

## **REMOÇÃO DE SULFATO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA DE CARVÃO PELO PROCESSO ANAERÓBIO**

**BARROS, C.A.<sup>1</sup>, MORAES, L.H.C.<sup>2</sup>, RIZZO, A.C.L.<sup>3</sup>, CUNHA, C.D.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Centro de Tecnologia Mineral - CETEM. cbarros@cetem.gov.br

<sup>2</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – IFRJ.  
lhmoraes@cetem.gov.br

<sup>3</sup>Centro de Tecnologia Mineral - CETEM. arizzo@cetem.gov.br

<sup>4</sup>Centro de Tecnologia Mineral - CETEM. ccunha@cetem.gov.br

### **RESUMO**

O presente trabalho tem por objetivo estudar o tratamento da Drenagem Ácida de Minas de Carvão (DAM), pelo processo anaeróbio, principalmente pelo uso das bactérias redutoras de sulfato (BRS) em reator UASB, visando diminuir as concentrações de sulfato presente no efluente, por estar acima dos valores permitidos pelo CONAMA (250mg/L). O sistema experimental foi operado com um efluente sintético, aumentando gradativamente as concentrações de sulfato até se alcançar a concentração da DAM real, de 7,8g/L de sulfato. Foram definidos como tipo de inoculo, lodo de esgoto; como fonte de carbono, o lactato de sódio; como fonte de sulfato, o sulfato de sódio; como fontes de N e P ureia e ácido fosfórico, respectivamente. Nessa etapa do processo a concentração de sulfato adicionado no afluente é de 2g/L. Os resultados obtidos indicam a eficiência do emprego do processo anaeróbio para o tratamento de efluentes contendo sulfato, visto obter uma remoção com cerca de 95% deste composto.

**PALAVRAS-CHAVE:** drenagem ácida de mina de carvão; DAM; anaeróbio; UASB; sulfato.

### **ABSTRACT**

The present work aims to study the anaerobic treatment of Acid Mine Drainage of Coal (AMD), mainly by the use of sulfate-reducing bacteria (SRB) in the UASB, aiming to decrease the concentrations of sulfate present in the effluent by be above the values allowed by CONAMA (250mg/L). The experimental system was operated with a synthetic effluent, increasing gradually the concentrations of sulfate to reach a concentration of real DAM, 7.8 g/L of sulfate. Have been defined as type of inoculum, sewage sludge; as a source of carbon, sodium lactate; as the source of sulphate, sodium sulphate; as N and P sources, urea and phosphoric acid, respectively. In this process step the sulphate concentration in the influent was 2g/L. The results indicate the potential use of anaerobic process for treating effluent containing sulfate, since it was obtained a removal of about 95% of this compound.

**KEYWORDS:** acid mine drainage from coal; AMD; anaerobic; UASB; sulfate.

## 1. INTRODUÇÃO

A geração da Drenagem Ácida de Minas (DAM) é um dos mais sérios problemas ambientais associados ao beneficiamento do carvão no Brasil, uma vez que apresenta acidez elevada e alta concentração de metais dissolvidos. O tratamento desse tipo de efluente é realizado utilizando-se tecnologias convencionais, sendo normalmente ineficientes e/ou com custos elevados. Portanto, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas, como a utilização de processos biológicos, que vêm ganhando importância em função do bom desempenho apresentado e dos baixos custos operacionais envolvidos. Dentre os processos biológicos que vêm sendo estudados para o tratamento da DAM, tem-se a utilização de micro-organismos anaeróbios (como as BRS – bactérias redutoras de sulfato), Essa alternativa tecnológica interessante é por apresentar diversos benefícios ambientais e econômicos, podendo se tornar uma opção eficaz e economicamente viável na remoção de sulfato, alcalinização de efluentes industriais e precipitação de metais (BARROS *et al.*, 2012).

As DAMs mais frequentes são provenientes de transformações ocorridas no rejeito da mineração de minérios e carvões contendo sulfetos minerais. Dessa forma, o sulfeto proveniente, basicamente da pirita e de outros minerais, é oxidado em um processo catalisado por bactérias e arqueas, formando sulfatos e resultando, ainda, em baixos valores de pH e elevadas concentrações de metais dissolvidos (RUBIO e TESSELE, 2002).

A digestão anaeróbia é um processo biológico realizado por micro-organismos que, na ausência de oxigênio molecular, promovem a transformação de matéria orgânica complexa, como carboidratos, proteínas e lipídeos, em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, além de novas células bacterianas (SANTOS, 2007; CHERNICHARO, 2007).

