

XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

EFEITO DO TEMPO DE DETENÇÃO HIDRÁULICA E DA RELAÇÃO DQO/SO₄²⁻ NA BIORREMEDIAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS EM REATOR ANAERÓBIO DE MANTA DE LODO

Rafael Marçal Ferraz⁽¹⁾; Mirabelle Perossi Cunha⁽²⁾; Renata Piacentini Rodriguez⁽³⁾

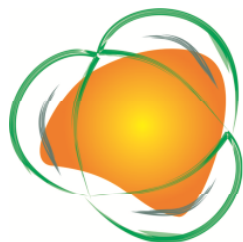
⁽¹⁾Estudante; Instituto de Ciência e Tecnologia; Universidade Federal de Alfenas; Poços de Caldas/MG; rafaelferraz123@yahoo.com.br; ⁽²⁾Estudante; Instituto de Ciência e Tecnologia; Universidade Federal de Alfenas; Poços de Caldas/MG; mirabelle.cunha@gmail.com; ⁽³⁾Professora/Pesquisadora; Instituto de Ciência e Tecnologia; Universidade Federal de Alfenas; Poços de Caldas/MG; renataprodriquez@gmail.com.

Eixo Temático: Gerenciamento de Resíduos Sólidos e Líquidos

RESUMO – A drenagem ácida de mina (DAM) é um efluente oriundo das indústrias de mineração que possui como características majoritárias altas concentrações de sulfato, baixo pH e presença de concentrações significativas de metais pesados. Uma vez em contato com corpos d'água, pode causar danos severos à vida aquática e até à saúde de pessoas que consumirem dessa água contaminada. Uma das formas de tratamento desse efluente é através do tratamento biológico por bactérias anaeróbias, mais precisamente, bactérias redutoras de sulfato (BRS). O presente trabalho avaliou a remoção de sulfato, DQO e ferro e a variação do pH efluente, em função do tempo de detenção hidráulico (TDH) e da relação DQO/SO₄²⁻ de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB). Totalizando um tempo de operação de mais de 331 dias, operando em quatro diferentes fases, obteve-se uma remoção média da ordem de 80% de sulfato, observada na primeira fase. Enquanto que a remoção média de DQO foi de aproximadamente 89%, observada na fase IV. Em todas as fases de operação, a remoção de ferro foi maior que 90% e o pH efluente sempre esteve acima de 6,0. Notou-se que a influência da relação DQO/SO₄²⁻ no sistema foi muito maior que o TDH, uma vez que a diminuição da primeira afetou o sistema como um todo, que não possuía apenas BRS, mas também bactérias fermentativas e arqueas metanogênicas. Isso acarretou em uma redução na remoção de sulfato.

Palavras-chave: conversão biológica de sulfato. UASB. Bactérias redutoras de sulfato. DAM.

ABSTRACT – Acid Mine Drainage (AMD) is an effluent originating from mining industry, which has high sulfate concentrations, low pH and significant heavy metal concentrations. Once in contact with water bodies, it can cause severe damage to the environment. A successful way to treat this effluent is through biological treatment with anaerobic bacteria; more precisely sulfate reducing bacteria (SRB). This study evaluated the sulfate removal, iron removal, organic matter removal and effluent pH using an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) changing the COD/SO₄²⁻ ratio and the hydraulic retention time (HRT). Operating for more than 331 days in four different



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

phases, the maximum removal average of sulfate was more than 80% (phase I) and the maximum removal average of COD was more than 89% (phase IV). The average of iron removal was more than 90% in all phases, while pH was always above 6,0. The influence of DQO/SO₄²⁻ have so much more influence in the results compared to the HRT. That is because the whole system was not only compounded by SRB, it also had fermentative bacteria and methanogenic archaea. The result was a significant reduction in sulfate removal indices.

Key words: sulfate biological conversion. UASB. Sulfate reducing bacteria. AMD.

