

II-054 - EFEITO DO PH, RELAÇÃO DQO/SULFATO E FONTE DE CARBONO NA BIORREMEDIAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS (DAM) SINTÉTICA SOB CONDIÇÕES ÁCIDAS EM REATOR UASB

Karl Wagner Acerbi

Engenheiro Ambiental pela Universidade Federal de Alfenas. Mestre em Ciências e Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Alfenas.

Marcelo Zaiat

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Mestre em Engenharia Química pela UFSCar. Doutor em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Professor/Pesquisador da EESC/USP.

Leonardo Henrique Soares Damasceno⁽¹⁾

Engenheiro Agrícola pela Universidade Federal de Lavras (UFLA). Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela EESC/USP. Doutor em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela EESC/USP. Professor/Pesquisador da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG).

Endereço⁽¹⁾: Rodovia José Aurélio Vilela, 11999 – Cidade Universitária – Poços de Caldas – MG – CEP: 37715-400 – Brasil – Tel: (35) 3697-4758- e-mail: damasceno@unifal-mg.edu.br.

RESUMO

O presente trabalho consistiu em avaliar diferentes estratégias de operação de um reator UASB no tratamento de DAM sintética. Foram testados dois reatores idênticos, sendo a operação deles diferenciada pela fonte de carbono, sendo etanol – RE e lactato – RL. As variações realizadas foram no pH afluente, alterando de 3,0 (fase I), para 3,5 (fase II) e 4,0 (fase III) e na relação DQO/Sulfato, sendo 2,0 nas três fases iniciais e reduzida, por meio da DQO, para 1,5 (fase IV) e 0,8 (fase V). Para RE a variação de pH não ocasionou grandes variações, sendo os valores médios das fases I, II e III: pH efluente 5,0, remoções de DQO 34% e de sulfato 88%, produções de sulfeto 122 mg/L, de alcalinidade 101 mg/L, ácido acético 127,7 mg/L e de H₂S 1,5 E-03 mol/L. Já a redução de DQO causou uma menor atividade das BRS em RE, sendo que a remoção média de sulfato foi de 87% (fase III) para 58% (fase V), produção de sulfeto de 119 para 55 mg/L, de alcalinidade 105 para 38 mg/L, de ácido acético de 116 para 73 mg/L e H₂S de 1,2 E-03 para 4,1 E-04 mol/L. A remoção de DQO, no entanto, apresentou um aumento de 29 para 48%, indicando que o consumo de etanol passou a ser realizado por um outro grupo que não as BRS. Como o sistema era tamponado pelo ácido acético, não houve variações significativas no pH efluente nas últimas fases. Para RL as alterações tiveram efeito positivo ou indiferente estatisticamente, sendo que na fase I não havia atividade das BRS devido a prevalência da forma de ácido láctico em pH muito ácido. As alterações para as demais fases (II, III, IV e V), tiveram, respectivamente, as seguintes respostas médias: pH: 4,6, 6,4, 7,2 e 7,7; remoção de DQO: 19, 33, 46 e 54%; remoção de sulfato: 58, 70, 90 e 84%; produção de sulfeto: 67, 87, 127 e 124 ug/L; produção de alcalinidade: 101, 266, 287 e 225 mg/L; ácido acético: 55,7, 129,8, 137,7 e 34,1 mg/L. As concentrações de H₂S sofrem influência do pH na determinação em sua fase de concentração, sendo medidas: 9,0E-04, 6,7E-03, 9,2E-04 e 8,9E-04 mol/L.

PALAVRAS-CHAVE: Drenagem ácida, UASB, pH, acidez, fonte de carbono.

INTRODUÇÃO

A atividade minerária ocupa posição importante no cenário industrial brasileiro, com números cada vez mais representativos na economia nacional e enormes áreas mineradas.

O setor de mineração tem conhecidamente um grande potencial de impacto ao meio ambiente devido à grande escala envolvida nessa atividade. Exemplos clássicos são grandes escavações, descolamentos de terra, produção de ruído e material particulado. Dentre os grandes problemas ambientais relacionados diretamente a esse ramo industrial está a produção da drenagem ácida de minas (DAM).

A DAM é gerada por meio da exposição de grandes quantidades de materiais sulfetados, usualmente a pirita, à atmosfera e águas pluviais. Isso ocorrendo, se dá a oxidação desse material e ocasiona a formação de soluções ácidas, sulfatadas e, como as áreas mineradas apresentam diferentes minerais, ricas em metais.