A produção de sulfeto é o processo de redução de sulfato e outros compostos à base de enxofre, que são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação biológica de compostos orgânicos. Durante este processo, sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfeto, através da ação de um grupo de bactérias anaeróbias, denominadas bactérias redutoras de sulfato (BRS) (AQUINO e CHERNICHARO, 2005; CHERNICHARO, 2007).

As bactérias redutoras de sulfato toleram temperaturas na faixa de -5 a 75° C e valores de pH variando entre 5 e 9,5, apresentando, assim, considerável adaptação às mais variadas condições ambientais anaeróbias. A necessidade de um baixo potencial de oxi-redução restringe sua atividade a ambientes redutores. Estas bactérias causam alterações físicas e químicas do meio, como: formação de sulfeto, que por reduzirem o potencial de oxi-redução permitem a sobrevivência apenas de micro-organismos anaeróbios; liberação de substância tóxica (H<sub>2</sub>S); alteração do pH do sistema, alcalinização do meio; remoção de carga orgânica e remoção de H<sub>2</sub> (SANTOS, 2007).

Estudos sobre a aplicabilidade de reatores anaeróbios especificamente para remoção de sulfato e metais em efluentes industriais, ainda são poucos e a tecnologia está em desenvolvimento (BARROS *et al.*, 2012).

O reator anaeróbio do tipo fluxo ascendente com leito de lodo (UASB) foi inicialmente desenvolvido na Holanda. O processo consiste em um fluxo ascendente de efluente através de um leito de lodo com perfil denso e com partículas granulares de elevada capacidade de sedimentação, próximas ao fundo (leito de lodo), até o perfil de um lodo mais disperso e leve, próximo ao topo do reator (manta de lodo) (CHERNICHARO, 2007). É constituído basicamente de um tanque cilíndrico ou retangular, vertical, contendo na parte superior um sistema de separador trifásico sólido/líquido/gás (RIZZO e LEITE, 2004). A estabilização da matéria orgânica ocorre em todas as zonas de reação (leito e manta de lodo), sendo a mistura do sistema promovida pelo fluxo ascendente do afluente e das bolhas de gás gerado. O afluente é alimentado pelo fundo e o efluente

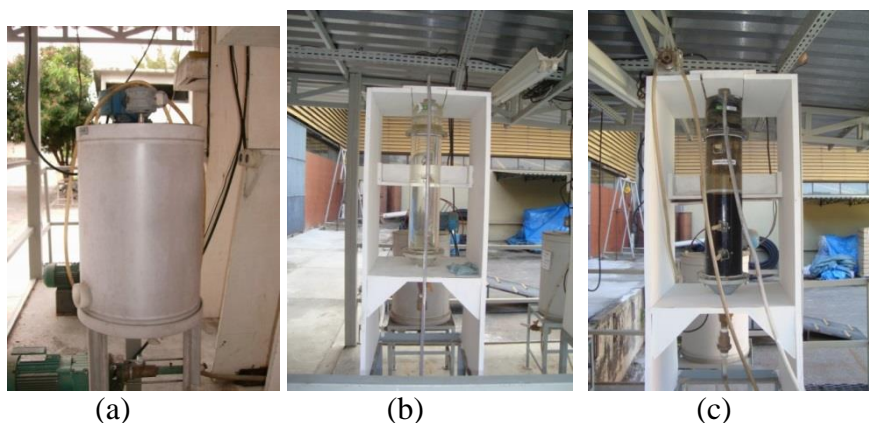
deixa o reator através de um decantador interno localizado na parte superior do mesmo. Um dispositivo de gases e sólidos fica localizado abaixo do decantador, cujo objetivo é a separação dos gases contidos na mistura líquida, de tal forma, que propicie condições para a sedimentação das partículas que se desgarram da manta de lodo, permitindo que estas retornem à câmara de digestão, ao invés de serem arrastados para fora do sistema (CHERNICHARO, 2007).

## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o tratamento de um efluente sintético de mineração de carvão através do processo anaeróbio, valendo-se principalmente da atividade de bactérias redutoras de sulfato (BRS), em biorreator do tipo UASB.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema de tratamento biológico utilizado é composto por um tanque de alimentação, uma bomba peristáltica, um reator anaeróbio de fluxo ascendente com leito de lodo (UASB), com capacidade de 10L, e um sistema de coleta de biogás (Figuras 1a e 1b). O reator foi inoculado (parte inferior do biorreator UASB) com 5,6 litros de lodo anaeróbio, procedente do Centro Experimental de Tratamento de Esgotos da UFRJ (CETE/UFRJ) (Figura 1c).