Introdução

A Drenagem Ácida de Mina (DAM) é um efluente gerado pelas indústrias de mineração, considerado um grave problema ambiental. Pode causar morte de vidas aquáticas e até doenças graves nos seres humanos (HOGSDEN; HARDING, 2012). Tem como características principais a elevada carga de sulfato, baixo pH e presença de metais pesados e elementos tóxicos. A DAM pode ser tratada por meio de processos físico-químicos ou biológicos. O primeiro engloba processos de precipitação química seguido de elevação do pH, enquanto o segundo relaciona-se a processos de redução de sulfato na presença de um doador de elétrons. Os processos biológicos apresentam vantagens adicionais, uma vez que além da redução do sulfato existe a possibilidade de recuperação dos metais pesados (BARTON; HAMILTON, 2009).

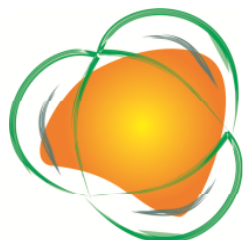
Dessa forma, diversos estudos vêm sendo feitos avaliando-se a eficiência do tratamento biológico em diferentes configurações de reatores, como o reator anaeróbio de manta de lodo (UASB), por exemplo, a fim de avaliar parâmetros como a influência do tempo de detenção hidráulico (TDH) e a relação DQO/SO₄²⁻, entre outros (CUNHA, 2015).

Portanto, o objetivo de tais estudos é averiguar condições que otimizem a redução de sulfato, o consumo de matéria orgânica, a produção de sulfeto e a remoção de metais, de forma que se tenha um tratamento eficaz que esteja dentro dos parâmetros pré-estabelecidos pelos órgãos ambientais responsáveis pela fiscalização.

No presente trabalho, estudou-se o desempenho de um reator UASB no tratamento de DAM sintética com variações na relação DQO/SO₄²⁻ e TDH, com finalidade de verificar o desempenho do reator em relação à remoção de sulfato e matéria orgânica.

Material e Métodos

Utilizou-se um reator UASB de acrílico possuindo (80±1) cm de altura, com raio menor (6±1) cm e raio maior (10±1) cm. O volume total foi de aproximadamente 10l, onde seu volume reacional foi preenchido com 4,5l de volume de lodo granular e aproximadamente 4,5l de DAM sintética. Internamente foi instalado um sistema de separação trifásico para que a coleta dos gases gerados fosse feita através do ponto número 1 representado na Figura 1. Ao longo do comprimento do reator, foram



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

dispostos amostradores (2 a 16) com um espaçamento de (5 ± 1) cm um do outro. A coleta do efluente foi feita através do amostrador 2. O local de entrada do afluente é representado pelo número 17 e sua entrada foi feita através de uma bomba peristáltica da marca Gilson[®]. O tempo total de operação desse sistema foi de 332 dias, sendo que este trabalho corresponde ao período de 17 de abril de 2015 ao dia 16 de março de 2016.

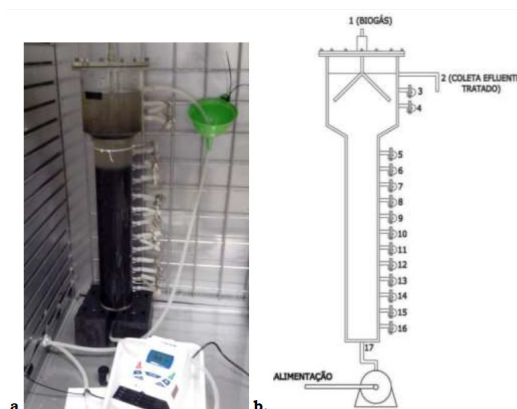


Figura 1 – Reator UASB

a – Reator UASB quando o sistema foi montado

b – Esquema representativo do reator composto pelo sistema de coleta de gases (1), 15 amostradores laterais (2 a 16), e local de entrada do afluente no reator (17).

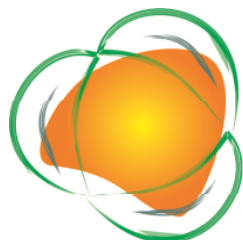
Fonte: Adaptado de CUNHA, 2009.

O inóculo utilizado foi proveniente do reator UASB utilizado na estação de tratamento de abatedouro de aves da Avícola Dacar, na cidade Tietê – SP. O doador de elétrons utilizado foi o etanol, como única fonte de carbono e de energia, visto que no Brasil é uma fonte de baixo custo e fácil acesso. A composição da DAM sintética (Tabela 1) foi baseada em Kaksonen et al. (2004). O pH inicial (afluente) foi ajustado para 4,0 com uma solução de HCl 4M e, só então, foi adicionada a quantidade de etanol definida para cada fase de estudo.