Usualmente o procedimento adotado para mitigar esse impacto é a adição de compostos químicos alcalinos, como a cal virgem, para promover a neutralização do meio por meio da elevação do pH e, conseqüentemente, a precipitação dos metais em solução, sendo que esse pode ser retirado do meio na forma de hidróxidos. No entanto, esse processo envolve elevados custos devido a grande quantidade de agentes químicos demandada, além de não ser tão efetivo devido a instabilidade do material precipitado.

Uma das alternativas que vem sendo amplamente estudada e testada é o tratamento da DAM por via biológica, mais especificamente por meio das bactérias redutoras de sulfato (BRS) em reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB). Para favorecer a ação das BRS para elevar o pH e lixiviar os metais, é necessário o estabelecimento de parâmetros operacionais, como o pH afluente, a relação entre a concentração de doador de elétrons e de sulfato e a fonte de carbono. O tratamento sob condições ácidas influi diretamente nos custos da remediação, motivo este que torna relevante estudos nestas condições. Ademais, além do impacto econômico, a fonte de carbono exerce importante papel no desempenho técnico do processo.

Assim sendo, no contexto apresentado, o presente trabalho teve como seu principal objetivo avaliar o desempenho do tratamento biológico de DAM sintética por reatores UASB pela ação das BRS submetidos a diferentes estratégias de operação. Para tanto, tem-se os seguintes objetivos específicos:

- a) Verificar e quantificar a influência da fonte de carbono, no caso etanol e lactato, na remoção de sulfato, DQO e metais de DAM sintética e elevação de seu pH através da produção de alcalinidade;
- b) Verificar e quantificar a influência do pH afluente e da relação DQO/Sulfato no tratamento de uma DAM sintética;
- c) Comparar o desempenho dos reatores em cada fase e definir o mais vantajoso para cada condição testada

METODOLOGIA UTILIZADA

Foi realizada a operação de dois reatores UASB em escala de bancada, alimentados as fontes de carbono: etanol (reator RE), e lactado (reator RL). O fluxograma da Figura 1 apresenta o escopo do trabalho realizado.

Os reatores utilizados possuíam volume útil de 9,8 L cada, sendo aplicado tempo de detenção hidráulica de 24 horas. O sistema foi mantido em uma câmara em temperatura controlada em 30 °C e a biomassa utilizada no inóculo foi proveniente de um reator UASB destinado ao tratamento de resíduos de abatedouro de aves da empresa Avícola Dacar (Tietê-SP).

A operação tanto de RE quanto de RL foi dividida em 5 fases (Tabela 1). O preparo afluente foi realizado com as concentrações apresentadas na Tabela 2. O sulfato de sódio anidro foi adicionado visando completar 700 mg/L de sulfato no meio durante toda operação. Com relação às concentrações da fonte de carbono, essas se diferenciaram em três fases, dos valores aplicados (na forma de DQO): 1400 mg/L (fases I, II e III), 1050 mg/L (fase IV) e 560 mg/L (fase V). As análises e métodos realizados no monitoramento estão apresentadas na Tabela 3.