**Figura 1. Sistema de Tratamento Biológico: (a) tanque de alimentação, (b) reator do tipo UASB em testes operacionais, e (c) reator do tipo UASB em operação.**

Foi realizada seleção prévia do lodo anaeróbio a ser utilizado como inóculo do reator do tipo UASB. Dentre as fontes disponíveis no Rio de Janeiro (local de condução dos experimentos), optou-se pela coleta do lodo proveniente do Centro Experimental de Tratamento de Esgotos da UFRJ (CETE). O monitoramento do processo de digestão anaeróbia, com o tempo de 250 dias foi realizado com os seguintes parâmetros: controle do tempo de retenção hidráulica (TRH) do biorreator; contagem de bactérias redutoras de sulfato (BRS), determinação sólidos voláteis totais (SVT) no lodo anaeróbio; medidas de pH, potencial redox (Eh), alcalinidade, determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) total e sulfato, no afluente e efluente.

Optou-se pela utilização do lactato de sódio (até 2,6ml/L), como fonte de energia; sulfato (até 2g/L), na forma de sulfato de sódio sulfato; e macronutrientes necessários ao desenvolvimento do inóculo, como uréia e ácido orto-fosfórico, fontes de nitrogênio (0,00525g/L) e fósforo (0,00021g/L), respectivamente.

Para a determinação da DQO (método refluxo fechado com quantificação colorimétrica), do pH, Eh, alcalinidade total, SVT, e concentração de íons sulfato em solução (método gravimétrico), tanto do afluente como do efluente, foram aplicadas as metodologias do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (APHA, 1998). As determinações desses parâmetros foram realizados 2 vezes por semana. A estimativa da população de bactérias redutoras de sulfato (BRS) no lodo anaeróbio, foi realizada empregando-se o método do Numero Mais Provável (NMP) e como meio de cultivo utilizado, meio Postgate B semi-sólido (Postgate, 1984)

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização do Afluente (DAM)

Foi realizada a caracterização físico-química do efluente contaminado pela DAM (drenagem ácida de mina) proveniente região carbonífera de Criciúma (SC) após sofrer um tratamento químico inicial por precipitação alcalina. A referida caracterização contemplou as seguintes análises: pH, acidez, metais (Al, Cu, Fe, Mn e Zn), sólidos totais e sulfato, todas baseadas em metodologias padrão estabelecidas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998. Os resultados desta caracterização inicial foram comparados com os limites estabelecidos na Resolução nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que estabelece o teor máximo permitido de substâncias potencialmente prejudiciais, lançadas em águas fluviais. Essa caracterização comprovou a necessidade de tratamento do efluente, para a remoção de sulfato e metais, como Mn, Fe e Zn, por se encontrarem acima do limite estabelecido para descarte, como pode ser observado na tabela I. Portanto, a formulação do efluente sintético foi realizada com uma composição diferente da DAM, visando nesse primeiro momento somente a remoção de sulfato, não se adicionando os metais em questão.

Tabela I. Caracterização da Drenagem Ácida de Mina proveniente de Criciúma (SC).

	Amostra 1	Amostra 2	CONAMA
pH	0,964	0,951	5 -9
Acidez	290 mg/L	291mg/L	
Al	224 mg/L	233 mg/L	-
Cu	0,06 mg/L	0,07 mg/L	1 mg/L
Fe	1,9 g/L	1,9 g/L	15 mg/L
Zn	16,4 mg/L	16,4 mg/L	5mg/L
Sólidos Totais	12,4 mg/L	12,4 mg/L	-
Mn	40,7 mg/L	40,5 mg/L	1 mg/L
SO <sub>4</sub>	7,8 g/L	7,8 g/L	250 mg/L

### 4.2. Caracterização do lodo anaeróbio

Os parâmetros estudados no lodo anaeróbio foram: pH de 7,35; Eh de - 0,37 mV e contagem de BRS de 10<sup>6</sup> NMP/mL de BRS, mostrando um meio neutro, anóxico e uma população relevante de BRS.

### 4.3. Operacionalização do Reator

A alimentação do sistema de tratamento anaeróbio foi iniciada com um efluente sintético contendo apenas sulfato, adicionando-se, também, lactato de sódio como fonte de carbono, além dos nutrientes N e P. O tempo de retenção hidráulico (TRH) foi em média de 19h.

