
BACTÉRIA REDUTORA DE SULFATO: BIOPROCESSOS E MEDIDAS DE CONTROLE

Erisvaldo Bitencourt de Jesus

Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Rua Aristides Novais, n. 2, Salvador, Bahia, CEP: 40210-640 (ebjesus@ufba.br).

RESUMO

As bactérias do ciclo do enxofre, em particular as redutoras de sulfato (BRS), são de enorme importância do ponto de vista industrial e ambiental. Embora esses microrganismos sejam reconhecidos como os causadores da geração de gás sulfídrico nos reservatórios de petróleo, suas potencialidades podem ser utilizadas no tratamento de diversos efluentes. Este trabalho apresenta um levantamento das patentes existentes de bioprocessos envolvendo as Bactérias Redutoras de Sulfato com o intuito de avaliar as potencialidades de sua utilização e os mecanismos existentes para o seu controle. O número de patentes depositadas com o tema tem crescido nos últimos anos e este aumento ocorre, predominantemente, em função de pesquisas realizadas por empresas Norte-Americanas. O Brasil não possui nenhuma patente depositada com o tema pesquisado.

Palavra-chave: bactéria redutora de sulfato, bioprocessos.

ABSTRACT

Bacteria of sulfur cycle, sulfate-reducing in special (BRS), are quite relevant, have a wide importance from industrial and environmental point of view. Although these microorganisms are known as responsible for the generation of sulfide gas in petroleum reservoirs, their potential can be use in several effluents treatment. This article shows a survey of existing patents of bioprocess involving sulfate-reducing bacteria aiming of evaluate all potentials of its utilization and the existing control mechanisms. The number of filled patents has increase over the past years due mainly to North American companies researched. Brazil has no patents at this topic.

Keywords: sulfate-reducing bacteria, bioprocess.

Área tecnológica: Biotecnologia, Tratamento de efluentes e áreas impactadas e água.

INTRODUÇÃO

As bactérias do ciclo do enxofre, em particular as redutoras de sulfato (BRS), são de enorme importância do ponto de vista industrial e ambiental. Embora a produção biogênica de H₂S por bactérias redutoras de sulfato produzam graves problemas ambientais para a indústria do petróleo e para o setor da agricultura, quando usadas em biorreatores controlados e devidamente concebidos, as BRS podem desempenhar um papel fundamental, por exemplo, no tratamento da drenagem ácida de mina, que é um grande desafio ambiental enfrentado pela indústria da mineração (TANG *et al.*, 2009).

A indústria de petróleo mundial enfrenta problemas associados com a presença de gás sulfídrico nos reservatórios, contaminação de zonas impactadas por suas atividades e baixa taxa de recuperação de petróleo. As propriedades corrosivas do gás sulfídrico afetam os sistemas de produção, transporte e armazenamento de óleos, além de reduzirem a qualidade do petróleo produzido com a consequente diminuição do conteúdo de hidrocarbonetos, aumento da densidade do óleo, teor de enxofre, acidez e viscosidade (LE MOS *et al.*, 2001; NEMATI, 2003). Além disso, a alta toxicidade do gás sulfídrico representa riscos elevados à saúde dos trabalhadores e das populações além de prejuízos significativos ao meio ambiente das áreas circunvizinhas.

Outros setores industriais enfrentam problemas relacionados com a corrosão. O fenômeno da corrosão é intensificado através da atuação de bactérias redutoras de sulfato que é denominada de interferência microbiana na corrosão (*microbially-influenced corrosion*) ou biocorrosão. A presença de biofilmes na superfície das estruturas muitas vezes resulta na deterioração do substrato da colonização. No caso de materiais metálicos, as alterações indesejáveis em suas propriedades resultam na perda de material, chegando a comprometer sua funcionalidade (BEECH; SUNNER, 2007).

Várias atividades industriais que utilizam a água no processo apresentam potencial para geração de efluentes com elevadas concentrações de íons sulfatos e/ou metais pesados. Estas incluem as indústrias de papel e celulose, mineração e transformação mineral, produção de explosivos, lavagem de gases de combustão, processamento de alimentos e indústrias petroquímicas. As bactérias redutoras de sulfato podem ser utilizadas no tratamento destes efluentes.