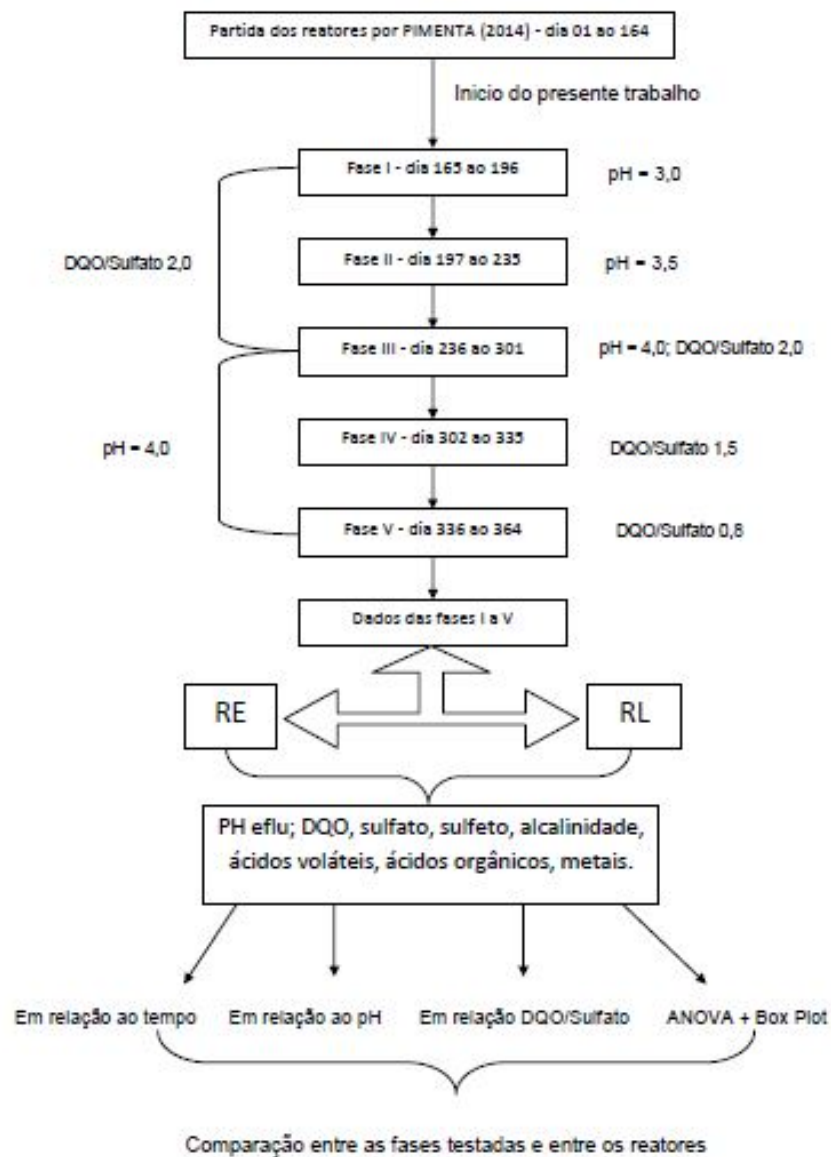


Figura 1: Escopo do trabalho realizado.

Fase	pH afluente	DQO/Sulfato	Duração (dias)
I	3,0	2,0	31
II	3,5	2,0	35
III	4,0	2,0	63
IV	4,0	1,5	22
V	4,0	0,8	22

Tabela 2 – Formas e concentrações dos nutrientes, sulfato e metais na alimentação.

Componente	Forma	Concentração do componente (mg/L)
N	Cloreto de amônio	14,0
P	Fosfato monossódico	2,8
SO ₄ ²⁻ (total)	Sulfato de sódio anidro	700
Fe ²⁺	Sulfato ferroso heptahidratado	100,0
Zn ²⁺	Sulfato de zinco heptahidratado	20,0
Cu ²⁺	Sulfato de cobre pentahidratado	5,0

Tabela 3 – Parâmetros analisados e método utilizado.

Parâmetro	Método utilizado
DQO	Método 5220 D (colorimétrico – refluxo fechado) *
Sulfato	Método SO ₄ ²⁻ E*
Sulfeto	Modelo DR-2800 (<i>Hach</i> ®)
Alcalinidade e ácidos voláteis	Método titulométrico RIPLEY et al. 1986
pH	Método 4500 – H ⁺ B (eletrométrico) *
Ácidos orgânicos	Cromatografia líquida em HPLC
Metais	Método 3111 *
Gases	Cromatógrafo Shimadzu GC-2014, TCD e coluna HP-PLOT/Q

* Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Eaton *et al.*, 2012).

RESULTADOS OBTIDOS

Os dados apresentados nesse tópico se referem a continuação da operação dos reatores iniciada por PIMENTA (2014), onde foi realizado o procedimento de partida dos mesmos. Sendo assim, a coleta de dados referentes a esse trabalho se iniciou no 165º dia de operação. A Figura 2 apresenta os resultados obtidos para RE e a Figura 3 para RL.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para comparar o desempenho dos reatores é necessário que os dados sejam observados fase a fase de forma quantitativa (Tabela 4). Para melhor visualizar as relações entre as alterações promovidas e o efeito observado tem-se uma análise qualitativa na Tabela 5, onde os efeitos foram divididos em (+) positivo, ou seja, o desejado, (-) negativo e (=) estatisticamente igual.

Com respeito a RE, para as alterações no pH testadas, os efeitos, com exceção da produção de ácido acético, foram nulos ou matematicamente pouco significativos, indicando que o sistema possuiu robustez quanto a esse parâmetro. Isso deu primordialmente à facilidade de degradação do substrato e ao tamponamento do sistema por ácido acético, que possui pKa de 4,76, sendo seu acúmulo resultado da conversão de DQO e sulfato pelas BRS oxidativas incompletas (PIMENTA, 2014).

