

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

JÉSSICA PELINSOM MARQUES

**Bactérias Redutoras de Sulfato para Tratamento de Drenagem Ácida de Mina – Revisão
Sistemática**

São Paulo

2024

Bactérias Redutoras de Sulfato para Tratamento de Drenagem Ácida de Mina – Revisão Sistemática

Versão Corrigida

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Orientadora: Prof^a. Dra^a. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues

São Paulo

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-publicação

Marques, Jéssica Pelinsom
Bactérias Redutoras de Sulfato para Tratamento de Drenagem Ácida de
Mina – Revisão Sistemática / J. P. Marques -- São Paulo, 2024.
49 p.

Monografia (MBA em MBA em Gestão de Áreas Contaminadas,
Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia
Química.

1.Biomineralização 2.Mineração 3.Biorremediação 4.Precipitação 5.Biorreator
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Prof^a. Dr^a. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues por me acompanhar e orientar em mais essa jornada.

Agradeço a todos os professores e funcionários envolvidos no MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pelos ensinamentos, inspiração e ajuda. Agradeço também aos tutores do curso, em especial a Priscila e Liliane.

Agradeço aos meus pais Neuza e Sebastião, as minhas irmãs Gabriela e Juliana, e ao meu namorado Vinícius, por sempre acreditarem em mim e me apoiarem quando tento abraçar o mundo. E a Deus, por toda a proteção e oportunidades concedidas.

RESUMO

Bactérias Redutoras de Sulfato para Tratamento de Drenagem Ácida de Mina – Revisão Sistemática. 2024. 49 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

A Drenagem Ácida de Mina (DAM) é uma solução ácida que resulta da oxidação de minerais sulfetados presentes em rochas na presença de água e oxigênio. Trata-se de um dos problemas mais preocupantes relacionados a atividades de mineração, e um desafio global. A busca por alternativas mais sustentáveis para tratamento de DAM tem impulsionado a pesquisa em processos biológicos, como a mineralização induzida por bactérias. Neste contexto, o uso de bactérias redutoras de sulfato (BRS) tem emergido como uma tecnologia promissora. Tais bactérias são capazes de reduzir sulfato (SO_4^{2-}) a sulfeto (S^{2-}) em condições anaeróbias, e o sulfeto formado pode reagir com íons de metais presentes na água, formando precipitados insolúveis. Este trabalho consiste em uma revisão bibliográfica sistemática com o objetivo de sintetizar o conhecimento atual sobre o uso de BRS para tratamento de DAM. A revisão seguiu a metodologia PRISMA (Principais Itens para Relatar Revisões Sistemáticas e Meta-análises) e chegou a 16 artigos publicados entre 1995 e 2024. Os principais gêneros de bactérias identificados nos estudos foram *Desulfosporosinus*, *Desulfovibrio* e *Desulfotomaculum*. Como efluente, os pesquisadores usaram amostras ambientais de DAM, soluções preparadas em laboratório com composição baseada na de amostras de DAM, ou soluções sintéticas de composição mais simples. A maioria dos trabalhos recuperados propôs tratamento em biorreatores (para tratamento ativo ou passivo), mas também se observou pesquisas sobre biorremediação *in situ* e Barreira Reativa Permeável. As eficiências de redução de sulfato reportadas variaram entre 74,8% e 100%. Os sistemas também tiveram alta eficiência para remoção de metais e metalóides como o ferro (Fe, 70,0 a 99,9%), o cobre (Cu, 73,0 a 99,9%), o arsênio (As, 61,3 a 100,0%) e principalmente o zinco (Zn, 98,0 a 100,0%). Além da alta eficiência e versatilidade, outras vantagens deste tratamento biológico são o baixo custo em comparação com tratamentos convencionais, a possibilidade do uso de recursos provenientes de resíduos como fonte de carbono para as bactérias e o potencial de recuperação de metais em uma forma comercialmente vendável. Os principais desafios estão relacionados a sensibilidade das bactérias ao meio ácido e a altas concentrações de metais. Pesquisas futuras devem propor a otimização dos processos envolvidos em diferentes condições ambientais e com diferentes substratos, e testar os sistemas de tratamento com amostras ambientais de DAM geradas em diferentes localidades. Mesmo assim, observou-se avanços significativos em relação ao uso de BRS para tratamento de DAM, o que constitui uma técnica cada vez mais promissora.

Palavras-chave: Biomineralização, Mineração, Biorremediação, Precipitação, Biorreator

ABSTRACT

Marques, Jéssica Pelinsom. Sulfate-Reducing Bacteria for Acid Mine Drainage Treatment: A Systematic Review. 2024. 49 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

Acid Mine Drainage (AMD) is an acidic solution resulting from the oxidation of sulfide minerals in rocks, in the presence of water and oxygen. It represents one of the most significant issues associated with mining activities and a global challenge. The demand for more sustainable alternatives for AMD treatment has driven research into biological processes, such as bacteria-induced mineralization. In this context, the use of sulfate-reducing bacteria (SRB) has emerged as a promising technology. These bacteria can reduce sulfate (SO_4^{2-}) to sulfide (S^{2-}) under anaerobic conditions, and the formed sulfide can react with metallic ions in water, forming insoluble precipitates. This work consists of a systematic literature review to gather current knowledge on the use of SRB for AMD treatment. The review followed the PRISMA (Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analyses) methodology and included 16 articles published between 1995 and 2024. The main bacterial genera identified in the studies were *Desulfosporosinus*, *Desulfovibrio*, and *Desulfotomaculum*. As effluent, the researchers used environmental AMD samples, prepared solutions with compositions based on AMD samples, or simpler prepared solutions. Most of the papers proposed bioreactors (for active or passive treatment), but research on *in situ* bioremediation and Permeable Reactive Barriers was also observed. Reported sulfate reduction efficiencies ranged from 74.8% to 100%. The systems also showed high efficiency for removing metals and metaloids such as iron (Fe, 70.0 to 99.9%), copper (Cu, 73.0 to 99.9%), arsenic (As, 61.3 to 100.0%), and mainly zinc (Zn, 98 to 100%). In addition to high efficiency and versatility, other advantages of this biological treatment are low cost compared to conventional treatments, the possibility of using waste-derived resources as a carbon source for bacteria, and the potential for recovering metals in a commercially viable form. The main challenges are related to the sensitivity of the bacteria to acidic environments and high concentrations of metals. Future research should propose the optimization of processes under different environmental conditions and with different substrates, and test treatment systems with environmental AMD samples generated from different types of mining and locations. Nevertheless, significant advances have been observed regarding the use of SRB for AMD treatment, making it an increasingly promising technique.

Key-words: Biomineralization, Mining, Bioremediation, Precipitation, Bioreactor

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diferentes impactos ambientais causados pela geração de Drenagem Ácida de Mina (DAM).	17
Figura 2: Esquema representativo das etapas da revisão bibliográfica sistemática.	21
Figura 3: Informações sobre os 16 artigos recuperados na revisão bibliográfica sistemática.	22
Figura 4: Origem das amostras de Drenagem Ácida de Mina (DAM) usadas nos trabalhos recuperados.	30
Figura 5: Esquema representativo de um sistema de biorreatores para precipitação seletiva de Fe e de Zn e remoção de outros metais da Drenagem Ácida de Mina (DAM) da Mina Maurliden, na Suécia, proposto por Hedrich e Johnson (2014).	36
Figura 6: Imagem do Biorreator de conchas de mexilhão em funcionamento para tratamento passivo da Drenagem Ácida de Mina (DAM) de uma mina de carvão a céu aberto em Stockton, Nova Zelândia.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estudos que abordaram o uso de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) no tratamento de Drenagem Ácida de Mina (DAM) – Principais informações sobre as formas de tratamento propostas.....	26
--	----

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

Ag	Prata
Al	Alumínio
As	Arsênio
Au	Ouro
BIM	<i>Bacterial-induced Mineralization</i> (Mineralização Induzida por Bactérias)
BOF	Bactérias Oxidantes de Ferro
BPU	Bactérias Produtoras de Urease
BRF	Bactérias Redutoras de Ferro
BRN	Bactérias Redutoras de Nitrato
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
BSP	Bactérias Solubilizadoras de Fosfato
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DAM	Drenagem Ácida de Mina
DAR	Drenagem Ácida de Rocha
EUA	Estados Unidos da América
Fe	Ferro
HDS	<i>High Density Sludge</i> (Lodo de Alta Densidade)
IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração
K	Potássio
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Pb	Chumbo

PRISMA	<i>Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analyses</i> (Principais Itens para Relatar Revisões Sistemáticas e Meta-análises)
S	Enxofre
s	Estado sólido
Sb	Antimônio
U	Urânio
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência Americana de Proteção Ambiental)
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	12
2	OBJETIVOS	14
3	DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM).....	15
	3.1 Geração, Impactos Ambientais e Prevenção	15
	3.2 Tratamento.....	18
4	METODOLOGIA: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SISTEMÁTICA.....	20
5	RESULTADOS: BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO PARA O TRATAMENTO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA	24
	5.1 Mecanismos Envolvidos nos Processos Biológicos	24
	5.2 Abordagens de Tratamento e Eficiência.....	25
	5.2.1 Biorreatores (Tratamento ativo)	32
	5.2.2 Biorreatores (Tratamento passivo)	36
	5.2.3 Biorremediação in situ.....	40
	5.2.4 Barreira Reativa Permeável	40
	5.3 Vantagens, Desafios e Perspectivas Futuras.....	41
6	CONCLUSÕES	44
7	REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A atividade de mineração é essencial para o fornecimento de matéria-prima para diversas atividades antrópicas, estando na base das cadeias produtivas e suprindo diferentes demandas, como transporte, energia e moradia. Sua importância na economia também é significativa. No Brasil, o setor mineral faturou 120 bilhões de reais no primeiro semestre de 2023, e seu saldo comercial representou 30% do saldo comercial brasileiro (Instituto Brasileiro de Mineração - IBRAM, 2023). No entanto, as atividades de lavra e beneficiamento dos minérios podem gerar impactos ambientais negativos, como a supressão da vegetação, a remoção do solo superficial de maior fertilidade, a exposição de solos a erosão, a alteração de ciclos geoquímicos de diferentes elementos, a diminuição da qualidade das águas superficiais e subterrâneas devido a sedimentos e contaminantes, a poluição do ar por material particulado, e a alteração do regime hidrológico devido ao rebaixamento do lençol freático (MECHI, SANCHEZ, 2010).

Um dos problemas mais preocupantes na mineração está relacionado à Drenagem Ácida de Mina (DAM), uma solução ácida que resulta da oxidação na presença de água e oxigênio de minerais sulfetados presentes em rochas (como pirita, calcopirita, galena, marcassita, entre outros). Essa oxidação é natural e acontece lentamente, a partir dos processos intempéricos, mas as atividades de lavra, beneficiamento e deposição dos resíduos de mineração expõem os minerais sulfetados para o ambiente superficial, acelerando as reações. A oxidação de tais minerais produz ácido sulfúrico, e a solução ácida gerada tem grande poder de lixiviar os elementos químicos presentes no ambiente, incluindo metaloides e metais potencialmente tóxicos como chumbo (Pb), cádmio (Cd), arsênio (As), e cromo (Cr). O resultado é, então, uma solução com pH geralmente inferior a 3,5 e altas concentrações de sulfatos e de cátions de metais, cujo despejo no ambiente está relacionado a impactos físicos, químicos, biológicos e ecológicos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 1994; MELLO et al. 2014; JIAO et al., 2023).

A DAM constitui um desafio global. Jiao et al. (2023) listaram diversos países que sofrem com seus impactos negativos, por exemplo os EUA, cuja DAM das minas de carvão contaminaram entre 14 e 22 mil km de rios em 2010; a Austrália, que teve mais de 21 mil km² de terra poluída por DAM; e o Canadá, que apresenta 750 bilhões de toneladas de resíduos e 1,9 bilhão de toneladas de rejeitos com potencial para gerar DAM. No Brasil, a DAM é um dos passivos ambientais mais importantes em minas de carvão na região Sul do país, de ouro (Au) em Minas Gerais, e de Cu no Pará.

Prevenir a formação de DAM e tratá-la no caso das minas abandonadas é essencial para proteger o meio ambiente e a saúde humana. Tratamentos convencionais incluem neutralização, adsorção e separação por membranas. Esses métodos muitas vezes exigem a adição de substâncias químicas, e geram resíduos adicionais que precisam ser gerenciados adequadamente. A busca por alternativas mais sustentáveis tem impulsionado a pesquisa em tratamentos biológicos, que exploram microrganismos para mitigar a acidez e imobilizar os contaminantes (MANSIDI et al., 2022; JIAO et al., 2023). Neste contexto, a biomineralização tem se destacado.

Biomineralização é o processo pelo qual os organismos vivos produzem minerais como subproduto dos seus processos metabólicos. A mineralização induzida por bactérias (BIM – *Bacterial-induced Mineralization*) se refere aos processos realizados especificamente por bactérias, incluindo bactérias produtoras de urease (BPU), bactérias redutoras de sulfato (BRS) bactérias redutoras de nitrato (BRN), bactérias redutoras de ferro (BRF), entre outras (HAN et al., 2020). O uso de BRS para tratar DAM tem emergido como uma tecnologia promissora. Essas bactérias são capazes de reduzir sulfato (SO_4^{2-}) a sulfeto (S^{2-}) em condições anaeróbias, e o sulfeto formado pode reagir com íons de metais presentes na água, formando precipitados insolúveis (AYANGBENRO et al., 2018). O uso das BRS é vantajoso em relação ao custo e praticidade, mas também existem limitações. É preciso ainda estudar os mecanismos pelos quais a atividade das BRS trata a DAM, bem como identificar quais fatores podem ser otimizados nesse processo.