Tabela 1 – Composição da DAM sintética

Constituinte	Concentração (mg l ⁻¹)
MgSO ₄ .7H ₂ O	213
FeSO ₄ .7H ₂ O	496
ZnCl ₂	42
Na ₂ SO ₄	1832
NH ₄ Cl	58
NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	34
CuSO ₄ .5H ₂ O	20

Fonte: Adaptado de KAKSONEN et al., 2004.



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

Foram feitas análises físico-químicas do afluente e do efluente, de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012). Avaliaram-se a quantitativamente a presença de sulfato, DQO e Ferro. A análise de sulfato foi feita por meio do método 4500-SO42- E (turbidimétrico). Para análise da DQO, utilizou-se o método calorimétrico de refluxo fechado -5220 D. Enquanto que para as análises de ferro, o método 3500-Fe B foi utilizado. A análise do pH foi realizada de acordo com o método eletrométrico 4500-H⁺ B.

A operação do reator se deu em 4 fases, denominadas de I a IV. Os detalhes operacionais de cada fase encontram-se na Tabela 2. As mudanças feitas em cada fase resumem-se basicamente em: mudança de TDH de 12 para 14h e relação DQO/SO₄²⁻ de 1,0 para 0,8, e de 0,8 para 0,67.

Tabela 2 – Fases operacionais

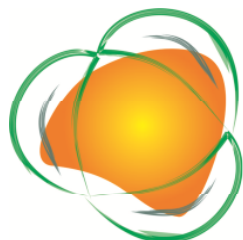
Fase	I	II	III	IV
TDH (h)	12	14	14	14
SO ₄ ²⁻ (mg l ⁻¹)	1500	1500	1500	1500
Etanol (mg l ⁻¹)	1500	1500	1200	1000
Relação DQO/SO ₄ ²⁻	1	1	0,8	0,67
Período de Operação (dia)	1 – 52	53 – 167	168 – 271	272 – 332

Fonte: DO AUTOR.

Resultados e Discussão

Uma das grandes problemáticas dos processos biológicos utilizados para o tratamento de águas residuárias da indústria de mineração é o longo prazo para que a robustez do sistema seja alcançada, principalmente quando se fala de sistemas anaeróbios. Porém, o reator UASB utilizado neste trabalho já estava em operação por mais de 500 dias. Esse tempo de operação conferiu ao reator um alto vigor para reagir rapidamente às mudanças a ele conferidas durante os 332 dias adicionais de operação ininterrupta.

Uma grande vantagem que é também algo particular dos processos que utilizam BRS é a geração de alcalinidade (equação 1) na presença de um doador de elétrons (CH₂O). Uma vez que a acidez da água é removida pela formação de íons HCO₃⁻, junto com a remoção de metais e sulfato (KOLMERT; JOHNSON, 2001). Os valores de pH da saída do reator estiveram acima de 6,0 durante todos os 332 dias de operação. A elevação do pH afluente de 4,0 para 6,0 confirma a ocorrência do processo de redução de sulfato nesse sistema. O pH efluente do reator atingiu valores suficientes para satisfazer as especificações exigidas pelo CONAMA n^o 430/11 para descarte de efluentes em corpos d'água, que exige valores de pH entre 5,0 e 9,0.

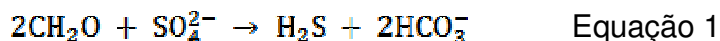


XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016



Em relação à remoção de sulfato (Figura 2), pouco efeito foi observado com a mudança do TDH de 12h para 14h. Os valores médios de sulfato efluente passaram de 260 mg l⁻¹ (Fase 1) para 304 mg l⁻¹ na Fase II. O aumento no TDH foi uma estratégia adotada com o objetivo de elevar a remoção de sulfato, ao permitir maior tempo de contato da biomassa com o substrato. Entretanto, esse efeito não foi significativo em relação a remoção de sulfato. Em relação a redução da relação DQO/SO₄²⁻, a remoção de sulfato observada foi menor nas Fases III e IV. A relação DQO/SO₄²⁻ influencia diretamente o sistema competitivo entre bactérias redutoras de sulfato e arqueias metanogênicas pelo uso do substrato (LENS, et al. 1998). Nas Fases III e IV, buscou-se direcionar o sistema biológico exclusivamente para a remoção de sulfato, com uso total da matéria orgânica na redução do mesmo. Porém, as concentrações médias efluentes de sulfato aumentaram em relação a Fase II, para valores de 426 mg l⁻¹ na Fase III e 408 mg l⁻¹ na Fase IV.