No caso de efluentes de processamento mineral, quando há geração da drenagem ácida de minas, as bactérias redutoras de sulfato podem ser utilizadas em biorreatores para o tratamento e recuperação dos metais dissolvidos no efluente na forma de sulfeto.

O presente trabalho refere-se a um levantamento das patentes existentes de bioprocessos envolvendo as Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) com o intuito de analisar as potencialidades de sua utilização e os mecanismos existentes para o seu controle e verificar áreas promissoras para a pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias.

METODOLOGIA

Os dados apresentados neste trabalho foram prospectados a partir do Banco Europeu de Patentes (Espacenet®) entre setembro e outubro de 2010. Inicialmente as buscas foram realizadas utilizando palavras-chave com objetivo de encontrar os principais grupos relacionados com o tema. As palavras-chave utilizadas foram “*sulphate reducing bactéria*”, “*sulfate reducing bacteria*”, “*acid*

mine drainage”, “*corrosion*”, “*biocide*” e “*Preventing hydrogen sulfide*”. Após a determinação dos principais grupos, os códigos foram combinados com as palavras-chave (*sulphate reducing bacteria* or *sulfate reducing bacteria*) presentes no resumo ou no título, de modo a excluir os registros repetidos.

Foram encontradas 246 patentes relacionadas. Após criteriosa análise, foram selecionadas 136 patentes que foram submetidas aos tratamentos estatísticos apresentados. Em virtude da característica da prospecção, que objetivou o levantamento dos bioprocessos envolvendo as BRS e os mecanismos de controle existentes, não foi possível utilizar um único código ou poucos códigos para delinear as buscas.

A Tabela 1 apresenta o mapa de buscas por códigos e palavras chaves.

Tabela 1: Metodologia empregada para a pesquisa por códigos e palavras chave.

C02F3	C02F1	C09K8	C02F11	C23F11	C12P3	B09C1	E21B43	E21B41	A01N	Sulfate* reducing* bacteria* Or Sulphate* reducing* bacteria*	EP
X											>100.000
	X										>100.000
		X									36.444
			X								13.214
				X							17.592
					X						1.386
						X					10.978
							X				48.673
								X			10.601
									X		>100.000
X										X	90
	X									X	55
		X								X	29
			X							X	3
				X						X	7
					X					X	9
						X				X	10
							X			X	6
								X		X	5
									X	X	32

Fonte: Autoria própria, 2012.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta a evolução anual do número de patentes depositadas a partir de 1959 até outubro de 2010.

Entre as décadas de 60 a meados da década de 70 o número de patentes depositadas relacionado aos bioprocessos e medidas de controle das bactérias reductoras de sulfato (BRS) foi bastante reduzido e

esporádico. As patentes depositadas neste período tratavam, majoritariamente, de produtos e processos para o controle das BRS causadoras de odores em efluentes nos sistemas de esgotos.

A partir da década de 80 o número de patentes depositadas aumentou significativamente de modo que nos anos seguintes pelo menos uma patente, envolvendo as BRS, foi depositada. Dois fatores são motivadores deste aumento, o primeiro está relacionado com a confirmação dos prejuízos associados à presença desses microorganismos nos reservatórios de petróleo, e o segundo, a difusão do conhecimento das potencialidades das BRS para o tratamento de diversos efluentes.

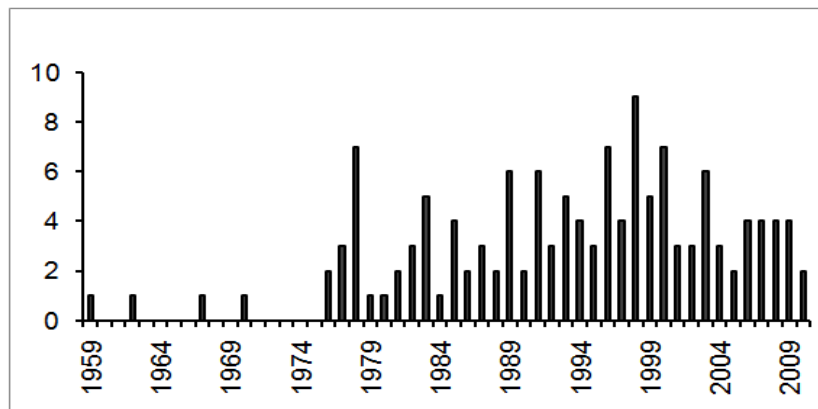


Figura 1: Evolução anual do número de depósitos de patentes por ano de publicação. Fonte: Autoria própria, 2012.