Com respeito a redução da relação DQO/sulfato, tem-se um prejuízo na atuação das BRS. Os pontos positivos observados nessas mudanças na remoção de DQO são devidos à atuação de outros organismos que não as BRS favorecidos pela mudança, não sendo compatíveis com os objetivos do trabalho. Isso é corroborado pela concentração de sulfeto produzido nessas etapas. Há uma forte relação entre o pH afluente quando muito baixo e a remoção observada; isso se deve a inibição das BRS devido as concentrações de H₂S e as de ácidos orgânicos provocados pelos baixos valores de pH (Tabela 6), como já observado por diferentes trabalhos (GÓMEZ, 2013, COLLERAN, FINNEGANS e LENS, 1994).

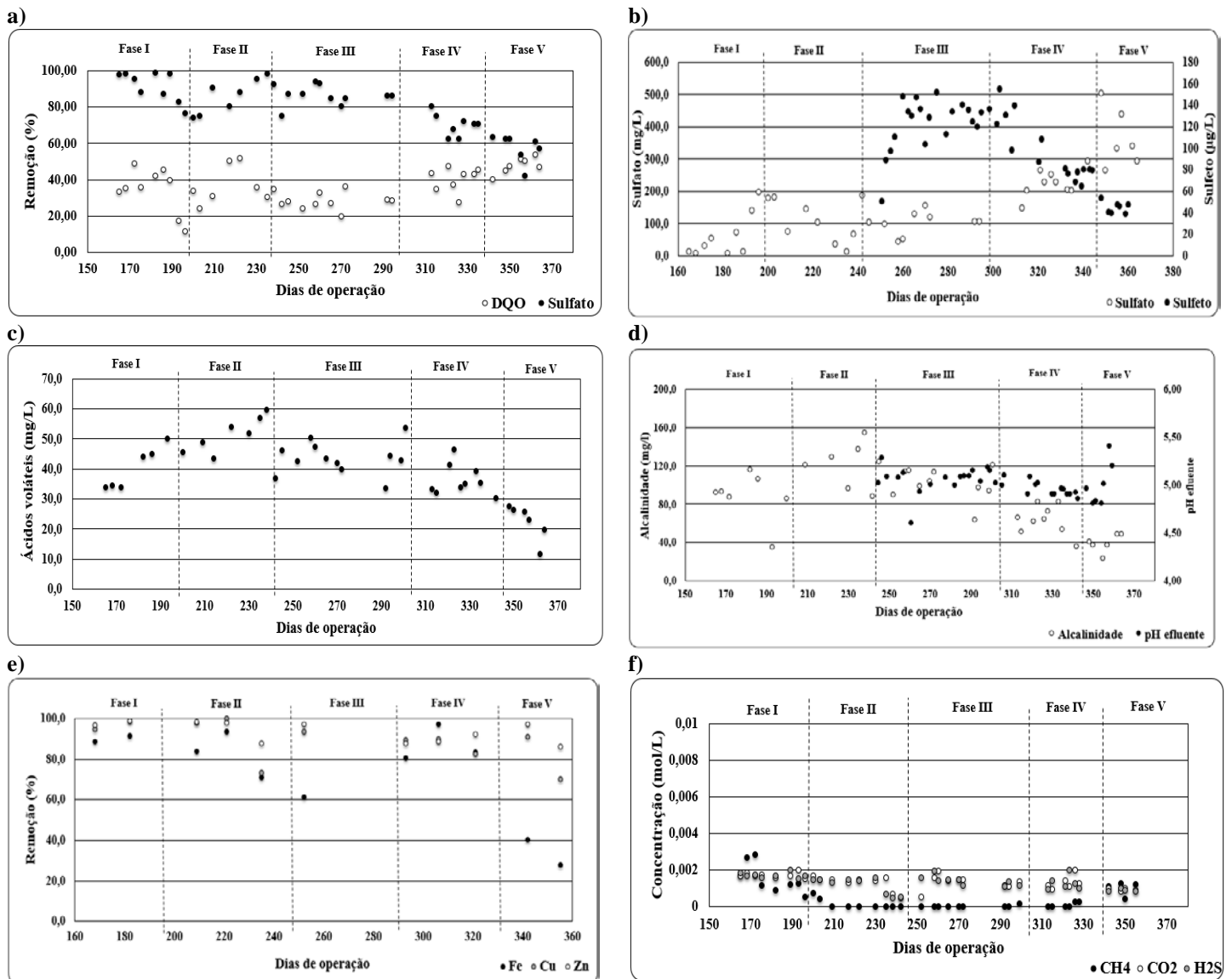


Figura 2: Resultados obtidos para RE. a) Remoção de DQO e Sulfato; b) Concentração de sulfato e sulfeto no efluente; c) Concentração de ácidos voláteis totais no efluente; c) Concentração de alcalinidade total no efluente; e) Remoção de metais; f) Concentração de metano e gás carbônico no biogás.