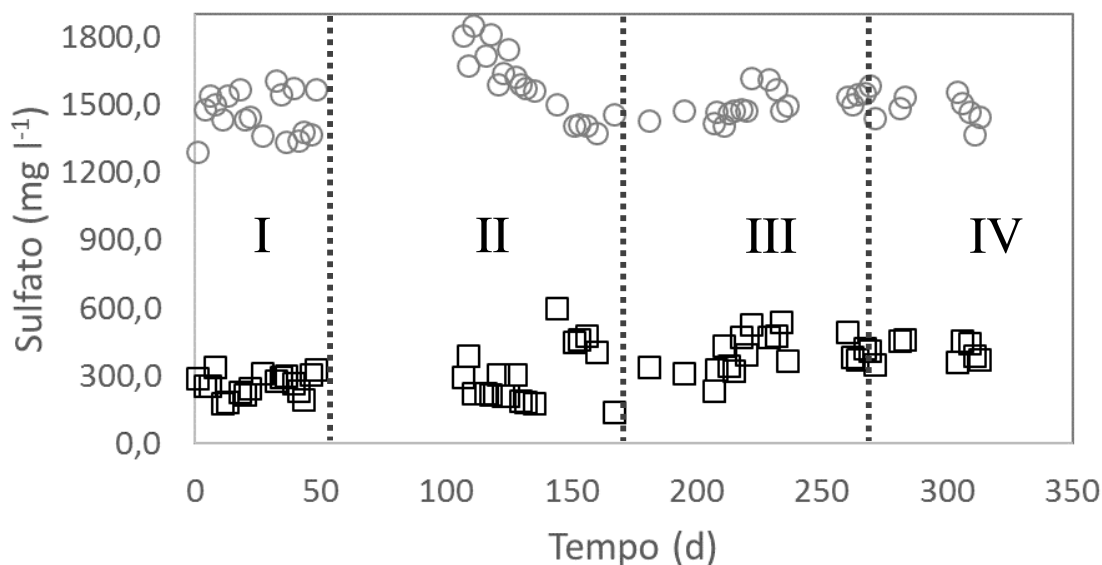
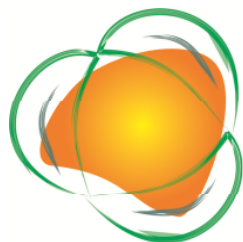


Figura 2 – Remoção de sulfato durante as quatro fases operacionais do reator. Dados: □ Efluente; ○ Afluente.
Fonte: DO AUTOR.

O mesmo comportamento não foi observado para a remoção de DQO (Figura 3), que se manteve constante com a mudança de TDH, porém aumentou significativamente conforme diminuiu-se a relação DQO/SO₄²⁻. Na Fase I, os valores médios de DQO efluente foram 309 mg l⁻¹, reduzindo para 261 mg l⁻¹ na Fase II. O aumento da remoção de DQO em função do aumento do TDH não acompanhado por uma maior remoção de sulfato indica que a DQO adicional removida não foi utilizada



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

para a redução do íon sulfato. Neste caso, com o aumento do tempo reacional (TDH), bactérias fermentativas podem ter encontrado melhores condições para atuar na competição pelo substrato. Entretanto, na Fase III e IV, os valores de DQO efluente caíram para 137 mg l^{-1} e 105 mg l^{-1} , respectivamente.