Neste contexto, foi realizada revisão bibliográfica sistemática visando explorar o estado-da-arte da aplicação de BRS para tratamento de DAM. Pretende-se contribuir para a sistematização das informações sobre esta tecnologia promissora, que pode ajudar a enfrentar um problema de magnitude global.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi sintetizar o conhecimento atual sobre a aplicação de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) para remoção de sulfato, metais e metaloides no tratamento de Drenagem Ácida de Mina (DAM) a partir de revisão bibliográfica sistemática.

Os objetivos secundários foram: i) identificar por quais mecanismos as BRS tratam a DAM; ii) identificar as principais vantagens e limitações dessa tecnologia em relação a outras tecnologias convencionais para o tratamento de DAM; iii) identificar as lacunas e perspectivas futuras de pesquisas nesta área.

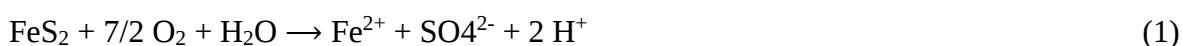
3 DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)

3.1 Geração, Impactos Ambientais e Prevenção

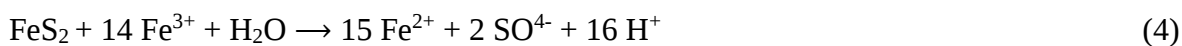
A DAM, também conhecida por Drenagem Ácida de Rocha (DAR) ou apenas Drenagem Ácida, é a solução aquosa ácida gerada pela oxidação natural dos minerais sulfetados que são expostos ao ar e a água. Essa solução pode infiltrar e lixiviar metais e metalóides potencialmente tóxicos presentes nas rochas. As escavações, movimentações de material geológico, e rebaixamento do nível d'água nas atividades do setor minerário mudam as suas condições de permeabilidade ao ar e expõem os minerais sulfetados ao contato com a água e o oxigênio, aumentando a taxa de reação e potencializando a geração de DAM. A geração da DAM pode ser observada em pilhas de estéreis e rejeitos, poços e galerias subterrâneas, escavações a céu aberto, e pilhas de estoque de minério (BORMA, SOARES, 2002; COHEN, 2006).

Diferentes sulfetos são encontrados em minas de carvão, Au, níquel (Ni), Pb, urânio (U) e outros minérios (MELLO et al. 2014). A USEPA (1994) apresenta uma lista dos minerais com maior potencial de geração de DAM, citando entre eles a pirita (FeS_2), a marcassita (FeS_2), a calcopirita (CuFeS_2), a esfarelita (ZnS_2), a galena (PbS) e a arsenopirita (FeAsS). Usando a pirita como exemplo, as equações 1 a 5 mostram as reações químicas envolvidas no processo de oxidação (USEPA, 1994; BORMA, SOARES, 2002; MELLO et al., 2014).

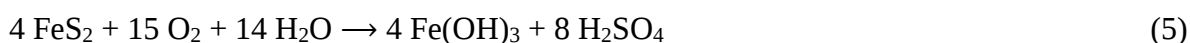
Estágios 1 e 2:



Estágio 3:



Equação global:



Os estágios 1 e 2 ocorrem em pH maior que 4,5. A pirita é oxidada em contato com oxigênio atmosférico e água, e resulta em ferro ferroso (Fe^{2+}) e íons H^+ (Equação 1). O Fe^{2+} gerado também oxida para ferro férrico (Fe^{3+}) (Equação 2). Enquanto o pH ainda é maior que

4,5, ocorre precipitação do ferro em forma de hidróxido (Equação 3). A produção de íons H^+ nos primeiros estágios resulta em acidificação, e o pH diminui. Quando o pH chega a 3,5, o Fe^{3+} deixa de precipitar e passa a permanecer em solução e oxidar diretamente a pirita, liberando ainda mais H^+ (Equação 4). A velocidade da oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} diminui no meio ácido abiótico, mas com o pH em torno de 3,5, populações de bactérias acidófilas se desenvolvem. A *Thiobacillus ferrooxidans* é uma espécie de bactéria acidófila cujo metabolismo baseia-se na oxidação de sulfetos metálicos, enxofre reduzido e íons ferrosos. Assim, elas catalisam a transformação de Fe^{2+} a Fe^{3+} , acelerando o mecanismo. A Equação 5 apresenta a reação global da oxidação da pirita. Ao longo do tempo, a acidez e a concentração de sulfatos aumentam (USEPA, 1994; BORMA, SOARES, 2002; MELLO et al., 2014).

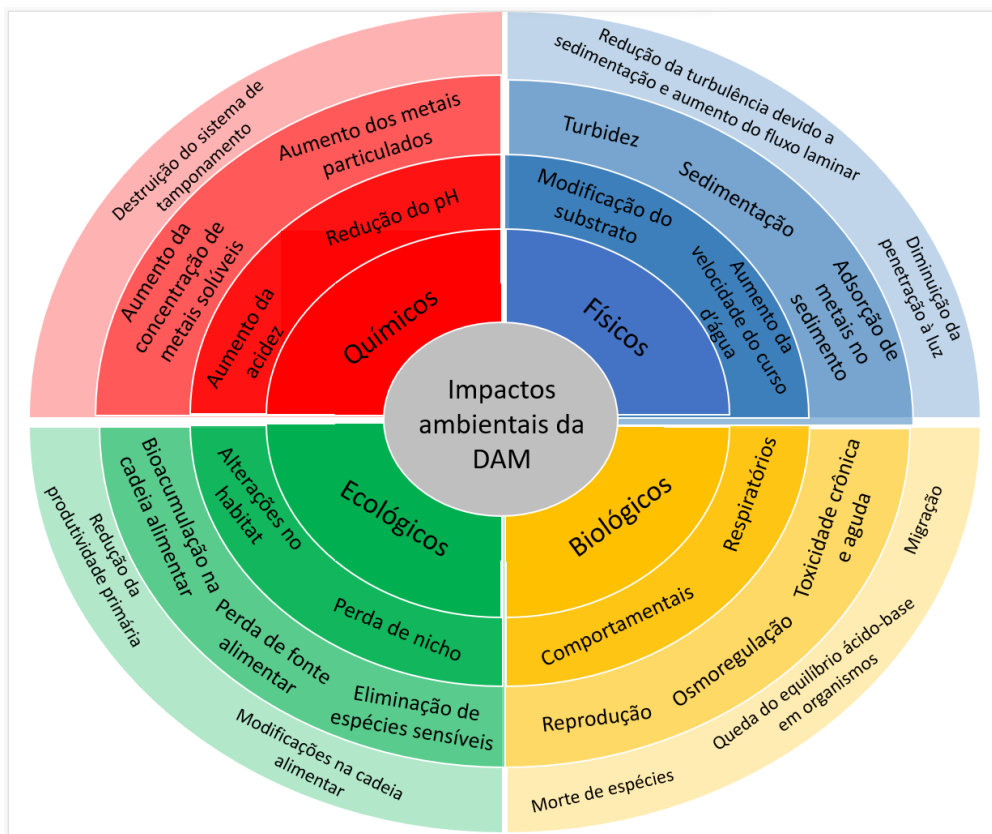
O potencial de uma mina gerar ácido e liberar contaminantes depende de muitos fatores e é específico para cada local. Ferguson e Erickson (1988) classificam tais fatores em primários, secundários e terciários. Segundo os autores, os fatores primários estão relacionados a reação de oxidação e produção de ácido (minerais sulfetados, água, oxigênio e bactérias). Os fatores secundários são aqueles que controlam os produtos da reação de oxidação (como a presença de minerais carbonáticos, que neutralizam o ácido). Finalmente, os fatores terciários envolvem as características físicas do local (por exemplo, o tamanho das partículas e a permeabilidade da pilha de resíduos, ou o regime hídrico).

A solução aquosa gerada se caracteriza por um pH inferior a 3,5, e altas concentrações de sulfetos e cátions de metais (BORMA, SOARES, 2002). Naidu et al. (2019) levantaram as informações de caracterização das águas ácidas geradas em 45 diferentes áreas de mineração em todo o mundo e relataram que as amostras apresentaram pH baixo (chegando a 2,3) concentrações de sulfato de até 13000 mg L^{-1} , concentrações de metais ferrosos de até 1000 mg L^{-1} , concentrações de zinco (Zn) e alumínio (Al) de até 800 mg L^{-1} e concentrações de Cu, manganês (Mn) e Ni de até 250 mg L^{-1} . Os autores ainda destacaram que, embora a DAM tenda a se tornar menos ácida mais a jusante devido à diluição associada a reações com sedimentos fluviais, o sulfato e os metais têm alta solubilidade e permanecem na água.

Assim, uma vez liberada no ambiente, a DAM pode trazer riscos para o ecossistema e a saúde da população. A Figura 1, adaptada de Jiao et al. (2023) apresenta diferentes impactos físicos, químicos, biológicos e ecológicos relacionados com a DAM. Isso inclui contaminação das águas por altas concentrações de metais potencialmente tóxicos, adsorção de tais metais nos sedimentos, efeitos tóxicos na fauna e na flora, morte de espécies sensíveis, alterações nas

cadeias alimentares, entre outros problemas. Por isso, é importante evitar a geração de DAM e tratá-la.

Figura 1: Diferentes impactos ambientais causados pela geração de Drenagem Ácida de Mina (DAM).



Fonte: Adaptada de Jiao et al. (2023).

Várias tecnologias já foram propostas para evitar a DAM. O objetivo primário é limitar a exposição das áreas de mina ao ar, à água e à atividade das bactérias (JOHNSON, HALLBERG, 2005). Isso pode ser feito, por exemplo, usando coberturas. Camadas de solos argilosos compactados de baixa permeabilidade podem servir como impermeabilizante e evitar a entrada da água da chuva nas pilhas de resíduos. Outra alternativa é inundar os resíduos, minimizando o contato com o oxigênio, uma vez que a concentração máxima de oxigênio dissolvido no ar atmosférico é aproximadamente 25 mil vezes maior que na água (MELLO et al., 2014). Mansidi et al. (2022) ainda citam a aplicação de bactericidas, a fim de impedir a atividade das bactérias que catalisam as reações de oxidação. A aplicação de materiais alcalinos, que elevam o pH dificultando a produção da DAM, também é muito utilizada. Esses materiais podem, inclusive, ser aplicados no preenchimento dos vazios das pilhas de resíduos.

3.2 Tratamento

A abordagem de prevenção é essencial, mas pode ser desafiadora e de alto custo. Por isso é necessário também tratar os efluentes já gerados. A remediação de DAM é geralmente dividida em duas categorias: sistemas ativos e sistemas passivos (BUTLER et al., 2019; NAIDU et al., 2019).

Os sistemas ativos envolvem a adição contínua de recursos para que o processo continue e tem custos de manutenção mais altos. Um dos métodos mais utilizados é a adição de materiais alcalinos para neutralização das soluções, e processos físicos e químicos como a floculação, a precipitação, a adsorção e a cristalização para remover metais potencialmente tóxicos (KIRAN et al., 2017; MANSIDI et al., 2022). Alguns dos agentes neutralizantes comumente utilizados são cal e calcário, hidróxido de sódio, óxidos e hidróxidos de magnésio (NAIDU et al., 2019). Além do custo de manutenção, outra desvantagem desta abordagem é a produção de grandes volumes de lodo aquoso contendo metais potencialmente tóxicos, que requerem tratamento e disposição (COHEN, 2006; NAIDU et al. 2019; MANSIDI et al., 2022).

Por outro lado, tratamentos passivos exploram processos naturais, envolvendo baixa entrada de recursos, pouca manutenção e custos mais baixos (CASTILLO et al. 2013; BUTLER et al. 2019). Exemplos de sistemas passivos incluem as *wetlands*, reatores de compostagem, drenos de calcário anóxicos e abertos, biorreatores e barreiras reativas permeáveis. A aplicação de tratamento passivo pode ser economicamente atrativa em cenários com baixas cargas ácidas e pouca variação da taxa de fluxo (NAIDU et al. 2019).

A técnica mais adequada para o tratamento da DAM depende de várias características do local, como a composição da solução gerada, o clima, a topografia, além dos fatores econômicos e financeiros do projeto. Zinck e Griffith (2013) coletaram informações sobre práticas de tratamento de DAM e gestão de lodo em 108 locais, sendo 66 no Canadá, e os outros em diferentes partes do mundo, incluindo países como Estados Unidos, México, Brasil, Peru, Austrália, Nova Zelândia, China e África do Sul. Os autores relataram que são utilizados predominantemente tratamentos ativos, principalmente processos químicos. A pesquisa também mostrou que nos locais estudados, os fatores que mais influenciaram a escolha da técnica foram a qualidade da água, os objetivos do tratamento e a sensibilidade do ambiente receptor, bem como as taxas de fluxo e os custos econômicos.

Naidu et al. (2019), em sua revisão bibliográfica sobre métodos de tratamento de DAM, listaram alguns exemplos de minas em vários locais do mundo, que geram DAM, explicando como o tratamento tem sido realizado. Os autores citaram a Iron Mountain Mine, na Califórnia,

EUA, onde se utiliza um método mais refinado de tratamento ativo com aeração e reciclagem do lodo pós neutralização com cal, com Lodo de Alta Densidade (*High Density Sludge*, HDS). Os autores citaram também a mina de Au e prata (Ag) de Mt Carrington, na Austrália, onde foi instalada uma Barreira Reativa Permeável com *red mud* misturada a areia, uma forma de tratamento passivo.