Na Figura 2 é apresentado um diagrama que mostra a quantidade relativa dos detentores de patentes. Neste diagrama é verificado que 89% das patentes foram depositadas por empresas e apenas 9% por institutos de pesquisas e universidades. As pesquisas nas áreas biotecnológicas demandam grande quantidade de recursos, de modo que as empresas privadas, com linha de atuação bem definida, se mantêm a frente nas pesquisas nessas áreas. Muitas vezes as empresas financiam projetos junto às universidades e institutos de pesquisas e recebem em contrapartida uma tecnologia ou base tecnológica aplicável.

Na Figura 3 são apresentados os resultados que relacionam o número de patentes por país de origem do depositante. Nesta figura é identificada a predominante participação dos Estados Unidos no depósito de patentes na área biotecnológica envolvendo as BRS. Este país é responsável por mais de 50% dos depósitos de patentes seguido pela Alemanha e pelo Reino Unido. O único país da América do Sul que participa do grupo de países depositantes de patentes é o Chile. Nenhuma patente apropriada pelo Brasil foi encontrada envolvendo o tema estudado. Na Figura 4 é apresentado o número de patentes por depositantes. Este gráfico mostra apenas os depositantes com um mínimo de duas patentes aplicadas. Nesta figura é verificada, mais uma vez, a grande participação dos Estados Unidos, que é o país com o maior número individual de depositantes, o que se reflete no número total de patentes depositadas. Destaca-se também a importante participação da Holanda que apresenta o segundo maior número individual de depositantes com mais de duas patentes, apesar da Alemanha apresentar maior número de patentes apropriadas do que a Holanda (Figura 3).

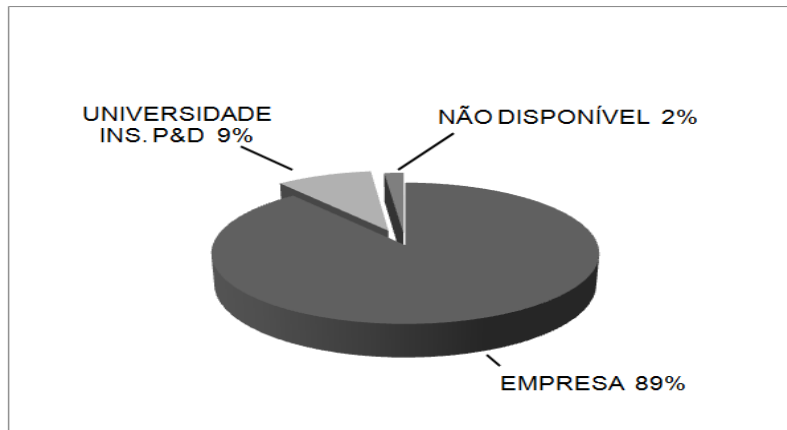


Figura 2: Distribuição percentual dos detentores de patentes relacionadas à tecnologia pesquisada. Fonte: Autoria própria, 2012.

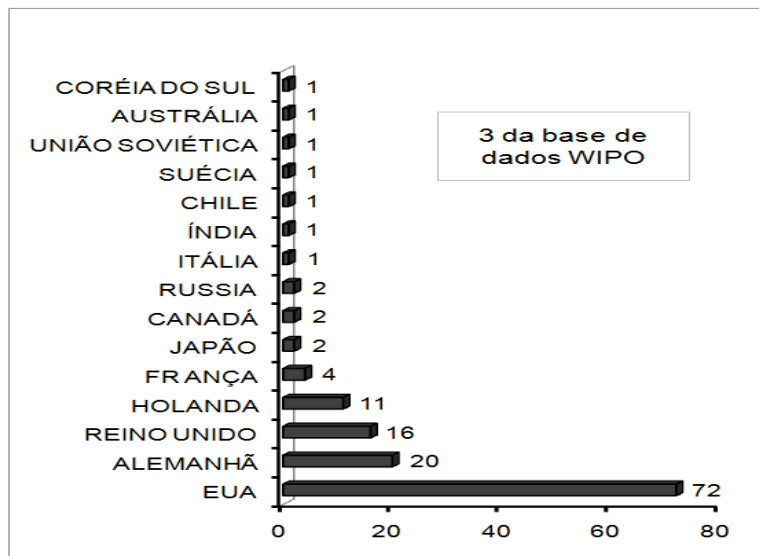


Figura 3: Distribuição do número de patentes depositadas por país de 1959 a 2009. Fonte: Autoria própria, 2012.