Estequiometricamente, para que haja etanol suficiente para converter todo o sulfato presente no meio, a relação DQO/sulfato ideal para as BRS deve ser de 1,92 (PIMENTA, 2014) por via incompleta. Com a redução da relação de 2,0 para 1,5 e depois para 0,8, a conversão do etanol pelas BRS foi comprometida. Como consequência, houve a redução da concentração de sulfeto, produto da sulfetogênese, e conhecidamente inibidor de muitos organismos. Isso possibilitou o desenvolvimento de espécies que antes se encontravam inativas, convertendo o etanol para outro produto que não sulfeto. Assim, houve maior redução de DQO mesmo com menor conversão de sulfato a sulfeto.

VELASCO et al. (2008) verificou que o aumento da relação DQO/sulfato de 1,0 para 1,5 e em seguida para 2,0, também utilizando etanol como fonte de carbono, resultou em um significativo aumento da remoção de sulfato do afluente, corroborando com os resultados aqui encontrados. O autor obteve, para uma relação DQO/sulfato de 1,5, remoção média de sulfato de 68,7% (pH = 7,0), valores compatíveis, em ordem de grandeza, com os aqui avaliados.

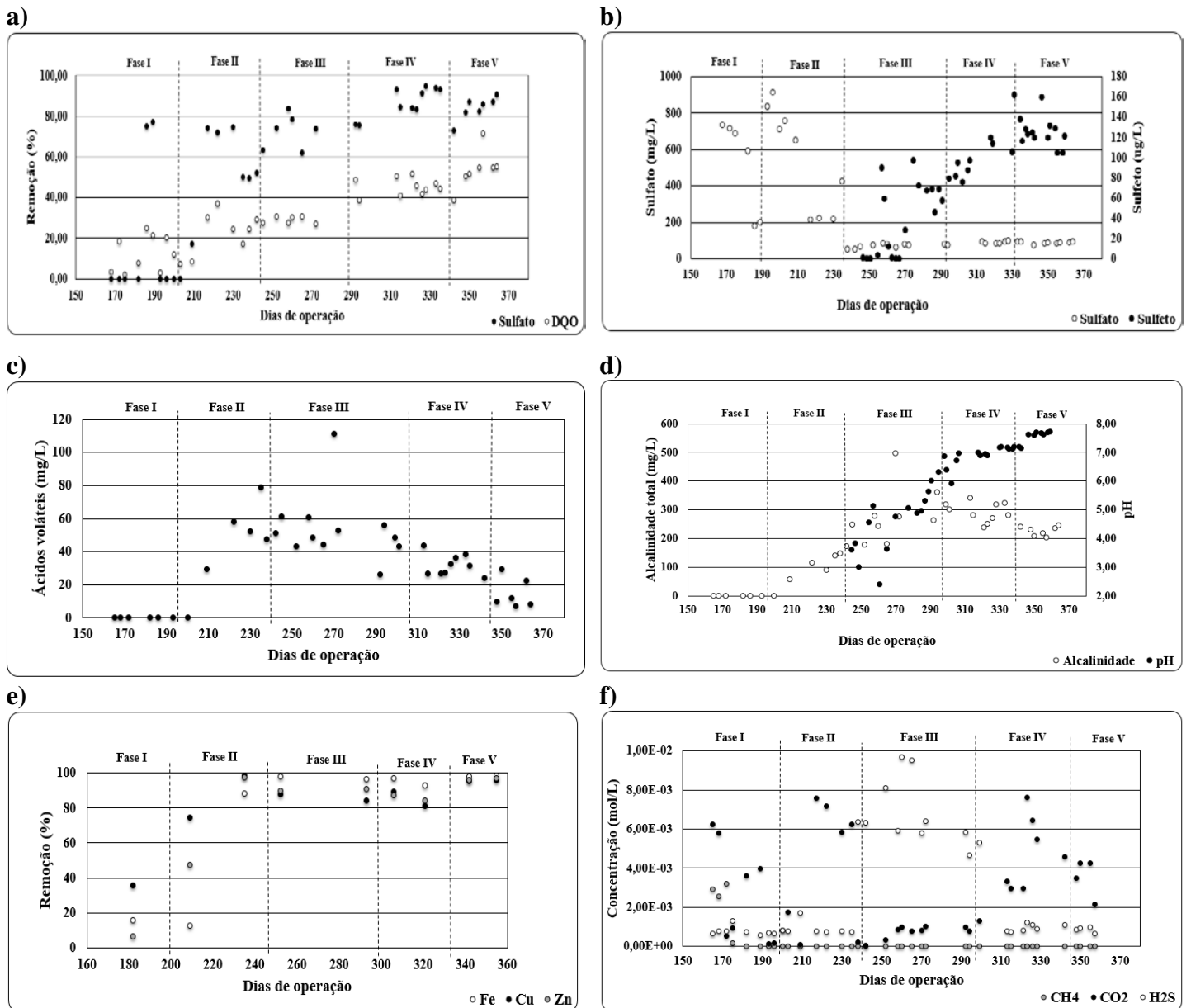


Figura 3: Resultados obtidos para RL. a) Remoção de DQO e Sulfato; b) Concentração de sulfato e sulfeto no efluente; c) Concentração de ácidos voláteis totais no efluente; c) Concentração de alcalinidade total no efluente; e) Remoção de metais; f) Concentração de metano e gás carbônico no biogás.

Com respeito a relação entre DQO e Sulfato, é possível, nas três etapas iniciais, observar a relação direta entre as suas remoções, estando de acordo com a reação metabólica das BRS. Nas duas etapas finais, no entanto, a proporcionalidade entre eles se torna inversa, ou seja, o aumento da remoção de DQO ocorre em conjunto com a redução da remoção de sulfato. Esse fato, simplificado, é