Na busca por alternativas mais sustentáveis, pesquisadores tem focado no estudo de tratamentos biológicos, como a mineralização induzida por bactérias (BIM). A BIM é o processo em que a atividade biológica de bactérias desempenha um papel importante na formação de minerais estáveis. Esse processo pode ser utilizado em diversas áreas da engenharia, incluindo a remediação de solos e águas contaminados por metais potencialmente tóxicos (HAN et al., 2020). A estabilização de metais potencialmente tóxicos pela BIM é resultado de processos de precipitação ou co-precipitação, adsorção ou complexação, e reações redox. Para serem adequadas a tal uso, as bactérias devem apresentar resistência aos contaminantes presentes no ambiente. Alguns exemplos de bactérias utilizadas para BIM são as BPU, BRS, BRN, BRF, bactérias oxidantes de ferro (BOF) e bactérias solubilizadoras de fosfato (BSP) (HAN et al. 2020).

Os processos de BIM podem ser uma alternativa promissora para tratamento de DAM, devido a sua alta eficiência, menor contaminação secundária e melhor viabilidade econômica em relação a tecnologias convencionais de remediação (AYANGBENRO et al., 2018; KUANG et al., 2023; JIAO et al., 2023). Tais processos podem se encaixar em diferentes abordagens de tratamento, incluindo tanto sistemas passivos quanto sistemas ativos.

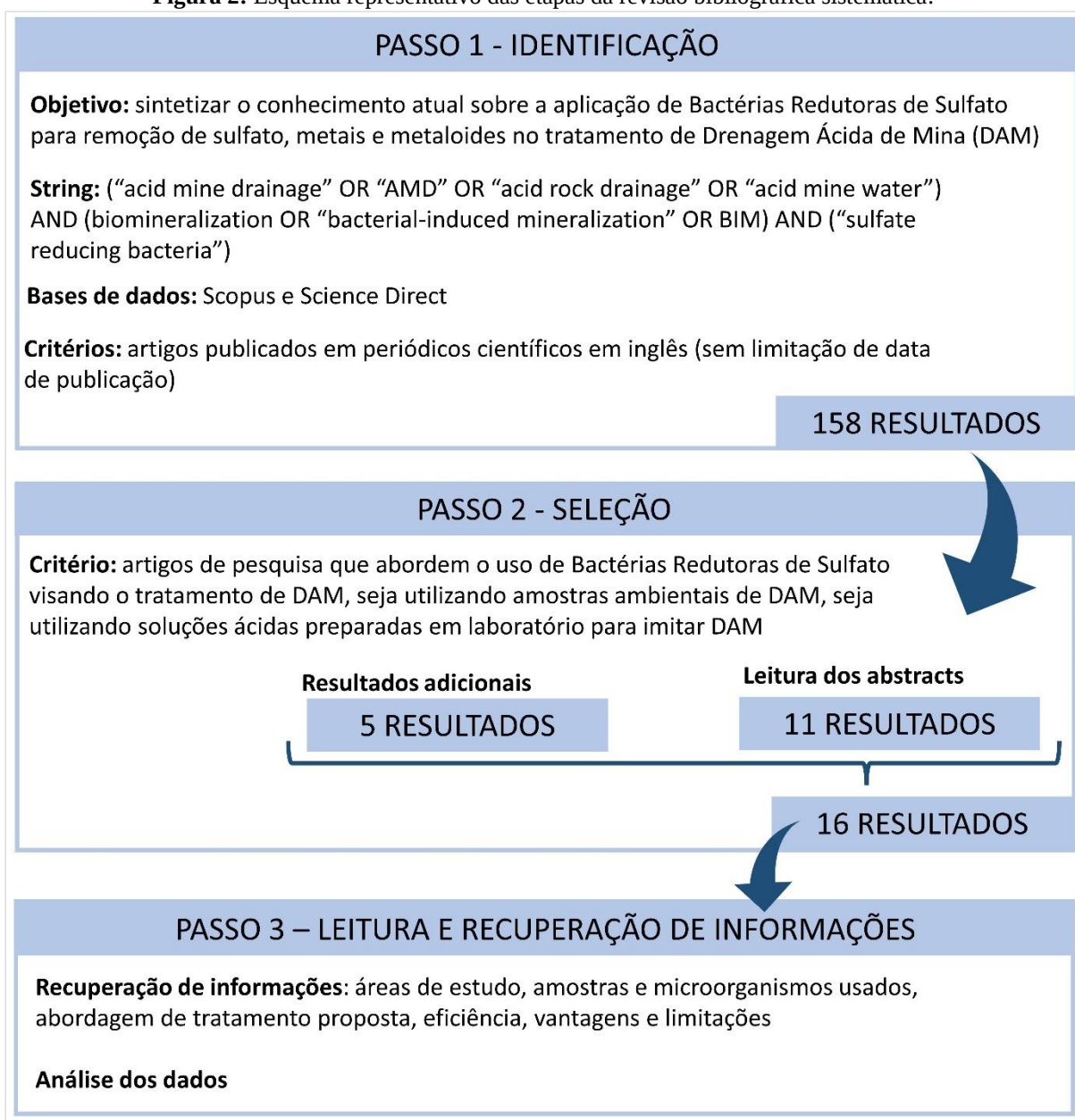
Du et al. (2022) conduziram uma revisão bibliográfica sobre tratamentos para DAM utilizando bactérias, e perceberam que a maioria dos estudos abordava o uso de BRS e reportava bons resultados. As BRS são micro-organismos anaeróbicos que usam o sulfato como aceptor de elétrons produzindo S^{2-} e aumentando a alcalinidade da solução. O processo produz sulfatos de metal insolúvel. Além da precipitação, outros mecanismos podem contribuir para a remoção do metal da solução, como a quelação (DU et al., 2022). Neste contexto, foi realizada uma revisão bibliográfica sistemática sintetizando o conhecimento atual sobre a aplicação de BRS para tratamento de DAM, a partir da metodologia descrita na próxima sessão.

4 METODOLOGIA: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SISTEMÁTICA

Foi conduzida revisão bibliográfica sistemática com base na metodologia PRISMA (*Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analyses*, ou Principais Itens para Relatar Revisões Sistemáticas e Meta-análises), descrita por Moher et al. (2009). No primeiro passo, utilizou-se as bases de dados *Science Direct* e *Scopus*, empregando o seguinte conjunto de termos de busca: (“acid mine drainage” OR “AMD” OR “acid rock drainage” OR “acid mine water”) AND (biomineralization OR “bacterial-induced mineralization” OR BIM) AND (“sulfate reducing bacteria”). Foram considerados os artigos publicados em inglês em periódicos científicos, sendo descartados os capítulos de livro, resumos em anais de eventos e publicações em outros idiomas. A data de publicação não foi limitada durante a busca. A busca na base de dados *Scopus* gerou 11 resultados e a busca no *Science Direct* gerou 150 resultados. Excluindo-se as repetições de publicações que apareceram como resultado nas buscas de ambas as plataformas, o número total de resultados foi 158.

O segundo passo consistiu na seleção das publicações que estavam de acordo com os objetivos desta revisão bibliográfica sistemática. O critério de seleção foi abordar o uso de BRS visando o tratamento de DAM, seja utilizando amostras ambientais de DAM, seja utilizando soluções ácidas preparadas em laboratório para imitar DAM. Tal seleção foi realizada através da leitura dos *abstracts* de todos os resultados, e conduziu a um total de 11 artigos. Durante o processo de revisão da literatura, identificou-se 5 artigos adicionais que atendiam ao critério de seleção, apesar de não terem sido inicialmente encontrados nos resultados das plataformas de busca. Eles foram descobertos espontaneamente durante a referência cruzada e discussões com especialistas sobre o assunto, e sua inclusão na seleção final foi justificada por sua relevância direta para o tema da pesquisa e potencial impacto na revisão. Assim, o resultado final foi um conjunto de 16 artigos publicados entre 1995 e 2024. A Figura 2 apresenta um esquema com as etapas de busca.

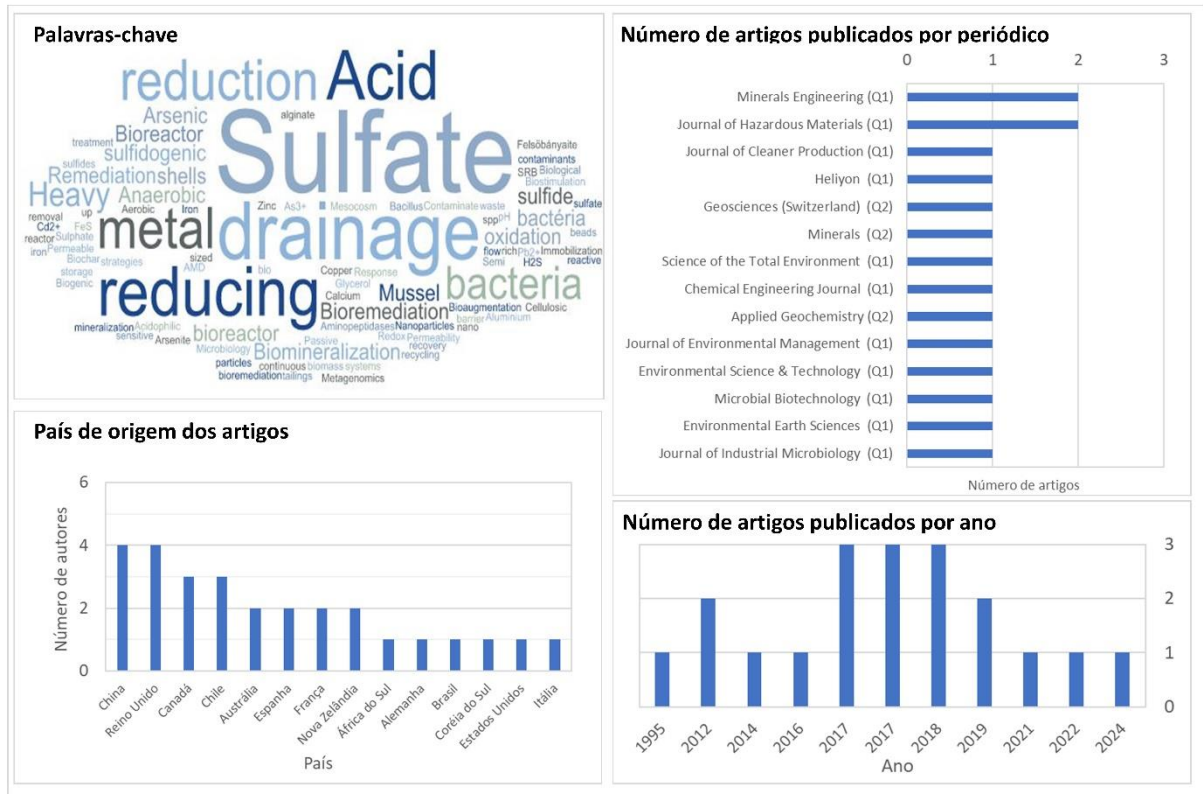
Figura 2: Esquema representativo das etapas da revisão bibliográfica sistemática.



Fonte: A autora.

A Figura 3 apresenta a nuvem de palavras que representa a incidência das palavras-chave encontradas nas publicações recuperadas. Entre as palavras-chave mais usadas, estão *sulfate reducing bacteria*, *acid mine drainage*, *reduction*, *heavy metal* e *bioreactor*. A Figura 3 também mostra o número de trabalhos por ano de publicação e por periódico, bem como os países de origem dos autores destes trabalhos. As revistas *Minerals Engineering* e *Journal of Hazardous Materials* tiveram 2 publicações cada entre os artigos recuperados. Outros periódicos apresentaram apenas 1 artigo entre os selecionados. A maioria dos autores dos artigos são da China (apareceram 4 vezes nos resultados) e do Reino Unido (4 vezes), seguidos dos autores canadenses e chilenos (3 vezes cada).

Figura 3: Informações sobre os 16 artigos recuperados na revisão bibliográfica sistemática.



Fonte: A autora.

Em um terceiro passo, procedeu-se novamente a leitura das 16 publicações e recuperação de informações relacionadas a áreas de estudo, amostras e micro-organismos usados, abordagem de tratamento proposta, eficiência, vantagens e limitações. A sessão 5 apresenta os resultados encontrados, incluindo a descrição dos mecanismos pelos quais as BRS tratam a DAM, em quais formas de tratamento elas podem ser utilizadas, a eficiência para

redução de sulfato, aumento do pH e imobilização de diferentes metais e o potencial dos sistemas propostos para recuperação de recursos.

5 RESULTADOS: BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO PARA O TRATAMENTO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

5.1 Mecanismos Envolvidos nos Processos Biológicos

As BRS são um grupo de micro-organismos que desempenham importante papel no ciclo do enxofre (S) no ambiente. Tais bactérias utilizam compostos orgânicos simples como fonte de elétrons para o processo de respiração anaeróbica, e sulfato (SO_4^{2-}) como aceptor de elétrons, reduzindo-o a sulfeto (S^{2-}). Esse processo de redução do sulfato a sulfeto libera energia que é utilizada pelas BRS (COHEN, 2006). A Equação 6 representa o processo em ambiente anóxico. Os compostos orgânicos, que podem ser ácidos graxos, álcoois e outros substratos, estão representados na equação como CH_2O . A reação gera sulfeto de hidrogênio (H_2S) e íons bicarbonatos (HCO_3^-).



A forma do sulfeto resultante é dependente do pH do meio, com o equilíbrio representado na Equação 7. O íon HS^- predomina em ambiente neutro, o S^{2-} predomina em meio alcalino, e a forma H_2S predomina em ambiente ácido (COHEN, 2006).



O íon bicarbonato gerado no processo representado na Equação 6 dá alcalinidade a solução, o que facilita a hidrólise e precipitação de alguns metais. Os íons de sulfeto gerados também reagem com cátions de metais formando precipitados insolúveis, conforme representado na Equação 8, onde Me representa um metal (COHEN, 2006).