Na Figura 5 são apresentados os resultados que relacionam o número de patentes por inventor. Este gráfico apresenta o número total de patentes que cada inventor está relacionado como autor, independente do grau de participação. Ressalta-se que este gráfico mostra apenas os nomes dos inventores com número de patentes depositada maior ou igual a três. O inventor com o maior número de patentes depositado no tema pesquisado é de nacionalidade holandesa seguido por um norte-americano.

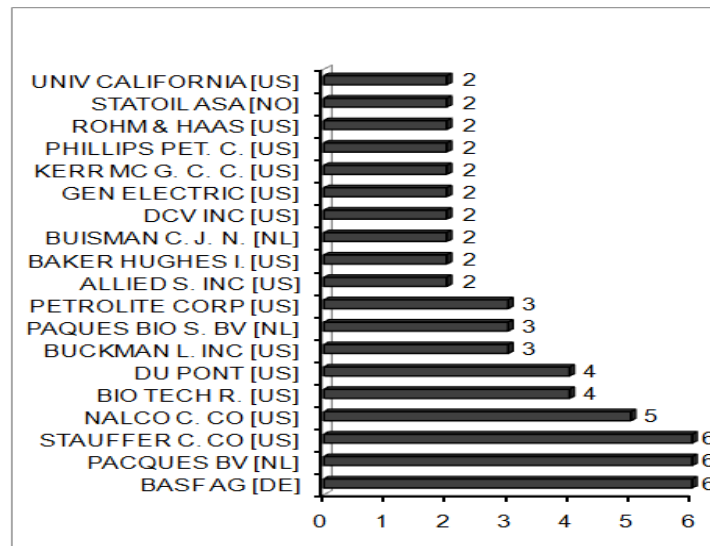


Figura 4: Distribuição do número de patentes por depositantes de 1959 a 2009. Fonte: Autoria própria, 2012.

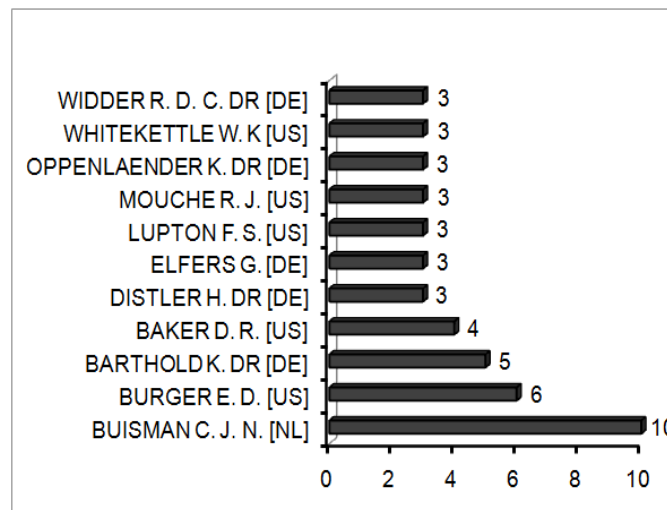


Figura 5: Distribuição do número de patentes por inventor de 1959 a 2009. Fonte: Autoria própria, 2012.

Na Tabela 2 são apresentados os códigos dos principais grupos e sua descrição, de acordo com a Classificação Europeia de Patentes. Nesta classificação as patentes podem estar relacionadas com mais de um código e neste trabalho o tratamento estatístico levou em consideração todos os códigos relacionados às patentes.

Tabela 2: Principais campos tecnológicos envolvendo as Bactérias Redutoras de Sulfato.

