of *Thiobacillus ferrooxidans*", *Biotechnology and Bioengineering*, 44, 667-673.

Kong, S., Johnstone, D., Yonge, D., Petersen, J., Brouns, T., 1993, "Remobilization of Chromium from Starved and Fresh Subsurface Bacterial Consortium", *Biotechnology Letters*, 15, 10, 1081-1084.

Lacey, D., Lawson, F., 1970, "Kinetics of the Liquid-Phase Oxidation of Acid Ferrous Sulfate by the Bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*", *Biotechnology and Bioengineering*, 12, 29-50.