A partir da caracterização do depósito de rejeitos da mina Kidd Creed, em Timmings, no Canadá, Fortin et al. (1995) identificaram BRS e descreveram os processos biológicos que ocorreriam no local. Segundo os autores, depósitos de rejeitos possuem uma zona óxica na superfície e uma zona anóxica em profundidade, quando a concentração de O_2 diminui drasticamente abaixo no nível d'água. Em Kidd Creek, a profundidade da zona óxica era de apenas cerca de 15 cm. Nessa parte próxima a superfície, foram encontradas bactérias acidófilas

que oxidam os sulfetos de ferro, participando do processo de geração de DAM (já discutido na sessão 3).

Já na zona anóxica, foram identificados BRS como *Desulfovibrio spp* e *Desulfotomaculum spp.*, que favorecem as reações representadas nas Equações 1 e 3. Conforme Fortin et al. (1995), nos depósitos de rejeitos, a matéria orgânica pode ter origem na água de drenagem que chega ao depósito ou na microbiota da parte superficial aeróbica. A precipitação com o metal se dá principalmente com o Fe, que é o metal em maior abundância, e essa precipitação depende de diversos fatores, incluindo a química da água nos poros do depósito de rejeitos. Os autores explicam ainda que as células das bactérias possivelmente agem como sites de nucleação para precipitação de sulfeto de ferro. Devido a extensão da precipitação em determinadas células, os minerais se tornam interfaces para retenção de outros metais como Cu, Zn, Cd e Pb, presentes em quantidades menores, que podem ser adsorvidos ou co-precipitados com o sulfeto de ferro.

Fortin et al. (1995) verificaram um aumento de pH próximo a interface óxica/anóxica, coincidente com a presença das BRS. Mas os autores destacam que, além da formação de bicarbonato por essas bactérias, outras reações de tamponamento de pH, como a dissolução de minerais de carbonato e hidróxidos de ferro, também podem gerar condições alcalinas, e que na Mina Kidd Creek as populações de bactérias oxidantes de ferro são muito maiores que as de BRS, o que sugere que a geração de alcalinidade pela redução microbiana de sulfato não é totalmente responsável pelo aumento de pH observado (FORTIN et al., 1995).

O uso da capacidade que as BRS têm de reduzir sulfato e imobilizar metais potencialmente tóxicos simultaneamente tem se mostrado uma alternativa atrativa para os processos de tratamento de DAM. A próxima sessão apresenta as abordagens de tratamento propostas nos trabalhos recuperados na revisão bibliográfica sistemática.

5.2 Abordagens de Tratamento e Eficiência

A revisão bibliográfica sistemática recuperou 16 trabalhos que abordaram o tratamento de DAM por meio de BRS. A Tabela 1 apresenta informações relevantes recuperadas deste conjunto de artigos: a origem da DAM utilizada nos estudos, o conjunto de micro-organismos estudados, os objetivos e a abordagem do tratamento proposto, bem como observações sobre as conclusões de cada pesquisa.

Tabela 1: Estudos que abordaram o uso de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) no tratamento de Drenagem Ácida de Mina (DAM) – Principais informações sobre as formas de tratamento propostas.

Referência	Origem da DAM	Bactérias	Abordagem de Tratamento	Principal objetivo do tratamento	Observações
Fortin et al. (1995)	Depósito de rejeitos da mina Kidd Creek, de Cu-Zn-Ag, em Timmings, Canadá	Isoladas do depósito de rejeitos de Kidd Creek: <i>Desulfovibrio</i> spp e <i>Desulfotomaculum</i> spp.	Biorremediação <i>in situ</i>	Minimização da geração de DAM	Descrição dos processos biológicos que ocorrem no depósito de rejeitos, incluindo a zona óxica (geração da DAM) e zona anóxica (onde estão presentes BRS, que podem ter importante papel na biorremediação <i>in situ</i>)
Wang et al. (2012)	Solução preparada em laboratório (0 a 1 mmol L ⁻¹ de Cu, Cd ou Zn, e 1 a 20 mg L ⁻¹ de sulfato)	Isoladas do lodo de um biorreator anaeróbico da Estação de Tratamento de Esgoto Wangxiaoying em Hefei, China.	Biorreator passivo (experimentos em batelada)	Redução do sulfato	Estudo dos efeitos de metais potencialmente tóxicos (Cu, Zn e Cd) na redução anaeróbica de sulfato utilizando palha de colza como fonte de carbono. Observou-se efeitos estimulantes em baixas concentrações de metais e efeitos tóxicos e inibitórios em altas concentrações
Nancucheo e Johnson (2012)	Soluções preparadas em laboratório com composição baseada na drenagem da mina de Cu Mynydd Parys e da mina de Zn Rheidol, no País de Gales	Culturas puras de <i>Desulfosporosinus</i> M1, cepa <i>Db. acidavidus</i> CL4, e cultura de enriquecimento de sedimentos anaeróbicos de um riacho ácido que drena mina de Cu na Espanha: <i>Desulfotobacterium</i> sp., <i>actinobacterium clone</i> , <i>alicyclobacillus</i> sp.	Biorreatores (de fluxo contínuo, escala de bancada)	Remoção seletiva de Cu e Zn (para recuperação)	Uso de biorreatores com BRS usando glicerol como doador de elétrons para promover a precipitação seletiva de Cu (em um primeiro sistema) e Zn (em um segundo sistema) como sulfetos. São relatadas as condições ideais de funcionamento dos biorreatores que promoveram precipitação de todo o Cu e de 73 a 100% do Zn da solução
Hedrich e Johnson (2014)	Mina Maurliden, de Pb, Au, Cu, Ag e Zn, no norte da Suécia	<i>Ferrovum myxofaciens</i> (na unidade de precipitação de Fe) e predominantemente <i>Desulfosporosinus</i> M1 (na unidade sulfidogênica)	Biorreatores (de fluxo contínuo, escala de bancada)	Recuperação de Fe, Zn e remoção de outros metais (As, Cd, Cu, Ni)	Descrição do funcionamento de um sistema de biorreatores com dois módulos (uma unidade de oxidação de Fe e uma unidade sulfidogênica). O sistema recuperou mais de 99,9% do Fe em forma de schwertmannita (usada a montante para remoção de As), recuperou todo o Zn em forma de ZnS, o excesso de H ₂ S gerado foi usado para remoção de 99,9% do Cu e do Cd e 50% do Ni a montante
DiLoreto et al. (2016)	Mina Stockton de carvão a céu aberto, Nova Zelândia	Isoladas da DAM de mina de carvão a céu aberto em Stockton, Nova Zelândia: <i>Desulfotomaculum acetoxidans</i>	Biorreator passivo (em campo)	Diminuição da acidez e remoção de Ni, Al, Fe, Zn	Estudo de um biorreator para redução de sulfeto usando conchas de mexilhão como substrato, que apresentou eficiência de 99% de remoção de metais ao longo de 2 anos de operação

Referência	Origem da DAM	Bactérias	Abordagem de Tratamento	Principal objetivo do tratamento	Observações
Le Pape et al. (2017)	Mina de Carnoulès, de Pb-Zn-Ag, na França	Isoladas da DAM da mina de Carnoulès, de Pb-Zn-Ag, França: bactérias da família <i>Propionibacteraceae</i> e uma cepa de <i>Desulfosporosinus</i>	Biorreator passivo (experimentos em batelada)	Remoção de As	Descrição de ensaios em batelada usando consórcio de BRS endógeno da área de estudo para remoção de As da DAM. Relatou-se a remoção total do As por precipitação em forma de As_2S_3 , que posteriormente se transformou em nanofios de AsS
Falagán et al. (2017)	Solução preparada em laboratório (pH 2,5, 1,5 a 4,5 mmol L ⁻¹ de Al)	População mista de bactérias redutoras de sulfato acidófilas (aBRS) e bactérias não sulfidogênicas: predominantemente <i>Desulfovibrio acididurans</i>	Biorreatores (de fluxo contínuo, escala de bancada)	Remoção de Al	Relato da precipitação de mais de 80% do Al mediada por um consórcio de BRS acidófilas em um biorreator. As BRS contribuíram com o aumento do pH ao ponto de promover precipitação de Al e atuaram como reservatório dos prótons liberados durante a hidrólise e precipitação de minerais de Al
Zhou et al. 2017	Solução preparada em laboratório (0.1, 0.5, 2.5, 10, 25, 50 mg L ⁻¹ de As, Sb e Cr)	Isoladas de um depósito de rejeitos abandonado de uma mina na província de Sichuan, China: <i>Actinobacillus cryptum</i> JF-5 e <i>Desulfovibrio vlugaris</i> Miyazaki	Barreira Reativa Permeável	Remoção de As, Sb e Cr	Uso de calcário com cobertura de nanopartículas de FeS como material para a Barreira Reativa Permeável. A cobertura de FeS foi obtida através de contato do calcário com bactérias redutoras de Fe e BRS. O calcário tratado foi mais eficiente e mais permeável que o calcário não tratado (fatores de retardamento de 367, 89 e 9 para As, Cu e Sb, respectivamente), mas a permeabilidade diminuiu com a presença de Fe na solução
Matos et al. (2018)	Solução preparada em laboratório (4 e 8 mg L ⁻¹ de As)	Isoladas de sedimentos de uma lagoa urbana no Brasil: <i>Pantoea agglomerans</i> , <i>Enterobacter</i> sp., <i>Citrobacter</i> sp., <i>Cupriavidus metallidurans</i> , <i>Ralstonia</i> sp. e <i>Burkholderia cepacia</i>	Biorreator (semi-contínuo, escala de bancada)	Redução do sulfato e remoção do As	Estudo da remoção de sulfato e As por um consorcio misto de BRS não tradicionais adaptado ao crescimento em presença de As^{3+} e meio ácido, crescendo na presença de penas de frango em pó como biomassa proteica. Relata eficiências de 74,8% e 80% na remoção de sulfato e As, respectivamente
Colipai et al. (2018)	Solução preparada em laboratório com composição baseada na drenagem de uma mina de Cu no Chile	Isoladas do sedimento anaeróbio de um rio ácido no norte da China: <i>Desulfosporosinus acididurans</i> , <i>Actinobacteria</i> e <i>Pandoraea thiooxydans</i>	Biorreatores (de fluxo contínuo, escala de bancada)	Recuperação do Cu na forma de nanopartículas de CuS	Relato da recuperação de nanopartículas de CuS (tamanho funcional de 700 nm) a partir da DAM utilizando H ₂ S produzido em biorreator sulfidogênico em baixo pH. Mais de 99% do Cu foi removido

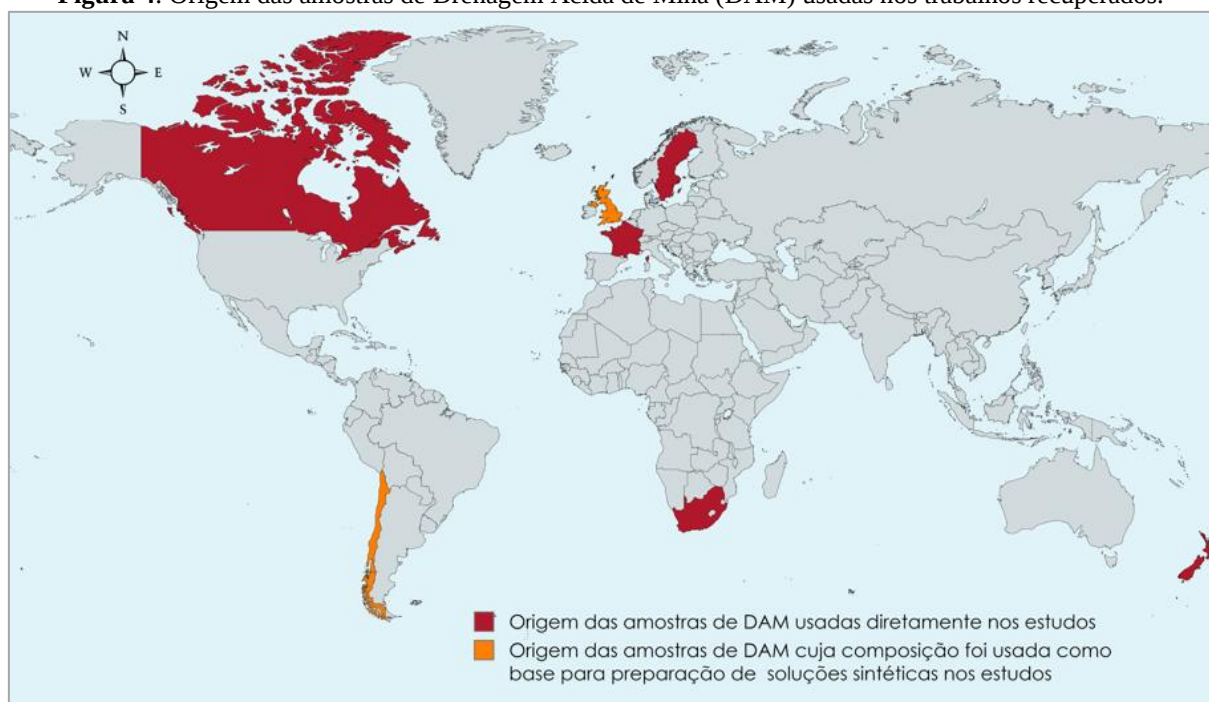
Referência	Origem da DAM	Bactérias	Abordagem de Tratamento	Principal objetivo do tratamento	Observações
Hwang e Jho (2018)	Solução preparada em laboratório (diferentes concentrações de sulfetos de Ca, Cd, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni e Zn)	Cultura pura de <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> e cultura mista de bactérias isoladas de solo de área de mineração de Cu em Busan, Coréia do Sul: <i>Desulfotomaculum</i> , <i>Clostridium</i> , <i>Lysinibacillus</i> , <i>Proteiniborus</i> e <i>Gracilibacter</i>	Biorremediação <i>in situ</i>	Redução do sulfato, remoção de Zn	Comparação da eficiência de uma cultura bacteriana mista endógena (bioestimulação) com uma cultura pura de uma única espécie (bioaumentação) no tratamento da DAM. A cultura mista tem capacidade de redução de sulfato e remoção de Zn, mas com eficiência menor em comparação com a cultura pura. A cultura pura removeu 100% do Zn em todas as condições estudadas, enquanto a eficiência da cultura mista foi de 12 a 100%
González et al. (2019)	Solução preparada em laboratório com composição baseada no Rio Azufre, que drena a região de uma mina abandonada de enxofre próximo ao Vulcão Tacora, no Chile	Isoladas e enriquecidas de sedimentos anaeróbios coletados no Rio Azufre, no Chile: Predominantemente <i>Desulfosporosinus acididurans</i>	Biorreatores (de fluxo contínuo, escala de bancada)	Remoção de Zn e Fe	Estudo da remoção de Zn e Fe em biorreator de fluxo contínuo ascendente com glicerol e extrato de levedura como doadores de elétrons e fonte de crescimento. Relatou-se eficiência de até 70% na remoção do Fe e até 99% na remoção do Zn
Butler et al. (2019)	Lodo de um reator que trata a drenagem da Mina Stockton de carvão, Nova Zelândia	Bactérias do próprio lodo: <i>Proteobactérias</i> , <i>Firmicutes</i> , <i>Bacteroidetes</i> , <i>Acidobactérias</i> e <i>Chloroflexi</i>	Disposição do lodo de tratamento de DAM	Aumento da estabilidade do lodo de tratamento de DAM	Estudo de alternativas de disposição para um lodo de um biorreator de conchas de mexilhão em funcionamento na Nova Zelândia para tratamento de DAM. Os autores usaram mesocosmos para simular condições óxicas e anóxicas, com e sem a influência de bactérias. Condições anóxicas promovem biomineralização por BRS e diminuem risco associado aos metais traço em forma de óxidos, mas aumentam Fe associado a matéria orgânica. Reuso em ambiente oxíco pode ser apropriado em condições favoráveis
Akinpelu et al. (2021)	Mina de carvão na província de Mpumalanga, África do Sul	Isoladas da DAM de mina de carvão em Mpumalanga, África do Sul: <i>Bacillus amyloliquefaciens</i> , <i>Bacillus atrophaeus</i> , <i>Bacillus cereus</i> , <i>Bacillus mycoides</i> , <i>Bacillus thuringiensis</i> , <i>Bacillus smithii</i> e <i>Bacillus subtilis</i>	Biorreator (fluxo contínuo e em lote, escala de bancada)	Redução do sulfato, remoção de Al, As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Zn	Estudo de um biorreator com bactérias isoladas para redução de sulfato e precipitação de sulfetos de metais. Relatou-se eficiência de 99, 98, 97, 69, 66, 58 e 55% para remoção de sulfato, Cd, Al, Cr, As, Zn e Mg, respectivamente