Grupo	Descrição do Grupo
C02F3	Tratamento biológico de águas, águas residuais, ou de esgotos.
C02F1	Tratamento de águas, águas residuais, ou de esgotos.
C09K8	Composições para perfuração de orifícios ou poços; Composições para o tratamento de orifícios ou poços, por exemplo, para as operações de acabamento ou de reparação.
B09C1	Recuperação de solo contaminado.
A01N35	Biocidas, repelentes ou atrativos de pragas ou reguladores do crescimento de plantas contendo compostos orgânicos contendo um átomo de carbono, tendo duas ligações a heteroátomos com no máximo uma ligação a halogênio, por exemplo, radical aldeído.
C01B17	Enxofre e seus compostos.
B01D53	Separação de gases ou vapores; Recuperação de vapores de solventes voláteis a partir dos gases; Purificação química ou biológica de gases de exaustão.
C12P3	Preparação de elementos ou de compostos inorgânicos exceto dióxido de carbono.
C23F11	Inibição da corrosão de materiais metálicos por aplicação de inibidores a superfícies sujeitas à corrosão ou por adição de inibidores ou agente corrosivo.

Fonte: Autoria própria, 2012.

A Figura 6 apresenta os resultados que relacionam o número de patentes por códigos dos grupos. Deste gráfico é observado que a grande maioria das patentes depositadas envolvendo as BRS está relacionada aos bioprocessos de tratamento de efluente. Os códigos C02F3 e C02F1 são os que representam o tratamento de águas, águas residuais, ou de esgoto, e agrupam 100 e 48 patentes, respectivamente.

A Figura 7 apresenta a distribuição do número de patentes por área de aplicação. As áreas de aplicação foram definidas após a leitura dos resumos das patentes, e em alguns casos após a leitura na íntegra das mesmas, e confrontadas com a descrição dos grupos associados. Algumas patentes foram classificadas em mais de uma área de aplicação. Sete principais áreas de aplicação foram identificadas: produção de hidrogênio (H_2); recuperação microbiológica avançada de petróleo – *MEOR*; recuperação seletiva de metais; descontaminação de solos; descontaminação de aquíferos; tratamento de efluente e controle da geração de H_2S . As áreas de aplicação que mais apresentaram patentes foram à área de controle da geração de H_2S e a área de tratamento de efluente que estão relacionadas com os cinco principais códigos apresentados na Figura 6, C02F3, C02F1, C09K8, B09C1 e A01N35.

Duas patentes foram classificadas na área de produção de hidrogênio. Essas patentes apresentam tecnologias para a produção de H_2 a partir da oxidação de metano pelas BRS. Três patentes foram classificadas na área da *MEOR*, no entanto essas patentes também foram associadas à outra área de aplicação. Essas patentes apresentam tecnologias para o controle da produção de gás sulfídrico e

aumento da recuperação de petróleo nos reservatórios a partir da redução da tensão interfacial óleo rocha e diminuição da viscosidade do óleo.

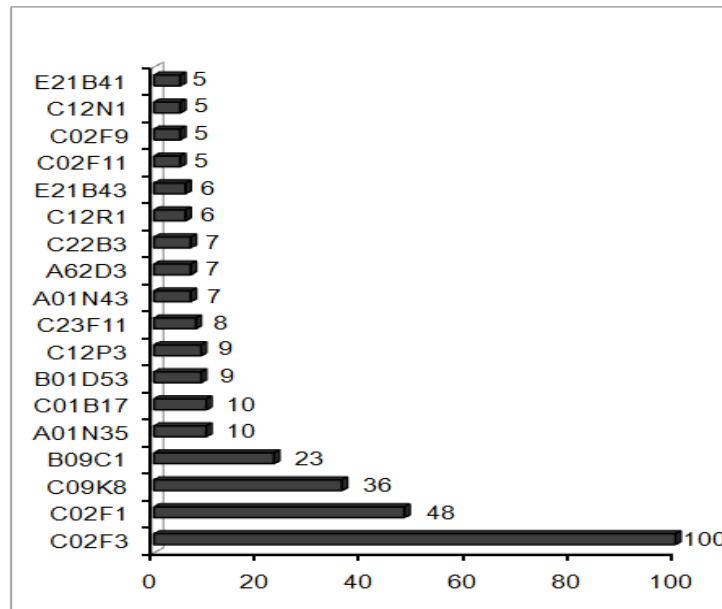


Figura 6: Distribuição do número de patentes para os principais códigos (grupo) de 1959 a 2009. Fonte: Autoria própria, 2012.