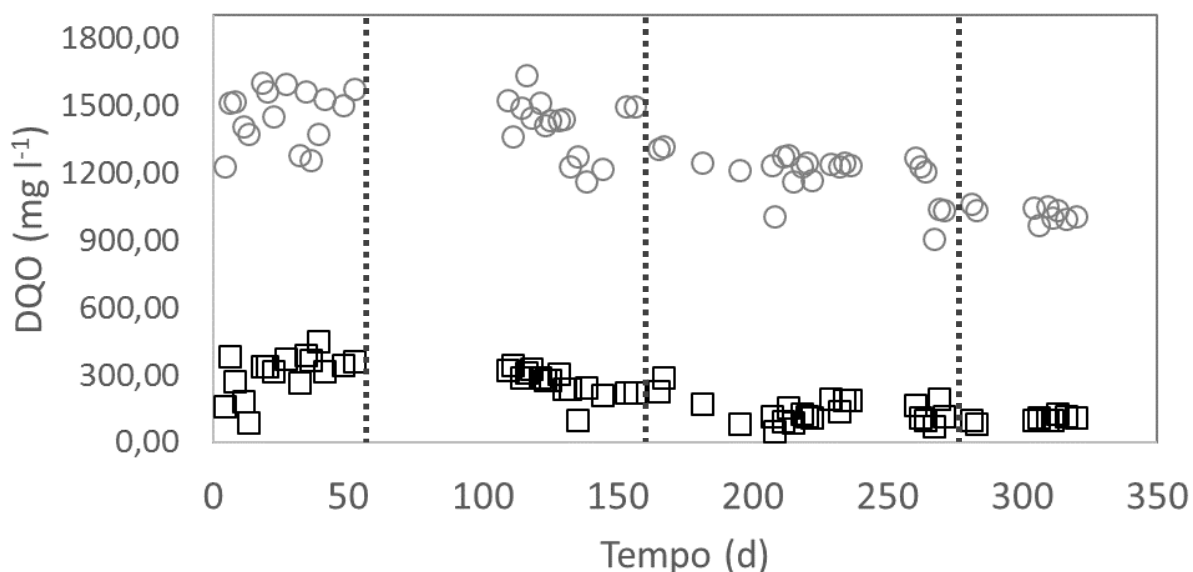
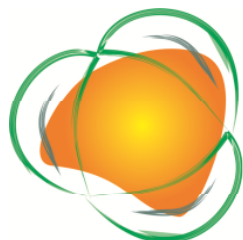


Figura 3 – Remoção de DQO durante as quatro fases operacionais do reator. Dados: □ Efluente; ○ Afluente.
Fonte: DO AUTOR.

As alterações na remoção de sulfato e DQO podem ser melhor visualizadas na Figura 4, onde é possível comparar a porcentagem de sulfato e DQO removida em cada fase. Em relação a mudança de TDH, nenhum dos parâmetros (sulfato e DQO) foi afetado. Entretanto, com a redução da matéria orgânica disponível nas fases III e IV, percebe-se que o sistema se aproximou de 90% de remoção da DQO.

Nesse caso, com a diminuição do aporte de doadores de elétrons, espera-se maior consumo do mesmo, visto que toda a biomassa existente no reator dependia desta fonte de energia. Nas fases I e II, a DQO residual observada, provavelmente, era resultado do acúmulo de intermediários metabólicos, principalmente, acetato. Como o inóculo presente no reator constitui-se de uma comunidade microbiana heterogênea, existe competição pela utilização da matéria orgânica, tanto por BRS, como por bactérias fermentativas e arqueias metanogênicas. Na presença de menor aporte de matéria orgânica, é natural que a biomassa busque uma utilização mais eficiente deste doador de elétron. O aumento da relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ faz com que a metanogênese prevaleça sobre a sulfotogênese. Porém, o predomínio de BRS pode ser favorecido quando se utiliza a relação menor ou igual a 2,0 (ISA et al, 1986), (LENS, et al. 1998).



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

Barbosa (2009) também observou uma elevada eficiência na remoção de sulfato quando utilizou a relação DQO/SO₄²⁻ igual a 2,0.

Sendo a competição existente, com a redução do etanol nas fases III e IV, existe menor fluxo de elétrons destinado a redução do sulfato. Isso reflete-se na redução de sulfato para cerca de 70% na fase III e cerca de 60% na fase IV.