### 4.4. Monitoramento da Bioativação

Pode-se verificar no Gráfico 1, a análise de DQO tanto do afluente quanto do efluente, nos 250 dias de monitoramento. É possível observar uma diferença significativa nas concentrações da DQO do afluente e efluente, ao longo período. Tal remoção indica a diminuição de compostos orgânicos no efluente, evidenciando a eficácia da operação em termos de consumo de matéria orgânica. A remoção de DQO mostrou-se efetiva pelo fato das condições experimentais do meio serem favoráveis à atividade das bactérias anaeróbias presentes no lodo, ou seja, com pH acima de 5,5; valor do potencial de oxi-redução (Eh) menor que -100mV, pois ambos os fatores podem limitar o tratamento da DAM (Almeida, 2005); e a utilização de lactato de sódio como substrato.

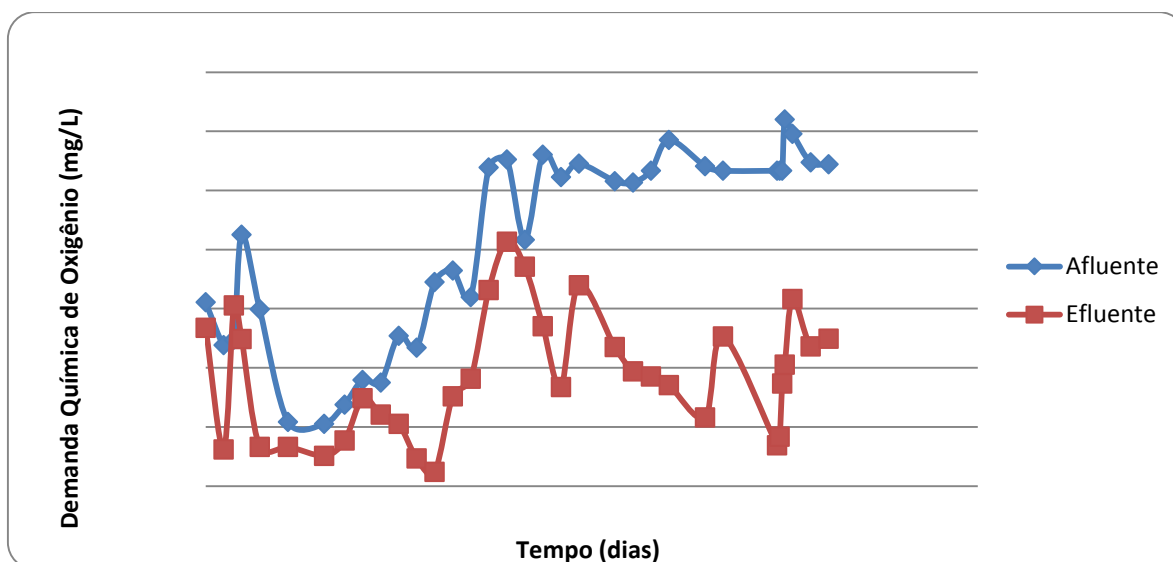


Gráfico 1. Resultados do monitoramento da Demanda Química de Oxigênio (DQO).

A remoção de sulfato pode ser observada no Gráfico 2, no período do tratamento, com valores crescentes ao longo do período, mostrando-se eficaz, com remoção acima de 90%.

Os valores médios de pH, Eh e alcalinidade, do afluente sintético e efluente, podem ser verificados na tabela II.

Pode-se observar que o valor médio de pH e da alcalinidade no efluente mostraram valores superiores aos do afluente. Isso pode ser devido à presença de bicarbonato, gerado na redução do sulfato pelas BRS (Gonçalves, 2001).

O valor médio de Eh apresentados na tabela 2, medido no efluente do reator indica que no seu interior há um baixo potencial de oxi-redução, conseqüentemente, apresenta um ambiente favorável ao crescimento de bactérias anaeróbias incluindo as BRS, cuja faixa ótima de cultivo e crescimento destas é de -150 a -200mV (Postgate, 1984 apud Gonçalves, 2001).