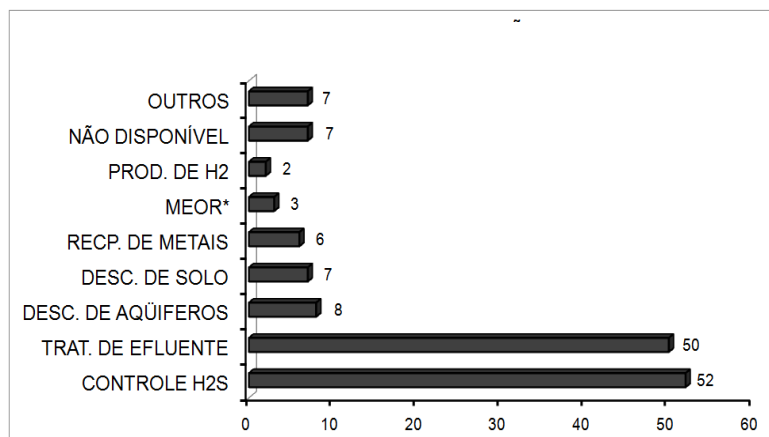


Figura 7: Distribuição do número de patentes por área de aplicação de 1959 a 2009. Fonte: Autoria própria, 2012.

Foram encontradas patentes que tratam da utilização das BRS para a recuperação seletiva de metais a partir de efluentes indústrias. De modo geral, as BRS são utilizadas em biorreatores que são alimentados por um fluxo de efluente, dotado de íons sulfatos e metálicos. Nesses processos as BRS atuam na transformação de sulfato em sulfeto que interage com os metais e precipitam na forma de sulfetos metálicos.

As patentes que tratam da descontaminação de solos estão relacionadas com solos contaminação com petróleo e seus derivados e utilizam a capacidade apresentada pelas BRS de degradação os compostos orgânicos.

As patentes relacionadas à descontaminação de aquíferos utilizam a capacidade das BRS para a remoção de metais pesados sob a forma de sulfetos e também para a remoção de compostos orgânicos solúveis nas águas.

Uma grande quantidade de patentes foi encontrada na área de tratamento de efluente. Essas patentes apresentam a utilização das BRS associado a processos físico-químicos onde os microorganismos atuam na remoção de metais e degradação de matéria orgânica.

As patentes relacionadas ao controle de H_2S foram subdivididas em três grupos, biológicos, inorgânicos e orgânicos, de acordo com a natureza das substâncias ativas e a utilização de microorganismos no processo. A Figura 8 apresenta a distribuição do número de patentes associadas aos subgrupos. Nesta figura é verificado que a maioria das patentes depositadas na área de aplicação faz uso de substâncias orgânicas com a finalidade de eliminar as BRS. As patentes relacionadas a processos biológicos utilizam mecanismos de bioestimulação (injeção de nutrientes) de microorganismos benéficos e injeção de microorganismos para competir com as BRS existentes. As patentes classificadas no grupo de substâncias inorgânicas utilizam nitrito, nitrato e molibdatos ou combinações entre eles para inibir a ação das BRS.