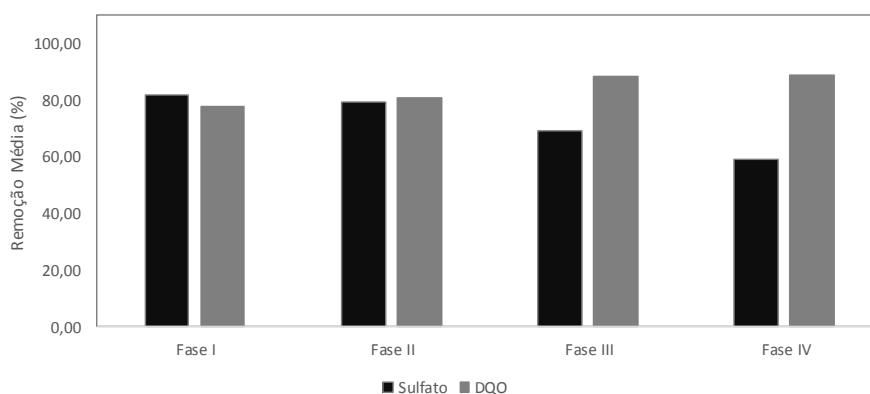


Figura 4 – Remoções médias de sulfato e DQO em função das 4 diferentes fases estudadas.
Fonte: DO AUTOR.

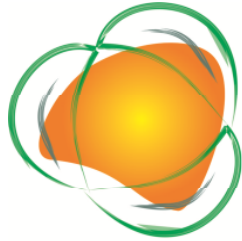
A remoção de ferro manteve-se praticamente inalterada durante todo o tempo de operação do reator, mantendo porcentagens de remoção acima de 90%, indicando que as mudanças de fase não alteraram a remoção desse metal. A remoção de ferro ocorre por precipitação com o sulfeto metálico biologicamente produzido a partir da redução de sulfato. A presença de metais atua favoravelmente no processo biológico, pois o consumo de sulfeto dissolvido reduz os processos de inibição microbiana.

Conclusões

Após mais de 300 dias de operação, o reator UASB se mostrou robusto e eficiente no tratamento biológico de DAM sintética, sendo suscetível a mudanças relativamente intensas, e mesmo assim, apresentando resultados satisfatórios que se enquadrariam dentro das especificações exigidas pelo CONAMA.

Com as mudanças de fases, houve uma diminuição na remoção de sulfato de aproximadamente 80% (fase I) para aproximadamente 59% (fase IV). Enquanto que os valores para a remoção de DQO cresceram da fase I para a fase IV. O pH manteve sempre com valores excelentes, maiores que 6,0. E a remoção de ferro também não sofreu alterações significativas, mantendo-se sempre acima de 90%.

Agradecimento(s) Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo financiamento deste trabalho (Processo 490210/2012-0) e pela bolsa de iniciação científica.



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS
21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

Referências Bibliográficas

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22. ed. Washington, D.C., 2012.

BARBOSA, L. P., et al. Effects of different COD/Sulfate ratios on the Growth of Metal Tolerant Sulfate Reducing Bacteria (SRB), Biohydrometallurgy: A meeting point between microbial ecology, metal recovery process and environmental remediation. Proceedings of Biohydrometallurgy. Bariloche, p. 569-572, 2009.

BARTON, L. L.; HAMILTON, W. A. Sulphate-reducing Bacteria. Environmental and Engineered Systems, Cambridge University Press, p.533, 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. 9 p.

Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em: 27 abril. 2016.

CUNHA, M. P. Tratamento biológico de drenagem ácida de minas (DAM) em reator anaeróbio de manta de lodo (UASB). 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2015.

HOGSDEN, K.L., HARDING, J.S. Consequences of acid mine drainage for the structure and function of benthic stream communities: a review. Freshwater Science; v. 31; p. 108-120, 2012.

ISA, Z.; GRUSENMEYER, S.; VERSTRAETE, W. Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: technical aspects. Applied and Environmental Microbiology, v. 51, n. 3, p. 580-587, 1986

KAKSONEN, A.H.; PLUMB, J.J.; FRANZMANN, P.D.; PUHAKKA, J.A. Simple organic electron donors support diverse sulfate-reducing communities in fluidized-bed reactors treating acidic metal- and sulfate-containing wastewater. FEMS Microbiology Ecology, v.47, p. 279-289, 2004.

KOLMERT, A. JOHNSON, D.B. Remediation of acidic waste waters using immobilised, acidophilic sulfate-reducing bacteria. J. Chem. Technol. Biotechnol., v.76, p. 836-843, 2001.

LENS, P. N. L., et al. Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters - Critical Reviews. In: Environmental Science and Technology. v. 28, n. 1, p. 41-88, 1998.