decorrente da competição das BRS com outra espécie favorecida pela redução da carga de etanol e da concentração de sulfeto no meio, como já dito anteriormente. Visto isso, pode-se dizer que as modificações propostas não tiveram resposta satisfatória em RE devido a robustez do sistema quanto ao pH e as dificuldades impostas às BRS na redução de concentração do substrato.

Para RL, de maneira geral, as alterações propostas tiveram efeitos positivos no processo. As exceções se fazem na produção de ácidos nas elevações do pH, no entanto, isso ocorreu devido a intensificação da atuação das BRS que antes se encontravam inativas, não se caracterizando como uma alteração prejudicial.

Na redução de concentração do lactato, o único ponto negativo observado foi a redução do sulfeto de hidrogênio na fase gasosa; isso se deu, no entanto, devido a mudança da forma do sulfeto pela elevação do pH, transferência dessa quantidade da fase gasosa para a líquida na forma de HS⁻ (CERVANTES, PAVLOSTATHIS e HAANDEL, 2006). Isso pode ser observado pela Figura 4.

Tabela 4: Comparação entre RE e RL nas diferentes fases.

Fase		Rem. de DQO (%)	Rem. de Sulfato (%)	Prod. de Sulfeto (ug/L)	Prod. de Alkali. (mg/L)	pH eflu.	Prod. de ác. Acético (mg/L)	Prod. de Ac. Vol. (mg/L)	Prod. de H ₂ S (mol/L)
I	RE	35*	92*	116*	88*	5,0*	163,4	40	1,7×10 ⁻³ *
	RL	13	0	18	0	3,8	44,2*	0*	7,7×10 ⁻⁴
II	RE	37*	86*	130*	110*	5,0*	104,1	50*	1,5×10 ⁻³ *
	RL	19	58	67	101	4,6	55,7*	55	9,0×10 ⁻⁴
III	RE	29	87*	119*	105	5,1	115,6*	45*	1,2×10 ⁻³
	RL	33*	70	87	266*	6,4*	129,8	54	6,7×10 ⁻³ *
IV	RE	40	70	76	66	4,9	153,0	37	1,3×10 ⁻³ *
	RL	46*	90*	127*	287*	7,2*	137,7*	33*	9,2×10 ⁻⁴
V	RE	48	58	45	38	5,0	73,4	24	9,1×10 ⁻⁴ *
	RL	54*	84*	124*	225*	7,7*	34,1*	16*	8,9×10 ⁻⁴

*Resultado mais vantajoso para o tratamento

Tabela 5: Variações na operação e seus efeitos em RE e RL.