Referência	Origem da DAM	Bactérias	Abordagem de Tratamento	Principal objetivo do tratamento	Observações
Wu et al. (2022)	Solução preparada em laboratório (1 a 20 mg L ⁻¹ de Cd, 5 a 50 mg L ⁻¹ de Pb)	Isoladas de uma planta de tratamento de águas residuárias de instalações de fundição de metal não ferroso e mina de Pb-Zn em Hengyang, província de Hunan, China: <i>Clostridium sulfidigenis</i>	Biorreator (experimentos em batelada)	Redução do sulfato, remoção de Cd e Pb	Investigação da imobilização de Cd e Pb em bactérias inoculadas no biocarvão sob diferentes condições: tempo de reação, temperatura, pH, proporção sólido-líquido e concentrações iniciais de Cd e Pb. As maiores eficiências de redução de sulfato (99,8%), remoção de Cd (67,9%) e remoção de Pb (95,7%) foram alcançada no terceiro dia de operação do reator
Li et al. (2024)	Solução preparada em laboratório (50 mg L ⁻¹ As ³⁺)	Isoladas do solo contaminado por As em instalações de fundição de metais não ferrosos em Huilong, China	Biorreator (experimentos em batelada)	Redução de sulfato e remoção do As	Investigação do mecanismo de imobilização de As por BRS sob condições anaeróbicas e aeróbicas e das estratégias de sobrevivência destas bactérias sob condições contendo oxigênio. A eficiência de redução de sulfato foi 66,7%, 48,8% e 10,3% em condições anaeróbicas, aeróbicas e anóxicas, respectivamente. A eficiência de remoção de As foi 88,1%, 61,3% e 81,5% para as condições anaeróbicas, aeróbicas e anóxicas, respectivamente

Fonte: A autora.

O mapa apresentado na Figura 4 ilustra os países de onde foram coletadas as amostras de DAM utilizadas nos trabalhos recuperados. Cinco trabalhos usaram amostras naturais de DAM coletadas em ambientes de mineração (no Canadá, Suécia, Nova Zelândia, França e África do Sul) e 3 trabalhos utilizaram soluções preparadas em laboratório com composição baseada naquela de amostras ambientais de DAM geradas em áreas de mineração e previamente caracterizadas (do País de Gales e de duas localidades no Chile). Sete trabalhos utilizaram soluções preparadas em laboratório a partir dos objetivos específicos da investigação, sem mencionar se a composição dessas soluções foi formulada com base em uma amostra ambiental previamente caracterizada. Isso já caracteriza uma limitação em tais pesquisas, pois a composição de amostras naturais de DAM é complexa e pode gerar resultados diferentes se comparado a soluções preparadas em laboratório. Por último, 1 trabalho utilizou amostra de lodo de um biorreator que trata a DAM de uma mina de carvão na Nova Zelândia. Neste caso, os autores (Butler et al., 2019) estudaram uma alternativa de tratamento e disposição do lodo, e não da DAM desde sua origem.

Figura 4: Origem das amostras de Drenagem Ácida de Mina (DAM) usadas nos trabalhos recuperados.



Fonte: A autora.

Em geral, as propostas de tratamento da DAM objetivaram redução do sulfato, aumento do pH e remoção de diversos metais e metalóides em solução. O fato de que as BRS são capazes de contribuir para os três objetivos simultaneamente é uma vantagem deste tipo de tratamento biológico em relação a tratamentos convencionais (JOHNSON, HALLBERG, 2005). No

entanto, percebeu-se que o foco principal da maioria dos trabalhos recuperados nesta revisão bibliográfica sistemática é a precipitação de metais e metaloides (o que foi abordado em 13 artigos). Apenas 6 trabalhos explicitaram a redução do sulfato como objetivo do tratamento, e 2 trabalhos focaram especificamente no aumento do pH. Em relação aos metais e metaloides estudados, no total 6 trabalhos visaram a remoção de As das águas contaminadas, 4 visaram a remoção ou recuperação do Zn, 4 visavam a remoção ou recuperação do Fe e 4 visavam a remoção ou recuperação do Cu. Os elementos Al, Ni e Cd apareceram em 3 artigos cada. Outros elementos como Pb, antimônio (Sb), Cr, Mg e Mn também foram estudados.

Diferentes abordagens de tratamento foram propostas, incluindo sistemas ativos e passivos, *in situ* ou *ex situ*, com predomínio de estudos de tratamento usando biorreatores. Do total de artigos recuperados, 7 abordaram biorreatores de fluxo contínuo ou semi-contínuo em escala de laboratório (NANCUCHEO, JOHNSON, 2012; HEDRICH, JOHNSON, 2014; FALAGÁN et al., 2017; MATOS et al., 2018; COLIPAI et al., 2018; GONZALEZ et al., 2019; AKINPELU et al., 2021), 4 abordaram biorreatores passivos, conduzindo ensaios em batelada (WANG et al., 2012; LE PAPE et al., 2017; WU et al., 2022; LI et al., 2024), 1 tratou de um biorreator passivo em escala de campo (DILORETO et al., 2016), e 1 tratou da disposição de lodo gerado em biorreator passivo em campo (BUTLER et al., 2019). Outras abordagens incluem biorremediação *in situ* (FORTIN et al., 1995; HWANG, JHO, 2018) e Barreiras Reativas Permeáveis (ZHOU et al. 2017).

Em relação as bactérias estudadas, observou-se que 13 trabalhos relataram isolar bactérias de amostras relacionadas a áreas de mineração, fundição ou disposição de rejeitos onde há geração de DAM ou rios impactados pela DAM, em diferentes locais do mundo, incluindo Canadá, Espanha, Nova Zelândia, França, China, Coreia do Sul, Chile e África do Sul. Dois trabalhos relataram isolar bactérias de amostras não relacionadas necessariamente a atividade de mineração (de lodo de Estação de Tratamento de Esgoto na China e de sedimentos de uma lagoa urbana no Brasil), e outros 2 trabalhos utilizaram culturas puras de bactérias em função dos objetivos do estudo. A Tabela 1 detalha também os principais gêneros de bactérias descritos nos estudos. Os diferentes autores identificaram as bactérias utilizadas em suas pesquisas com diferentes graus de detalhamento, sendo apenas pelo filo, pela família, pelo gênero, ou especificando a espécie e cepa. Dentre os artigos que identificam as bactérias ao nível do gênero, observou-se que os gêneros mais estudados foram *Desulfosporosinus*, *Desulfovibrio* e *Desulfotomaculum*, gêneros anaeróbios, conhecidos pelo seu papel no ciclo do S.

5.2.1 Biorreatores (Tratamento ativo)

Os estudos que abordaram uso de biorreatores de fluxo contínuo ou semi-contínuo em escala de laboratório mostraram altas eficiências de redução de sulfato e precipitação de metais nas amostras de DAM ou soluções ácidas preparadas em laboratório. Por exemplo, Akinpelu et al. (2021) relataram uma eficiência de 99% na redução de sulfato por um biorreator com bactérias isoladas da drenagem de uma mina de carvão na província de Mpumalanga, na África do Sul, operando a 35°C e pH inicial de 7,0, com fluxo contínuo por 7 dias, seguido de uma fase de batelada por 14 dias. Testes bioquímicos e metagenômicos indicaram a presença *Bacillus amyloliquefaciens*, *Bacillus atrophaeus*, *Bacillus cereus*, *Bacillus mycoides*, *Bacillus thuringiensis*, *Bacillus smithii*, que são capazes de se propagar anaerobicamente. A redução de sulfato favoreceu a precipitação de metais e sua remoção da solução. A maior eficiência de remoção de metal foi encontrada para Cd (98%), seguido por Al (97%). Percentagens de remoção de 69%, 66%, 58% e 55% foram observadas para Cr, As, Zn e Mg, respectivamente.

Falagán et al. (2017) relataram que uma população mista de BRS acidófilas em um biorreator em escala laboratorial foi capaz de remover mais que 80% do Al de uma solução de alimentação com concentrações variando de 1,5 a 4,5 mmol L⁻¹ de Al. Segundo os autores, a DAM pode apresentar altas concentrações de Al principalmente devido ao intemperismo de aluminossilicatos das rochas. O Al precipita facilmente na forma de hidroxissulfatos em pH maior que 4, mas essa reação gera prótons e diminui o pH do meio, o que inibe a continuidade da precipitação e mantém o Al solúvel. BRS poderiam, portanto, favorecer a imobilização do Al de duas maneiras: aumentando o pH da solução ao ponto de favorecer os precipitados de hidroxissulfatos, e consumindo os prótons liberados durante a hidrólise e precipitação de minerais de Al na redução do sulfato (FALAGÁN et al., 2017).

Conforme Cohen (2006), as condições ótimas para redução de sulfato pelas bactérias são em ambiente estritamente anaeróbico com pH entre 5 e 8. Portanto, entre as limitações do uso de BRS para tratamento de DAM destaca-se a sua sensibilidade ao meio ácido. Uma alternativa para superar essa limitação é a tentativa de cultivar BRS acidófilas ou ácido-tolerantes a partir de amostras ambientais ou enriquecer populações mistas que possuam propriedades redutoras de sulfato ácido-tolerantes. Matos et al. (2018) e González et al. (2019) foram ao encontro dessa abordagem.

Matos et al. (2018) estudaram a eficiência de remoção de íons sulfato e As³⁺ por um consórcio misto de BRS adaptado ao crescimento em presença de As³⁺ e meio ácido crescendo na presença de penas de frango em pó (uma biomassa constituída de penas de frango trituradas,

vísceras e sangue fervido, resíduo da produção avícola). O consórcio de bactérias usado foi isolado de uma amostra de sedimento de uma lagoa urbana no sudeste do Brasil, enriquecido, e imobilizado em contas de alginato de cálcio. A análise identificou *Pantoea agglomerans*, *Citrobacter* sp., *Ralstonia* sp., *Cupriavidus metallidurans*, *Enterobacter* sp. e *Burkholderia cepacia*. O consórcio microbiano cresceu em um ambiente ácido sem perder sua capacidade redutora de sulfato (utilizando glicerol e penas de frango em pó como fontes de carbono alternativas e água da torneira como fonte de micronutrientes). Foram operados 3 reatores de fluxo semi-contínuo por mais de 100 dias, e os autores relataram eficiências de 74,8% e 80,0% na redução de sulfato e remoção de As, respectivamente.

González et al. (2019) empregaram um biorreator de fluxo contínuo ascendente com bactérias acidófilas para tratar DAM. As bactérias utilizadas foram enriquecidas a partir de amostra de sedimentos do Rio Azufre, que drena água ácida de mina de enxofre na região dos Andes no Chile. Análises mostraram que a bactéria dominante foi *Desulfosporosinus acididurans*, que é conhecida por crescer em pH entre 3,8 e 7,0. O efluente a ser tratado foi uma solução preparada em laboratório com composição que imitava a das águas ácidas do Rio Azufre, contendo Zn e Fe. Glicerol e extrato de levedura foram usados como doadores de elétrons e fonte de crescimento. González et al. (2019) apontaram que o crescimento das BRS como biofilmes sobre e dentro das contas de vidro em que foram imobilizadas sugere que os efeitos tóxicos do ácido e do Zn podem ser superados pelos microambientes criados dentro dessas depressões estruturais. O pH do biorreator foi inicialmente ajustado para 4,5 e foi aumentado gradualmente até 6,0. Relatou-se eficiência de até 70% na remoção do Fe e até 99% na remoção do Zn.