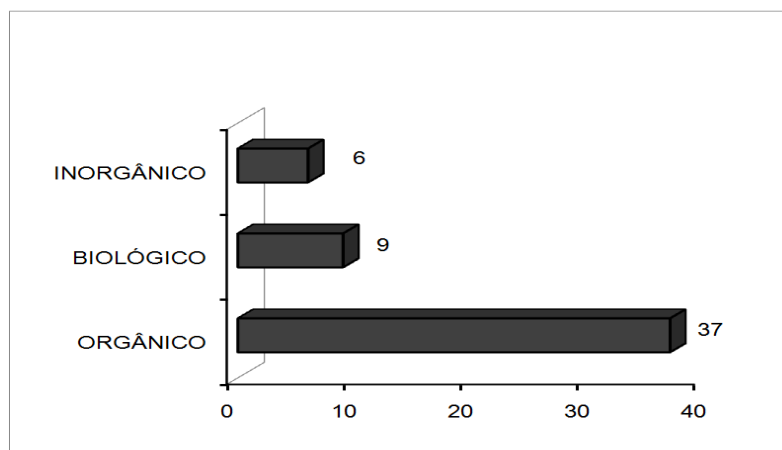


Figura 8: Distribuição do número de patentes por área de aplicação de 1959 a 2009. Fonte: Autoria própria, 2012.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados encontrados para a prospecção tecnológica das patentes depositadas no Banco Europeu de Patentes foi verificada a grande força dos Estados Unidos no desenvolvimento e apropriação de tecnologias no tema investigado. De acordo com os dados levantados, os Estados Unidos é o país com o maior número de patentes depositadas, maior número de depositantes e números de inventores. A Alemanha, Reino Unido e Holanda são os segundo, terceiro e quarto países com maior número de patentes depositados, respectivamente. A Holanda é o país que apresenta o inventor com maior atuação em desenvolvimento de tecnologias relacionado ao tema investigado com 10 patentes depositadas.

Foram identificadas as potencialidades da utilização das Bactérias Redutoras de Sulfato em bioprocessos de maneira individual e associado a processos físico-químicos. Foram identificadas potencialidades de aplicações em diversas áreas como: tratamento de efluentes industriais e residenciais, tratamento de efluente com recuperação seletiva de metais, descontaminação de aquíferos e solos, produção de hidrogênio e na recuperação microbiológica avançada de petróleo - *MEOR*. Nas buscas foram identificadas patentes que tratam de técnicas para o controle da biosulfetogênese, responsável pela corrosão de materiais metálicos, geração de gás sulfídrico e perda da qualidade do óleo, baseado na eliminação das bactérias ou na inibição da atividade destas.

A prospecção realizada indicou que não é grande o número de patentes depositadas nas áreas de bioprocessos que exploram as capacidades das Bactérias Redutoras de Sulfato e na área de controle. A pesar do número de patentes depositadas com o tema está aumentando nos últimos anos o Brasil não possui nenhum registro de patentes no tema pesquisado.

PERSPECTIVAS

Os resultados da prospecção mostram que as bactérias redutoras de sulfato (BRS) é assunto de interesse de diversas áreas tecnológicas. Sua presença nos reservatórios de petróleo, dutos e tanques de armazenamentos causam grandes transtornos ambientais e econômicos. Situação análoga é observada no setor sanitário, onde a presença destas bactérias causa, principalmente, a corrosão de estruturas e a liberação de odores (gás sulfídrico). As potencialidades das BRS são utilizadas para: o tratamento de efluentes com elevadas concentrações de sulfatos, compostos orgânicos e metais pesados além da descontaminação de aquíferos e solos. Processos envolvendo as BRS para a recuperação seletiva de metais também foram encontrados. A pesar da importância, poucas patentes em bioprocessos envolvendo as BRS foram depositadas ao longo das últimas cinco décadas.

A necessidade de desenvolvimento de processos de baixo custo e de reduzido impacto ambiental corrobora a necessidade de desenvolvimento de novas pesquisas e patentes na área de bioprocessos envolvendo as BRS e medidas de controle.

REFERÊNCIAS

BEECH, I. B.; SUNNER, J. A. Sulphate-reducing bacteria and their role in corrosion of ferrous materials. In: BARTON, L. L.; HAMILTON, W. A. (Eds.). **Sulphate-reducing Bacteria: environmental and engineered systems**. New York: Cambridge, p. 459 – 482, 2007.

European Patent Office – EPO: banco de dados de patentes. Disponível em: <<http://ep.espacenet.com/>> Acessado em: 09 de set. a 10 de out. de 2010.

Instituto Nacional de Propriedade Industrial – INPI. Disponível em: <<http://www.inpi.gov.br/>> Acessado em: 09 de set. a 10 de out. de 2010.

LEMOS, R. S.; GOMES, C. M.; SANTANA, M.; LEGALL, J.; XAVIER, A. V.; TEIXEIRA, M. The strict anaerobe *Desulfovibrio gigas* contains a membrane-bound oxygen-reducing respiratory chain. **FEBS Letters**, v. 496, p. 40 – 43, 2001.

NEMATI, M. Nitrite reductase activity of sulphate-reducing bacteria prevents their inhibition by nitrate-reducing, sulphide-oxidizing bacteria. **Environ Microbiol**, v. 5, p. 607 – 624, 2003.

TANG, K.; BASKARAN, V.; NEMATI, M. Bacteria of the sulphur cycle: an overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries. **Biochemical Engineering Journal**, v. 44, p. 73 – 94, 2009.