Parâmetro (efeito desejado)	Efeito (transição entre fases)							
	I para II		II para III		III para IV		IV para V	
	RE	RL	RE	RL	RE	RL	RE	RL
Rem. de DQO (aumento)	=	+	-	=	+	+	+	+
Rem. de Sulfato (aumento)	=	+	=	=	-	+	-	=
Prod. de Sulfeto (aumento)	=	+	=	=	-	+	-	=
Prod. de Alcalinidade (aumento)	=	+	=	+	-	=	-	=
pH efluente (aumento)	=	+	=	+	-	+	=	+
Prod. de ác. Acético (redução)	+	-	=	-	-	+	+	+
Prod. de Ac. Vol. (redução)	=	-	=	-	+	+	+	+
Prod. de H ₂ S (aumento)	-	=	=	+	=	-*	-	=
Rem. de Fe (aumento)	=	+	-	+	+	=	-	+
Rem. de Cu (aumento)	=	+	=	=	=	=	-	+
Rem. de Zn (aumento)	=	+	=	+	=	-	=	+

(=) Estatisticamente igual (ANOVA) ou não há tendência clara;

* Mudança de fase (maioria em HS⁻)

Tabela 6: Valores de DQO com e sem os ácidos em RE.

Fase (n ° amostras)	DQO com ác.		DQO sem ác.		DQOác/ DQOtotal (%)
	DQO Média (mg/L)	Desvio padrão	DQO Média (mg/L)	Desvio padrão	
I ⁽⁹⁾	845	127	647	138	23,4
II ⁽⁷⁾	920	172	758	88	17,6
III ⁽¹³⁾	979	50	832	78	15,0
IV ⁽⁸⁾	634	198	449	165	29,2
V ⁽⁷⁾	270	49	184	56	31,9

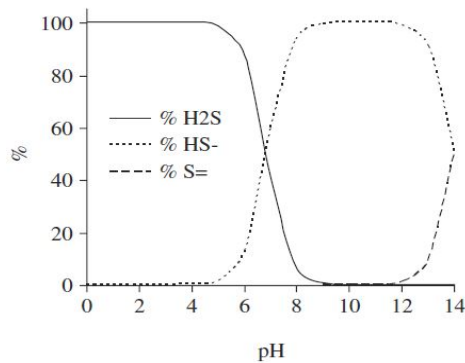


Figura 4 - Equilíbrio entre $H_2S/HS^-/S^{2-}$ em solução aquosa em função do pH.

Fonte: CERVANTES, PAVLOSTATHIS e HAANDEL, 2006.

Com respeito ao pH, tem-se que a elevação do mesmo resultou em uma significativa redução da acidez efluente, indicando grande sensibilidade do sistema. O efeito positivo da elevação do pH se dá pela redução da energia gasta pelos grânulos para regular seu pH interno, tendo como resultado uma maior energia disponível para o crescimento e metabolismo das BRS (SÁNCHEZ-ANDREA et al, 2014).

Outro fator importante para esse benefício é o balanço ácido láctico e lactato em função do pH, como verificado na Figura 5.

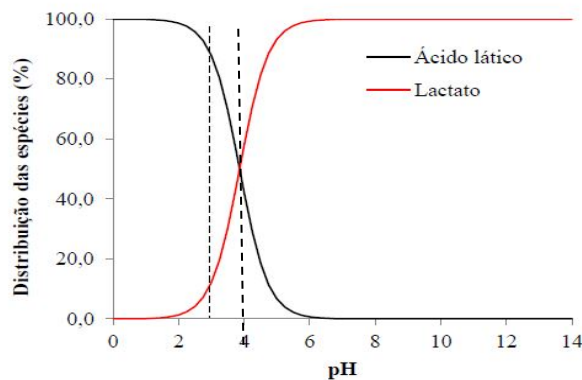


Figura 5 - Balanço entre ácido láctico e lactato em função do pH.

Fonte: adaptado de PIMENTA, 2014.

O ácido láctico pode perpassar a membrana celular e acidificar o citoplasma das células, devendo ser evitados valores muito baixos de pH (LENS *et al.*, 1998; PIMENTA, 2014). Da mesma forma, a redução da DQO afluente também teve efeito positivo sob o pH efluente, pois, com a menor disponibilidade de carbono há menor produção de ácidos, resultando em uma menor acidez produzida e, obviamente, elevando o pH de saída de RL.