Outra alternativa geralmente usada para lidar com o desafio da inibição da atividade das BRS em meio ácido é evitar contato direto entre as bactérias e a solução ácida, a partir de um sistema *offline*, no qual as bactérias produzem H₂S em um biorreator, e este é levado a outro recipiente onde está a água ácida para precipitação dos sulfetos metálicos. Dois exemplos de aplicações industriais de sistemas *offline* são o Biosulfide e Thiopaq (JOHNSON, HALLBERG, 2005; COLIPAI et al., 2018).

Em acordo com esta abordagem, Colipai et al. (2018) descreveram a operação de um biorreator de biofilme com bactérias sulfidogênicas (obtidas de um sedimento anaeróbico de um rio ácido no norte da China) em baixo pH, projetado para produzir H₂S suficiente para remediar uma água ácida preparada em laboratório, visando a remoção de Cu e a síntese de nanopartículas de CuS. A análise biológica mostrou que as bactérias isoladas incluíram

Desulfosporosinus acididurans, *Actinobacteria* e *Pandoraea thiooxydans*. No sistema, um fluxo contínuo de nitrogênio isento de oxigênio foi utilizado para remover o H₂S produzido pelo biorreator e direcioná-lo a um recipiente fora de linha para mediar a precipitação seletiva de cobre a partir de uma água ácida de mina preparada em laboratório (com composição baseada na de um curso d'água próximo a uma mina de Cu no Chile). Uma segunda forma de água de mina, mais ácida (pH 2,2) e suplementada com glicerol e extrato de levedura, foi utilizada como solução de alimentação para o biorreator. Os autores relataram uma eficiência de mais de 99,9% de remoção do Cu. A princípio, foram geradas partículas de CuS em escala micrométrica, provavelmente devido a presença de alta concentração de Cu na solução, que favoreceu um contínuo crescimento do núcleo do mineral. Mas com a adição de solução de citrato como agente estabilizador para evitar a aglomeração das partículas, obteve-se finalmente nanopartículas de CuS suspensas com um tamanho funcional de aproximadamente 700 nm.

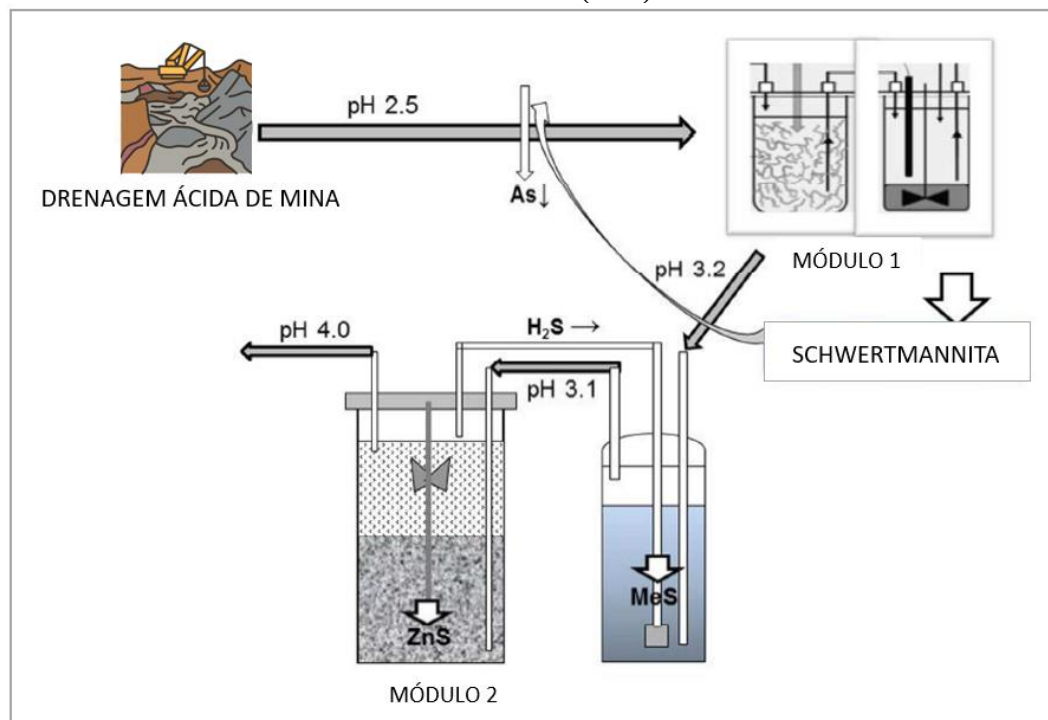
A possibilidade de recuperação de recursos da DAM, como a síntese de nanopartículas de Cu reportada por Colipai et al. (2018), é uma das vantagens do uso de BRS em biorreatores para tratamento de DAM, e tem grande importância para economia circular e para alcançar maior sustentabilidade no setor de mineração (NAIDU et al., 2019). Outros dois trabalhos listados na Tabela 1 abordaram a recuperação de metais em formas comercializáveis (NANCUCHEO, JOHNSON, 2012; HEDRICH, JOHNSON, 2014).

Nancucheo e Johnson (2012) construíram dois sistemas de biorreatores de fluxo contínuo em escala de laboratório, com mínima complexidade de engenharia, em que foi utilizado glicerol como doador de elétrons para BRS acidófilas imobilizadas em contas de vidro porosas. Foram usadas culturas puras de *Desulfosporosinus* M1e a cepa *Db. Acidavidus* CL4, além de uma cultura de enriquecimento de um tapete microbiano anaeróbico de um riacho ácido que drena uma antiga mina de Cu no sudoeste da Espanha (*Desulfitobacterium* sp., *Actinobacterium clone*, *Alicyclobacillus* sp.). Com o primeiro sistema, os autores pretendiam determinar as condições ideais para a precipitação seletiva de CuS a partir de uma solução de alimentação que também continha Fe e Zn (1 mmol L⁻¹ de Fe, 1 mmol L⁻¹ de Cu e 1 mmol L⁻¹ de Fe). Nancucheo e Johnson (2012) acompanharam o reator por 311 dias e relataram que esse objetivo foi alcançado ao manter o seu pH em 2,2, quando mais de 99% do Cu foi precipitado em forma de sulfeto, enquanto todo o Fe e 92% do Zn permaneceram na solução. Em seguida, o mesmo biorreator passou a ser alimentado com uma solução de composição similar à da água ácida de um canal que drena a mina abandonada de Cu Mynydd Parys, no País de Gales. Nesse caso, em pH 2,6, concentração de glicerol de 0,7 mmol L⁻¹ e extrato de levedura de 0,005%, a

precipitação de Cu foi total, enquanto todo o Fe, Al e Mn, e 75% do Zn permaneceram em solução. O segundo sistema objetivava a precipitação seletiva do Zn. Este foi alimentado com uma solução preparada em laboratório de composição similar a drenagem da mina Cwm Rheidol, uma mina de Zn abandonada localizada no País de Gales. A precipitação seletiva de ZnS foi possível operando o biorreator em pH 4,0 e suplementando a água ácida de mina com 4 mmol L⁻¹ de glicerol.

Outro trabalho que abordou a recuperação de metais da DAM foi o de Hedrich e Johnson (2014), que estudaram um sistema de biorreatores para tratar a água coletada na mina Maurliden (de Pb, Au, Cu, Ag e Zn) no norte da Suécia, visando a precipitação seletiva de Zn e Fe, os dois principais metais presentes nas águas contaminadas, bem como a remoção de outros contaminantes como As, Cd e Cu. Dois módulos de biorreator (uma unidade para oxidação e precipitação de Fe contendo *Ferrovum myxofaciens*, e outra unidade sulfidogênica, com predomínio de *Desulfosporosinus* M1) foram utilizados. A Figura 5, adaptada de Hedrich e Johnson (2014), apresenta um esquema representativo do tratamento proposto por estes autores. Na primeira unidade, mais de 99,9% do Fe foi precipitado como schwertmannita. Cerca de 11% do mineral produzido foi usado a montante da unidade para remoção do As (por adsorção). Em seguida, na unidade sulfidogênica, BRS produziram H₂S e favoreceram a precipitação de todo o Zn em forma de ZnS no próprio biorreator. Pequenas quantidades de H₂S produzido em excesso foram utilizadas para remover outros metais a montante, atingindo eficiência de 99,9% de remoção do Cu e do Cd, e 50% para remoção do Ni.

Figura 5: Esquema representativo de um sistema de biorreatores para precipitação seletiva de Fe e de Zn e remoção de outros metais da Drenagem Ácida de Mina (DAM) da Mina Maurliden, na Suécia, proposto por Hedrich e Johnson (2014).



Fonte: Adaptada de Hedrich e Johnson (2014).

5.2.2 Biorreatores (Tratamento passivo)

Além dos reatores para tratamento ativo, alguns trabalhos abordaram o uso de biorreatores passivos. Conforme Wang et al. (2012), tratamentos passivos para DAM podem ter menor custo, oportunidade de usar materiais provenientes de resíduos e aparência mais natural. Le Pape et al. (2017) propuseram sistemas de biorremediação passivos para remoção de As da DAM da Mina de Carnoulés, de Pb-Zn-Ag, na França. Os autores obtiveram BRS enriquecidas a partir da DAM desta mina e realizaram experimentos de incubação com a água ácida, rica em Fe^{2+} e As^{3+} , e glicerol como fonte de carbono. A análise microbiológica evidenciou a presença de uma bactéria da família *Propionibacteraceae* e de uma cepa de *Desulfosporosinus*. Observou-se a remoção total do As por precipitação em forma de As_2S_3 , que posteriormente se transformou em nanofios de AsS.

Biorreatores passivos para redução de sulfato podem ter diferentes materiais como fonte de carbono orgânico: serragem, estrume, resíduos de cana-de-açúcar, materiais provenientes de diferentes resíduos. Taxas maiores de redução de sulfato são obtidas com a combinação de uma fonte de carbono lábil e uma recalcitrante (DILORETO et al., 2016). Neste contexto, DiLoreto et al. (2016) exploraram o uso de conchas de mexilhão como fonte de carbono.

Conforme os autores, as conchas de mexilhão apresentam até 12% de matéria orgânica em uma estrutura de carbonato de cálcio com folhas de quitina, o que faz com que o material seja adequado para biorreatores com BRS para tratamento de DAM. DiLoreto et al. (2016) demonstraram a eficiência de um biorreator de conchas de mexilhão para tratamento passivo da DAM de uma mina de carvão a céu aberto em Stockton, Nova Zelândia. A Figura 6, retirada de DiLoreto et al. (2016), apresenta imagem do biorreator em campo, construído em 2011 e em funcionamento desde então. A principal BRS identificada foi *Desulfotomacculum acetoxidans*. Observou-se a formação de um gradiente geoquímico (de condições oxidadas na superfície para condições reduzidas em profundidade), e ao longo de 2 anos de operação, o biorreator foi capaz de aumentar o pH da DAM de 3,4 para 8,3, com uma eficiência de 99% na remoção do Al e Fe, e maior que 90% na remoção Zn e Ni.

Figura 6: Imagem do Biorreator de conchas de mexilhão em funcionamento para tratamento passivo da Drenagem Ácida de Mina (DAM) de uma mina de carvão a céu aberto em Stockton, Nova Zelândia.



Fonte: Adaptada de DiLoreto et al. (2016).

Uma das desvantagens de diversos tipos de tratamento de DAM é a geração de lodo. Mesmo no caso dos biorreatores de tratamento passivo, podem ocorrer problemas relacionados ao acúmulo de lodo. Especificamente este biorreator de conchas de mexilhão em funcionamento na Nova Zelândia (DiLoreto et al., 2016) teve sua eficiência prejudicada pelo acúmulo de sedimentos finos e subprodutos da remediação, o que criou um desafio relacionado com a necessidade de espaço para dispor tal lodo e com a sua estabilidade a longo prazo.

Com esse problema em vista, Butler et al. (2019) coletaram amostras da camada superior de lodo (10 cm) do reator em questão e estudaram sua estabilidade geoquímica em dois ambientes potenciais de armazenamento (uma zona óxica e uma zona anóxica), com e sem a influência de micro-organismos. Os autores montaram 4 mesocosmos para simular tais condições. O armazenamento em condições óxicas aumentou as fases solúveis de Mn, Al e S, e resultou no controle do fluxo de oxigênio em estado estacionário. Portanto, embora esse material possa ser útil como uma barreira de oxigênio sobre rejeitos ou estéreis, ainda há a possibilidade de remobilização de metais. O armazenamento em condições anóxicas, por outro lado, favoreceu o crescimento de *Proteobactérias* (30%), *Firmicutes* (16%), *Bacteroidetes* (12%), *Acidobactérias* (6%) e *Chloroflexi* (4%). Observou-se a formação de FeS, que imobilizaram os metais potencialmente tóxicos presentes. A maior fração dos metais e ambiente anóxico pareceu estar ligada a fases orgânicas mais estáveis. Portanto, os autores recomendaram o enterro do lodo. Sua reutilização deve ser feita apenas em condições favoráveis, em ambientes saturados neutros (BUTLER et al., 2019).