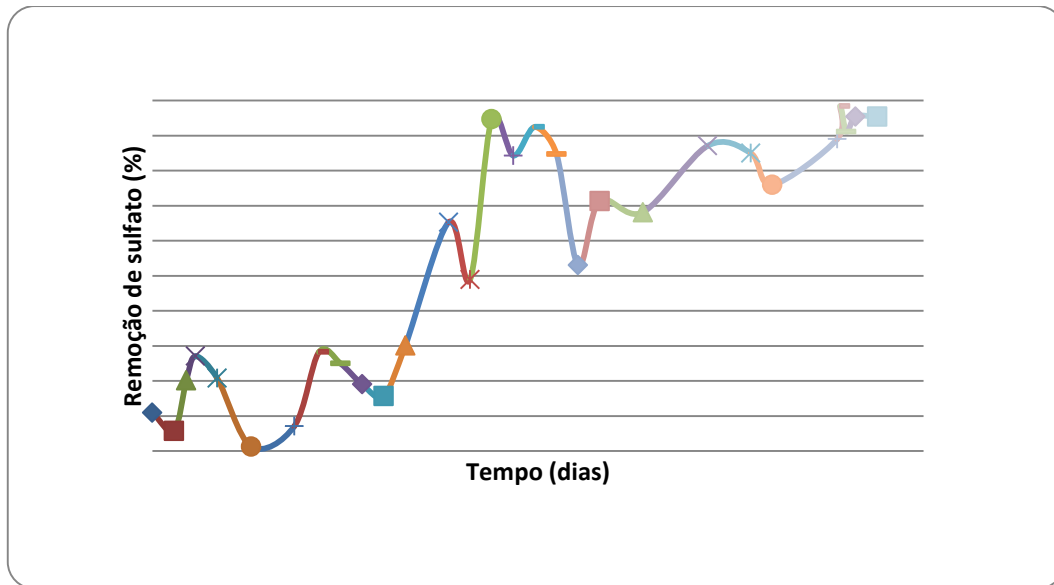


Gráfico 2. Resultados do monitoramento da concentração de sulfato.

Tabela II. Média dos valores dos parâmetros de monitoramento do Biorreator anaeróbio tanto no efluente.

Parâmetros analisados	Afluente Sintético	Efluente
pH	7,7 ± 0,48	8,56 ± 0,26
Eh (mV)	57,48 ± 40,58	-369,58 ± 51,25
Alcalinidade (mg/L de CaCO <sub>3</sub> )	145,09 ± 32,67	403,74 ± 158,68

Destaca-se que foi controlada a relação DQO/Sulfato (razão entre a concentração de matéria orgânica expressa em termos de demanda química de oxigênio, DQO, e a concentração de sulfato) no afluente, visto ser este um fator fundamental na determinação da concentração de matéria orgânica a ser adicionada no afluente sintético sob a forma de lactato de sódio.

## 5. CONCLUSÕES

Pode-se verificar com os resultados preliminarmente obtidos neste trabalho, que o tratamento anaeróbio de um afluente contendo sulfato, com concentrações acima das permitidas pela legislação, é uma alternativa potencialmente promissora uma vez que se obteve uma remoção significativa do íon em solução, chegando a aproximadamente 95%. Este resultado comprova a elevada atividade das BRS presentes no lodo anaeróbio. Consequentemente, com a geração de sulfeto em solução, por essa atividade microbiana, tem-se um potencial de redução da concentração de metais, pela possibilidade de precipitação de metais insolúveis formando sulfetos metálicos.

## 6. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, S. K. Detecção de bactérias Redutoras de Sulfato em efluente e sedimento de mina de Urânio. Centro de desenvolvimento da tecnologia nuclear, Belo Horizonte, 2005.

APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20<sup>a</sup> ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1998.

AQUINO, S.F.; CERNICHARO, C.A.L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 10, n. 2, p. 152-161, jun. 2005.

Chernicharo, C. A. L. *Reatores Anaeróbios - Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*, v. 5, 2ª edição, DESA-UFMG, 2007.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução Conama nº 430. de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: abr. 2012.

GONÇALVES, M. M. M. Remoção de metais pesados de efluentes em biorreator anaeróbio empregando fontes de carbono alternativas. Tese de Doutorado. Programa de Engenharia Química COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 163p., 2001.

POSTGATE, J. R. *The Sulphate Reducing Bacteria*, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, London, 1984.

RIZZO, A.C. de L.; LEITE, S.G.F. Produção de sulfeto em reator do tipo UASB e sua potencial aplicação na remoção de metais Pesados de efluentes. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, n. 32, 102 p., 2004. (Série Tecnologia Ambiental).

RUBIO, J.; TESSELE, F. Processos para o tratamento de efluentes na mineração. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; MONTE, M.B.; ALMEIDA, S.L. (Org.). *Tratamento de Minérios*, 3. ed., Rio de Janeiro: CETEM-CNPq-MCTI, 2002, p. 637-697.

SANTOS, K.D. Remoção biológica de nitrogênio em águas residuárias através de reator anaeróbio. 2007. 97f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba, Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande, PB.

BARROS, C.A.; RODRIGUES, J. C. ; BRITTO, G.M. DE; CUNHA, C.D.; RIZZO, A.C. de L; Soares, P.S.M. MÉTODOS PARA TRATAMENTO BIOLÓGICO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM). Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, n. 65, 59 p., 2012. (Série Tecnologia Ambiental).