O ganho com a redução da DQO de entrada é evidente. Isso se deve principalmente a redução dos ácidos produzidos, mas, diferentemente do que ocorrido em RE, essa limitação não contribuiu para o enfraquecimento das BRS, apresentando o efeito inverso. O lactato, por ser substrato preferencial das sulfetogênicas (energia livre de -159,6 KJ/mol), as fortaleceu na competição bacteriana por substrato com sua limitação, aumento sua atividade metabólica com a redução da relação DQO/Sulfato (COLLERAN *et al.*, 1995).

Portanto, pode ser dizer que as alterações de operação realizadas entre as fases surtiram efeito desejável no meio, intensificando a atuação das BRS e alcançando resultados satisfatórios nas remoções desejadas e nos produtos pretendidos

CONCLUSÕES

Com relação ao reator que tem como fonte de carbono o etanol, pode-se dizer que não existem grandes variações no sistema diante de alterações, para a faixa testada, de pH, indicando uma robustez do sistema quanto a esse parâmetro.

A redução da relação DQO/Sulfato, por sua vez, apresentou prejuízo à atuação das bactérias sulfetogênicas pelo distanciamento de seu ponto ótimo (1,92). Com isso houve uma redução da atividade desses organismos e resultou em uma maior competitividade entre as espécies presentes no lodo, implicando em valores menos atrativos para o tratamento de DAM. Essa hipótese é corroborada pelos resultados na análise de DGGE realizada.

Assim sendo, as alterações realizadas entre as fases I e III não tiveram grande interferência no tratamento e as promovidas entre III e V foram prejudiciais à atuação das BRS.

Diferente do ocorrido em RE, a elevação do pH foi altamente favorável ao tratamento em RL, uma vez que em pH 3,0 não havia atividade das BRS devido ao acúmulo de ácido láctico. Com a alteração para as fases II e III houve uma significativa melhora no sistema.

Ao contrário do observado em RE, a redução da relação DQO/Sulfato resultou em uma maior atividade das BRS em RL e, conseqüentemente, em um efluente bem mais interessante em relação ao outro reator. Isso aconteceu pelo favorecimento desses organismos com a redução do lactato disponível pela alta afinidade das sulfetogênicas com esse substrato e menor quantidade de DQO excedente no meio.

Com isso, tem-se que as alterações promovidas em todas as fases tiveram efeito positivo no sistema, melhorando o tratamento de DAM nas condições testadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo financiamento do projeto e pela concessão da bolsa de estudos do primeiro autor (Processo Nº TEC-APQ-02154-11).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CERVANTES, Francisco J.; PAVLOSTATHIS, Spyros G.; VAN HAANDEL, Adrianus C.. *Advanced Biological Treatment Processes for Industrial Wastewaters: Principles and Applications*. Hove (reino Unido): Iwa Publishing. 345 p. 2006.
2. COLLERAN, E.; FINNEGAN, S.; LENS, P. Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams. *Antonie van Leeuwenhoek*, v. 67, n. 1, p. 29–46, jan. 1995.
3. EATON, A.D.; CLESCERI, L.S.; RICE, E.W.; GREENBERG, A.E.; FRANSON, M.A.H. (Ed.). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21. ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, 2005.
4. GÓMEZ, D. K. V. Simultaneous sulfate reduction and metal precipitation in an inverse fluidized bed reactor. Delft (Holanda): Unesco-ihe, Institute For Water Education, 2013. 209 p.
5. LENS, P. N. L.; VISSER, A.; JASSEN, A. J. H.; HULSOFF POL, L.W.; LETTINGA, G. Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters - Critical Reviews. In: *Environmental Science and Technology*. v. 28, n. 1, p. 41-88, 1998.
6. PIMENTA, D.F.N. Efeito da fonte externa de carbono na partida de reator UASB no tratamento de drenagem ácida de minas. Universidade Federal de Alenas, Poços de Caldas. 2014. 73p.
7. RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal of water pollution control federation*, v. 58, n.5, p. 406-411. 1986.
8. SÁNCHEZ-ANDREA, I. et al. Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. v. 269, n. 3, p. 98–109, 2014.
9. VELASCO, A., RAMÍREZ, M., VOLKE-SEPÚLVEDA, T., GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, A., REVAH, S. Evaluation of feed COD/sulfate ratio as a control criterion for the biological hydrogen sulfide production and lead precipitation. *Journal of Hazardous Materials* 151, 407. 2008.