Os autores que abordaram biorreatores passivos também se preocuparam com as limitações do tratamento relacionadas a toxicidade do meio ácido e das altas concentrações de metais para as BRS. O efeito tóxico e inibitório de Cu, Zn e Cd na redução anaeróbica de sulfato de uma água ácida de mina, preparada em laboratório, por BRS foi estudado por Wang et al. (2012). Neste trabalho, as bactérias foram isoladas de um lodo anaeróbico da Estação de Tratamento de Esgoto Wangxiaoying, na China, e utilizou-se palha de colza como fonte de carbono. Simulando um tratamento passivo, Wang et al. (2012) realizaram ensaios de batelada anaeróbicos. A solução contaminante tinha concentrações de 0 a 1 mmol L⁻¹ de Cu, Cd ou Zn e 1 a 20 mg L⁻¹ de sulfato. Os autores observaram que a palha de colza não só foi utilizada como fonte de carbono para as bactérias, como também mostrou capacidade de sorver os íons de metais, não sendo possível diferenciar quanto foi biomineralizado pelas bactérias e quanto foi sorvido pela palha. Em relação ao efeito dos metais na redução do sulfato, foram observados dois efeitos diferentes: efeitos estimulantes em concentrações mais baixas e efeitos tóxicos em concentrações mais altas.

A imobilização de bactérias que estariam livres e dispersas no ambiente (por exemplo em contas de vidro poroso, em contas de alginato, em biofilmes), que foi usada na maioria dos estudos, ajuda a evitar perda de massa, aumentando a concentração e a atividade biológica, e também serve como uma estratégia para proteção contra os efeitos tóxicos. Os materiais adequados para essa aplicação devem imobilizar as bactérias, mas sem incapacitar o acesso dos

contaminantes a elas (WU et al., 2022). Entre os diferentes materiais que podem ter esta utilidade, o biocarvão tem ganhado atenção. O biocarvão é material sólido rico em carbono obtido da pirólise de biomassa, isto é, o aquecimento a altas temperaturas em atmosfera controlada, na ausência ou presença muito limitada de oxigênio. Tem sido muito estudado como melhoramento de solos e remediação de áreas contaminadas. Sua estrutura porosa serve como habitat para micro-organismos e os protege de efeitos tóxicos do ambiente (LEHMAN, JOSEPH, 2009).

Wu et al. (2022) estudaram o biocarvão de pó de palha pirolizado a 500°C como meio para imobilização de BRS visando tratamento de DAM. Em sua pesquisa, Wu et al. (2022) isolaram BRS de uma planta de tratamento de água residuária de uma usina de fundição próximo a uma mina de Pb-Zn em Hengyang, província de Hunan, na China. A análise do DNA mostrou 99% de similaridade com *Clostridium sulfidigenis*. As bactérias foram inoculadas no biocarvão e foram realizados testes em batelada para avaliar a remoção de Cd e Pb em diferentes condições (pH, temperatura, tempo de equilíbrio, concentrações iniciais de metais). A remoção de Cd, Pb e SO_4^{2-} da solução pelo biocarvão inoculado com bactérias alcançou o máximo em 3 dias, quando foram 67,9%, 95,7% e 99,8% respectivamente (em 30°C). Estas eficiências de remoção foram cerca de 15% maiores do que a remoção promovida pelas bactérias livres ou pelo biocarvão puro, o que mostrou a importância do processo de imobilização dos micro-organismos. Os autores concluíram que, além da imobilização e proteção das bactérias que produzem íons sulfeto e favorecem a precipitação dos metais, o biocarvão também foi capaz de imobilizar metais potencialmente tóxicos por adsorção.

Outra questão a ser destacada é que as BRS são geralmente consideradas bactérias anaeróbicas estritas, mas atualmente o interesse em seus mecanismos de tolerância ao oxigênio e no efeito deste na imobilização dos metais tem crescido. No artigo mais recente desta revisão bibliográfica sistemática, Li et al. (2024) compararam o mecanismo de imobilização de As^{3+} a partir de um consórcio BRS sob condições anaeróbicas e aeróbicas e discutiram as estratégias de sobrevivência destas bactérias em ambientes com oxigênio. As BRS utilizadas na pesquisa de Li et al. (2024) foram isoladas de amostras de solo contaminadas com As, de uma usina de fundição próxima a uma mina de metal não ferroso em Huilong, na China. Experimentos de incubação e de equilíbrio em lote com As (pH inicial 5,5, 30°C) mostraram que em ambas as condições (com e sem oxigênio) a precipitação do As em forma de AsS e As_4S_4 foi semelhante. A presença de *Desulfovibrio* no experimento se correlacionou positivamente com a presença de *Pseudomonas*, e os autores propuseram que possa haver uma estratégia simbiótica para se

adaptar ao estresse com As. Além disso, segundo os autores, as bactérias estudadas produzem substâncias poliméricas extracelulares adicionais, ricas em grupos funcionais como Fe-O, C-O e -OH, que teriam potencial de eliminar o oxigênio e atuar como sítios de ligação para o As em ambiente aeróbico.

5.2.3 Biorremediação in situ

Quando a instalação de biorreatores não é uma opção viável, o tratamento da DAM *in situ* baseado na bioestimulação de BRS endógenas pode ser uma alternativa interessante. Dois estudos recuperados nesta revisão bibliográfica abordaram a possibilidade de tratamento *in situ*. Primeiramente, Fortin et al. (1995) caracterizaram o depósito de rejeitos da mina Kidd Creed, em Timmings, no Canadá, conforme já citado na sessão 3. Os autores relataram a presença de BRS na zona anóxica do depósito e o seu papel na precipitação do Fe e de metais como Cu, Zn, Cd e Pb, como sulfetos, sugerindo que o estímulo a tais micro-organismos poderia servir para biorremediação do local.

Hwang e Jho (2018), por sua vez, estudaram o potencial de redução de sulfato e imobilização de Zn de uma cultura bacteriana mista endógena obtida de amostra de solo da área da mineração em Busan, na Coreia do Sul, e comparam este potencial com o de uma única espécie de BRS, *Desulfovibrio desulfuricans*. O objetivo era comparar a eficiência de uma condição de bioaumentação (com a *Desulfovibrio desulfuricans*) com a de bioestimulação (com as bactérias endógenas, que incluíram predominantemente os gêneros *Desulfotomaculum* e *Clostridium*). No geral, os resultados mostraram que usar a cultura pura foi mais eficiente. A cultura pura removeu 100% do Zn em todas as condições estudadas, enquanto a eficiência da cultura mista variou de 12 a 100%. Os autores destacaram que o fornecimento contínuo de fontes de carbono com um período de adaptação ou aumento na composição de BRS da comunidade bacteriana pode ser necessário para aumentar a eficiência de tratamento de DAM pela comunidade bacteriana endógena.

5.2.4 Barreira Reativa Permeável

Por último, uma outra abordagem de utilização de BRS para tratamento de DAM é combinar os processos biológicos com os processos físicos e químicos que ocorrem em Barreiras Reativas Permeáveis. A motivação do trabalho de Zhou et al. (2017) partiu dos desafios do dimensionamento de Barreiras Reativas Permeáveis de calcário para tratamento de

DAM. Segundo os autores, partículas de calcário muito finas tem maior área superficial, o que favorece a reatividade, mas também provoca diminuição da permeabilidade. Como alternativa, Zhou et al. (2017) estudaram o uso de BRS (*Desulfovibrio vlugaris Miyazaki*) e BRF (*Acidiphilium cryptum JF-5*) para produção de nano-precipitados de FeS na superfície das partículas de calcário. Os autores estudaram a eficiência do calcário coberto com FeS para remoção de As, Sb e Cr de uma DAM preparada em laboratório, e o efeito de tal cobertura na permeabilidade do sistema. O calcário, proveniente da Formação Jialingjiang, na China, foi passado em peneira para separação de partículas entre 425 a 850 µm, e colocado em contato com as soluções com as bactérias para formação da cobertura de FeS. Ensaios de equilíbrio em lote e de coluna mostraram que o calcário tratado foi mais eficiente e mais permeável que o calcário não tratado (fatores de retardamento de 367, 89 e 9 para As, Cu e Sb, respectivamente). A permeabilidade do calcário tratado também foi maior que a do calcário puro, mas diminuiu para 2/3 desta na presença de Fe na solução, possivelmente pela oclusão dos poros pelos hidróxidos de Fe secundários formados.

5.3 Vantagens, Desafios e Perspectivas Futuras

O uso de BRS se mostrou eficiente para a redução de sulfato, aumento do pH e remoção de metais e metaloides, simultaneamente, de amostras ambientais de DAM ou soluções ácidas preparadas em diferentes sistemas de tratamento. Essa é uma vantagem em relação a sistemas convencionais como a neutralização a partir da adição de cal e outros métodos para remoção de metais potencialmente tóxicos baseados em adsorção ou coagulação/floculação, por exemplo. Outra importante vantagem é justamente a versatilidade de aplicação em diferentes sistemas. Apesar de a grande maioria dos trabalhos recuperados abordar tratamento através de biorreatores, ficou claro que os processos biológicos podem ser usados em diferentes tipos de biorreatores (sistemas *online* ou *offline*, ativos ou passivos, isoladamente ou como uma etapa dentro de um sistema maior), bem como em associação a outras técnicas, como foi proposto por Zhou et al. (2017), que usou o FeS biogênico como cobertura para o calcário de uma Barreira Reativa Permeável. Também é possível citar o baixo custo operacional desses sistemas biológicos em relação a tratamentos convencionais como a neutralização, ainda mais ao considerar sistemas passivos (JOHNSON, HALLBERG, 2005; WANG et al., 2012; LE PAPE et al., 2017).

Os estudos recuperados nesta revisão bibliográfica também mostraram que o tratamento com BRS possibilita o uso de materiais provenientes de resíduos (por exemplo estrumes,

resíduos de cana-de-açúcar, pó de penas de frango, e uma infinidade de outros materiais) como fonte de carbono orgânico para as bactérias. Isso contribui com uma destinação mais adequada para diferentes tipos de resíduos sólidos.

Ademais, custos financeiros e ambientais podem ser minimizados devido a recuperação de metais da DAM em forma comercialmente vendável. Nancucheo e Johnson (2012), Hedrich e Johnson (2014) e Colipai et al. (2018) mostraram que biorreatores com BRS são eficientes para recuperação de Cu, Zn e Fe, como já discutido na sessão 5.2. É evidente que a recuperação de metais da DAM deve ser avaliada com base nas concentrações dos metais na solução, seu valor econômico e sua importância no mercado. Mas o estudo da recuperação desses recursos pode contribuir para a sustentabilidade do setor minerário, que causa tantos impactos ambientais e, ao mesmo tempo, é tão essencial para as diversas atividades humanas.

Por outro lado, existem também limitações envolvidas no uso de BRS para o tratamento de DAM, bem como lacunas na pesquisa sobre o assunto. Os principais desafios estão relacionados à sensibilidade das bactérias às características da DAM. O pH do efluente, muitas vezes menor que 4, inibe a atividade microbiológica. As altas concentrações de metais potencialmente tóxicos também podem ter efeito tóxico. As alternativas que vem sendo estudadas para superar tais desafios são o cultivo de bactérias acidófilas ou ácido-tolerantes a partir de amostras ambientais (MATOS et al., 2018; GONZÁLEZ et al., 2019); o desenvolvimento de sistemas *offline* para evitar contato direto entre as bactérias e a água ácida (COLIPAI et al., 2018), e o estudo do papel que a imobilização das bactérias pode ter na sua proteção, como a proposta de Wu et al. (2022) usando biocarvão. Sugere-se que pesquisas futuras explorem mais a co-cultura de diferentes espécies de bactérias como forma de aumentar sua resistência e promover com isso maior eficiência na remediação.

Muitos autores apontam como vantagem do tratamento biológico, em relação a outros tratamentos convencionais de DAM, a menor geração de lodo. Mas vale citar que mesmo biorreatores passivos, como é o caso do biorreator de conchas de mexilhão da Nova Zelândia, estudado por DiLoreto et al. (2016) e Butler et al. (2019), podem ter seu funcionamento e eficiência comprometidos pelo acúmulo de lodo e podem necessitar de alternativa de disposição. Pesquisas futuras poderiam focar na otimização dos processos visando minimização da geração de lodo.

Observou-se uma importante lacuna na pesquisa sobre o tema, relacionada ao uso de soluções ambientais de DAM. Ao realizar a busca dos artigos durante o processo de revisão bibliográfica sistemática, esperava-se encontrar maior número de trabalhos com amostras

ambientais de DAM, coletadas em minas, depósitos de rejeitos e estéreis ou canais contaminados próximo a áreas de mineração. No entanto, a maioria dos trabalhos (10 entre os 16 artigos recuperados) utilizou soluções preparadas em laboratório. Devido a grande complexidade da composição da DAM, deve-se questionar a representatividade dos resultados obtidos com as soluções preparadas em laboratório. É importante aprofundar as pesquisas verificando a eficiência dos sistemas de tratamento para as amostras ambientais de DAM. Deve-se explorar, inclusive, o efeito que a variação da composição da DAM com o tempo e as condições climáticas exerce sobre a eficiência do tratamento.

Outra sugestão de pesquisas futuras é estudar a viabilidade econômica de aplicação dos tratamentos em maior escala. A maioria dos trabalhos recuperados usou reatores em escala de bancada. Tal abordagem contribuirá significativamente para a melhoria da eficiência e da viabilidade dos sistemas de tratamento de DAM baseados em BRS. Também é necessário pesquisar diferentes formas de otimizar os processos, por exemplo, diferentes tipos de BRS em relação a sua capacidade de adaptação às condições ambientais, ou o efeito de diferentes substratos na atividade biológica, dando atenção especial a materiais provenientes de resíduos, o que contribuiria para a sustentabilidade.

6 CONCLUSÕES

Esta revisão bibliográfica sistemática identificou 16 artigos publicados em periódicos científicos que abordaram o uso de BRS visando o tratamento de DAM. Primeiramente, foi possível descrever como a atividade de tais bactérias favorece a melhoria do efluente a ser tratado. Em suma, as BRS são capazes de reduzir sulfato a sulfeto no processo respiratório em ambiente anaeróbio. O sulfeto formado pode reagir com íons de metais presentes na água, formando precipitados insolúveis. O processo consome prótons e pode formar íons bicarbonato, o que aumenta o pH da solução.

Também se observou a versatilidade deste tipo de tratamento, que pode ser utilizado em biorreatores ativos, passivos, em sistemas *offline*, isoladamente ou em associação a outras técnicas. A maioria dos artigos recuperados abordou o uso de biorreatores, mas também foram observados estudos considerando biorremediação *in situ* e Barreiras Reativas Permeáveis. A maioria dos trabalhos recuperados utilizou bactérias isoladas de amostras relacionadas a áreas de mineração, fundição ou disposição de rejeitos onde há geração de DAM ou rios impactados pela DAM. Os gêneros mais estudados foram *Desulfosporosinus*, *Desulfovibrio* e *Desulfotomaculum*. Como efluente, os estudos usaram amostras ambientais de DAM, soluções preparadas em laboratório com composição baseada na de amostras ambientais de DAM, ou soluções preparadas em laboratório com composição mais simples, apenas com concentrações variadas dos metais de interesse em meio ácido. A eficiência de redução de sulfato reportadas variaram entre 74,8% e 100,0%. Os sistemas também tiveram alta eficiência para remoção de metais como o Fe (70,0 a 99,9%), o Cu (73,0 a 99,9%), o As (61,3 a 100,0%) e principalmente o Zn (98,0 a 100,0%).

Entre as principais vantagens do tratamento de DAM utilizando BRS estão a sua eficiência para reduzir sulfato, aumentar o pH e imobilizar metais simultaneamente; a sua praticidade e versatilidade em diferentes sistemas; a possibilidade do uso de recursos provenientes de resíduos como fonte de carbono para as bactérias; o potencial de recuperação de metais em uma forma comercialmente vendável; e o menor custo em comparação a tratamentos ativos convencionais, como a neutralização. Já os principais desafios estão relacionados à sensibilidade das bactérias ao meio ácido e as altas concentrações de metais, que tem efeito tóxico.

A principal lacuna identificada na pesquisa sobre este tema é a falta de estudos que usem soluções ambientais de DAM. A complexidade da composição da DAM gera questionamentos a respeito da representatividade dos resultados obtidos com as soluções preparadas em

laboratório. Pesquisas futuras devem testar os sistemas de tratamento com amostras ambientais de DAM, estudar a otimização dos processos envolvidos em diferentes condições ambientais e com diferentes substratos, e abordar a viabilidade do tratamento em maiores escalas, com minimização da geração de resíduos e dos potenciais impactos ambientais. Mesmo assim, observou-se avanços significativos em relação ao uso de BRS para tratamento de DAM, o que constitui uma técnica cada vez mais promissora.

7 REFERÊNCIAS

- AKINPELU, E. A.; NTWAMPE, S. K. O.; FOSSO-KANKEU, E.; NCHU, F.; ANGADAM, J. O. (2021). Performance of microbial community dominated by *Bacillus* spp. in acid mine drainage remediation systems: A focus on the high removal efficiency of SO_4^{2-} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , and Sr^{2+} . **Heliyon**, V. 7, e07241. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07241>
- AYANGBENRO, A. S.; OLANREWAJU, O. S.; BABALOLA, O. O. (2018) Sulfate-Reducing Bacteria as an Effective Tool for Sustainable Acid Mine Bioremediation. **Frontiers in Microbiology**, v. 9, article 1986, p.1-10. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.01986>
- BORMA, L. S.; SOARES, P. S. M. (2002). **Drenagem ácida e gestão de resíduos sólidos de mineração**. In: EMERY TRINDADE, R. B.; BARBOSA FILHO, O. (ed.) Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p.253-276.
- BUTLER, S. C.; POPE, J.; CHAGANTI, S. R.; HEATH, D. D.; WEISENER, C. G. (2019). Biogeochemical Characterization of Metal Behavior from Novel Mussel Shell Bioreactor Sludge Residues. **Geosciences**, v. 9, n. 1, 50. <https://doi.org/10.3390/geosciences9010050>
- CASTILLO, J.; ALOM, J.; GOMEZ-ARIAS, A.; CEBEKHULU, S.; MATU, A.; CASON, E.; VALVERDE, A. (2023). Bacterial communities shift and influence in an acid mine drainage treatment using barium carbonate disperse alkaline substrate system. **Science of The Total Environment**, v. 885, 163526. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163526>
- COHEN, R. R. H. (2006). Use of microbes for cost reduction of metal removal from metals and mining industry waste streams. **Journal of Cleaner Production**, V. 14, 1146e1157. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.10.009>
- COLIPAI, C.; SOUTHAM, G.; OYARZÚN, P.; GONZÁLEZ, D.; DÍAZ, V.; CONTRERAS, B.; NANCUCHEO, I. (2018). Synthesis of Copper Sulfide Nanoparticles Using Biogenic H_2S Produced by a Low-pH Sulfidogenic Bioreactor. **Minerals**, v. 8, n. 2, 35; <https://doi.org/10.3390/min8020035>.
- DILORETO, Z. A.; WEBER, P. A.; OLDS, W.; POPE, J.; TRUMM, D.; CHAGANTI, S. R.; HEATH, D. D.; WEISENER, C. G. (2016). Novel cost-effective full-scale mussel shell bioreactors for metal removal and acid neutralization. **Journal of Environmental Management**, V. 183, 601e612. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.09.023>
- DU, T.; BOGUSH, A.; MASEK, O.; PURTON, S.; CAMPOS, L. C. (2022). Algae, biochar and bacteria for acid mine drainage (AMD) remediation: A review. **Chemosphere** v.304, 125284. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135284>
- FALAGÁN, C.; YUSTA, I.; SÁNCHEZ-ESPAÑA, J.; JOHNSON, D. B. (2017). Biologically-induced precipitation of aluminium in synthetic acid mine water. **Minerals Engineering**, v. 106, 79-85. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.028>
- FERGUSON, K. D.; ERICKSON, P. M. (1988). **Pre-mine prediction of acid mine drainage**. In: SOLOMONS, W.; FOSTNER, U. (ed.). Environmental Management of Solid Waste: Dredged Materials and Mine Tailings. Springer-Verlag, Berlim, p.24-43.

FORTIN, D.; DAVIS, B.; SOUTHAM, G.; BEVERIDGE, T. J. (1995). Biogeochemical phenomena induced by bacteria within sulfidic mine tailings. **Journal of Industrial Microbiology**, v. 14, 178-185. <https://doi.org/10.1007/BF01569901>

GONZÁLEZ, D.; LIU, Y.; GOMEZ, D. V.; SOUTHAM, G.; HEDRICH, S.; GALLEGUILLOS, P.; COLIPAI, C.; NANCUCHEO, I. (2019). Performance of a sulfidogenic bioreactor inoculated with indigenous acidic communities for treating an extremely acidic mine water. **Minerals Engineering**, v. 131, 370-375. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.011>

HAN, L.; LI, J.; XUE, Q.; CHEN, Z.; ZHOU, Y.; POON, C. S. (2020). Bacterial-induced mineralization (BIM) for soil solidification and heavy metal stabilization: A critical review. **Science of the Total Environment** v.746, 140967, 17p.

HEDRICH, S.; JOHNSON, D. B. (2014). Remediation and selective recovery of metals from acidic mine waters using novel modular bioreactors. **Environmental Science & Technology**, <https://doi.org/10.1021/es5030367>

HWANG, S. K.; JHO, E. H. (2018). Heavy metal and sulfate removal from sulfate-rich synthetic mine drainages using sulfate reducing bacteria. **Science of the Total Environment**, V. 635, 1308–1316. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.231>

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO – IBRAM. **Mineração em números** (1º semestre de 2023). p1-3. Disponível em: <https://ibram.org.br/publicacoes/?txtSearch=&checkbox-section%5B%5D=1236>. Acesso em: 10 de novembro de 2023.

JIAO, Y.; ZHANG, C.; SU, P.; TANG, Y.; HUANG, Z.; MA, T. (2023). A review of acid mine drainage: Formation mechanism, treatment technology, typical engineering cases and resource utilization. **Process Safety and Environmental Protection**. v.170, p.1240-1260. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.12.083>

JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. **Science of the Total Environment**, V. 338, 3– 14. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>

KIRAN, M. G.; PAKSHIRAJAN, K.; DAS, G. (2017). An overview of sulfidogenic biological reactors for the simultaneous treatment of sulfate and heavy metal rich wastewater, **Chemical Engineering Science** V. 158, 606–620. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2016.11.002>

KUANG, X.; PENG, L.; CHEN, S.; PENG, C.; SONG, H. (2023) Immobilization of metal(loid)s from acid mine drainage by biological soil crusts through biomineralization. **Journal of Hazardous Minerals**, v. 443, 130314, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130314>

LE PAPE, P.; BATTAGLIA-BRUNET, F.; PARMENTIER, M.; JOULIAN, C.; GASSAUD, C.; FERNANDEZ-ROJO, L.; GUIGNER, J.; IKOGOU, M.; STETTEN, L.; OLIVI, L.; CASIOT, C.; MORIN, G. (2017). Complete removal of arsenic and zinc from a heavily contaminated acid mine drainage via an indigenous SRB consortium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, 764-772. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.060>

LEHMANN, J; JOSEPH, S. (2009). **Biochar for Environmental Management: An Introduction**. In: LEHMANN, J; JOSEPH, S. Biochar for Environmental management: Science and Technology. London: Earthscan, 2009. p1-9.

- LI, M.; YAO, J.; WANG, Y.; SUNAHARA, G.; DURAN, R.; LIU, J.; LIU, B.; LIU, H.; LI, H.; PANG, W.; CAO, Y. (2024) Contrasting response strategies of sulfate-reducing bacteria in a microbial consortium to As³⁺ stress under anaerobic and aerobic environments. **Journal of Hazardous Materials**, Volume 465, 2024, 133052. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.133052>.
- MANSIDI, V.; FOTEINIS, S.; RENFORTH, P.; NDIRITU, J.; MAREE, J. P.; TEKERE, M.; CHATZISYMEON, E. (2022). Challenges and avenues for acid mine drainage treatment, and valorisation in circular economy: A review. **Beneficiation, Ecological Engineering**, v.183, 106740. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2022.106740>
- MATOS, L. P.; COSTA, P. F.; MOREIRA, M.; GOMES, P. C. S.; SILVA, S. Q.; GURGEL, L. V. A.; TEIXEIRA, M. C. (2018). Simultaneous removal of sulfate and arsenic using immobilized non-traditional SRB mixed culture and alternative low-cost carbon sources. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, 1630-1641. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.035>
- MECHI, A.; SANCHEZ, D. L. (2010). Impactos ambientais da mineração no Estado de São Paulo. **Estudos Avançados** v. 24, n. 68, p.209-220.
- MELLO, J. W. V.; DUARTE, H. A.; LADEIRA, A. C. Q. (2014). Origem e Controle do Fenômeno Drenagem Ácida de Mina. **Cadernos Técnicos de Química Nova na Escola**, n.8, p.24-29.
- MOHER, D., LIBERATI, A., TETZLAFF, J., ALTMAN, D. G., and the PRISMA Group (2009). Reprint - Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analyses: The PRISMA Statement, **PLOS Medicine** v.89, n.9, p.873–880. <https://doi.org/10.1093/ptj/89.9.873>.
- NAIDU, G.; RYU, S.; THIRUVENKATACHARI, R.; CHOI, Y.; JEONG, S.; VIGNESWARAN, S. (2019). A critical review on remediation, reuse, and resource recovery from acid mine drainage. **Environmental Pollution**, V. 247, 1110e1124. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.085>
- NANCUCHEO, I.; JOHNSON, D. B. (2012). Selective removal of transition metals from acidic mine waters by novel consortia of acidophilic sulfidogenic bacteria. **Microbial Biotechnology**, V. 5, N. 1, P. 34–44. <https://doi.org/10.1111/j.1751-7915.2011.00285.x>
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA (1994). Technical Document. **Acid Mine Drainage Prediction**. EPA530-R-94-036. Washington. 48p.
- WANG, D.; BI, C.; JIANG, Y.; XIE, H.; MAO, Y.; MIAO, X. (2023). Sulfate-reducing activated sludge for immobilization of cadmium in acid mine drainage by mineralization. **Huagong Jinzhan/Chemical Industry and Engineering Progress**, v. 42, n. 10, 5509 – 5519. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2022-2222>
- WANG, J.; LI, S.; CHEN, T.; ZHANG, H.; ZHANG, H.; ZHANG, N.; YUE, Z. (2012). Effects of heavy metals on the performance of anaerobic sulfidogenic reactor using rape straw as carbon source. **Environmental Earth Sciences**, v. 67, 2161-2167. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1657-4>
- WU, Z.; FIRMIN, K. A.; CHENG, M.; WU, H.; SI, Y. (2022). Biochar enhanced Cd and Pb immobilization by sulfate-reducing bacterium isolated from acid mine drainage environment.

Journal of Cleaner Production, v. 366, 132823.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132823>

ZHOU, L.; DONG, F.; LIU, J.; HUDSON-EDWARDS. (2017). Coupling effect of Fe³⁺(aq) and biological, nano-sized FeS-coated limestone on the removal of redox-sensitive contaminants (As, Sb and Cr): Implications for in situ passive treatment of acid mine drainage. **Applied Geochemistry**, v. 80, 102-111. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.03.005>

ZINCK, J.; GRIFFITH, W. (2013). **Review of Mine Drainage Treatment and Sludge Management Operations**. Report 3.43.1, Mining Association of Canada, 101 p.